HAL
open science

Modélisation expérimentale des matériaux magnétiques moléculaires : études combinées par diffraction X, neutrons et neutrons polarisés

Maxime Deutsch

To cite this version:

Maxime Deutsch. Modélisation expérimentale des matériaux magnétiques moléculaires : études combinées par diffraction X, neutrons et neutrons polarisés. Cristallographie. Université de Lorraine, 2012. Français. NNT : 2012LORR0150 . tel-00924396v3

HAL Id: tel-00924396

https://theses.hal.science/tel-00924396v3

Submitted on 23 Sep 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES

École doctorale SESAMES

Thèse

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Lorraine

en Physique

par Maxime Deutsch

Modélisation expérimentale des matériaux magnétiques moléculaires: études combinées par diffraction X, neutrons et neutrons polarisés

Thèse dirigée par Dr. Nicolas Claiser et Pr. Mohamed Souhassou
Soutenance le 24 octobre 2012

Rapporteurs :

Carlo GATTI	Senior Research Scientist, ISTM-CNR, Milan, Italie
Philip COPPENS	Professeur, Université de New-York, Buffalo, États-Unis

Examinateurs :

Éric RESSOUCHE	Docteur, CEA, Grenoble
Bertrand BERCHE	Professeur, Université de Lorraine
Jean-Michel GILLET	Professeur, École Centrale, Paris
Béatrice GILLON	Directrice de recherche, Lab. Léon Brillouin, Saclay
Mohamed SOUHASSOU	Professeur, Université de Lorraine, directeur de thèse
Nicolas CLAISER	Maître de conférences, Université de Lorraine, codirecteur de thèse

Invités :

Claude LECOMTE	Professeur, Université de Lorraine
Pierre BECKER	Professeur émérite, École Centrale, Paris

Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations
Groupe Matériaux (CRM^2, UMR 7036)

« Toute certitude est par essence contradictoire
avec la philosophie de la recherche. »

Pierre Joliot, scientifique français, né à Paris le 12 mars 1932.

Avant-propos

L'ensemble du travail de recherche présenté dans ce manuscrit a été effectué au Laboratoire de Cristallographie Résonance Magnétique et Modélisation (CRM2 UMR 7036) dirigé par le professeur Claude Lecomte. Je tiens à le remercier ici pour son accueil au laboratoire, pour son intérêt pour mon sujet de thèse, son aide précieuse à la réalisation des différents articles et présentations en relation avec ce travail.

Je tiens à remercier tout particulièrement Messieurs Mohamed Souhassou et Nicolas Claiser, directeur et co-directeur de thèse, pour avoir consacré autant de leur temps à m'aider, à répondre à mes questions, à me transmettre leurs connaissances, le tout dans une ambiance très agréable. Leur passion de la physique et leur bonne humeur communicative combinées à leurs compétences et leur complémentarité m'ont permis de réaliser cette thèse dans d'excellentes conditions.

Je prie Messieurs Carlo Gatti et Philip Coppens d'accepter ma reconnaissance pour l'honneur qu'ils me font d'être rapporteurs de cette thèse.

Je souhaite remercier Madame Béatrice Gillon, pour m'avoir fait partager son expérience sur la diffraction des neutrons, pour avoir répondu, avec patience, à mes (trop ?) nombreux e-mails ainsi que pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie Monsieur Jean-Michel Gillet, pour m'avoir aidé lors de ce travail de thèse, notamment en me permettant de mettre en place de manière rigoureuse l'idée de contrainte sur les multipôles (l'idée d'utiliser la fonction cosinus c'était lui), ainsi que pour sa bonne humeur lors des expériences au Japon. Je le remercie également d'avoir accepté d'être membre de mon jury de thèse.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Messieurs Bertrand Berche et Éric Ressouche pour avoir accepté de juger ce travail.

Je souhaite vivement remercier Monsieur Pierre Becker pour toutes les discussions que nous avons eues et pour m'avoir raconté toutes ces anecdotes, scientifiques ou non, qui montrent que la recherche est avant tout une histoire d'êtres humains qui cherchent à "dépasser les frontières" (au propre comme au figuré).
Je souhaite remercier Monsieur Sébastien Pillet pour ses conseils et son éclairage, notamment sur le complexe de MnCu(pba).

Je souhaite remercier tous les membres du laboratoire CRM^2, permanents, post-doctorants, techniciens etc... avec qui j'ai passé de très bon moments.

Je souhaite enfin remercier mes collègues de bureau (Bertrand, Isabella, Mariya, Abdel, Kuan-Ying et Bastien) pour leur amitié et leur soutien.

J'aimerais remercier Morgane qui a été à mes côtés et qui m'a soutenu tout au long de cette thèse, ainsi que ma famille et en particulier mes parents qui ont toujours cru en moi.

Table des matières

Introduction **12**

I THÉORIES & MÉTHODES **15**

1 La diffraction de rayons X et modélisation de la densité électronique **17**
1.1 Diffraction des rayons X 17
1.1.1 Interaction rayons X/matière [1] 17
1.1.2 Diffusion par une structure périodique (diffraction) 18
1.1.3 Obtention d'une structure cristalline par diffraction des rayons X 20
1.2 Les modèles de densité de charge 21
1.2.1 Le modèle de l'atome indépendant (IAM) 21
1.2.2 Le modèle multipolaire de Hansen & Coppens [2] 21
1.3 Dérivation de propriétés électrostatiques à partir du modèle de densité 29
1.3.1 Le potentiel électrostatique 29
1.3.2 Topologie de la densité électronique 30
1.3.3 Occupations des orbitales 3d des métaux de transition . . 32

2 La diffraction de neutrons [3] **35**
2.1 Les neutrons non polarisés 35
2.2 Les neutrons polarisés [3] 37
2.2.1 Description et principe de l'expérience 37
2.2.2 Les rapports de flipping 40
2.2.3 Reconstruction de la densité de spin 43

3 Affinement joint : densité de charge, de spin et d'impulsion **47**
3.1 Méthode des moindres carrés linéaire[4, 5] 47
3.2 Méthode des moindres carrés appliquée aux données de diffraction 49
3.3 Modèle de la matrice densité 51
3.4 Modèle du "spin split" 54
3.4.1 Les paramètres du modèle 55
3.4.2 Pondération 56
3.4.3 Contrainte sur les multipôles 58

II EXPÉRIENCES & RÉSULTATS **65**

4 Premiers tests sur le composé MnCu(pba) **67**
4.1 Introduction 67
4.1.1 Structure et propriétés 67
4.1.2 Méthode 68
4.2 Affinement de référence de la densité de charge (données rayons X seules) 70
4.3 Affinement de référence des données de diffraction des neutrons polarisés seules 75
4.4 Affinement joint 76
4.4.1 Stratégie d'affinement 76
4.4.2 Résultats 77
4.4.3 Topologie de la densité de charge 87
4.4.4 Traitement du κ' de Mn 88
4.4.5 Affinement joint "le plus raisonnable" 89
4.5 Conclusion et perspectives 93

5 Application de l'affinement joint à un complexe di-nucléaire de Cuivre(II) **95**
5.1 Introduction 95
5.2 Affinement joint 97
5.2.1 Diffraction des rayons X 97
5.2.2 Diffraction de neutrons polarisés 102
5.2.3 Affinement joint 103
5.3 Résultats et discussion 110
5.4 Conclusion 111

6 Le complexe de cobalt : [Co_2(sym-hmp)$_2$] **113**
6.1 Introduction 113
6.2 Sections expérimentales 113
6.2.1 Mesure des données de diffraction des rayons X 113
6.2.2 Affinement 115
6.3 Résultats et discussion 117
6.3.1 Structure 117
6.3.2 Densité électronique 119
6.3.3 Topologie de la densité électronique 124
6.4 Conclusion 126

Conclusion et Perspectives **130**

ANNEXES **146**

A Les premiers tests de diffusion Compton magnétique **147**
A.1 Mesures au Japon 147
A.2 Mise en place et orientation des cristaux 148

B Les paramètres du modèle final de MnCu(pba) **153**

C Les paramètres du modèle final du complexe di-nucléaire de Cuivre(II) **157**

D Les paramètres du modèle final du complexe de cobalt **161**

E Arbre des dépendances du programme Mollynx **171**

Introduction

L'interaction entre cristaux et rayons X ou neutrons polarisés est due aux électrons (interactions avec tous les électrons pour les rayons-X et avec le champ créé par les électrons non appariés pour les neutrons polarisés), et cette interaction permet de décrire et modéliser les densités de charge et de spin dans l'espace des positions (diffractions des rayons X et des neutrons polarisés) [4, 6] et dans l'espace des impulsions (diffusions Compton et Compton magnétique) [7]. De nos jours, la plupart des modèles sont issus d'une seule expérience et peu de tentatives ont été conduites afin de combiner ces différentes expériences pour construire un modèle électronique plus général et plus approfondi. En effet, depuis les premiers travaux de Stewart en 1976 [8] sur la modélisation de la densité de charge, les importantes améliorations des sources de rayons X, des détecteurs et des logiciels de traitement de données ont considérablement augmenté la résolution et la qualité des données de diffraction disponibles permettant de déterminer avec précision la densité de charge d'un nombre croissant de molécules. Cependant, malgré ces améliorations technologiques considérables aucune amélioration spectaculaire du modèle expérimental n'a été réalisée depuis le modèle multipolaire de Hansen & Coppens en 1978 [2]. Dans le même temps la diffraction des neutrons polarisés a été développée [6] pour avoir accès à la densité de spin à l'échelle moléculaire et le modèle multipolaire de Hansen & Coppens a été adapté pour modéliser le spin [9]. Toutefois, il est intéressant de noter que les quelques tentatives pour combiner des rayons X et les données de neutrons polarisés, d'abord proposé par Becker & Coppens en 1985 [10], puis suivi par le groupe de Coppens [11, 12], n'ont pas abouti.

Le premier affinement structural joint rayons-X/neutrons non polarisés a été proposé par Duckworth et al en 1969 [13] et les auteurs avaient déjà noté, à cette époque, qu'avec un raffinement commun "il est démontré qu'un affinement plus satisfaisant est obtenu qu'en analysant indépendamment chaque jeu de données". P. Coppens et al furent parmi les premiers, en 1981 [14], à proposer un affinement joint rayons-X/neutron afin de limiter les effets de la corrélation entre les paramètres structuraux et ceux de la densité de charge. Le système de pondération a été discuté dans l'article de Coppens et al mais n'est pas de première importance car le nombre d'observations des expériences neutrons et diffraction des rayons X étaient similaires. Plus récemment, plusieurs articles annoncent la possibilité d'avoir accès à la partie diagonale de la matrice densité réduite à un électron :

$$\Gamma_1(\vec{x_1};\vec{x_1}') = N \int \psi^*(\vec{x_1},\vec{x_2},\cdots,\vec{x_N})\psi(\vec{x_1}',\vec{x_2},\cdots,\vec{x_N})d^4x_2\cdots d^4x_N \qquad (1)$$

soit par un affinement des données de diffraction X en minimisant l'énergie résultante [15]-[19] ou en imposant des contraintes mathématiques comme l'idempotence [20]-[22]. En 2001 Jean-Michel Gillet et al[23] montrèrent la complémentarité des jeux de données issues d'expériences de diffraction et de diffusion Compton en réalisant un affinement joint d'un modèle de fonctions d'ondes locales. Tous ces

travaux ont été réalisés dans le but de fournir un modèle plus abouti de la densité électronique que par un affinement des données X seulement.

Dans le cas des composés magnétiques la description de la structure électronique dans l'espace des positions repose sur deux expériences :

- diffraction des rayons X pour la densité de charge
- diffraction des neutrons polarisés pour la densité de spin

Comme les densités de charge et de spin peuvent être décrite par un modèle multipolaire centré sur des atomes similaires avec un paramétrage commun, un traitement combiné de ces deux quantités est possible, ce qui est l'objet de cette thèse.

Ce manuscrit de thèse se divise en deux parties :

- la première (chapitres 1 à 3), théorique, présente le principe de la diffraction des rayons X et des neutrons (polarisés et non-polarisés) ainsi que le modèle de la matrice densité, et le modèle du "spin split" que nous avons développé dans cette thèse. Il est à noter que la partie théorique n'est pas constituée uniquement de rappels mais présente également le modèle développé et appliqué au cours de cette thèse.
- la seconde (chapitres 3 à 6) présente les premiers tests qui ont permis de valider le modèle d'affinement joint sur un composé déjà étudié (MnCu(pba)), ainsi que son application sur un complexe d'azido cuivre ($Cu_2(N_3)_2L_2$) qui a permis de tracer pour la première fois les densités de valence des électrons de spin up ($\rho^{\uparrow}$) et de spin down ($\rho^{\downarrow}$) séparément. Le 6me et dernier chapitre présente la densité électronique d'un complexe de cobalt que nous avons voulu étudier par l'affinement joint car celui-ci présentait des caractéristiques magnétiques intéressantes (notamment une forte anisotropie) mais c'est justement cette particularité qui a rendu impossible, pour le moment, son étude par l'affinement joint. Cependant l'étude de la densité électronique a permis de révéler expérimentalement un angle de tilt entre les environnement des atomes de cobalt, qui avait été prédit par la théorie et qui éclaire un peu mieux son comportement magnétique particulier.

Première partie

THÉORIES & MÉTHODES

Chapitre 1

La diffraction de rayons X et modélisation de la densité électronique

1.1 Diffraction des rayons X

1.1.1 Interaction rayons X/matière [1]

De manière générale, lorsque que l'on envoie des rayons X sur de la matière, ceux-ci interagissent avec les charges (électrons et protons). Cependant la longueur de diffusion d'une particule chargée est inversement proportionnelle à la masse de celle-ci, il apparait donc que les rayons X n'interagissent quasiment pas avec les noyaux car ceux ci sont beaucoup plus lourds que les électrons ($m_{proton} \simeq 1836 * m_{electron}$). La section efficace d'un noyau est par conséquent négligeable devant celle d'un électron $\sigma_{proton} < 3.10^{-7}\sigma_{electron}$, on peut donc considérer, sans faire d'approximation excessive, que la diffusion des rayons X est uniquement due aux électrons. Cette diffusion a lieu selon deux processus :

- un processus élastique, la diffusion Thomson dans lequel l'atome reste dans son état initial et le photon diffusé a la même longueur d'onde que le photon incident : c'est un processus **cohérent**, les photons diffusés vont interférer.
- un processus inélastique, la diffusion Compton, dans lequel l'état final de l'atome est différent et le photon diffusé perd de l'énergie, sa longueur d'onde est alors différente de celle du photon incident : c'est un processus **incohérent**, les photons diffusés ne vont pas interférer. Cette diffusion a longtemps été considérée comme une diffusion parasite pour la diffraction des rayons X, mais comme on le verra dans la suite de ce manuscrit, elle peut apporter un complément d'information à la diffraction classique des rayons X.

Chaque atome diffuse la lumière avec un facteur qui dépend de sa densité électronique ρ et du vecteur de diffusion $\vec{Q}$ ($\vec{Q} = 2\pi\vec{H}$). Pour un atome on peut

calculer la grandeur :

$$f(\vec{Q}) = \int \rho_e(\vec{r}) e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}} d^3\vec{r} \tag{1.1}$$

appelée facteur de diffusion atomique où $\rho_e(\vec{r})$ est la densité électronique atomique et $\vec{Q}$ est le vecteur de diffusion. Le facteur de diffusion atomique est donc la transformé de Fourier de la densité électronique atomique ($\rho_e(\vec{r})$).

Plusieurs approximations sont faites lors du calcul des intensités diffractées :

Approximation cinématique La section efficace de diffusion des rayons X est faible et permet de faire une approximation dans les calculs de diffraction que l'on appelle approximation cinématique. Dans cette approximation, l'intensité du faisceau diffracté est négligée devant celle du faisceau incident, ainsi :

- Toutes les parties de l'échantillon étudié reçoivent la même onde incidente.
- Les éventuelles diffusions multiples sont négligées.

Si l'épaisseur de matière diffusant est de l'ordre de quelques dizaines ou centaines de microns, l'intensité diffusée représente seulement quelques pourcents de l'intensité incidente, ce qui justifie cette approximation. Cependant dans certaines circonstances l'approximation cinématique est mise en défaut lors de phénomènes d'extinction primaire [24] [25] [26] si le cristal est parfait.

Approximation statique Dans cette approximation on ne voit pas les mouvements de la matière, on considère la position instantanée des atomes fixes, comme l'acquisition de données (temps d'exposition du détecteur de l'ordre de plusieurs seconde en général) est beaucoup plus longue que les phénomènes en jeu, on observe en réalité une superposition de clichés où la position des atomes est moyennée dans le temps. Cette approximation se justifie en comparant la fréquence des rayons X ($\sim 10^{18}$Hz) et la fréquence de vibration des atomes dans la matière (phonons $\sim 10^{12}$Hz).

1.1.2 Diffusion par une structure périodique (diffraction)

Considérons le cas simple d'un cristal de N*N*N mailles contenant chacune un seul atome de facteur de diffusion f et de position $\vec{R}_{uvw}$. L'amplitude diffusée pour le vecteur de diffusion $\vec{Q} = q_x\vec{a}^* + q_y\vec{b}^* + q_z\vec{c}^*$ est :

$$A(\vec{Q}) = \sum_{u=1}^{N}\sum_{v=1}^{N}\sum_{w=1}^{N} f e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{R}_{uvw}} \tag{1.2}$$

où $\vec{Q}\cdot\vec{R}_{uvw}$ correspond au terme de phase entre l'onde diffusée par l'atome dans la maille 000 et celui de la maille uvw.

L'intensité vaut donc :

$$\begin{aligned} I(\vec{Q}) &= \left|A(\vec{Q})\right|^2 \\ &= f^2 \frac{\sin^2(N\pi q_x)}{\sin^2(\pi q_x)} \frac{\sin^2(N\pi q_y)}{\sin^2(\pi q_y)} \frac{\sin^2(N\pi q_z)}{\sin^2(\pi q_z)} \end{aligned}$$

Cette fonction atteint son maximum quand q_x, q_y et q_z sont entiers donc quand $\vec{Q}$ est un nœud du réseau réciproque. Plus N est grand, plus cette fonction est piquée (voir figure 1.1), donc pour les monocristaux où N est très grand (pour exemple il y a 6.10^{19} mailles dans un cristal de 1 mm^3 de fer), on a une intensité de diffraction nulle pour des vecteurs $\vec{Q}$ hors des nœuds du réseau réciproque (voir figure 1.1).

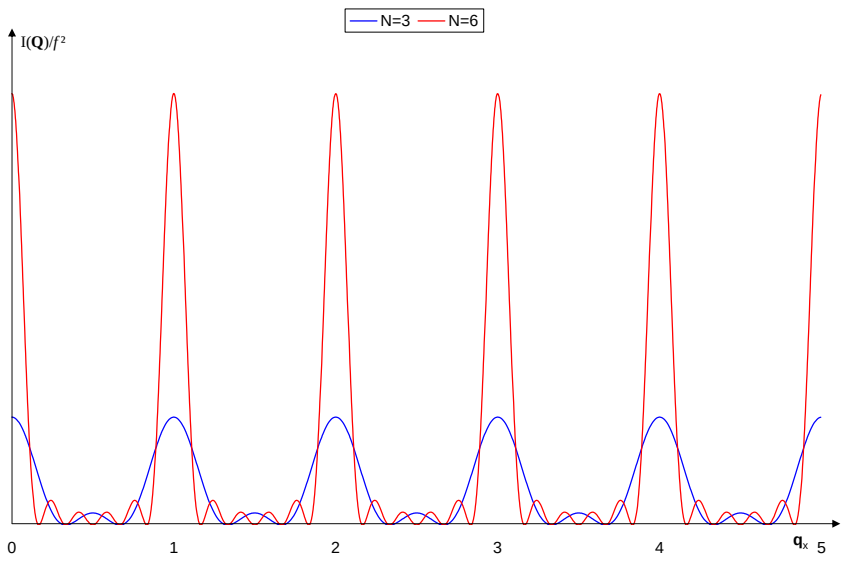


FIGURE 1.1 – Fonction de diffusion $I(q_x,0,0)/f^2$ pour deux cristaux avec N=3 (27 mailles) et N=6 (216 mailles)

Dans le cas général une maille (uvw) peut contenir un nombre quelconque (N_{at}) d'atomes repérés par les vecteurs $\vec{R}_{uvwj}$. En décomposant les vecteurs $\vec{R}_{uvwj}$ comme $\vec{R}_{uvwj} = \vec{r_j} + u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$, où $\vec{r_j}$ est la position d'un atome dans la maille élémentaire et u, v, w sont des entiers relatifs permettant de localiser une maille quelconque dans le réseau direct par rapport à une maille origine correspondant à u=v=w=0, nous obtenons :

$$A(\vec{Q}) = \sum_{u=1}^{N}\sum_{v=1}^{N}\sum_{w=1}^{N} e^{-i\vec{Q}\cdot(u\vec{a}+v\vec{b}+w\vec{c})} \cdot \sum_{j=1}^{N_{AT}} f_j e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r_j}} \tag{1.3}$$

ou encore

$$A(\vec{Q}) = G(\vec{Q}) \cdot F(\vec{Q}) \tag{1.4}$$

L'amplitude $A(\vec{Q})$ diffusée par le cristal est alors le produit de deux grandeurs caractéristiques : $F(\vec{Q})$ appelé facteur de structure et $G(\vec{Q})$ la fonction d'interférence, qui décrit la propriété de périodicité spatiale du cristal.

1.1.3 Obtention d'une structure cristalline par diffraction des rayons X

À l'issue d'une expérience de diffraction des rayons X sur monocristal, on aura donc, après intégration des intensités et réduction des données (mise à l'échelle des images, soustraction du bruit de fond, correction d'absorption, moyenne des réflexions mesurées plusieurs fois etc...), une liste d'intensités diffractées $\mathrm{I}_{hkl}(\vec{Q})$ (avec h, k et l entiers). De ces intensités, on peut extraire le module du facteur de structure de la maille :

$$I(\vec{Q}) \propto |F(\vec{Q})|^2 \tag{1.5}$$

avec $F(\vec{Q}) = |F(\vec{Q})|e^{i\varphi(\vec{Q})}$, la phase $\varphi(\vec{Q})$ restant inaccessible. Or cette information est nécessaire pour calculer la densité électronique par transformée de Fourier :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V}\sum_{\vec{Q}} \left|F(\vec{Q})\right| e^{i\varphi(\vec{Q})} e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}} \tag{1.6}$$

avec V le volume de la maille et $\vec{Q}$ le vecteur qui repère la position d'un nœud du réseau réciproque.

De nombreuses méthodes ("LDE" [27], "charge flipping" [28], ...) ont été mises au point pour obtenir ces phases depuis Bragg en 1929 [29] jusqu'à encore très récemment avec Feng en 2012 [30]. Pour résoudre les structures, on utilise généralement des méthodes directes visant à déterminer, par des méthodes statistiques, de proche en proche, la phase des facteurs de structures de certaines réflexions en imposant la phase de certaines autres. Une fois les phases obtenues, on peut déterminer la structure cristallographique ; les positions des atomes et leurs agitations thermiques peuvent être affinées lors de cette étape. On peut également essayer d'obtenir la structure en utilisant la fonction de Patterson par la méthode de l'atome lourd [31] par exemple.

La détermination de la structure n'est que la première étape pour obtenir le modèle de densité de charge qui doit tenir compte de la déformation des nuages électroniques due, entre autres, à la formation de liaisons chimiques.

1.2 Les modèles de densité de charge

En diffraction, ce que l'on observe, c'est la densité électronique convoluée par la fonction densité de de probabilité P($\vec{u}$) où $\vec{u}$ représente le déplacement de l'atome autour de sa position moyenne

$$\begin{aligned}\rho(\vec{r}) &= \rho_{statique}(\vec{r}) \otimes P(\vec{u}) \\ &= \int \rho_{statique}(\vec{r}-\vec{u}) \cdot P(\vec{u}) d\vec{u}\end{aligned} \tag{1.7}$$

Ce qui donne pour le facteur de structure :

$$F(\vec{Q}) = \sum_{j=1}^{N_{at}} \int \rho_{statique}(\vec{r}-\vec{u}) \cdot P(\vec{u}) d\vec{u} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}_j} \tag{1.8}$$

$$F(\vec{Q}) = \sum_{j=1}^{N_{at}} f_j e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}_j T_j(\vec{Q})} \tag{1.9}$$

où $T_j(\vec{Q})$ est appelé facteur de Debye-Waller ou facteur de température propre à chaque atome, qui est la transformée de Fourier de la distribution de probabilité $P(\vec{u})$.

Différents modèles ont été développés pour reconstruire la densité électronique statique, qui est ensuite convoluée avec la fonction de densité de probabilité P($\vec{u}$). Celle-ci représente dans l'espace direct l'agitation thermique (harmonique ou anharmonique suivant le modèle choisi).

1.2.1 Le modèle de l'atome indépendant (IAM)

Le modèle le plus simple est le modèle des atomes indépendants ("**I**ndependent **A**toms **M**odel"), il suppose que la densité électronique totale est une somme de densités atomiques individuelles. Dans ce modèle les atomes sont neutres et indépendants avec une densité électronique de symétrie sphérique centrée sur le noyaux. Les interactions entres les atomes sont donc négligées.

$$\rho_{statique}(\vec{r}) = \sum_{j}^{atomes} \rho_{at}(\vec{r}-\vec{r}_j) \tag{1.10}$$

1.2.2 Le modèle multipolaire de Hansen & Coppens [2]

Plusieurs modèles de densité de charge non sphérique ont été proposés (Dawson [32], Demarco & Weiss [33], Hirshfeld [34] ou encore Stewart [35, 8]) pour aller au delà du modèle de l'atome indépendant et tenir compte de la déformation du nuage

électronique due aux liaisons chimiques. Cependant le modèle le plus utilisé actuellement, celui que nous allons développer par la suite pour réaliser un affinement joint, est le modèle de Hansen & Coppens [2].

Dans ce formalisme, la densité électronique statique est la somme des contributions de pseudo-atomes (voir expression 1.10) dont la densité électronique propre est elle-même divisée en trois composantes (voir expression 1.11) :

$$\rho_{at}(\vec{r}) = \underbrace{\rho_{\text{cœur}}(r)}_{\text{cœur}} + \underbrace{\underbrace{P_v\kappa^3\rho_{val}(\kappa r)}_{\text{sphérique : } \rho_{val}^{sph}(\vec{r})} + \underbrace{\sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa'^3 R_l(\kappa' r) \sum_{m=0}^{+l} P_{lm\pm} Y_{lm\pm}(\theta,\varphi)}_{\text{non sphérique : } \rho_{def}^{sph}(\vec{r})}}_{\text{densité de valence}} \quad (1.11)$$

Où $\rho_{\text{cœur}}$ et $\rho_{val}(\vec{r})$ représentent respectivement la densité sphérique de cœur et de valence dont les facteurs de diffusion sont calculés à partir des fonctions d'ondes atomiques [36]. La densité sphérique de valence comporte deux termes qui peuvent être affinés :

- P_v contrôle la population électronique de l'atome. Une modification de ce P_v entraîne une modification de la charge portée par l'atome (transfert de charge).
- κ contrôle l'extension radiale de la densité de charge et permet une dilatation ($\kappa < 1$) ou une contraction ($\kappa > 1$) de celle-ci.

Le troisième terme modélise la partie non-sphérique de la densité électronique, développée sur des harmoniques sphériques réelles.

- $R_l(\kappa' r)$ est une fonction radiale de type Slater. R_l est définie par :

$$R_l = \frac{\zeta_l^{n_l+3}}{(n_l+2)!}\kappa'^{\,n_l} r^{n_l} e^{-\zeta_l \kappa' r} \quad (1.12)$$

- Les fonctions angulaires $Y_{lm\pm}$ sont des harmoniques sphériques réelles normalisées.
- $P_{lm\pm}$ représentent les paramètres d'occupations des harmoniques sphériques réels.
- κ' est le paramètre de contraction/dilatation de la densité de déformation.

où n_l et ζ_l définissent la forme et la position du maximum des fonctions radiales. Leurs valeurs initiales sont celles des atomes isolés et sont issues des coefficients de Clementi & Raimondi [37] mais elles peuvent être optimisées selon les affinements.

Les fonctions $Y_{lm\pm}$ sont définies par :

$$Y_{lm\pm}(\vartheta,\varphi) = N_{lm\pm}\wp_l^m(\cos(\vartheta)) \begin{vmatrix} \cos(m\varphi) \\ \sin(m\varphi) \end{vmatrix} \quad (1.13)$$

où $\wp_l^m(\cos(\vartheta))$ sont les polynômes de Legendre et $N_{lm\pm}$ les facteur de normalisation tels que :

$$\int |Y_{lm\pm}|\, d\tau = 1 \quad \text{pour l=0} \qquad \text{et} \qquad \int |Y_{lm\pm}|\, d\tau = 2 \quad \text{pour l}\neq 0$$

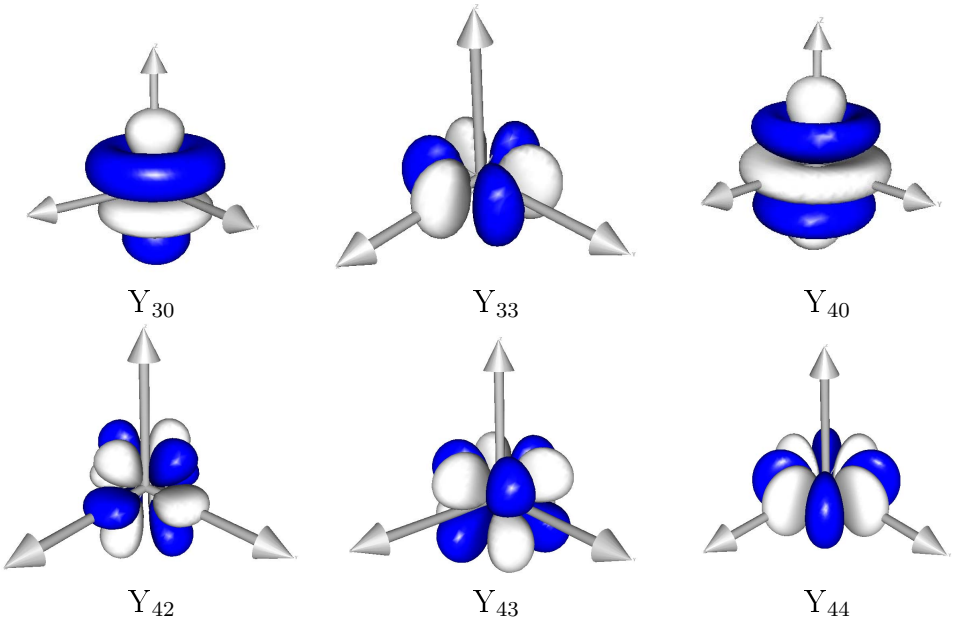


FIGURE 1.2 – Exemple de fonctions angulaires harmoniques sphériques $Y_{lm\pm}$. Les lobes blancs et bleus correspondent respectivement aux isosurfaces positives et négatives.

Ces harmoniques sphériques sont illustrées par la figure 1.2.

1.2.2.1 Les paramètres du modèle

Pour résumer, les paramètres du modèle de Hansen & Coppens sont, pour chaque atome :

- 3 paramètres de position dans le cas général, xyz
- de 1 (U_{iso}) à 6(U_{aniso}) paramètres d'agitation thermique, U_{ij}
- 2 paramètres de valence sphérique P_v et P_{00}.
- jusqu'à 24 paramètres d'occupation des harmoniques sphériques $P_{lm\pm}$, 3 dipôles (l=1), 5 quadripôles (l=2), 7 octupôles (l=3), 9 hexadécapôles (l=4).
- 2 paramètres de contraction/dilatation κ et κ'.

Il faut ajouter à cela 1 facteur d'échelle, jusqu'à 7 paramètres pour l'affinement de l'extinction (si on l'affine, suivant le modèle d'extinction choisi), plus jusqu'à éventuellement 74 paramètres d'agitation thermique anharmonique par atome.

Les paramètres du modèle sont affinés à l'aide d'un affinement par moindres carrés (voir section 3.1 pour le principe de l'affinement par moindres carrés) où la fonction à minimiser est :

$$S = \sum_{i=1}^{n} w_i \left(\frac{|F_{obs}|_i}{K} - |F_{calc}|_i \right)^2 \tag{1.14}$$

F_{obs} et F_{calc} étant respectivement les facteurs de structure observés et calculés, i représente les vecteurs de diffusion $\vec{Q}$ et K est un facteur d'échelle entre les données expérimentales et calculées. Le décompte des paramètres du modèle montre bien que leur nombre peut devenir rapidement très grand, rendant l'affinement lourd et instable, ce qui souligne la nécessité de limiter le nombre de paramètres utilisés dans l'affinement afin d'avoir un modèle qui ait un sens. Il est en effet nécessaire que le nombre de paramètres reste bien inférieur au nombre d'observables (en général on considère que le rapport nombre d'observables/nombre de paramètres doit être supérieur à 10). Plusieurs critères peuvent être pris en compte pour limiter le nombre de paramètres utilisés.

Nature et environnement de l'atome, ordre des multipôles Certains paramètres n'ont pas besoin d'être affinés car il ne seront pas pertinents. Prenons, par exemple, la densité autour d'un atome d'hydrogène, qui ne possède qu'un seul électron, celle-ci ne nécessitera pas le même nombre de paramètres pour être décrite que la densité autour d'un atome métallique (Cuivre par exemple, Z=29). On limite souvent la description de la densité d'un hydrogène à un seul dipôle (l=1) alors que pour les atomes métalliques qui possèdent des orbitales 3d on affine les $P_{lm\pm}$ jusqu'aux hexadécapôles (l=4), pour les atomes intermédiaires (C,N,O, $\cdots$) on limite généralement l'affinement aux octupôles (l=3) mais on peut affiner jusqu'aux hexadécapôles si leur environnement le justifie (voisin d'un atome lourd) et si les données le permettent.

Symétrie locale Certains paramètres du modèle peuvent être nuls à cause d'une symétrie locale réelle ; si l'atome considéré est sur un miroir ou un centre de symétrie, les multipôles ou paramètres d'agitation thermique ne respectant pas cette symétrie sont nécessairement nuls. Il est aussi possible d'imposer une symétrie approchée à un atome même si celle-ci n'est pas strictement imposée par la cristallographie, par exemple si un atome métallique est dans un environnement quasi-octaédrique, on peut imposer à sa déformation d'avoir une symétrie octaédrique, ce qui permet de réduire le nombre de paramètres sans nuire à la qualité de la description.

Équivalence chimique Sur la base d'équivalence chimique plusieurs atomes peuvent avoir des paramètres que l'on force à être identiques. Généralement on impose que tout les atomes de même nature aient les mêmes paramètres de contraction/dilatation κ et κ' (sauf si ceux-ci ont des environnements chimiques très différents), et si la similitude entre deux atomes est suffisamment grande on peut même imposer une description multipolaire complètement identique.

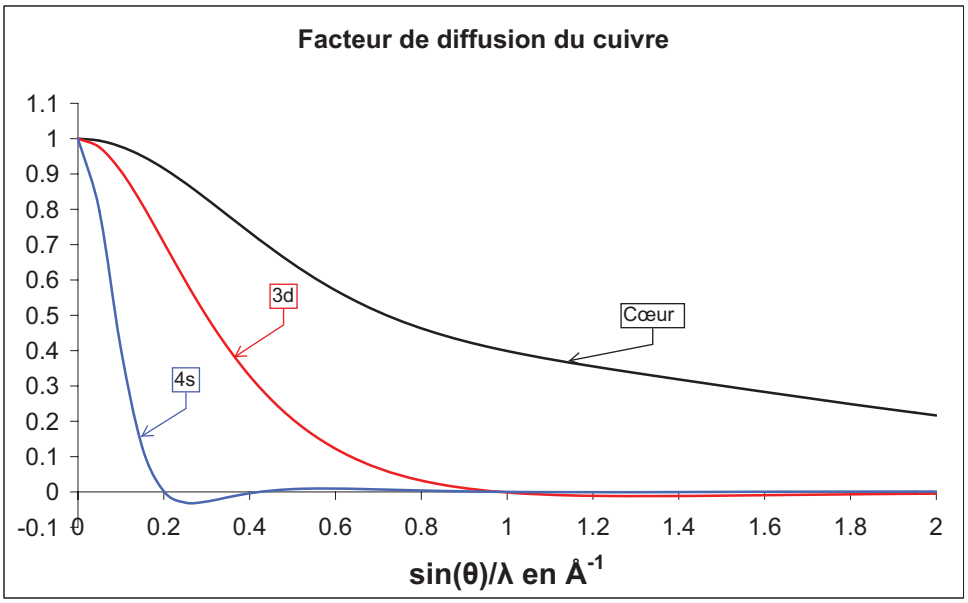
1.2.2.2 Stratégie générale d'affinement

Maintenant que le modèle a été présenté, il reste à affiner, à proprement parler, ses paramètres. Pour ce faire, il faut définir une stratégie d'affinement car un affinement de tous les paramètres, simultanément, pourrait conduire à un modèle non physique, très éloigné du modèle "réel". Le but des stratégies d'affinement est de limiter les corrélations entre paramètres, pour cela il faut définir une suite d'étapes au cours desquelles on affine une partie seulement de ces paramètres. Il existe autant de stratégies d'affinement que de cristallographes (tout comme il existe une infinité de façon de se rendre d'un point A à un point B), mais toutes ces stratégies respectent un schéma général, qui sera adapté suivant la complexité du modèle ou la qualité des données disponibles. Cependant comme l'ont montré Pérès et al [38], il n'y a pas de détermination unique des paramètres multipolaires mais deux jeux différents de paramètres multipolaires peuvent décrire deux densités de charge très proches. Ainsi deux stratégies différentes peuvent conduire à deux jeux de paramètres différents mais qui modéliseront deux densités de charge très proches.

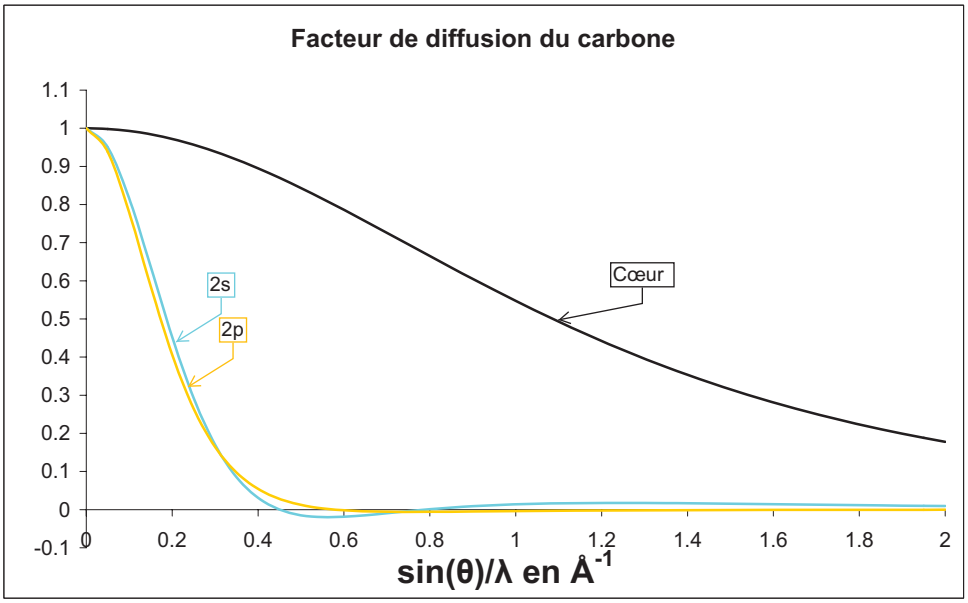
Le schéma général d'un affinement multipolaire est le suivant :

Affinement à haute résolution La première étape est un affinement des paramètres structuraux (positions, agitations thermiques) des atomes autres que les atomes d'hydrogène à haut-angles (ou à haute résolution c'est à dire pour $\sin\theta/\lambda$ élevé). Cette première étape sert à déconvoluer l'agitation thermique et la déformation de la densité de valence. En effet comme on peut le voir sur la figure 1.3 les électrons de cœur d'un atome, ayant une faible extension spatiale dans l'espace direct, diffractent beaucoup plus "loin" dans l'espace réciproque que les électrons de valence. Ainsi en ne choisissant que les réflexions avec une résolution élevée (généralement $\sin\theta/\lambda > 0.8$ Å^{-1}) la densité de valence contribue moins aux facteurs de structure ce qui permet d'extraire des paramètres de position d'agitation thermique précis. Les électrons 4s très diffus dans l'espace direct ne diffractent quasiment pas au delà de 0.2 Å^{-1}, ce qui pourrait poser problème lorsqu'on va affiner les paramètres liés à ces électrons. Ce problème est bien connu et a été souligné par Holladay et al [39] : "les électrons 4s ont une distribution diffuse qui présente des maxima près des atomes voisins. La diffusion de ces électrons peut être prise en compte à peu près aussi bien par des fonctions centrées sur les atomes des ligands". Dans la plupart des cas il faut faire des hypothèses sur la localisation de ceux-ci sur le métal en utilisant des configurations $4s^2 3d^n$, $4s^1 3d^n$ou $4s^0 3d^n$ par exemple.

Affinement à basse résolution La seconde étape consiste à affiner à basse résolution (pour $\sin\theta/\lambda \leq 0.8$ Å^{-1}) les positions et agitations thermiques (isotropes) des atomes d'hydrogène, (on peut également choisir de fixer la distance X-H aux valeurs tabulées à partir de mesures neutrons, beaucoup plus précises pour les atomes d'hydrogène [40, 41]), puis on affine, toujours à basse résolution, les paramètres de la densité de valence (P_v, $P_{lm\pm}$, κ, κ') de manière cyclique jusqu'à convergence.



(a)



(b)

Figure 1.3 – (a) Évolution des facteurs de diffusion (en électrons) normalisés à 1 (a) pour les électrons de la valence (3d, 4s) et du cœur du cuivre (b) pour les électrons de la valence (2s, 2p) et du cœur (1s) du carbone.

Affinement final La dernière étape consiste à affiner l'ensemble des paramètres simultanément sur l'intégralité des données (haut angles et bas angles) afin de vérifier la stabilité du modèle, en relâchant les différentes contraintes progressivement au cours des étapes précédentes. Souvent l'affinement de tous les paramètres conduit à de fortes corrélations, il n'est alors pas possible d'affiner tout les paramètres simultanément en levant toutes les contraintes (sur les hydrogènes notamment).

1.2.2.3 Estimation et contrôle de la qualité des données et du modèle

Pour contrôler la qualité d'un modèle au fur et à mesure de l'affinement on peut utiliser plusieurs indicateurs. Les facteurs d'accord statistique donnent une indication globale sur la qualité d'un modèle, les cartes résiduelles qui permettent de montrer les zones où le modèle est incomplet.

Facteurs d'accord statistiques Les facteurs d'accord statistiques calculés par le logiciel SORTAV [42, 43, 44] mesurent l'accord interne entre les réflexions équivalentes et/ou mesurées plusieurs fois. Ce logiciel est utilisé lors de la réduction de données il permet entre autre de moyenner les réflexions mesurée plusieurs fois ainsi que les réflexions équivalentes tout en estimant au mieux, grâce à la redondance des données, les erreurs standards.

$$R_1 = \frac{\sum\limits_{\vec{H}} \sqrt{\frac{N}{N-1}} \sum\limits_{i=1}^{N\ \text{equ.}} |I_i - \langle I \rangle|}{\sum\limits_{\vec{H}} \sum\limits_{i} |I_i|}$$

$$R_2 = \sqrt{\frac{\sum\limits_{\vec{H}} \sqrt{\frac{N}{N-1}} \sum\limits_{i=1}^{N\ \text{equ.}} (I_i - \langle I \rangle)^2}{\sum\limits_{\vec{H}} \sum\limits_{i} (I_i)^2}}$$

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum\limits_{\vec{H}} \sqrt{\frac{N}{N-1}} \sum\limits_{i=1}^{N\ \text{equ.}} w(I_i) \left(\frac{I_i - \langle I \rangle}{\sigma(I_i)}\right)^2}{\sum\limits_{\vec{H}} \sum\limits_{i} w(I_i) \left(\frac{I_i}{\sigma(I_i)}\right)^2}}$$

Rappelons que I représente l'intensité, F_{obs} et F_{calc} les facteurs de structure observés et calculés, N equ. le nombre de réflexions indépendantes, σ correspond à l'erreur standard (estimation de l'erreur standard) et ici ω, le facteur de pondération, est égal à $\frac{1}{\sigma^2}$.

Dans les programme SHELX, MOLLY, MoPro et MOLLYNX les facteurs d'accord statistiques mesurent l'écart entre le modèle et l'expérience, ils ont pour ex-

pression :

$$R = \frac{\sum_{\vec{H}} \left| \frac{1}{k} \left| F_{obs}(\vec{H}) \right| - \left| F_{calc}(\vec{H}) \right| \right|}{\sum_{\vec{H}} \frac{1}{k} \left| F_{obs}(\vec{H}) \right|}$$

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{\vec{H}} w(F_{obs}) \left[\frac{1}{k} \left| F_{obs}(\vec{H}) \right| - \left| F_{calc}(\vec{H}) \right| \right]^2}{\sum_{\vec{H}} \frac{1}{k^2} w(F_{obs}) \left| F_{obs}(\vec{H}) \right|^2}}$$

$$G.o.F = \sqrt{\frac{\sum_{\vec{H}} w(F_{obs}) \left[\frac{1}{k} \left| F_{obs}(\vec{H}) \right| - \left| F_{calc}(\vec{H}) \right| \right]^2}{N_{obs} - N_{var}}}$$

où k représente le facteur d'échelle, N_{obs} et N_{var} représentent le nombre de données observées et le nombre de variables. Le *Goodness of Fit* (GoF) correspond au facteur d'accord χ qui est utilisé lors de l'affinement moindres carrés (voir chapitre 3.1). Un affinement a pour objectif de faire tendre R et R_w vers 0 et, si l'estimation des incertitudes est correcte, le *Goodness of Fit* doit tendre vers 1.

Les cartes de densité utilisées

Cartes de densité électronique résiduelle Ces cartes représentent la densité électronique résiduelle ($\Delta\rho_{res}(\vec{r})$) qui est la transformée de Fourier de la différence entres les facteurs de structure observés (F_{obs}) et les facteurs de structure calculés (F_{calc}) soit :

$$\Delta\rho_{res}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} \left(\frac{1}{k} \left| F_{obs}(\vec{H}) \right| - \left| F_{calc}(\vec{H}) \right| \right) e^{i\varphi_{calc}} e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}} \tag{1.15}$$

où V représente le volume de la maille, φ_{calc} est la phase calculée et k le facteur d'échelle. Sur ces cartes on peut voir la densité électronique non modélisée. Elles permettent de voir les défauts de modélisation et de concentrer éventuellement l'effort sur certains atomes. En fin d'affinement ces cartes doivent être les plus "propres" possibles, c'est à dire, présenter le moins de résidus possibles.

Cartes de densité de déformation statique Ces cartes permettent de visualiser la répartition de densité électronique au sein de la molécule ou du solide modélisé. Elle reposent sur le calcul de la différence entre la densité électronique définie par le modèle multipolaire et la densité électronique du modèle sphérique (I.A.M)

$$\Delta\rho_{stat}(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) - \rho_{sph}(\vec{r}) \tag{1.16}$$

donc à l'aide du modèle multipolaire de Hansen & Coppens on obtient :

$$\Delta\rho_{stat}(\vec{r}) = \kappa^3 P_{val}\rho_{val}(\kappa r) - N_{val}\rho_{val}(r) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa'^3 R_l(\kappa' r) \sum_{m=-l}^{+l} P_{lm\pm} Y_{lm\pm}(\theta, \varphi) \tag{1.17}$$

où N_{val} est le nombre d'électrons de l'atome neutre. Les cartes de densité de déformation statique ne prennent en compte ni le bruit expérimental ni l'agitation thermique modélisée, on peut donc comparer ces cartes aux cartes obtenues par calculs théoriques.

1.3 Dérivation de propriétés électrostatiques à partir du modèle de densité

Une fois la densité électronique obtenue, on peut en déduire plusieurs propriétés :

- le potentiel électrostatique
- les propriétés topologiques
- l'occupation des orbitales 3d.

1.3.1 Le potentiel électrostatique

Le potentiel électrostatique $V(\vec{r})$ est défini par l'énergie coulombienne entre une densité de charge $\rho(\vec{r})$ et une charge positive (un proton) situé au point $\vec{r}$:

$$V(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r'})}{\left|\vec{r} - \vec{r'}\right|} d^3\vec{r'} \tag{1.18}$$

Le potentiel peut être calculé directement avec les données de diffraction des rayons X dans l'espace réciproque [45], ou en utilisant un modèle non sphérique de la densité électronique dans l'espace direct [46, 47]. A partir du modèle multipolaire de Hansen et Coppens, le potentiel s'exprime sous la forme :

$$V(\vec{r}) = V_c(\vec{r}) + V_{val}(\vec{r}) + \Delta V(\vec{r}) \tag{1.19}$$

où $V_c(\vec{r})$ correspond au potentiel produit par la charge positive Z du noyau et la densité sphérique de cœur

$V_{val}(\vec{r})$ est le potentiel dû à la densité sphérique de valence ρ_{val}

$\Delta V(\vec{r})$ correspond au potentiel créé par la densité de charge de déformation

Notons qu'il est d'usage de neutraliser l'ensemble d'un fragment avant de calculer son potentiel, sinon, les effets de la densité non-sphérique peuvent être masqués par la charge totale.

Dans le cadre de processus nucléophiles ou électrophiles, de reconnaissance intermoléculaire ou de complexation, les phénomènes d'interactions électrostatiques

sont les moteurs de la réactivité chimique. Ainsi la connaissance du potentiel électrostatique généré par une molécule extraite du cristal permet d'évaluer sa propension à interagir avec d'autres espèces chimiques.

1.3.2 Topologie de la densité électronique

L'analyse de la densité électronique, par la méthode topologique, a été développée par Richard Bader ("Atoms In Molecules") [48] et permet d'extraire des informations sur la nature des liaisons chimiques, sur les propriétés individuelles des atomes (charge, volume), etc... La théorie A.I.M est basé sur la détermination de certaines grandeurs dérivées de la densité électronique (gradient, Laplacien,...)

Les calculs de topologie ont été faits dans cette thèse à l'aide des programmes NEWPROP [49] et WinXPRO [50].

Définition

L'analyse de la topologie de la densité électronique totale impose le calcul des dérivées premières et secondes de celle-ci, à savoir le gradient et la matrice Hessienne. Le gradient de la densité électronique s'écrit :

$$\vec{\nabla}\rho(\vec{r}) = \frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial y}\vec{j} + \frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial z}\vec{k} \tag{1.20}$$

Les points où le gradient s'annule sont appelés points critiques (**C**ritical **P**oints, CP), la valeur des dérivées secondes de la densité électronique en ces points permet de caractériser leur nature. La matrice Hessienne rassemble les dérivées secondes de la densité, elle s'écrit :

$$H_{(i,j)} = \frac{\partial^2\rho(\vec{r})}{\partial x_i \partial x_j} \tag{1.21}$$

La trace de cette matrice (c'est à dire la somme de ses valeurs propres) est un invariant : le Laplacien qui vaut :

$$\nabla^2\rho(\vec{r}) = \frac{\partial^2\rho(\vec{r})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho(\vec{r})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho(\vec{r})}{\partial z^2} \tag{1.22}$$

Caractéristiques des points critiques

Par diagonalisation de la matrice Hessienne on obtient trois valeurs propres $\lambda_{i,i=1,\cdots,3}$ et trois vecteurs propres associés, qui correspondent respectivement aux courbures et aux axes principaux de la densité au point critique.

On appelle rang (ω) du point critique le nombre de valeurs propres non-nulles et signature (σ) la somme algébrique des signes de ces 3 valeurs propres $\sigma = \sum_{i=1}^{3} \frac{\lambda_i}{|\lambda_i|}$.

En général $\omega = 3$ pour un cas à 3 dimensions et σ prendra les valeurs ± 1 et ± 3. Le tableau 1.1 récapitule les propriétés des points critiques de rang 3.

(ω,σ)	Signe des λ_i	Dénomination	Description du point critique
(3,-3)	λ_1, λ_2, $\lambda_3 < 0$	CP nucléaire (maximum)	Ces points sont les maxima de la densité électronique et correspondent aux positions atomiques
(3,-1)	λ_1, $\lambda_2 < 0$ $\lambda_3 > 0$	CP de liaison (point selle)	2 courbures négatives et 1 positive, situé entre 2 maxima (λ_3 courbure longitudinale)
(3,+1)	$\lambda_1 < 0$ λ_2, $\lambda_3 > 0$	CP de cycle (point cycle)	Caractérise les groupements cycliques (au moins 3 atomes)
(3,+3)	λ_1, λ_2, $\lambda_3 > 0$	CP de cage	Pour avoir un point de cage il faut moins 4 atomes

Tableau 1.1 – Définition et propriétés des points critiques

Dans le cas d'un point critique de liaison on peut définir l'ellipticité (ϵ) de la liaison par :

$$\epsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \tag{1.23}$$

Une ellipticité proche de 0 traduira une liaison simple ou triple alors qu'une ellipticité plus importante indiquera une conjugaison électronique ou une liaison double.

Le laplacien $\nabla^2\rho(r)$ de la densité électronique au point critique permet de classer les liaisons chimiques, (caractérisées par un point critique de liaison) en deux catégories, suivant son signe :

- **les interactions à *couches ouvertes*** qui correspondent à un laplacien négatif caractérisant une concentration locale de la densité électronique et une liaison essentiellement covalente.
- **les interactions à *couches fermées*** qui correspondent à un laplacien positif caractérisant une dilution locale de la densité électronique et une liaison qui n'est pas assurée par la mise en commun d'électrons mais par une interaction électrostatique de type liaison ionique.

La topologie de la densité électronique totale nous permet également de décomposer l'espace en bassins électroniques afin de définir un atome au sein d'une molécule ou d'un solide. La définition de ces bassins permet de remonter, par intégration numérique sur ceux-ci, aux propriétés individuelles des atomes comme le volume, la charge atomique nette, les moments d'ordre supérieur ... La surface du bassin atomique est définie par :

$$\vec{\nabla}\rho(\vec{r}) \cdot \vec{n} = 0$$

Où $\vec{n}$ est un vecteur unité perpendiculaire à la surface en chaque point.

1.3.3 Occupations des orbitales 3d des métaux de transition

La modélisation de la densité électronique au voisinage des métaux de transition permet d'avoir accès aux occupations des orbitales 3d par l'intermédiaire des paramètres multipolaires [39]. Cette détermination de l'occupation des orbitales 3d nécessite de définir les axes quantiques $\vec{x}$, $\vec{y}$, $\vec{z}$ de l'atome, cette définition peut être naturelle et non-ambigüe si l'atome est placé dans un environnement de coordination présentant une haute symétrie, dans le cas contraire il est possible d'optimiser l'orientation du repère ($\vec{x}$,$\vec{y}$,$\vec{z}$) de l'atome [51].

Lorsque les électrons de valence d'un atome sont faiblement impliqués dans des liaisons covalentes, la densité électronique autour de cet atome peut être décrite entièrement à l'aide des multipôles de celui-ci. Dans le cas des métaux de transition, en faisant l'hypothèse que le recouvrement des orbitales du métal et des ligands est faible, il existe une relation directe entre les paramètres multipolaires et les produits d'orbitales d.

La densité électronique peut se décomposer sur la base des multipôles :

$$\rho_{3d} = P_v \rho_{valence}(\kappa r) + \sum_{l=0}^{4} \left[R_l(\kappa' r) \sum_{m=0}^{l} P_{lm\pm} Y_{lm\pm}(\theta, \varphi) \right] \tag{1.24}$$

ou à l'aide des coefficients orbitalaires :

$$\rho_{3d} = \sum_{i=1}^{5} P_{ii} d_i^2 + \sum_{i=1}^{5} \sum_{j>i}^{5} P_{ij} d_i d_j \tag{1.25}$$

Les termes croisés $d_i d_j$ n'existent pas dans le cas d'un atome isolé.

La relation entre les coefficients orbitalaires (P_i) et les paramètres multipolaires ($\mathrm{P}_{lm\pm}$) est représentée par une matrice M telle que :

$$\begin{aligned} P_{lm\pm} &= M P_i \\ P_{ij} &= M^{-1} P_{lm\pm} \end{aligned} \tag{1.26}$$

ou M est la matrice de passage (15*15) incluant des termes de normation ($\mathrm{Y}_{lm\pm}$ étant normé à 2 dans le formalisme multipolaire et à 1 dans le cas des orbitales d_i). Pour les termes diagonaux de P_{ii} la matrice M^{-1} est donnée dans le tableau 1.2

Population des orbitales d	Population multipolaires $P_{lm\pm}$					
	P_{00}	P_{20}	P_{22+}	P_{40}	P_{42+}	P_{44+}
P_{z^2}	0.200	1.04	0.00	1.40	0.00	0.00
P_{xz}	0.200	0.520	0.943	-0.931	1.11	0.00
P_{yz}	0.200	0.520	-0.943	-0.931	-1.11	0.00
$P_{x^2-y^2}$	0.200	-1.04	0.00	0.233	0.00	1.57
P_{xy}	0.200	-1.04	0.00	0.233	0.00	-1.57

Tableau 1.2 – Matrice de passage multipôles/orbitales

Chapitre 2

La diffraction de neutrons [3]

La diffraction de neutrons est une technique donnant accès à deux types de renseignements. Les neutrons non-polarisés fournissent une information sur la structure (positions et agitations des noyaux) et plus particulièrement sur la position et l'agitation thermique des atomes d'hydrogène, bien que les neutrons non-polarisés puissent également être utilisés pour avoir accès aux moments magnétiques des composés, nous utiliserons préférentiellement la technique des neutrons polarisés lorsque la densité de moments magnétiques (orbitale et spin) est l'objet d'étude.

2.1 Les neutrons non polarisés

L'expérience de diffraction des neutrons non polarisés est un complément très utile à la diffraction des rayons X et souvent indispensable pour mener à bien une expérience de diffraction de neutrons polarisés. Deux différences majeures sont à noter entre la diffraction des rayons X et des neutrons. En effet le facteur de structure nucléaire s'écrit sous la forme :

$$F_N(\vec{Q}) = \sum_{i\ atomes}^{maille} b_i e^{\left(i\vec{Q}\cdot\vec{r}_i\right)} T_i(\vec{Q}) \tag{2.1}$$

où b_i désigne l'amplitude de diffusion nucléaire, appelée aussi longueur de diffusion nucléaire cohérente, de l'atome i, $\vec{Q}$ est le vecteur de diffusion et $T_i(\vec{Q})$ représente le facteur de Debye-Waller.

Dans ce cas b_i ne varie pas en fonction de $|\vec{Q}|$, de plus il n'est pas proportionnel au nombre de protons du noyau (voir figure 2.1) contrairement au facteur de diffusion atomique des rayons X qui lui est proportionnel au nombre d'électrons (donc au nombre de protons dans le cas d'un atome neutre). Ceci permet entre autre de pouvoir faire la distinction entre deux atomes voisins dans la classification périodique (par exemple carbone/azote) mais également entre différents isotopes. On peut remarquer également sur la figure 2.1 que l'amplitude de diffusion nu-

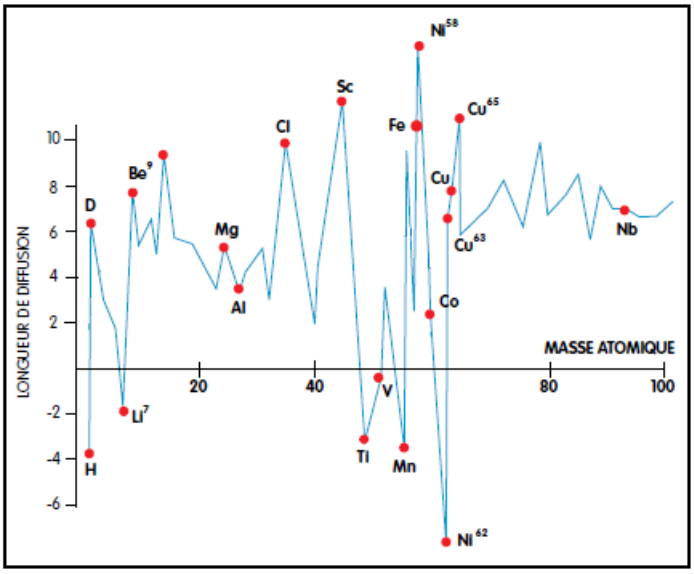


Figure 2.1 – Longueur de diffusion nucléaire (en fm) en fonction de la masse atomique

cléaire de l'atome d'hydrogène est importante et négative, cette propriété est très intéressante car elle permet de localiser précisément les atomes d'hydrogène dans la structure et également d'avoir accès à leur paramètres d'agitation thermique anisotropes, ce que les rayons X ne permettent généralement pas. En effet la position donnée par les rayons X pour les atomes n'est pas celle des noyaux mais celle des barycentres des nuages électroniques ce qui va poser problème dans le cas de l'atome d'hydrogène car sa densité de valence va être déformée par les liaisons chimiques et déplacée vers l'atome auquel l'hydrogène est lié.

L'expérience de diffraction de neutrons non polarisés est donc un bon complément à la diffraction des rayons X. Une utilisation conjointe de ces deux techniques a été réalisée pour la première fois par Duckworth et al en 1969 [13]. Coppens [52] a proposé pour la première fois en 1970 une procédure d'affinement X-N utilisant les positions et les paramètres d'agitation thermique déterminés à partir de diffraction de neutrons, donc non biaisé par la déformation du nuage électronique, pour visualiser les effets des liaisons chimiques dans la densité électronique. Cette méthode a évolué et la procédure généralement retenue est la suivante : après correction précise des deux jeux de données (absorption, extinction, etc...), la structure est affinée séparément sur ceux-ci. Les températures auxquelles les deux expériences sont menées doivent être les mêmes pour pouvoir utiliser les paramètres structuraux issus des deux affinements. Cependant une remise à l'échelle entre les deux structures s'avère généralement nécessaire [53]. Cette remise à l'échelle est faite grâce aux

paramètres d'agitations thermiques Uij des atomes lourds (non hydrogène) :

$$U_{ij}^{X} = a_{ij}U_{ij}^{N} + \Delta U_{ij}$$

où U_{ij}^{X} et U_{ij}^{N} désignent respectivement les paramètres d'agitations X et neutrons, a_{ij} et ΔU_{ij} sont les facteurs d'échelle (pente) et les termes correctifs anisotropes (ordonnée à l'origine) affinés par moindres carrés. Cette remise à l'échelle permet de prendre en compte une éventuelle différence de température, les différences qui existent entre les cristaux (tailles différentes : une centaine de μm pour les X et quelques mm pour les neutrons), les erreurs systématiques et celles apparues lors des corrections.

En l'absence d'expérience de diffraction des neutrons sur le composé étudié il est possible d'utiliser les distances tabulées pour les liaisons X-H (X étant un atome quelconque) établies par Allen et al [40] [54] [41] en calculant la valeur moyenne des distances obtenue à partir d'un grand nombre d'expériences de diffraction de neutrons sur de nombreux composés. Pour cela on conserve la direction de la liaison X-H et on déplace l'atome d'hydrogène pour le mettre à la distance neutron tabulée. Ce type de traitement permet une amélioration significative du modèle.

Il est à noter qu'un véritable affinement joint combinant les expériences X et neutrons non polarisés, où la densité électronique est obtenue grâce aux données rayons X et les paramètres géométriques (positions, agitations thermiques) sont obtenus par un affinement joint sur les deux jeux de données, a été effectué par Coppens et al en 1981 [14].

2.2 Les neutrons polarisés [3]

2.2.1 Description et principe de l'expérience

La diffraction des neutrons polarisés repose sur l'interaction du spin des neutrons du faisceau avec le moment magnétique des électrons (le moment magnétique des électrons venant de leur spin et de leur moment orbitalaire).

Comme décrit sur la figure 2.2 l'expérience de diffractions des neutrons polarisés se compose d'une source de neutrons (réacteur nucléaire, source à spallation) une partie de ces neutrons passe à travers un monochromateur polarisant. Le faisceau ainsi polarisé passe ensuite dans un "cryoflipper", qui permet de retourner périodiquement la direction du spin des neutrons. Le faisceau de neutrons arrive ensuite sur l'échantillon, le spin est alors parallèle ou anti-parallèle au champ magnétique appliqué au niveau de l'échantillon. On tourne celui-ci alors autour de l'axe vertical (parallèle au champ $\vec{B}$) pour se placer en condition de diffraction. En général le cristal est monté de façon à ce que la direction verticale soit une direction de facile aimantation selon laquelle on applique un champ magnétique de plusieurs Teslas pour induire une forte réponse. Dans le cas de matériaux paramagnétiques cela permet de saturer magnétiquement l'échantillon (c'est à dire aligner tous les

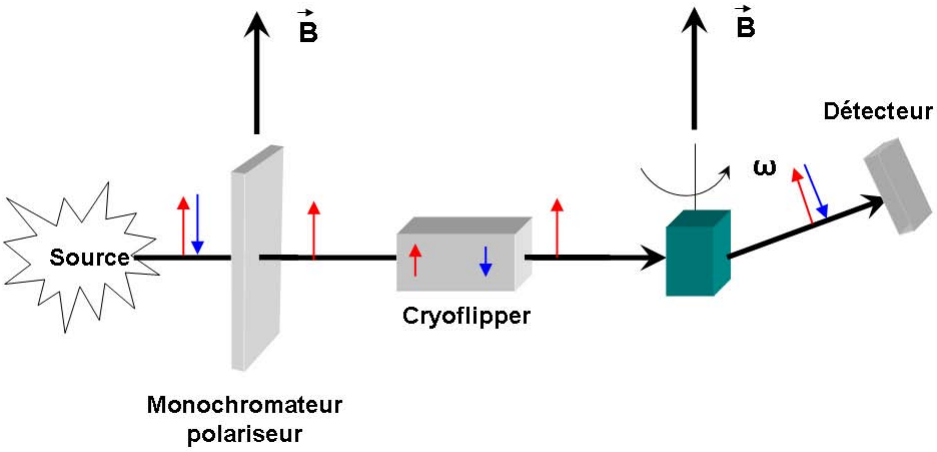


FIGURE 2.2 – Schéma de l'expérience de neutrons polarisés

moments magnétiques individuels). Dans le cas de matériaux ferromagnétiques il suffit d'aligner les domaines magnétiques, pour cela un champ beaucoup plus faible suffit, cependant afin de maintenir la polarisation du faisceau de neutrons le long de sa trajectoire par exemple sur 5C1 au laboratoire LLB il faut un champ magnétique de 0.5 Tesla au minimum.

L'objectif de cette expérience est d'accéder au facteur de structure magnétique $\vec{F}_M$ qui est un vecteur dont la direction est celle du vecteur magnétique $\vec{\mu}$ résultant de la somme de tous les moments atomiques et dont l'amplitude est liée par transformée de Fourier à la densité d'aimantation $m(\vec{r})$:

$$F_M(\vec{Q}) = \int_{maille} m(\vec{r}) e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \tag{2.2}$$

Pour cela on utilise le fait que l'intensité d'une réflexion de Bragg avec un vecteur de diffusion $\vec{Q}$ dépend de la direction de polarisation des neutrons incidents, parallèle ($I_+(\vec{Q})$) ou anti-parallèle ($I_-(\vec{Q})$) au champ magnétique appliqué à l'échantillon. En effet les sections efficaces de diffusion différentielles ($\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}$) pour un faisceau de neutrons polarisés s'écrivent :

$$\left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)^{\pm\pm} \propto \left|F_N \pm F_M^{\perp z}\right|^2 \tag{2.3}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)^{\pm\mp} \propto \left|F_M^{\perp x} \pm iF_M^{\perp y}\right|^2 \tag{2.4}$$

où $F_N(\vec{Q})$ est le facteur de structure nucléaire correspondant au vecteur de diffusion $\vec{Q}$ et $F_M^{\perp}(\vec{Q})$ est la composante de $\vec{F}_M(\vec{Q})$ perpendiculaire au vecteur de diffusion $\vec{Q}$ (dans le plan ($\vec{F}_M$,$\vec{Q}$)) et le terme $F_M^{\perp z}(\vec{Q})$ est sa composante verticale.

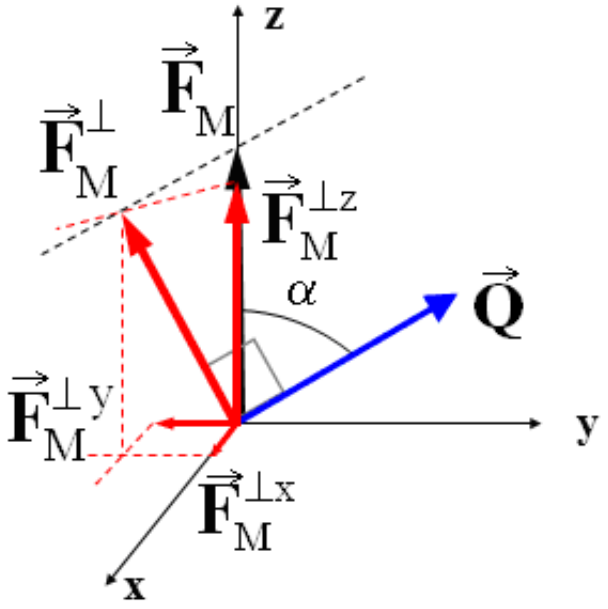


Figure 2.3 – Schéma de l'orientation des facteurs de structure magnétique pour un champ magnétique orienté selon $\vec{z}$.

$\pm\pm$ signifie qu'il y a diffusion sans changement de l'état de spin du neutron alors que $\pm\mp$ signifie que lors de la diffusion le neutron change de spin.

Comme il n'y a pas d'analyse de la polarisation du faisceau diffracté, les intensités de ces faisceaux sont donc :

$$I_+ = \left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)^{++} + \left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)^{+-} \tag{2.5}$$

$$I_- = \left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)^{--} + \left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)^{-+} \tag{2.6}$$

Ce qui donne l'expression suivante pour l'intensité :

$$I_\pm(\vec{Q}) \propto \left[F_N^2 \pm (F_N^\star F_M^{\perp z} + F_N F_M^{\perp z\star}) + F_M^{\perp 2}\right] \tag{2.7}$$

Comme l'application du champ magnétique va aligner tous les moments de l'échantillon (parallèlement ou anti-parallèlement au champ appliqué) $\vec{F}_M$ sera parallèle à la direction verticale et la composante $F_M^{\perp z}(\vec{Q})$ sera donc égale à :

$$F_M^{\perp z} = \sin(\alpha) F_M^{\perp} = \sin^2(\alpha) F_M \tag{2.8}$$

α étant l'angle entre la direction verticale et le vecteur de diffusion (figure 2.3). Ce qui donne donc pour l'intensité en posant $q = \sin(\alpha)$

$$I_{\pm}(\vec{Q}) \propto \left[F_N^2 \pm q^2(F_N^{\star}F_M + F_N F_M^{\star}) + q^2 F_M^2\right] \tag{2.9}$$

Ainsi si le faisceau de neutrons n'est pas polarisé (mélange de polarisation parallèle et anti-parallèle) l'intensité totale mesurée est proportionnelle à $F_N^2 + q^2 F_M^2$, or les amplitudes des facteurs de structure magnétique sont beaucoup plus faibles que celles des facteurs de structure nucléaire dans le cas de composés moléculaire faiblement magnétiques, la contribution magnétique est donc en général quasi imperceptible. Par contre si le faisceau est polarisé l'expression de l'intensité contient un terme croisé $F_N \times q^2 F_M$ qui permet d'accéder aux quantités $F_M(\vec{Q})$.

2.2.2 Les rapports de flipping

En pratique la grandeur mesurée en diffraction de neutrons polarisés est appelée "rapport de flipping" ou "flipping ratio" elle correspond au rapport entre les intensités diffractées pour les deux polarisations du faisceau de neutrons.

$$R(\vec{Q}) = \frac{I_+(\vec{Q})}{I_-(\vec{Q})} \tag{2.10}$$

Il existe un avantage très appréciable lors de l'utilisation des rapports de flipping : on s'affranchit de la mesure d'intensités intégrées : en effet pour gagner du temps de mesure il est même possible de ne mesurer que trois points du profil de réflexion, un au maximum et deux points de part et d'autre pour estimer le bruit de fond. Les rapports de flipping permettent aussi de s'affranchir des problèmes de normalisation et d'absorption.

Cependant de nombreuses corrections restent nécessaires pour pouvoir utiliser ces rapports de flipping.

Corrections dues aux imperfections du faisceau

Il y a trois corrections à apporter à l'expression 2.10, dont l'une due à une polarisation P du faisceau incident qui n'est pas forcément de 100% et l'autre due à l'efficacité du flipping notée e.

$$P = \frac{n_+ - n_-}{n_+ + n_-} \tag{2.11}$$

où n_+ et n_- sont les flux partiels correspondant aux orientations $\uparrow$ et $\downarrow$, respectivement. Le coefficient P vaut 0,900(4) pour le diffractomètre 5C1 du L.L.B. et 0.955(4) pour le diffractomètre D3 de l'I.L.L. L'utilisation d'un cryoflipper permet d'avoir par contre une efficacité de flipping optimale de 1. Une troisième correction prend en compte la contamination $\lambda/2$ résiduelle du faisceau incident, en ajoutant un terme $C_+(\lambda/2)$ à I_+ et $C_-(\lambda/2)$ à I_-. Ces deux termes représentent la contribution de la longueur d'onde $\frac{\lambda}{2}$ à l'intensité totale.

Correction d'extinction

L'extinction agit différemment sur I_+ et sur I_- il faut donc théoriquement en tenir compte pour corriger les rapports de flipping, cependant dans le cas de cristaux moléculaires qui ne présentent que des faibles extinctions, celle-ci est habituellement négligée.

Contributions de la polarisation nucléaire

L'application d'un champ magnétique intense à très basse température peut favoriser la polarisation des spins nucléaires des atomes possédant un noyau dont le spin est non nul. Cela va rajouter une contribution à la diffraction totale, contribution généralement très petite sauf pour les atomes d'hydrogène qui ne peut pas être négligée à cause du grand nombre de ces atomes généralement présents dans les composés organo-métalliques. Le facteur de structure supplémentaire dû à la polarisation nucléaire s'écrit donc :

$$F_{PN}(\vec{Q}) = \sum_{i}^{atomes\ H} f_{PN}^{i} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r_i}} \tag{2.12}$$

où le coefficient de polarisation f_{PN}^{i} est égal à :

$$f_{PN}^{i} = 14.89 \times 10^{-4} \frac{H(tesla)}{T(K)} (10^{-12} cm) \tag{2.13}$$

Contribution orbitale

La densité d'aimantation est la somme d'une contribution de spin due aux électrons non appariés et d'une contribution d'orbite due à leur mouvement orbital autour des noyaux.

$$m(\vec{r}) = s(\vec{r}) + l(\vec{r}) \tag{2.14}$$

Le facteur de structure magnétique est donc lui aussi la somme de deux contributions :

$$F_M(\vec{Q}) = F_M^s(\vec{Q}) + F_M^l(\vec{Q}) \tag{2.15}$$

Pour les radicaux organiques les électrons non appariés se meuvent sur une orbitale 2p, mais cette orbitale est bloquée par les liaisons chimiques, la densité d'aimantation est donc seulement due au spin. Pour les systèmes contenant des ions métalliques il faut prendre la contribution orbitale en compte. Celle-ci est nulle pour certains ions dont le moment angulaire est nul pour des couches pleines ou à moitié pleines comme l'ion Mn^{2+} ou l'ion Cr^{3+}. Cette contribution reste faible pour la plupart des ions de transition, elle peut donc soit être négligée soit être traitée comme une correction en utilisant l'approximation dipolaire :

$$F_M^l(\vec{Q}) = m_S \frac{g-2}{g} (\langle j_0 \rangle + \langle j_2 \rangle) \tag{2.16}$$

où m_s est le moment magnétique associé au spin, g le facteur de Landé et $\langle j_0 \rangle$, $\langle j_2 \rangle$ sont les intégrales radiales transformées de Fourier des fonctions radiales à l'aide de fonctions de Bessel sphériques d'ordre 0 et 2.

La partie de spin pur est donc obtenue en retranchant cette contribution aux facteurs de structures magnétiques expérimentaux.

$$F_M^s(\vec{Q}) = F_M^{exp}(\vec{Q}) - F_M^l(\vec{Q}) \tag{2.17}$$

Formule générale

Dans le cas le plus général, pour une structure non centro-symétrique, où les facteurs de structure nucléaires et magnétiques sont complexes, en prenant en compte la polarisation des spins nucléaires et la correction de l'effet Schwinger, qui provient de l'interaction des neutrons avec le champ électrique généré par les noyaux et les électrons (et qui n'existe que dans une structure non-centrosymétrique), l'expression des rapports de flipping est la suivante :

$$R(\vec{Q}) = \frac{A_N^2 + B_N^2 + 2PD + q^2E + (A_{PN} - B_S)^2 + (B_{PN} + A_S)^2 + C_+}{A_N^2 + B_N^2 - 2PeD + q^2E + (A_{PN} - B_S)^2 + (B_{PN} + A_S)^2 + C_-} \tag{2.18}$$

avec :

$$D = A_N(q^2A_M + A_{PN} - B_S) + B_N(q^2B_M + B_{PN} + A_S)$$
$$E = A_M^2 + B_M^2 + 2((A_{PN} - B_S)A_M + (B_{PN} + A_S)B_M)$$

et

- A_N et B_N les parties réelles et imaginaires du facteur de structure nucléaire
- A_M et B_M les parties réelles et imaginaires du facteur de structure magnétique
- A_{PN} et B_{PN} les parties réelles et imaginaires du facteur de polarisation nucléaire
- A_S et B_S les parties réelles et imaginaires du facteur de structure d'effet Schwinger
- P la correction de polarisation imparfaite, e l'efficacité du flipping, C_+ et C_- les contributions respectives de la longueur d'onde $\lambda/2$ aux intensités I_+ etI_-.

Dans le cas d'un composé ayant une structure centro-symétrique (ce qui sera toujours le cas dans la suite de ce manuscrit) les deux facteurs de structure, nucléaires et magnétiques, sont réels ($F_N = A_N$ et $F_M = A_M$) ce qui donne après intégration de toutes les corrections la formule générale suivante pour les rapports de flipping :

$$R(\vec{Q}) = \frac{F_N^2 + 2PF_N(q^2F_M + F_{PN}) + q^2F_M^2 + F_{PN}^2 + 2qF_MF_{PN} + C_+}{F_N^2 - 2PeF_N(q^2F_M + F_{PN}) + q^2F_M^2 + F_{PN}^2 + 2qF_MF_{PN} + C_-} \tag{2.19}$$

De cette formule peuvent être extrait les facteurs de structure magnétiques connaissant les facteurs de structure nucléaires, il faut pour cela résoudre une équation du deuxième degré :

$$\gamma^2 + B\gamma + C = 0 \tag{2.20}$$

avec comme variable :

$$\gamma = \frac{F_M}{F_N} \tag{2.21}$$

et des coefficients B et C qui sont connus à partir de données expérimentales :

$$B = -2P\left(\frac{R_{exp}e+1}{R_{exp}-1}\right) + \frac{2}{q}\left(\frac{F_{PN}}{F_N}\right) \tag{2.22}$$

$$C = \frac{1}{q^2} - \frac{2P}{q^2}\left(\frac{R_{exp}e+1}{R_{exp}-1}\right)\frac{F_{PN}}{F_N} + \frac{1}{q^2}\left(\frac{F_{NP}}{F_N}\right)^2 + \frac{R_{exp}C_- - C_+}{q^2(R_{exp}-1)F_N^2} \tag{2.23}$$

Le choix entre les deux racines est en général évident.

2.2.3 Reconstruction de la densité de spin

À partir des facteurs de structure obtenus à partir des rapports de flipping on peut reconstruire la densité de spin, soit directement, soit en affinant les paramètres d'un modèle pour l'ajuster aux observations expérimentales.

2.2.3.1 Reconstruction directe de la densité de spin

Il y a deux façons de retrouver la densité de spin par méthode directe à partir des données expérimentales : l'inversion de Fourier ou le maximum d'entropie.

Inversion de Fourier La densité de spin peut s'écrire comme la transformée de Fourier inverse des facteurs de structure magnétique :

$$s(\vec{r}) = \frac{1}{V}\sum_{\vec{Q}}^{\infty} F_M^s\left(\vec{Q}\right)e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}} \tag{2.24}$$

où V est le volume de la maille. Il faut cependant, pour avoir une densité de spin correcte, que le nombre de termes de la somme soit infini, alors que celle-ci est limitée par la résolution expérimentale finie. De plus seules les réflexions de Bragg dont le facteur de structure nucléaire est important sont mesurées, quelque soit la valeur du facteur de structure magnétique, réduisant le nombre de termes de la somme et entrainant des biais importants, en plus des terminaisons de séries. Enfin cette technique utilise les facteurs de structure magnétique qui ne sont directement accessibles que dans le cas de structures centro-symétriques.

Maximisation d'entropie La technique de maximisation d'entropie a été utilisée pour la reconstruction de la densité de spin la première fois par Papoular et al [55]. Cette technique consiste à découper la maille en pixels à 3 dimensions puis en partant d'une distribution uniforme de la densité de spin, à calculer les facteurs de structure magnétique. La distribution de la densité d'aimantation est alors modifiée afin de maximiser l'entropie avec l'entropie définie par :

$$S = -\int p(\vec{r}) \log p(\vec{r}) dV, \qquad p(\vec{r}) = \frac{\rho(\vec{r})}{\int \rho(\vec{r}) dV} \tag{2.25}$$

Dans le cadre d'un découpage de la maille en pixels (en notant x la variable qui parcours les pixels) on peut définir l'entropie par :

$$S = -\sum p(x) \log p(x), \qquad p(x) = \frac{\rho(x)}{\sum \rho(x)} \tag{2.26}$$

Cependant, comme la densité de spin peut être aussi bien négative que positive et que l'entropie n'est définie que pour des quantités positives, on considère une double distribution de quantités positives $\mathrm{n}_i = \rho^+(\mathrm{r}_i)$ et $\mathrm{n}_{i+M} = \rho_-(\mathrm{r}_i)$, la densité d'aimantation étant donnée par $\rho_i = \rho^+(\mathrm{r}_i)$-$\rho_-(\mathrm{r}_i)$. L'entropie de la densité d'aimantation est alors définie par :

$$S = -\sum_{i=1}^{2M} p_i \log p_i, \qquad p_i = \frac{\rho_i}{\sum \rho_i} \tag{2.27}$$

Pour reconstruire la densité de spin, on utilise la procédure suivante : on part d'une distribution plate de densité et on calcule les facteurs de structure magnétique correspondants, que l'on compare aux valeurs observées grâce à χ^2 défini par :

$$\chi^2(s) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{Q}} \frac{\left| F_M^{exp}(\vec{Q}) - F_M^{calc,\rho}(\vec{Q}) \right|^2}{\sigma^2(\vec{Q})} \tag{2.28}$$

où N est le nombre d'observations indépendantes et σ_i l'erreur sur chaque mesure. La distribution de spin est alors modifiée, par une procédure de moindres carrés, jusqu'à atteindre un maximum de l'entropie sous la condition $\chi^2 = 1$. Les avantages de cette méthode sont évidents : il n'y a pas de supposition préalable à faire pour obtenir le spin d'une molécule et elle permet de filtrer les effets de terminaison de série, son inconvénient majeur est une certaine lourdeur de mise en œuvre, le temps de calcul étant bien entendu lié au pas de la grille.

La méthode de maximisation d'entropie a été généralisée au cas non centrosymétrique par Schleger et al [56].

2.2.3.2 Reconstruction par affinement d'un modèle paramétrique

Affinement multipolaire

Cette méthode est similaire à celle décrite pour modéliser la densité de charge, elle est aussi dérivée du modèle de Hansen & Coppens. La densité de spin est décrite comme une somme de densités atomiques monocentriques :

$$s(\vec{r}) = \sum_{at} s_{at}^{mult}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) \tag{2.29}$$

où la densité de spin est développée sur une base de fonctions multipolaires

$$s_{at}^{mult}(\vec{r}) = P_v R_0(\kappa r) + \sum_{l=0}^{l_{max}=4} R_l(\kappa' r) \sum_{m=0}^{l} P_{lm\pm} Y_{lm\pm}(\theta, \varphi) \tag{2.30}$$

avec $R_l(r)$ une fonction radiale de type Slater et $\mathrm{P}_{lm\pm}$ l'occupation de l'harmonique sphérique réelle $\mathrm{Y}_{lm\pm}$, ce modèle est équivalent à celui de la densité de charge sans contribution de cœur.

Affinement en fonction d'onde

Dans la description Hartree-Fock restreinte de la fonction d'onde d'un système moléculaire avec un électron non apparié sur une orbitale moléculaire $\phi(\vec{r})$, la densité de spin est donnée par :

$$s(\vec{r}) = |\phi(\vec{r})|^2 \tag{2.31}$$

avec l'orbitale moléculaire ϕ écrite comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques $\psi_{at}(\vec{r}_{at})$ centrées sur les atomes :

$$\phi(\vec{r}) = \sum_{atom} \alpha_{at} \psi_{at}(\vec{r}) \tag{2.32}$$

Les orbitales atomiques sont elles mêmes des combinaisons linéaires de fonctions atomiques formées du produit d'une partie réelle (fonction de Slater) et d'une partie angulaire (harmonique sphérique).

Avec la description de l'orbitale moléculaire $\phi(\vec{r})$ comme une combinaison linéaires d'orbitales atomiques on obtient, dans l'expression de la densité de spin $\mathrm{s}(\vec{r})$ des termes monocentriques ($\psi_i(\vec{r})\psi_i^*(\vec{r})$) et des termes bicentriques ($\psi_i(\vec{r})\psi_j^*(\vec{r})$ avec i≠j).

Les termes prépondérants étant les termes monocentriques, on obtient en négligeant les termes bicentriques :

$$s(\vec{r}) = \sum_{i=atom} P_i \psi_i(\vec{r}) \psi_i^*(\vec{r}) \tag{2.33}$$

où P_i représente les populations de spin des différentes orbitales de l'atome i.

Chapitre 3

Affinement joint : densité de charge, de spin et d'impulsion

L'affinement joint est développé à partir du principe du modèle multipolaire en utilisant la méthode des moindres carrés, cette méthode est bien connue, et est déjà à la base des programmes d'affinement de structure et de densité de charge MOLLY [2], MoPro [57] et XD [58]. Lors du développement du programme d'affinement joint MOLLYNX [59], nous avons à la fois adapté le modèle et ajouté des contraintes et des options à l'affinement moindres carrés qui se sont avérées nécessaires, c'est pourquoi une description du principe de l'affinement moindres carrés classique s'impose.

3.1 Méthode des moindres carrés linéaire[4, 5]

Afin d'obtenir la structure, la densité électronique ou la densité de spin d'un composé il nous faut déterminer pour chaque atome ses paramètres conventionnels liés à la structure (positions, agitations thermiques, facteurs d'échelles, etc ...) et les paramètres liés au modèle multipolaire de Hansen & Coppens : P_v, P_{lm}, κ, κ'. Pour des structures contenant des dizaines voire des centaines d'atomes le nombre de paramètres à déterminer peut facilement dépasser le millier dans le cas de densités de charge (voir le chapitre 6 ou la référence [60]). Pour obtenir tous les paramètres il faut donc résoudre un système où les facteurs de structure mesurés (ou les rapports de flipping) correspondent aux observations et les paramètres du modèle sont les inconnues. Le nombre de réflexions mesurées étant très grand, en général très supérieur (d'au moins un ordre de grandeur) au nombre de paramètres, le système est surdimensionné et ne peut être résolu directement. La méthode des moindres carrés est particulièrement bien adaptée aux systèmes linéaires pour obtenir le modèle qui correspond le mieux aux observations (où les facteurs de structure calculés diffèrent le moins des observations).

Supposons que nous ayons n observations notées o_i (i=1,$\cdots$,n) et que dans le modèle choisi celles-ci dépendent linéairement de m paramètres x_j (j=1,$\cdots$,m). Supposons que les relations entre paramètres et observations soit linéaires on peut écrire les n équations suivantes :

$$o_i = \sum_{j=1}^{m} a_{ij} x_j + \epsilon_i \qquad\qquad i = [1, \cdots, n] \tag{3.1}$$

où le coefficient $a_{ij} = \frac{\partial o_i}{\partial x_j}$ et ϵ_i correspond à l'erreur associée à chaque observation expérimentale o_i. Sous forme matricielle les équations précédentes s'écrivent :

$$O_{n,1} = A_{n,m} X_{m,1} + E_{n,1} \tag{3.2}$$

où les indices (n,m) désignent le nombre de lignes n et de colonnes m de chaque matrice.

La méthode des moindres carrés permet de donner une estimation de la matrice X des inconnues notée X_{est} en minimisant la somme S appelée fonction d'erreur et définie par :

$$S = \sum_{i=1}^{n} w_i (o_i - o_{i\ est})^2 = \sum_{i=1}^{n} w_i \Delta_i^2 \tag{3.3}$$

où ω_i est la pondération affectée à chaque observation o_i.

En introduisant $V = O - O_{est} = O - AX_{est}$ une matrice colonne de dimension n, on peut écrire

$$S = V^t M_o^{-1} V \tag{3.4}$$

où M_o est une matrice carrée d'ordre n appelée **matrice de variance-covariance des observations**. En effet si la corrélation entre les observations i et j est décrite par le coefficient γ_{ij}, la matrice M_o s'écrit $M_{oij} = \gamma_{ij}\sigma_i\sigma_j$ (covariance) et les éléments diagonaux : $M_{oii} = \sigma_i^2$ (variance). Ainsi si les observations i et j sont indépendantes, la matrice M_o sera diagonale et son inverse M_o^{-1} correspondra à la matrice pondération c'est à dire : $M_{oii}^{-1} = w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$ où σ_i^2 est la variance estimée sur l'observation o_i, et $M_{oij}^{-1} = 0$ pour $i \neq j$.

En développant S on obtient donc :

$$\begin{aligned} S &= (O - AX_{est})^t M_o^{-1} (O - AX_{est}) \\ &= O^t M_o^{-1} O + X_{est}^t A^t M_o^{-1} A X_{est} - O^t M_o^{-1} A X_{est} - X_{est}^t A^t M_o^{-1} O \end{aligned} \tag{3.5}$$

La minimisation de S conduit à :

$$\begin{aligned} \delta S &= \delta \left(V^t M_o^{-1} V \right) = 0 \\ &= 2 \left(\delta X_{est} \right)^t \left(A^t M_o^{-1} A X_{est} - A^t M_o^{-1} O \right) = 0 \end{aligned} \tag{3.6}$$

Ce qui donne le système d'équations suivant appelé **équations normales des moindres carrés** :

$$(A^t M_o^{-1} A) X_{est} = A^t M_o^{-1} O$$

$$\text{noté aussi} \qquad B X_{est} = A^t M_o^{-1} O \tag{3.7}$$

avec la **matrice des équations normales** $B = (A^t M_o^{-1} A)$. B est une matrice carré symétrique d'ordre m et dans le cas simple ou les observations ne sont pas corrélées, celle-ci vaut :

$$B_{jk} = \sum_{i=1}^{n} w_i \left(\frac{\partial o_i}{\partial x_j}\right)\left(\frac{\partial o_i}{\partial x_k}\right)$$

D'après l'équation 3.7 la "meilleure" estimation possible pour les m paramètres à déterminer est donnée par :

$$X_{est} = B^{-1} A^t M_o^{-1} O \tag{3.8}$$

à la condition que B soit inversible, c'est à dire que son déterminant soit non nul. Dans cette equation les matrices qui dépendent des observations sont les matrices O et M_o^{-1}, les autres A et B se déduisent du modèle.

3.2 Méthode des moindres carrés appliquée aux données de diffraction

Dans le cas d'une étude de diffraction (des rayons X, des neutrons non polarisés ou polarisés) la quantité que l'on veut minimiser est :

$$S = \sum_{i=1}^{n} w_i \left(\frac{|F_{obs}|_i}{K} - |F_{calc}|_i\right)^2 = \sum_{i=1}^{n} w_i \Delta_i^2 \tag{3.9}$$

où K est un facteur d'échelle entre les données expérimentales et calculées.

Cependant contrairement à l'hypothèse faite au paragraphe 3.1, le module du facteur de structure ne dépend pas linéairement de tous les paramètres du modèle, c'est pourquoi afin de linéariser le système on ne considère pas les facteurs de structures et les paramètres mais leur variations δF_i et δx_j. Dans ce cas le système d'équation devient

$$\Delta F = A \Delta X + E$$

avec $\Delta F_i = K^{-1} |F_{obs}|_i - \left|F_{calc}(X^0)\right|_i$ pour i=[1,n] et $\Delta X_j = X_j^1 - X_j^0$ pour j=[1,m] avec X^0 et X^1 les valeurs des paramètres initiaux et affinés.

Soit S'_j la première dérivée de S par rapport à la variable x_j

$$S'_j(X) = \frac{\partial S'}{\partial x_j} \tag{3.10}$$

en développant en série de Taylor au voisinage de X^0 on obtient

$$S'_j(X) = S'_j(X^0) + \sum_{k=1}^{m} \left(\frac{\partial S'_j}{\partial x_k} \right)_{X^0} \partial x_k \tag{3.11}$$

où $\partial x_k = x_k - x_k^0$ correspond à la variation du paramètre x_k. En développant les deux termes dans l'expression précédente et en négligeant les dérivées partielles du facteur de structure d'ordre supérieur à 2 (car les relations entre les facteurs de structure et les paramètres sont majoritairement linéaires), nous avons :

$$\begin{aligned} S'_j(X) = &- 2 \left(\sum_{i=1}^{n} w_i (\frac{|F_{obs}|_i}{K} - |F_{calc}|_i) \left| \frac{\partial F_{calc\ i}}{\partial x_j} \right| \right)_{X^0} \\ &+ 2 \sum_{k=1}^{m} \left\{ \sum_{i=1}^{n} w_i \left| \frac{\partial F_{calc\ i}}{\partial x_j} \right| \left| \frac{\partial F_{calc\ i}}{\partial x_k} \right| \right\}_{X^0} \partial x_k \end{aligned} \tag{3.12}$$

La minimisation de S implique que $S'_j(X) = 0$ pour tout j=[1,m], nous obtenons donc un ensemble de m equations telles que :

$$\begin{aligned} &\sum_{k=1}^{m} \left\{ \left[\sum_{i=1}^{n} w_i \left| \frac{\partial F_{calc\ i}}{\partial x_j} \right|_{X^0} \left| \frac{\partial F_{calc\ i}}{\partial x_k} \right|_{X^0} \right] \partial x^k \right\} \\ &= \sum_{i=1}^{n} w_i \left(\frac{|F_{obs}|_i}{K} - |F_{calc}|_i \right) \left| \frac{\partial F_{calc\ i}}{\partial x_j} \right|_{X^0} \end{aligned} \tag{3.13}$$

L'ensemble de ces équations peut s'écrire sous la forme d'un produit de matrices, semblable au système d'équations normales des moindres carrés définis précédemment (voir équation 3.7) :

$$B \Delta X_{est} = A^t M_o^{-1} \Delta F \tag{3.14}$$

Dans cette équation M_o est la matrice diagonale de pondération des facteurs de structure observés, les matrices A et B sont définies par :

$$A_{ij} = \left| \frac{\partial F_{calc\ i}}{\partial x_j} \right|_{X^0}$$

$$B_{jk} = \sum_{i=1}^{n} w_i \left| \frac{\partial F_{calc\ i}}{\partial x_j} \right|_{X^0} \left| \frac{\partial F_{calc\ i}}{\partial x_k} \right|_{X^0}, (B = A^t M_o^{-1} A)$$

A partir de l'équation 3.14 on obtient les valeurs

$$\Delta X_{est} = B^{-1} A^t M_o^{-1} \Delta F \tag{3.15}$$

connaissant les n écarts $\Delta F_i = K^{-1} |F_{obs}|_i - |F_{calc}|_i$. Nous n'avons donc pas accès aux valeurs directes des m paramètres X_{est} (estimées par les moindres carrés) mais aux variations $\Delta X_{est} = (X_{est})^1 - X^0$ par rapport aux valeurs initiales représentées par X^0. Les nouvelles valeurs $X^1 = X^0 + \Delta X_{est}$ serviront de nouvelles valeurs initiales dans un processus itératif qui sera répété jusqu'à convergence de l'affinement, celle-ci étant obtenue lorsque $\Delta X = 0$.

Matrice de variance-covariance des paramètres affinés La matrice M_x de variance-covariance [4] des paramètres peut se calculer à partir de l'estimation des paramètres par la méthode des moindres carrés

$$M_x = est[(X^{est} - X^{vrai})(X^{est} - X^{vrai})^t] \tag{3.16}$$

où le symbole *est* désigne une estimation de l'écart entre X^{est} et X^{vrai}, les matrices des valeurs estimées des paramètres et des "vraies" valeurs (inconnues bien entendu). Cette matrice est égale à l'inverse de la matrice des equations normales (ou matrice Hessienne) B.

$$M_x = B^{-1} \tag{3.17}$$

3.3 Modèle de la matrice densité

La matrice densité réduite à une particule est un objet mathématique avec une très forte pertinence physique et chimique, elle permet en effet de calculer toute les valeurs des opérateurs à un électron et ainsi de déduire toutes les propriétés à un électron d'un système ; donc en ce qui concerne ces grandeurs elle contient autant d'information que les fonctions d'onde à N électrons.

La matrice densité réduite à une particule peut également être vue comme une quantité unifiant la diffusion des rayons X (élastique et inélastique) et des neutrons (polarisés ou non). Elle est définie à l'aide de la fonction d'onde à N particules $\psi(\vec{x_1}, \vec{x_2}, \cdots, \vec{x_N})$ par la relation :

$$\Gamma_1(\vec{x_1}; \vec{x_1}') = N \int \psi^*(\vec{x_1}, \vec{x_2}, \cdots, \vec{x_N}) \psi(\vec{x_1}', \vec{x_2}, \cdots, \vec{x_N}) d^4x_2 \cdots d^4x_N \tag{3.18}$$

Avec $\vec{x_j}$ représentant à la fois la position $\vec{r_j}$ et le spin de la particule j ($\vec{x_j} = \vec{r_j}; s_j$).

La pertinence de l'utilisation de la matrice densité comme modèle commun pour affiner des données issues de diffraction des rayons X, neutrons polarisés et diffusion Compton apparait clairement quand on regarde cette quantité dans ces différentes représentations.

La partie diagonale de la matrice densité est liée à la densité de charge et à la densité de spin :

Pour la charge

$$\rho(\vec{r}) = \int \Gamma_1(\vec{x}_1;\vec{x}_1')_{\vec{x}_1=\vec{x}_1'} ds_1 = \Gamma_1(\vec{r};\vec{r}) = \rho^{\uparrow}(\vec{r}) + \rho^{\downarrow}(\vec{r}) \tag{3.19}$$

Par conséquent les éléments diagonaux de la matrice densité sont reliés aux facteurs de structure des rayons X par :

$$F(\vec{Q}) = \int \left\langle \Gamma(\vec{x_1};\vec{x_1}')_{\vec{x_1}=\vec{x_1}'} \right\rangle e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \tag{3.20}$$

Pour le spin

$$s(\vec{r}) = \int [\delta(s-s_{\uparrow}) - \delta(s-s_{\downarrow})]\Gamma_1(\vec{x_1};\vec{x_1}')_{\vec{r_1}=\vec{r_1}'} ds_1 = \rho^{\uparrow}(\vec{r}) - \rho^{\downarrow}(\vec{r}) \tag{3.21}$$

Donc par transformée de Fourier on obtient les facteurs de structure magnétiques.

$$F_M(\vec{Q}) = \mu \int \left\langle \Gamma^{\uparrow}(\vec{r_1};\vec{r_1}) - \Gamma^{\downarrow}(\vec{r_1};\vec{r_1}) \right\rangle e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \tag{3.22}$$

Pour l'impulsion Les élément hors diagonaux de la matrice densité quant à eux sont reliés aux profils Compton directionnels ($J(q,\vec{u})$) mesurés dans la direction $\vec{u}$ [61] ($\vec{u}$ est colinéaire au vecteur de diffusion inélastique $\vec{q}$, $\vec{u} = \frac{\vec{q}}{q}$) et donc à la densité d'impulsion $n(\vec{p})$ [62, 63]. $n(\vec{p})$ représente ici la densité électronique dans l'espace des impulsions.

$$J(q,\vec{u}) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int \Gamma_1 \left(\vec{x_1};\vec{x_1} + (\vec{u}\cdot\vec{t})\vec{u}\right) e^{iq\vec{u}\cdot\vec{t}} d^4x_1 d^3t \tag{3.23}$$

avec le profil Compton lié à la densité d'impulsion par la relation

$$J(q,\vec{u}) = \int n(\vec{p})\delta(\vec{u}\cdot\vec{p} - q))d\vec{p} \tag{3.24}$$

Jean-Michel Gillet a proposé en 2007 [61] un modèle basé sur la matrice densité réduite à un électron, dérivé du modèle pseudo-atomique de Hansen & Coppens. La plupart des modèles ont été proposés pour construire la matrice densité afin d'affiner les facteurs de structure expérimentaux, les termes hors diagonaux de la matrice ne servant alors qu'a assurer l'idempotence [21] ou la minimisation de l'énergie du système [15]. Gillet propose donc un modèle de densité électronique comme une somme de contributions pseudo-atomiques et multipolaires.

$$\Gamma(\vec{x}',\vec{x}) = \sum_s \left[\sum_a \Gamma_a(\vec{r}',\vec{r};s) + \sum_{(a,b)} \Gamma_{ab}(\vec{r}',\vec{r};s) \right] \tag{3.25}$$

Où la somme sur a note la contribution purement atomique et la somme sur (a,b) représente n'importe quel couple d'atomes proches voisins (contribution bi-centrique).

En pratique la contribution atomique est divisée en 2 parties, un cœur Γ_a^c (généralement gelé) et une valence Γ_a^{val} construite à partir des orbitales isolées $(\psi_i(\kappa_a(\vec{r}-\vec{R}_a;s))$. La distribution anisotrope est décrite par un terme d'hybridation Γ_a^{hyb}, obtenu par le produit des fonctions de base avec des nombres quantiques azimutaux différents. On a donc :

$$\Gamma_a^{val}(\vec{r'},\vec{r};s) = (\kappa_a)^3 \sum_{i\in \mathrm{val(a)}} n_i^a \psi_i^*(\kappa_a(\vec{r'}-\vec{R}_a;s))\psi_i(\kappa_a(\vec{r}-\vec{R}_a;s)) \tag{3.26}$$

$$\Gamma_a^{hyb}(\vec{r'},\vec{r};s) = (\kappa'_a)^3 \sum_{(i,j)\in a} P_{ij}^a \psi_i^*(\kappa'_a(\vec{r'}-\vec{R}_a;s))\psi_i(\kappa'_a(\vec{r}-\vec{R}_a;s)) \tag{3.27}$$

La contribution bi-centrique est très similaire au terme hybride :

$$\Gamma_a^{ab}(\vec{r'},\vec{r};s) = (\kappa''_a\kappa''_b)^{3/2} \sum_{i\in a, j\in b} P_{ij}^{ab} \psi_i^*(\kappa''_a(\vec{r'}-\vec{R}_a;s))\psi_i(\kappa''_b\vec{r}-\vec{R}_b;s)) \tag{3.28}$$

Les paramètres affinés seraient donc :
- les positions des atomes, repérées par le vecteur $\vec{R}_a$
- les occupations, n_i^a
- les coefficients d'hybridation, P_{ij}^a
- les coefficients bi-centriques, P_{ij}^{ab}
- les paramètres de contraction/dilatation κ, κ', κ''

Des premières réflexions ont été menées pour la mise en place de ce modèle d'affinement. La partie la plus délicate concerne la modélisation du terme bi-centrique, car il fait intervenir un calcul de produit d'orbitales n'ayant pas le même centre ce qui peut conduire à des calculs numériques très longs.

Les fonctions d'onde atomique étant définies par :

$$\psi_{nlm}(\vec{r};s) = Y_{lm}(\vec{r}/r)R_{nl}(r;s) \tag{3.29}$$

où $R_{nl}(r;s)$ est une fonction numérique représentant l'extension radiale des fonctions d'onde atomiques. Le calcul des produits des fonctions numériques $R_{nl}(r;s)$ est ce qui va consommer le plus de temps de calcul. Afin de pallier ce problème la solution suivante a été envisagée par Jean-Michel Gillet et en partie étudiée par Yurii Ciumacov [64] :

Les fonctions radiales peuvent être approchées par des gaussiennes

$$R_{nl}(r;s) = \sum_i \sum_k C_{ik}^l(s) r^{l+2*(k-1)} \exp(-a_{il}^l(s)r^2) \tag{3.30}$$

où C_{ik}^l et a_{il}^l sont des paramètres à déterminer pour chaque fonction d'onde atomique de chaque atome, ce travail peut-être fait en amont pour chaque orbitale atomique et nous pouvons alors constituer une bibliothèque de paramètres.

L'avantage de cette représentation des fonctions numériques radiales par des gaussiennes est claire lorsqu'il s'agit de faire le produit de deux fonctions radiales, en effet le produit de deux gaussiennes est une gaussienne ce qui permet de déterminer analytiquement l'expression du produit et donc d'économiser fortement du temps de calcul lors de la modélisation du terme bi-centrique.

Ce modèle complet nécessite une refonte profonde et complète du programme d'affinement MOLLY. Un modèle plus simple a été mis en place pour l'affinement joint des paramètres diagonaux charge et spin, il permet d'accéder directement aux quantités $\rho^{\uparrow}$ et $\rho^{\downarrow}$.

Ce premier modèle appelé modèle du "spin split" est une étape absolument nécessaire avant de mettre en place le modèle de la matrice densité car il nous permet :

- d'acquérir de l'expérience sur les processus et les problématiques propres à un affinement joint.
- de tester la faisabilité d'un affinement joint de plusieurs jeux de données d'origines très différentes

Il va de plus permettre d'obtenir de manière expérimentale des grandeurs qui jusque là n'étaient pas directement observables. Le travail présenté dans ce manuscrit est en très grande partie dédié à la mise en place et à l'utilisation de ce modèle.

3.4 Modèle du "spin split"

Le premier modèle que nous avons utilisé pour réaliser un affinement joint entre des données de diffraction des rayons X et des données de diffraction des neutrons non-polarisés et des neutrons polarisés est basé sur le modèle de Hansen & Coppens. En effet les deux densités que l'on cherche à décrire (charge et spin) sont deux grandeurs décrites par des modèles similaires avec une paramétrisation commune qui rend possible un traitement combiné. Dans ce but nous avons scindé en deux (ou dédoublé) les paramètres de population de valence (P_v), de population multipolaire ($P_{lm\pm}$) et de contraction/dilatation (κ, κ') des atomes magnétiques (un jeux de paramètres pour chaque valeur du spin up ou down (α ou β)). Dans la suite du manuscrit quand nous affinerons des paramètres avec une distinction entre spin up et spin down, nous appellerons ces paramètres : "paramètres dédoublés".

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\substack{\text{atomes} \\ \text{non-magn.}}} \rho_{at}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) + \sum_{\substack{\text{atomes} \\ \text{magn.}}} \rho_{at}^{\uparrow}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) + \rho_{at}^{\downarrow}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) \tag{3.31}$$

où $\rho_{at\ magn}$ est la densité de charge d'un pseudo-atome magnétique définie par :

$$\begin{aligned}\rho_{at\ magn.}(\vec{r}) &= \rho_{\text{cœur}}(r) + P_v^{\uparrow}\kappa^{\uparrow 3}\rho_v(\kappa^{\uparrow}r) + P_v^{\downarrow}\kappa^{\downarrow 3}\rho_v(\kappa^{\downarrow}r) \\ &+ \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa'^{\uparrow 3} R_l(\kappa'^{\uparrow}r) \sum_{m=0}^{l} P_{lm\pm}^{\uparrow} Y_{lm\pm}(\theta,\varphi) \\ &+ \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa'^{\downarrow 3} R_l(\kappa'^{\downarrow}r) \sum_{m=0}^{l} P_{lm\pm}^{\downarrow} Y_{lm\pm}(\theta,\varphi) \end{aligned} \tag{3.32}$$

La densité de charge d'un pseudo-atome non magnétique est la même que dans le modèle de Hansen & Coppens.

La densité de spin d'un pseudo-atome magnétique est :

$$\begin{aligned}s_{at\ magn.}(\vec{r}) &= P_v^{\uparrow}\kappa^{\uparrow 3}\rho_v^{\uparrow}(\kappa^{\uparrow}r) - P_v^{\downarrow}\kappa^{\downarrow 3}\rho_v(\kappa^{\downarrow}r) \\ &+ \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa'^{\uparrow 3} R_l(\kappa'^{\uparrow}r) \sum_{m=0}^{l} P_{lm\pm}^{\uparrow} Y_{lm\pm}(\theta,\varphi) \\ &- \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa'^{\downarrow 3} R_l(\kappa'^{\downarrow}r) \sum_{m=0}^{l} P_{lm\pm}^{\downarrow} Y_{lm\pm}(\theta,\varphi) \end{aligned} \tag{3.33}$$

$P_v^{\uparrow}$ et $P_v^{\downarrow}$ sont respectivement les paramètres de population de valence des électrons de spin up et down, avec $\kappa^{\uparrow}/\kappa^{\downarrow}$ leurs paramètres de dilatation/contraction respectifs. $P_{lm\pm}^{\uparrow}$ et $P_{lm\pm}^{\downarrow}$ sont les paramètres multipolaires correspondant au spin up et au spin down, avec $\kappa'^{\uparrow}/\kappa'^{\downarrow}$ leurs paramètres de contraction/dilatation.

3.4.1 Les paramètres du modèle

Les paramètres de ce nouveau modèle ainsi que les hypothèses que nous avons utilisées sont listés ci-dessous :

- Les paramètres de maille utilisés sont ceux obtenus par la diffraction des rayons X, car ils sont généralement plus précis grâce aux mesures à haute résolution, sur des cristaux de plus petites tailles.
- Les paramètres affinés sont :
  - un facteur d'échelle par expérience.
  - les positions des atomes affinées sur les données X et neutrons.
  - deux ensembles de paramètres d'agitation thermique (U_{ij}) affinés séparément pour les données X et les données neutrons, ce qui permet de prendre en compte une éventuelle différence de température entre les expériences et une différence de taille des cristaux ($\sim 100\mu$m pour les X et ~ 1 mm pour les neutrons),qui peut induire un désordre statique différent (les procédures de synthèse pour obtenir des petits et des gros cristaux ne sont pas nécessairement les mêmes).
  - les monopôles et multipôles (P_v et $P_{lm\pm}$) des atomes non magnétiques.

- les monopôles et multipôles up et down ($P_v^{\uparrow}$, $P_v^{\downarrow}$,$P_{lm\pm}^{\uparrow}$ et $P_{lm\pm}^{\downarrow}$) des atomes magnétiques.
- $\kappa^{\uparrow}/\kappa^{\downarrow}$ et $\kappa'^{\uparrow}/\kappa'^{\downarrow}$
- l'extinction pour les données X, neutrons et neutrons polarisés.

– L'électro-neutralité et le nombre d'électrons non appariés sont contraintes par la méthode de Hamilton [65]

Tous les paramètres ne sont pas affinés sur les trois jeux de données comme le montre le tableau 3.1 liant les paramètres affinés et les jeux de données.

Ainsi les paramètres xyz sont affinés avec les données rayons X et neutrons non-polarisés. Les U_{ij} sont affinés séparément, κ/κ' et les P_{lm} sont affinés avec les données rayons X et neutrons polarisés. Pour ces paramètres (affinés sur plusieurs jeux de données) la pondération que l'on va utiliser va jouer un rôle important.

	Fact. éch.			XYZ	U_{ijX}	U_{ijN}	$\kappa^{\uparrow\downarrow}$ $\kappa'^{\uparrow\downarrow}$	$P_v^{\uparrow}$+$P_v^{\downarrow}$	$P_v^{\uparrow}$-$P_v^{\downarrow}$	$P_{lm}^{\uparrow}$+$P_{lm}^{\downarrow}$	$P_{lm}^{\uparrow}$-$P_{lm}^{\downarrow}$
	X	N	NP								
X	×			×	×		×	×		×	×*
N		×		×		×					
NP			×				×		×	×*	×

Tableau 3.1 – Paramètres affinés en fonction de la nature des données. *Si on applique la contrainte cos(α) décrite dans la partie 3.4.3,X= rayons X, N= neutrons, NP= neutrons polarisés

3.4.2 Pondération

Un des problèmes qui apparaît immédiatement lors de l'élaboration d'une stratégie d'affinement joint est le choix du schéma de pondération car nous pouvons avoir des données rayons X à très haute résolution et donc contenant des dizaines de milliers de réflexions alors que les mesures neutrons polarisés, à basse résolution, de par la nature même de l'expérience, incluent rarement plus de quelques centaines de réflexions.

Dans de tels cas, les données rayons X auront beaucoup plus de poids que les données neutrons polarisés dans les affinements. Afin de remédier à ce problème, trois schémas de pondération ont été considérés et mis en place afin de pouvoir faire varier les poids respectifs des différentes expériences.

Le premier schéma de pondération, appelé **UNIT** [59], ne modifiant le poids d'aucune expérience, consiste à minimiser une fonction C égale à la somme des χ^2 de chaque expérience.

$$C(\chi_j^2(\{x\})) = \sum_j \chi_j^2(\{x\}) \tag{3.34}$$

j représente les expériences (X, N ou NP) ; {x} sont les paramètres du modèle

$$\chi_j^2(\{x\}) = \sum_i \frac{\left|Y_i^{jO} - Y_i^{jC}(\{x\})\right|^2}{\sigma_i^2} \tag{3.35}$$

où i parcours les facteurs de structure mesurés/calculés ($\mathrm{Y}^O/\mathrm{Y}^C$) et σ_i est l'écart-type associé à Y_i^O.

Les dérivées de C représentent la somme des gradients des χ_j^2 :

$$\vec{\nabla} C(\chi_j^2(\{x\})) = \sum_j \vec{\nabla} \chi_j^2(\{x\}) \tag{3.36}$$

et la matrice Hessienne notée B dans la section 3.2 est la somme des matrices Hessiennes individuelles.

$$B = \frac{\partial^2 C(\chi_j^2(\{x\}))}{\partial x_l \partial x_k} = \sum_j \frac{\partial^2 \chi_j^2(\{x\})}{\partial x_l \partial x_k} \tag{3.37}$$

Cette pondération a été majoritairement utilisée dans les cas d'affinement joint X et N précédemment traités, par exemple lors de l'affinement des paramètres structuraux des atomes d'hydrogène [13], dans la communauté de diffraction sur poudre [66], pour l'affinement des structures de protéine par le logiciel PHENIX [67], et également par Coppens et al en 1981 [14] lors d'un affinement joint de données X et neutrons non polarisés.

Le deuxième schéma de pondération, dit schéma de pondération de "totale ignorance" (appelé par la suite **NLOG**), a été proposé par Bell et al en 1996 [68] et fut appliqué à une étude de densité électronique sur un composé de MgO par Gillet et al [23, 69]. Ce schéma de pondération est basé sur le logarithme de χ^2 de chaque expérience, ce qui vise à réduire la différence de poids entre le grand et le petit jeu de données. La deuxième raison pour utiliser ce schéma de pondération est de mieux prendre en compte l'incertitude de mesure. En effet la procédure d'estimation de l'écart-type σ peut dépendre des techniques expérimentales, des expérimentateurs ou des logiciels utilisés dans le traitement de données. Si l'on peut supposer que les σ_i donnent une estimation correcte de l'incertitude entre deux points du même jeu de données, il est beaucoup plus difficile de comparer quantitativement l'incertitude entre deux points appartenant à deux jeux de données différents (pouvant provenir de deux expériences complètement différentes, par exemple la diffraction X cohérente et la diffusion Compton incohérente). Ce schéma de pondération suppose que les incertitudes de chaque expérience sont correctes (de manière absolue) à un facteur d'échelle près, et il permet de s'affranchir de ce facteur d'échelle en minimisant :

$$C(\chi_j^2(\{x\})) = \sum_j N_j \log(\chi_j^2(\{x\})) \tag{3.38}$$

où N_j désigne le nombre d'observations pour l'expérience j. Cette pondération permet également d'avoir accès aux incertitudes par le calcul de l'inverse de la matrice de covariance :

$$\vec{\nabla} C(\chi_j^2\{x\}) = \sum_j N_j \frac{\vec{\nabla}\chi_j^2(\{x\})}{\chi_j^2(\{x\})} \tag{3.39}$$

$$B = \frac{\partial^2 C(\chi_j^2(\{x\}))}{\partial x_l \partial x_k} = \sum_j N_j \left[\frac{\partial^2 \chi_j^2(\{x\})}{\partial x_l \partial x_k} \frac{1}{\chi_j^2(\{x\})} - \frac{\partial \chi_j^2(\{x\})}{\partial x_l} \frac{\partial \chi_j^2(\{x\})}{\partial x_k} \left(\frac{1}{\chi_j^2(\{x\})} \right)^2 \right] \tag{3.40}$$

Dans ce schéma de pondération le logarithme est multiplié par le nombre d'observations (N_j) et donc cela conduit à favoriser lorsqu'on est proche du point de convergence le grand jeu de données.

Pour augmenter le poids des expériences à faible nombre d'observations le schéma **LOG** a été mis en place. Cette fois la fonction à minimiser est :

$$C(\chi_j^2(\{x\})) = \sum_j \log(\chi_j^2(\{x\})) \tag{3.41}$$

Avec cette pondération on a également accès aux incertitudes par le calcul de l'inverse de la matrice de covariance :

$$\vec{\nabla} C(\chi_j^2(\{x\})) = \sum_j \frac{\vec{\nabla}\chi_j^2(\{x\})}{\chi_j^2\{(x)\}} \tag{3.42}$$

$$B = \frac{\partial^2 C(\chi_j^2(\{x\}))}{\partial x_l \partial x_k} = \sum_j \left[\frac{\partial^2 \chi_j^2(\{x\})}{\partial x_l \partial x_k} \frac{1}{\chi_j^2(\{x\})} - \frac{\partial \chi_j^2(\{x\})}{\partial x_l} \frac{\partial \chi_j^2(\{x\})}{\partial x_k} \left(\frac{1}{\chi_j^2(\{x\})} \right)^2 \right] \tag{3.43}$$

Les différentes expériences contenant des informations complémentaires sur un même système, cela implique que les différents schémas de pondération conduisent à peu près au même minimum global. Cependant il n'y a pas de raison qu'ils aient les mêmes minima "locaux", c'est pourquoi changer de schéma de pondération au cours de l'affinement peut être un bon moyen de sortir d'un minimum local et de pouvoir poursuivre l'affinement. En effet comme nous l'avons constaté lors de nos tests, changer le schéma de pondération, une fois la convergence atteinte, change peu le résultat obtenu ; par contre si l'affinement semble avoir convergé on peut changer la pondération afin de vérifier s'il s'agit bien du vrai minimum global.

3.4.3 Contrainte sur les multipôles

3.4.3.1 Principe

Comme cité précédemment, la détermination des paramètres d'un modèle multipolaire de type Hansen & Coppens peut parfois poser le problème des corrélations.

En effet les corrélations entre paramètres conduisent à une détermination non précise des paramètres. Pérès et al [38] ont montré qu'il n'y a pas de détermination unique des paramètres multipolaires. Deux ensembles différents de paramètres multipolaires peuvent décrire deux densités de charge très proches sans avoir d'indicateur (facteur R, ou carte résiduelle) permettant de choisir l'un plutôt que l'autre. C'est pour ces raisons que l'utilisation de contraintes dans les affinements de densités de charge peut être nécessaire afin d'éviter ou de tenir compte des corrélations éventuelles.

Le modèle de "spin split" introduit de nombreux paramètres supplémentaires par rapport au modèle multipolaire de Hansen & Coppens, ce qui rend l'utilisation des contraintes encore plus cruciale. En effet, étant donné le faible nombre de rapports de flipping par rapport au nombre de paramètres nécessaires pour modéliser la densité de spin (plusieurs dizaines par atomes), il nécessaire de réduire le nombre de paramètres en les contraignant et d'utiliser des modèles initiaux afin d'obtenir un modèle cohérent.

Lors de nos premiers tests de l'affinement joint les cartes de spin obtenues présentaient un modèle non-physique (voir figure 3.1). En effet pour ce composé, qui sera étudié au chapitre suivant, les études précédentes montraient que la densité de spin devait être sphérique sur l'atome de manganèse ; or sur la figure 3.1 on constate que cette densité n'est absolument pas sphérique et que de plus elle présente des variations spatiales très rapides (alternance sur un même atome de spin up, zones rouges, et de spin down, zones bleues). La résolution de l'expérience de diffraction des neutrons polarisés n'est pas suffisante pour justifier une variation spatiale aussi rapide, ainsi ce que l'on observe est essentiellement dû à au paramètres libres, qui à cause de la faible résolution se trouvent non-contraints par les données expérimentales, et aux corrélations entre paramètres multipolaires.

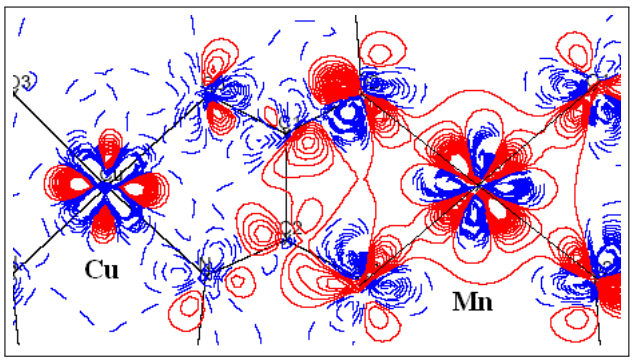


Figure 3.1 – Carte de densité de spin statique sur le complexe de MnCu(pba) obtenue après un affinement test de type "brute force". Contours $\pm 0.01 e.A^{-3}$ positifs : traits rouges, négatif : tirets bleus.

Afin de réduire les corrélations entre paramètres multipolaires nous avons donc

décidé de contraindre la déformation de la densité de spin à être inférieure à la déformation de la densité de charge. Pour cela nous avons ajouté une contrainte sur les multipôles telle que :

$$\left|P^{\uparrow}_{lm\pm} + P^{\downarrow}_{lm\pm}\right| \geq \left|P^{\uparrow}_{lm\pm} - P^{\downarrow}_{lm\pm}\right| \tag{3.44}$$

Pour des raisons de clarté dans les formules suivantes les notations $\mathrm{P}^{\uparrow}_{lm\pm}$ et $\mathrm{P}^{\downarrow}_{lm\pm}$ seront abrégées en $\mathrm{P}^{\uparrow}_{lm}$ et $\mathrm{P}^{\downarrow}_{lm}$

3.4.3.2 Première méthode

La situation $\left|P^{\uparrow}_{lm} - P^{\downarrow}_{lm}\right| > \left|P^{\uparrow}_{lm} + P^{\downarrow}_{lm}\right|$ ne se produit que si $\mathrm{P}^{\uparrow}_{lm}$ et $\mathrm{P}^{\downarrow}_{lm}$ sont de signes opposés. Ainsi la contrainte a d'abord été introduite en imposant à $\mathrm{P}^{\uparrow}_{lm}$ et $\mathrm{P}^{\downarrow}_{lm}$ d'avoir le même signe, c'est à dire que nous avons posé :

$$P^{\downarrow}_{lm} = q^2 P^{\uparrow}_{lm} \tag{3.45}$$

Les paramètres $\mathrm{P}^{\uparrow}_{lm}$ et q sont affinés au lieu de $\mathrm{P}^{\uparrow}_{lm}$ et $\mathrm{P}^{\downarrow}_{lm}$. Nous obtenons donc une nouvelle expression des facteurs de structure en fonction de $\mathrm{P}^{\uparrow}_{lm}$ et du réel q.

$$F'_{X,P.N.}(\cdots, P^{\uparrow}_{lm}, q, \cdots) = F(\cdots, P^{\uparrow}_{lm}, q^2 P^{\uparrow}_{lm}, \cdots)$$

Cette méthode a conduit à des affinements très instables (surtout pour les populations multipolaires faibles qui était susceptibles de changer de signe au cours de l'affinement).

3.4.3.3 Deuxième méthode : "$\cos(\alpha)$"

Suite aux instabilités de l'affinement dues à l'application de la première méthode nous avons choisi une deuxième méthode utilisant une fonction bornée $\cos(\alpha)$ pour assurer l'inégalité 3.44 :

$$\left(P^{\uparrow}_{lm} - P^{\downarrow}_{lm}\right) = \cos\left(\alpha_{lm}\right)\left(P^{\uparrow}_{lm} + P^{\downarrow}_{lm}\right) \tag{3.46}$$

Ici les nouveaux paramètres affinés vont être $(P^{\uparrow}_{lm} + P^{\downarrow}_{lm})$ et α_{lm} au lieu de $\mathrm{P}^{\uparrow}_{lm}$ et $\mathrm{P}^{\downarrow}_{lm}$.

Pour mettre en place la contrainte on procède à deux changements de variables :

$$P^{\uparrow}_{lm} = \frac{(P^{\uparrow}_{lm} + P^{\downarrow}_{lm}) + (P^{\uparrow}_{lm} - P^{\downarrow}_{lm})}{2} = \frac{P_{lm}e + P_{lm}s}{2} \tag{3.47}$$

$$P^{\downarrow}_{lm} = \frac{(P^{\uparrow}_{lm} + P^{\downarrow}_{lm}) - (P^{\uparrow}_{lm} - P^{\downarrow}_{lm})}{2} = \frac{P_{lm}e - P_{lm}s}{2} \tag{3.48}$$

avec $P_{lm}e = (P_{lm}^{\uparrow} + P_{lm}^{\downarrow})$ et $P_{lm}s = (P_{lm}^{\uparrow} - P_{lm}^{\downarrow})$. Nous obtenons donc une nouvelle expression des facteurs de structure en fonction de $P_{lm}e$ et $P_{lm}s$.

$$F'_{X,NP}(\cdots, P_{lm}e, P_{lm}s, \cdots) = F(\cdots, \frac{P_{lm}e + P_{lm}s}{2}, \frac{P_{lm}e - P_{lm}s}{2}, \cdots)$$

Nous obtenons donc en calculant les dérivées par rapport à ces nouveaux paramètres :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial F'_{X,NP}}{\partial P_{lm}e} = \left(\dfrac{\partial F}{\partial P_{lm}^{\uparrow}}\right)\left(\dfrac{\partial P_{lm}^{\uparrow}}{\partial P_{lm}e}\right) + \left(\dfrac{\partial F}{\partial P_{lm}^{\downarrow}}\right)\left(\dfrac{\partial P_{lm}^{\downarrow}}{\partial P_{lm}e}\right) = \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{\partial F}{\partial P_{lm}^{\uparrow}} + \dfrac{\partial F}{\partial P_{lm}^{\downarrow}}\right) & (3.49a) \\ \dfrac{\partial F'_{X,NP}}{\partial P_{lm}s} = \left(\dfrac{\partial F}{\partial P_{lm}^{\uparrow}}\right)\left(\dfrac{\partial P_{lm}^{\uparrow}}{\partial P_{lm}s}\right) + \left(\dfrac{\partial F}{\partial P_{lm}^{\downarrow}}\right)\left(\dfrac{\partial P_{lm}^{\downarrow}}{\partial P_{lm}s}\right) = \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{\partial F}{\partial P_{lm}^{\uparrow}} - \dfrac{\partial F}{\partial P_{lm}^{\downarrow}}\right) & (3.49b) \end{cases}$$

Le deuxième changement de variables s'obtient en posant

$$P_{lm}s = \cos(\alpha_{lm})\, P_{lm}e \tag{3.50}$$

On obtient donc des nouveaux facteurs de structure en fonction de $P_{lm}e$ et α_{lm}

$$F''_{X,NP}(\cdots, P_{lm}e, \alpha_{lm}, \cdots) = F'_{X,NP}(\cdots, P_{lm}e, \cos(\alpha_{lm})\, P_{lm}e, \cdots)$$

Pour le calcul des dérivées il faut cette fois faire la distinction entre les facteurs de structure des rayons X et les facteurs de structure magnétiques des neutrons polarisés. Pour les facteurs de structure des rayons X :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial F''_X}{\partial P_{lm}e} = \dfrac{\partial F'}{\partial P_{lm}e} + \underbrace{\left(\dfrac{\partial F'}{\partial P_{lm}s}\right)\left(\dfrac{\partial P_{lm}s}{\partial P_{lm}e}\right)}_{0} = \dfrac{\partial F'}{\partial P_{lm}e} & (3.51a) \\ \dfrac{\partial F''_X}{\partial \alpha_{lm}} = \underbrace{\left(\dfrac{\partial F'}{\partial P_{lm}s}\right)\left(\dfrac{\partial P_{lm}s}{\partial \alpha_{lm}}\right)}_{0} = 0 & (3.51b) \end{cases}$$

Avec $\frac{\partial F'}{\partial P_{lm}s}$ égale à 0 car F'_X ne dépend pas de $P_{lm}s$, en effet les facteur de structure X ne sont sensibles qu'à la densité de charge ($P_{lm}e$) et pas à la densité de spin ($P_{lm}s$).

Pour les neutrons polarisés nous obtenons :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial F''_{NP}}{\partial P_{lm}e} = \underbrace{\dfrac{\partial F'}{\partial P_{lm}e}}_{0} + \left(\dfrac{\partial F'}{\partial P_{lm}s}\right)\left(\dfrac{\partial P_{lm}s}{\partial P_{lm}e}\right) = \dfrac{\partial F'_{NP}}{\partial P_{lm}s}\cos(\alpha) & (3.52a) \\ \dfrac{\partial F''_{NP}}{\partial \alpha_{lm}} = \left(\dfrac{\partial F'}{\partial P_{lm}s}\right)\left(\dfrac{\partial P_{lm}s}{\partial \alpha_{lm}}\right) = -\left(\dfrac{\partial F'}{\partial P_{lm}s}\right)\sin(\alpha)P_{lm}e & (3.52b) \end{cases}$$

Avec $\frac{\partial F'}{\partial P_{lm}e}$ égale à 0 car F'_{NP} ne dépend pas de $P_{lm}e$

Dans l'équation 3.12 nous avions omis les dérivées partielles du facteur de structure d'ordre 2 car la dépendance est majoritairement linéaire, et l'influence de la non-linéarité due aux paramètres de contractions/dilatations (κ,κ') est négligeable quand on est proche du minimum. L'utilisation de la dérivée seconde ne permettait alors que d'accélérer la convergence.

Cependant l'utilisation de la contrainte $\cos(\alpha)$ (ou q^2) introduit une relation non linéaire qui rend l'affinement instable si on ne prend pas en compte les dérivées d'ordre 2. Si les dérivées secondes sont toujours nulles pour les facteurs de structure X (F_X) elles ne le sont plus pour les facteurs de structure magnétique. En effet en calculant les dérivées secondes par rapport au nouveaux paramètres nous obtenons pour les neutrons polarisés :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial^2 F''_{NP}}{\partial P_{lm}e^2} = 0 & (3.53a) \\ \dfrac{\partial^2 F''_{NP}}{\partial \alpha_{lm}\, \partial P_{lm}e} = -\left(\dfrac{\partial F'_{NP}}{\partial P_{lm}s}\right)\sin(\alpha) & (3.53b) \\ \dfrac{\partial^2 F''_{NP}}{\partial \alpha_{lm}^2} = -\left(\dfrac{\partial F'_{NP}}{\partial P_{lm}s}\right)\cos(\alpha)P_{lm}e & (3.53c) \end{cases}$$

ce qui implique une modification de l'équation 3.12 on obtient alors :

$$\begin{aligned} S'_j(X) = &-2\left(\sum_{i=1}^{n} w_i\left(\frac{|F_{obs}|_i}{K} - |F_{calc}|_i\right)\frac{\partial\,|F_{calc}|_i}{\partial x_j}\right)_{X^0} \\ &+2\sum_{k=1}^{m}\left\{\sum_{i=1}^{n} w_i\left(\frac{\partial\,|F_{calc}|_i}{\partial x_j}\right)\left(\frac{\partial\,|F_{calc}|_i}{\partial x_k}\right)\right\}_{X^0}\partial x_k \\ &-2\sum_{k=1}^{m}\left\{\sum_{i=1}^{n} w_i\left(\frac{|F_{obs}|}{K} - |F_{calc}|\right)\left(\frac{\partial^2\,|F_{calc}|_i}{\partial x_j \partial x_k}\right)_{X^0}\right\}\partial x_k \end{aligned} \tag{3.54}$$

Avec $\frac{\partial^2 |F_{calc}|_i}{\partial x_j \partial x_k}$ non nul pour les paramètres α_{lm} et $P_{lm}e$.

La minimisation de S implique que $S'_j(X) = 0$ pour tout j=[1,m], nous obtenons donc une equation semblable à l'équation normale des moindres carrées définie précédemment.

$$B\Delta X_{est} = A^t M_o^{-1}\Delta F \tag{3.55}$$

Avec cette fois A et B définies par :

$$A_{ij} = \left(\frac{\partial\,|F_{calc}|_i}{\partial x_j}\right)_{X^0}$$

$$B_{jk} = \sum_{i=1}^{n} w_i \left(\frac{\partial \left| F_{calc} \right|_i}{\partial x_j} \right)_{X^0} \left(\frac{\partial \left| F_{calc} \right|_i}{\partial x_k} \right)_{X^0} - \sum_{i=1}^{n} w_i \left(\frac{|F_{obs}|}{K} - |F_{calc}| \right) \left(\frac{\partial^2 \left| F_{calc} \right|_i}{\partial x_j \partial x_k} \right)_{X^0}$$

$$(B = A^t M_o^{-1} A)$$

Une fois que le système a été minimisé par un affinement moindres carrés nous récupérerons les nouvelles valeurs des paramètres $P_{lm}e$ et α_{lm}, or les valeurs qui nous intéressent sont $P_{lm}^{\uparrow}$ et $P_{lm}^{\downarrow}$, obtenues de la façon suivante :

$$\begin{cases} \Delta P_{lm}^{\uparrow} = \dfrac{[(1+\cos\alpha)\,\Delta P_{lm}e - \sin(\alpha)(P_{lm}e)\Delta\alpha]}{2} & (3.56a) \\ \Delta P_{lm}^{\downarrow} = \dfrac{[(1-\cos\alpha)\,\Delta P_{lm}e + \sin(\alpha)(P_{lm}e)\Delta\alpha]}{2} & (3.56b) \end{cases}$$

Après l'affinement par moindres carrés nous récupérons l'incertitude σ sur les grandeurs $P_{lm}e$ et α_{lm}. Les incertitudes sur les paramètres $P_{lm}^{\uparrow}$ et $P_{lm}^{\downarrow}$ sont calculées à partir de l'incertitude sur $P_{lm}s$

$$\begin{aligned} \sigma(P_{lm}s) &= \left| \frac{\partial P_{lm}s}{\partial P_{lm}e} \right| \sigma(P_{lm}e) + \left| \frac{\partial P_{lm}s}{\partial \alpha} \right| \sigma(\alpha) \\ &= |\cos(\alpha)|\,\sigma(P_{lm}e) + |\sin(\alpha)P_{lm}e|\,\sigma(\alpha) \end{aligned} \tag{3.57}$$

On en déduit donc finalement les écarts types sur $P_{lm}^{\uparrow}$ et$P_{lm}^{\downarrow}$:

$$\begin{aligned} \sigma(P_{lm}^{\downarrow}) = \sigma(P_{lm}^{\uparrow}) &= \left| \frac{\partial P_{lm}^{\uparrow}}{\partial P_{lm}e} \right| \sigma(P_{lm}e) + \left| \frac{\partial P_{lm}^{\uparrow}}{\partial P_{lm}s} \right| \sigma(P_{lm}s) \\ &= \frac{1}{2}\sigma(P_{lm}e) + \frac{1}{2}\sigma(P_{lm}s) \\ &= \frac{1}{2}\sigma(P_{lm}e) + \frac{1}{2}\,|\cos(\alpha)|\,\sigma(P_{lm}e) + \frac{1}{2}\,|\sin(\alpha)P_{lm}e|\,\sigma(\alpha) \end{aligned} \tag{3.58}$$

Une fois que les outils, méthodes et algorithmes ont été développés et programmés il nous a fallu tester ceux-ci sur des véritables données issues d'expériences afin de définir, valider et évaluer les différentes stratégie d'affinement ainsi que comparer les différentes pondérations et contraintes.

C'est l'objet de la deuxième partie de ce manuscrit.

Deuxième partie

EXPÉRIENCES & RÉSULTATS

Chapitre 4

Premiers tests sur le composé MnCu(pba)

4.1 Introduction

Pour tester le modèle et la procédure d'affinement joint mis en place et afin de pouvoir comparer avec des résultats connus, nous avons choisi un composé déjà étudié : la chaine bimétallique MnCu(pba)·$(H_2O)_3$·$2H_2O$, où pba représente le 1,3-propylenbis(oxamato) (voir figure 4.2). L'étude de la densité de charge a été réalisée par diffraction des rayons X sur monocristal à 114K par Sébastien Pillet et al [70] et celle de la densité de spin par diffraction des neutrons polarisés à 10K par Valéry Baron et al [71]. Pour avoir des ensembles de données collectés à la même température nous avons réalisé une nouvelle étude de la densité de charge par diffraction des rayons X à 10K.

4.1.1 Structure et propriétés

Le composé MnCu(pba) cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique Pnma (voir figure 4.1 et 4.2), le cristal se caractérise par des chaines infinies, le long de l'axe cristallographique b, formées de cations de manganèse Mn(II) liés aux cations de cuivre Cu(II) par un pont oxamato [72]. Les chaines voisines sont connectées dans le plan (a,c) par quatre liaisons hydrogène impliquant les atomes O_1, O_2 et O_6, les distances O-H variant entre 1.89(2)Ået 2.22(2)Å.

Ceci confère un caractère ferrimagnétique quasi-1D au cristal, en effet les cations de cuivre et de manganèse sont couplés par le pont oxamato de manière anti-ferromagnétique à travers un mécanisme de super échange (voir figure 4.2) alors que les chaines ont des interactions anti-ferromagnétiques faibles qui sont facilement surmontées par un faible champ magnétique [71] qui alignera tous les moments résultants des chaines.

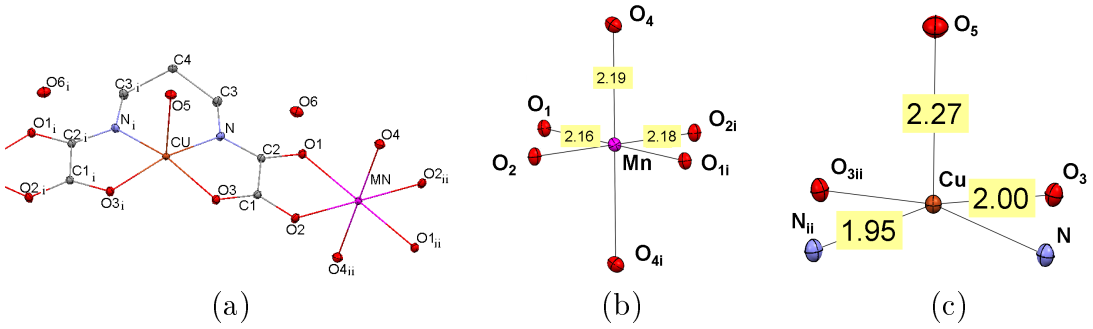


FIGURE 4.1 – Représentation (a) de la structure d'une chaine de MnCu(pba), les ellipsoïdes sont tracées à 50% de probabilité. (i=x, 1/2-y, z ; ii=-x, -y, -z), (b) et (c) des polyèdres de coordinations des métaux à 10K, les distances sont en Å. Pour des raisons de clarté les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés

La coordination octaédrique du manganèse, en position spéciale sur un centre d'inversion est assurée par les atomes O_1 et O_2 du pont oxamato et leurs symétriques (Mn-O axial = 2.1645(5)Å et 2.1812(5)Å) dans le plan basal et par deux molécules d'eau en position apicale (Mn-O apical = 2.1894(5)Å). Cet octaèdre ne présente pas de déformation notable.

L'atome de cuivre est positionné sur un miroir (avec les atomes O_5, C_4 H_1 et H_2) dans un environnement pyramidal, la sphère de coordination est constituée d'une molécule d'eau (Cu-O_5 = 2.2708(8)Å) en position apicale et de deux atomes (O_3, N et leur équivalents, Cu-O_3 = 1.9962(4)Å et Cu-N = 1.9469(5)Å) dans le plan basal situé 0.245Å en dessous du Cu.

Les figures 4.1 présentent les environnements de coordination des cations Mn et Cu. La structure (distances inter-atomiques et angles) obtenue ici à 10K ne diffère pas de celle obtenue par Sébastien Pillet lors de l'étude du composé à 114K pendant sa thèse[73].

Le groupement oxamato présente une planéité quasi parfaite, les déviations d'atome par rapport au plan étant inférieures à 0.013Å. Les atomes de cuivre et de manganèse sortent quant à eux de 0.035Å et 0.027Å, respectivement. Au niveau de l'atome de Mn la présence d'un centre d'inversion garantit une coplanérité parfaite entre les deux groupements oxamato successifs (reliés par le centre de symétrie), alors qu'un angle de 21.54° sépare ces groupements lorsqu'ils sont reliés par le miroir (au niveau de l'atome de Cu).

4.1.2 Méthode

Les densités de charge et de spin ont été réalisées à différentes températures, 114K et 10K, respectivement. Pour avoir des données collectées à la même température nous avons réalisé une nouvelle expérience de diffraction des rayons X à haute résolution à 10K. Cette expérience a été réalisée à la longueur d'onde Mo(K_α),

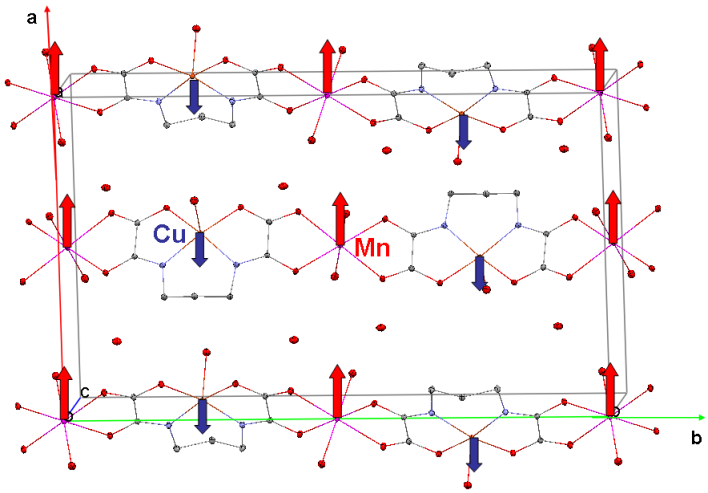


FIGURE 4.2 – Représentation de l'arrangement cristallin des chaines et du spin des atomes de Mn et Cu alignés par un champ magnétique appliqué le long de l'axe cristallographique a

à l'aide d'un diffractomètre Supernova, équipé d'un système de refroidissement cryogénique à l'hélium, Helijet. 61774 réflexions ont été mesurées et corrigées de l'absorption (T_{min} = 0.64 et T_{max} = 0.88) conduisant à 8505 réflexions uniques (R_{int}=3.14%).

Parmi ces 8505 réflexions, 6880 (celles dont I>$3\sigma(I)$) ont été utilisées dans l'affinement jusqu'à la résolution maximale de $\sin(\theta)/\lambda = 1.13\text{Å}^{-1}$.

Les mesures de diffraction de neutrons polarisés ont abouti à 228 rapports de flipping $N_{NP} = 228$ jusqu'à une résolution de 0.49Å^{-1}.

Afin de juger l'efficacité de l'affinement joint, nous allons présenter successivement dans la suite de ce chapitre :

- Les résultats de l'affinement de la densité de charge basé sur les données X seules (affinement réalisé par le programme MOLLY [2])
- Les résultats de l'affinement de la densité de spin basé sur les données neutrons polarisés seules (par le programme MFLOP [74])
- Les résultats de l'affinement joint que nous comparerons aux deux premières études qui serviront de références (par le programme MOLLYNX [59]).

Formule chimique : $MnCu(pba)(H_2O)_3{\cdot}2H_2O$ / $MnCuC_7N_2O_{11}H_{16}$		
Groupe d'espace : Pnma / système : orthorhombique / Z=4		
Paramètres de maille : a,b,c (Å) :12.7858(5), 21.2972(8), 5.1864(2)		
Expérience	Rayons X	Neutrons polarisés
Nombre de réflexions uniques	6 880 (I>$3\sigma(I)$)	228 (hkl et h-kl)
Température (K)	10	10
Longueur d'onde (Å)	0.71073	0.83
Max $\sin(\theta)/\lambda$ ($Å^{-1}$)	1.13	0.49

Tableau 4.1 – Conditions expérimentales des mesures de diffraction rayons X et neutrons polarisés

4.2 Affinement de référence de la densité de charge (données rayons X seules)

Afin de modéliser la densité de charge à 10K un affinement multipolaire, à l'aide du modèle de Hansen & Coppens [2], a été réalisé avec les 6880 facteurs de structure ($I > 3\sigma(I)$). Après plusieurs tests, nous avons utilisé dans notre modèle un atome de Cu $^{2+}$ avec 9 électrons dans les orbitales 3d et aucun dans l'orbitale 4s, ainsi qu'un atome de Mn neutre avec 5 électrons dans les orbitales 3d et 2 électrons dans l'orbitale 4s (l'occupation de l'orbitale 4s étant difficile à affiner celle-ci a été fixée à 2). La figure 4.3 représente schématiquement l'occupation des orbitales 3d pour les atomes Mn et Cu dans leurs environnements idéalisés et dans une configuration ferrimagnétique.

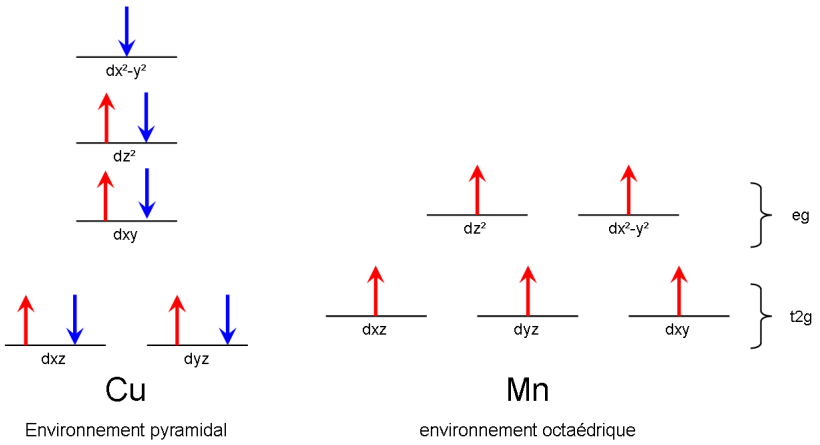


Figure 4.3 – Représentation schématique de l'occupation des orbitales 3d pour les atomes Mn et Cu dans leurs environnements idéalisés (octaédrique idéal pour Mn et pyramidal idéal pour Cu).

	n_l	ζ_l (bohr^{-1})
Cu	4,4,4,4,4	8.80
Mn	4,4,4,4,4	7.00
O	2,2,2,3,4	4.46
N	2,2,2,3,4	3.84
C	2,2,2,3	3.18
H	1,1	2.00

Tableau 4.2 – Paramètres n_l et ζ_l des fonction de Slater utilisés dans le modèle multipolaire

Les positions atomiques et les paramètres d'agitation thermique des atomes lourds (autres que les hydrogènes) ont tout d'abord été affinés avec les réflexions à hauts angles ($\sin(\theta)/\lambda \geq 0.8$Å^{-1}) afin de déconvoluer la densité de valence et l'agitation thermique. Les atomes d'hydrogène ont été affinés à bas angles et ensuite déplacés le long des liaisons X-H aux distances neutrons tabulées par Allen et al [40, 41, 54]. Ensuite les populations de valence ainsi que les multipôles jusqu'à l'ordre l=4 pour Cu, Mn, O et N, l=3 pour les carbones et seulement un dipôle le long des liaison X-H ont été affinés. Les paramètres n_l et ζ_l des fonctions de Slater utilisées pour modéliser la densité de déformation sont présentés dans le tableau 4.2

Un seul couple de paramètres de dilatation/contraction (κ, κ') a été utilisé pour chaque type d'atome, $\kappa'(H)$ a été fixé à 1.00 et n'a pas été affiné. Le modèle final, ayant 422 paramètres affinés et 6880 réflexions (I>3σ(I)), conduit à des facteurs d'accord R(F)=2.16% R$_w$(F)=1.61% et un **G**oodness **o**f **F**it de 1.58.

Les cartes de densité résiduelle (voir figures 4.4) sont propres, des résidus sont présents autour des atomes métalliques ; ceux-ci sont situés sur des éléments de symétries d'ordre 2 ce qui a tendance à surestimer les résidus d'un facteur $\sqrt{2}$ [75].

En comparant les cartes résiduelles à 114K et à 10K on observe que ces dernières sont meilleures car elles présentent beaucoup moins de résidus : il ne reste en effet que quelques résidus autour des atomes métalliques (un seul résidu au delà de -0.2e.Å^{-3} est présent près du cuivre) alors qu'à 114K de nombreux résidus importants (au delà de 0.2e.Å^{-3}) sont présents parfois proches d'atomes du pont. Ceci montre que le modèle à 10K prend mieux en compte la densité électronique expérimentale, cette amélioration n'est pas nécessairement le fait d'une différence de température mais peut résulter de l'utilisation d'un diffractomètre plus moderne pour l'expérience à 10K (10K : Oxford SuperNova et 114K : Nonius Kappa CCD).

Pour les cartes de densités de déformation statique présentées sur les figures 4.5 et 4.6 nous avons retiré un cuivre neutre (11e) afin de pouvoir les comparer avec les précédentes études, mais dans la suite du manuscrit nous n'avons retiré que 9 électrons à l'atome de cuivre car nous sommes partis d'un modèle de cuivre 2+ et

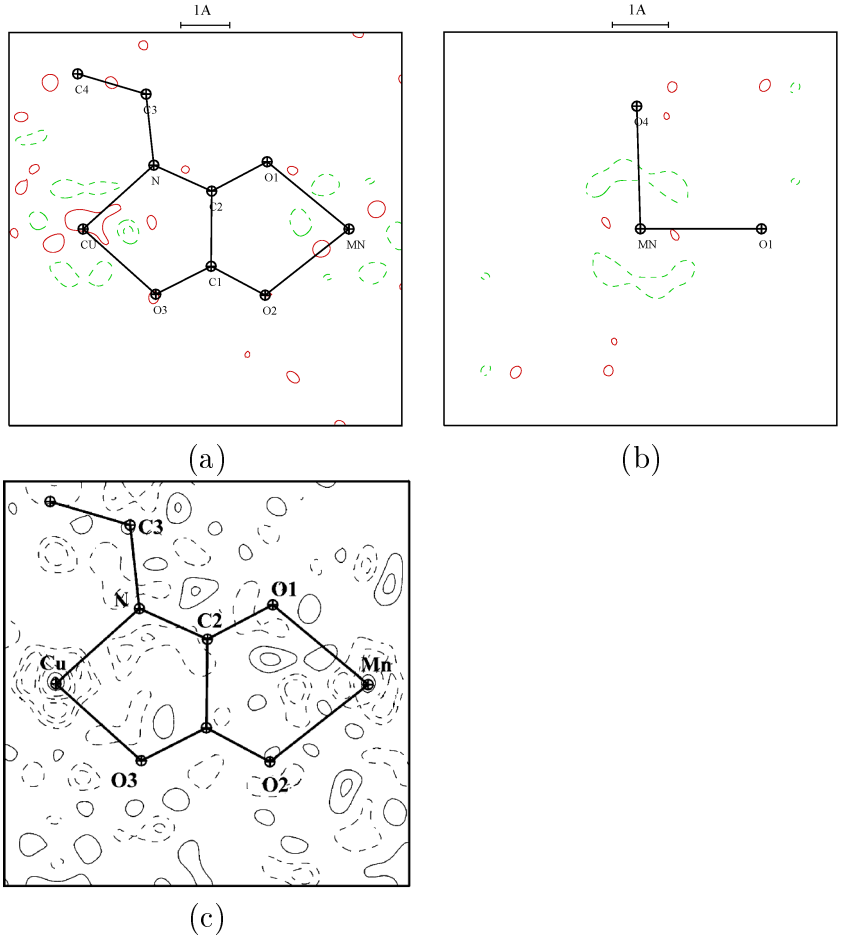


FIGURE 4.4 – Cartes de densité de charge résiduelle ($\sin(\theta)/\lambda \leq 0.8\text{Å}^{-1}$) (a) et (b) pour l'expérience à 10K, contours tracés à 0.1 e.Å^{-3} positifs : lignes rouges continues, négatifs : tirets verts. (c) Pour l'expérience à 114K. Contours tracés à 0.1 e.Å^{-3} positifs : lignes continues, négatifs : tirets

en effet la densité de déformation au niveau de l'atome de cuivre est ainsi bien plus visible ; la différence entre les deux représentations est présentée sur la figure 4.7. En observant les densités de déformation statique, on constate que l'allure globale de la densité de déformation est similaire entre 114K et 10K, des différences apparaissent cependant au niveau des paires libres des oxygènes et surtout de l'atome d'azote, qui apparaissent beaucoup mieux résolues dans l'expérience à 10K. La densité de déformation au niveau du cuivre semble similaire alors qu'elle diffère légèrement au niveau de l'atome de manganèse. En effet la forme de croix de la densité avec les lobes négatifs dirigés vers les atomes du ligand à 114K a légèrement tourné à 10K, les lobes positifs sont alors orientés en partie vers les ligands. Cette différence au niveau des atomes de manganèse a déjà été observée par Poulsen et al [76] pour

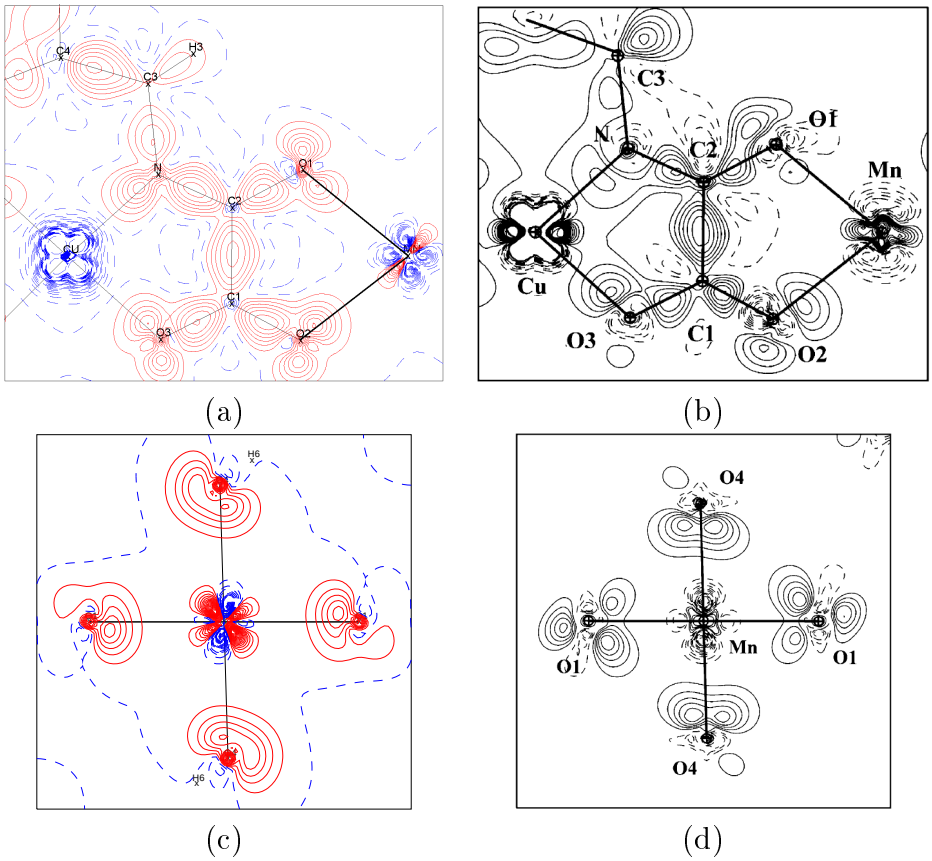


FIGURE 4.5 – Cartes de densité statique de déformation (a) et (c) pour l'expérience à 10K, contours tracés à 0.1 e.Å^{-3} positifs : lignes rouges continues, négatifs : tirets bleus. (b) et (d) pour l'expérience à 114K. Contours tracés à 0.1 e.Å^{-3} positifs : lignes continues, négatifs : tirets

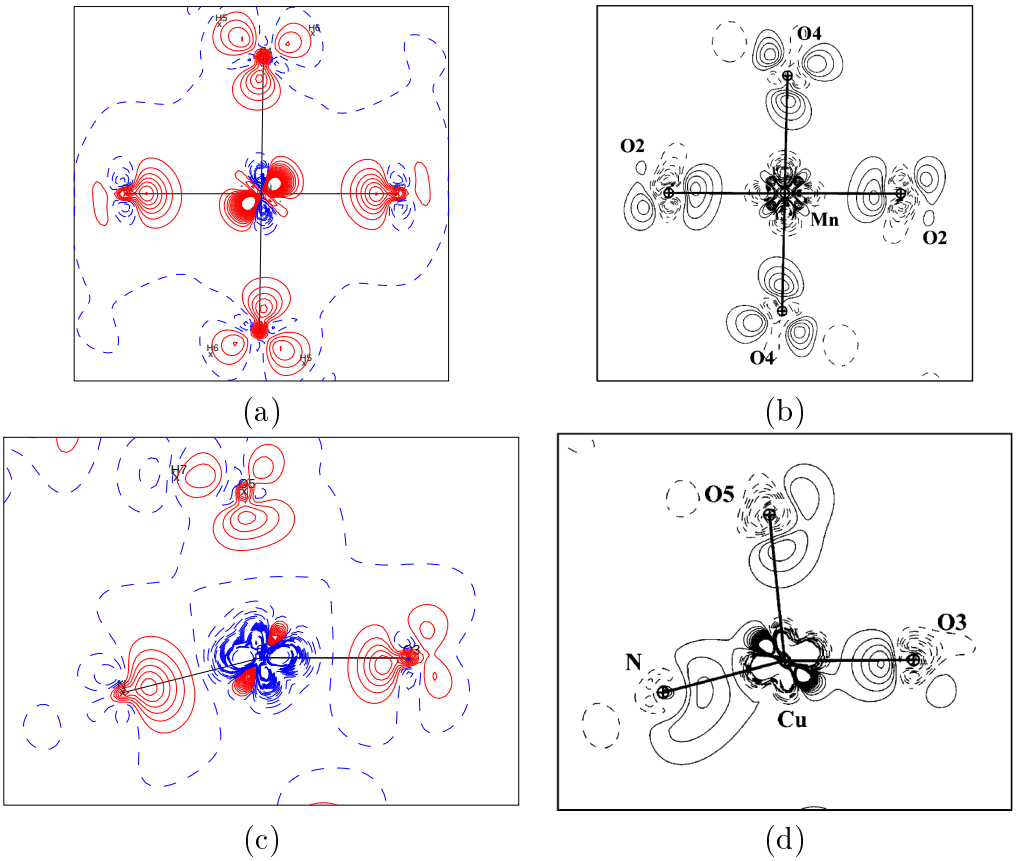
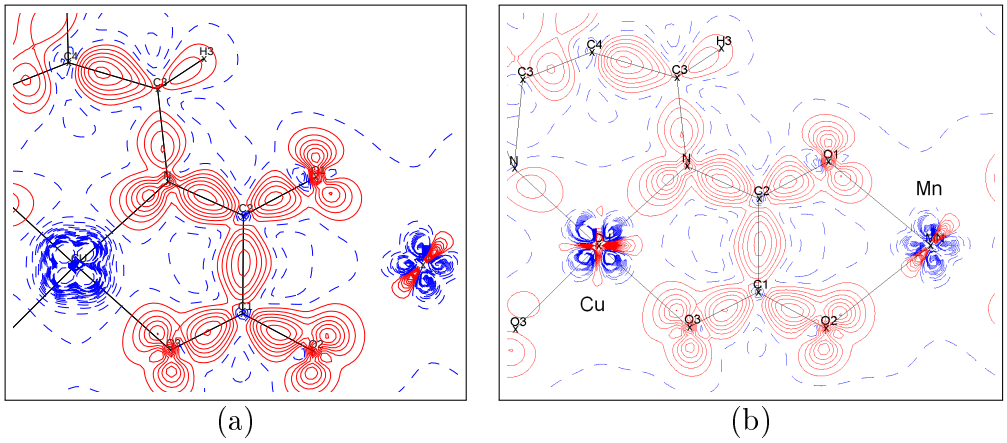


FIGURE 4.6 – Cartes de densité statique de déformation (a) et (c) pour l'expérience à 10K, contours tracés à 0.1 e.Å^{-3} positifs : lignes rouges continues, négatifs : tirets bleus. (b)et (d) pour l'expérience à 114K. Contours tracés à 0.1 e.Å^{-3} positifs : lignes continues, négatifs : tirets

des expériences réalisées à 100K et 16K. Les auteurs ont attribué cette différence au niveau de la densité électronique à la différence de température.

Nous pouvons en tirer deux conclusions : premièrement la mesure à 10K a permis d'améliorer la modélisation de la densité électronique et deuxièmement de légères différences entres les deux densités modélisées ont été observées (celles-ci pouvant être imputées à la qualité des données meilleures à 10K ou seulement à la différence de température). Ainsi il faudra, pour un affinement joint, autant que possible, essayer de réaliser les différentes expériences à la même température car certains changements due à la température ne semblent pas être pris en compte par un simple facteur d'échelle.



(a) (b)

FIGURE 4.7 – Comparaison des cartes de densité statique de déformation à 10K en soustrayant (a) un cuivre neutre (11e) (b) un cuivre 2+ (9e) contours tracés à 0.1 e.Å^{-3} positifs : lignes rouges continues, négatifs : tirets bleus.

4.3 Affinement de référence des données de diffraction des neutrons polarisés seules

Dans l'étude précédente faite par Valéry Baron et al [71] la densité de spin du composé MnCu(pba) a été affinée sur les facteurs de structure magnétique issus des rapports de flipping, qui sont les véritables quantités expérimentales mesurées .Dans cette expérience un cristal de 14mm^3 est refroidi à 10K puis un champ magnétique de 50kOe a été appliqué afin d'aligner tout les spins des électrons non-appariés, la longueur d'onde de l'expérience est de 0.83Å, sa température de 10K est choisie afin de se placer juste au dessus des températures auxquelles apparaissent des effets d'anisotropie magnétique. 220 rapports de flipping ont été mesurés avec le champ magnétique appliqué le long de l'axe $\vec{c}$ et 85 pour un champ appliqué le long de l'axe $\vec{b}$ (avec 49 réflexions communes aux deux directions). Seules les réflexions avec $F_M > 2\sigma(F_M)$ ont été gardées dans l'affinement ce qui correspond à 228 facteurs de structure magnétique (163 selon c et 65 selon b).

Différents modèles furent testés, le meilleur d'entre eux a été obtenu lorsque la densité de spin sur l'atome de cuivre a été contrainte à prendre la forme d'une orbitale de type dx^2-y^2 dont les lobes sont dirigés vers les atomes d'oxygène et d'azote du pont oxamato. Ce modèle a amélioré la valeur du facteur d'accord statistique (R$_w$(F) passant de 6.7% à 6.4%) sans changer significativement la valeur du spin sur chaque atome. La densité de spin publiée (voir figure 4.8) a été obtenue en affinant une population de spin sur l'atome de cuivre de type orbitale dx^2-y^2 avec les lobes dirigés vers les atomes d'oxygène et d'azote du plan basal . Comme l'indique la figure 4.8 cette densité de spin montre que l'interaction magnétique entre les deux atomes métalliques est ici due à un mécanisme de délocalisation

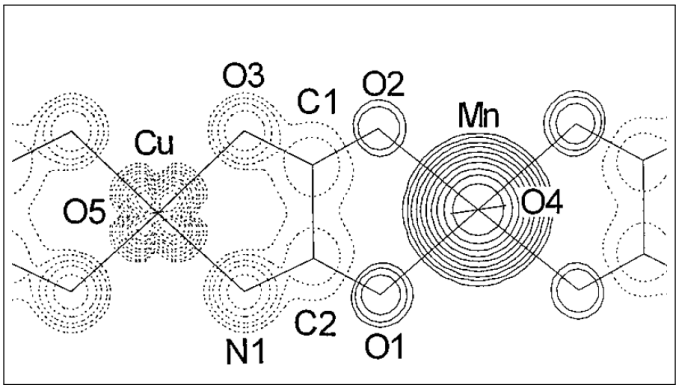


FIGURE 4.8 – Projection de densité de spin obtenue par Baron et al [71]. Contours tracés à $0.005\times2^{n-1}$ $\mu_B.\text{Å}^{-2}$

de spin avec le spin up de Mn délocalisé sur ses premiers voisins, alors que la délocalisation du spin down de Cu est plus importante puisque celle-ci s'étend jusqu'à ses seconds voisins.

Dans le programme MOLLYNX les paramètres du modèle sont affinés à l'aide des rapports de flipping. Afin de comparer plus directement les résultats obtenus par affinement joint aux résultats obtenus par affinement des données de diffraction des neutrons polarisés seules, un affinement sphérique a été réalisé par Béatrice Gillon sur les rapports de flipping et non plus sur les facteurs de structure magnétique à l'aide du programme MFLOP [74]. Ce nouvel affinement a conduit aux facteurs d'accord suivant : $R_w(|1-R|)$=2.84%, R_w(R)=2.42% et un GoF de 1.93.

Les populations de spin, normalisées à $2\mu_B$ par unité asymétrique, sont reportées dans le tableau 4.5 page 80. Il est à noter que la normalisation est différente de celle utilisée par Baron et al [71], qui portait sur la somme des populations de spin des atomes de manganèse, de cuivre et des atomes du pont à $4\mu_B$, ce qui permet d'expliquer les différences de populations entre les deux affinements.

4.4 Affinement joint

4.4.1 Stratégie d'affinement

Le point de départ de l'affinement joint repose sur la densité de charge que nous avons obtenue par affinement des données de diffraction des rayons X.

Afin d'avoir le meilleur ensemble de paramètres structuraux, les positions atomiques et les paramètres d'agitation thermique obtenus par l'affinement de référence de densité de charge ont été fixés et ne seront plus affinés par la suite. Les paramètres d'agitation thermique neutrons obtenus précédemment par Baron et al [71] ont été introduis et maintenus fixes.

Les atomes magnétiques (c.à.d ceux que l'on suppose porteurs d'un moment magnétique de spin significatif) sont définis d'après les études de références précédentes. Il s'agit des atomes métalliques Mn, Cu et des atomes du ligand O_1-O_4, N, C_1 et C_2. Tous les paramètres de ces atomes ont été dédoublés en $\uparrow$ et $\downarrow$ (voir equation 3.32 et 3.33), avec leurs valeurs initiales des populations de valence et des multipôles up et down égales à la moitié de celles obtenues par l'affinement de référence de densité de charge.

Suite à cela la population de valence est modifiée telle que $\sum(P_V^{\uparrow}-P_V^{\downarrow})$ soit égale au nombre d'électrons célibataires, qui vaut 2 pour l'unité asymétrique (car Cu et Mn sont tous les deux sur un élément de symétrie d'ordre 2), ce qui correspond à l'état S=2 de l'unité moléculaire formée par un ion Mn(II)(s=5/2) et un ion Cu(II)(s=1/2) couplés de manière anti-ferromagnétique.

Dans un premier temps il est important de déterminer quelle information peut être extraite des deux jeux de données (rayons X et neutrons polarisés) par l'affinement joint. Dans cet objectif une première stratégie d'affinement joint a été adoptée ; il ne s'agit pas là d'une stratégie qui permet d'obtenir au mieux les paramètres finaux du modèle joint mais bien de tester l'efficacité du modèle et la pertinence de l'ordre des multipôles.

Cette première stratégie est la suivante :

- Le modèle structural obtenu par l'affinement de référence de densité de charge est gardé fixe.
- Dans un premier temps tous les multipôles sont mis à zéro. Cette première étape n'est pas une étape d'un affinement joint "classique" où nous recommandons de partir avec des valeurs initiales des populations de valence et des multipôles up et down égales à la moitié de celles obtenues par l'affinement de référence de densité de charge. Cependant cette étape est présenté ici pour voir comment se comporte l'affinement joint lors d'un affinement sphérique de type P_V-κ [77].
- Ensuite un affinement P_V-κ est réalisé.
- Suivi par un affinement multipolaire de la densité de charge sur les données de diffraction des rayons X (les multipôles ne sont pas dédoublés).
- Finalement un affinement joint des multipôles pour la densité de charge et de spin est réalisé.

Les différents affinements ont été menés en utilisant les trois schémas de pondération (UNIT, NLOG et LOG). Les résultats de ces affinements sont détaillés par la suite étape par étape.

4.4.2 Résultats

4.4.2.1 Affinement joint P_V-κ

La première étape, un affinement P_v-κ joint, a été réalisée avec l'ensemble des multipôles mis à zéro. Les facteurs d'accord statistique sont reportés dans le tableau 4.3, les paramètres obtenus sont rassemblés dans les tableaux 4.4 et 4.5.

$R^X(\%)$	$R_W^X(\%)$	GoF^X	$R^{NP}(\%)$	$R_W^{NP}(\%)$	GoF^{NP}	Pondération
2.91	2.87	2.73	8.25	2.98	2.38	UNIT
2.91	2.87	2.73	8.25	2.95	2.36	NLOG
2.91	2.88	2.74	7.55	2.87	2.29	LOG

Tableau 4.3 – Facteurs d'accord statistique pour l'affinement P_v-κ en fonction de la pondération

L'affinement des populations de valence $P_v^{\uparrow}$ et $P_v^{\downarrow}$ seules donne exactement les mêmes facteurs d'accord statistique et les mêmes paramètres pour les différentes pondérations (R^X=2.94%, R_W^X=2.97%, GoF^X = 2.83 et R^{NP} = 7.49%, R_W^{NP} = 2.87%, GoF_n = 2.27). Quelques différences apparaissent lorsqu'on introduit les paramètres κ, ils améliorent légèrement les facteurs d'accord statistique pour les données X quelque soit le schéma de pondération, mais ils dégradent les facteurs d'accord statistique des données neutrons polarisés pour les schémas UNIT et NLOG sauf pour le schéma LOG avec lequel ces valeurs restent stables (voir tableau 4.3).

Les valeurs de κ sont statistiquement équivalentes quand on utilise les schémas de pondération UNIT et NLOG et légèrement différentes en considérant la déviation standard de celles obtenues pour le schéma LOG (tableau 4.4). Par exemple, pour l'atome de manganèse, la différence entre les κ obtenus par les schémas de pondération UNIT et NLOG est de 1σ pour une valeur de 1.030(5) alors que la valeur obtenue pour LOG est de 1.003 ce qui représente une différence de 5 σ pour UNIT, cependant l'incertitude obtenue par l'affinement LOG est 5 à 6 fois plus faible que pour les autres schémas de pondération.

L'affinement des paramètres $\kappa^{\uparrow}$ et $\kappa^{\downarrow}$ aboutit à la même valeur ($\kappa^{\uparrow} = \kappa^{\downarrow}$) pour l'atome de cuivre et les atomes du pont. Il est à noter que pour l'atome de manganèse on n'a pas dédoublé κ puisque $P_v^{\downarrow}$ est presque nul ce qui rendrait impossible l'affinement de $\kappa^{\downarrow}$. Nous avons donc décidé de ne dédoubler aucun paramètre κ dans la suite des affinements, ce qui a pour avantage de réduire le nombre de paramètres du modèle (on évite ainsi une éventuelle sur-paramétrisation ayant pour conséquence, entre autre, de conduire à une instabilité de la procédure de minimisation par moindres carrés).

Les populations de valence obtenues après cet affinement sont reportées dans le tableau 4.5.

La différence $P_v^{\uparrow}$-$P_v^{\downarrow}$ est comparée aux valeurs obtenues lors de l'affinement de référence des données neutrons polarisés seules.

Les populations de spin obtenues après l'affinement joint se comparent très bien aux populations obtenues par l'affinement de référence des données neutrons polarisés seules. La densité de spin résultante est majoritairement up sur Mn et down sur Cu, on observe une délocalisation du spin sur le pont oxamato avec une contribution up sur les atomes voisins de Mn et down sur les voisins de Cu, comme cela à déjà été rapporté par Baron et al [71]. À ce stade de l'affinement il n'est pas

Atomes	UNIT	NLOG	LOG	Affinement de référence (multipolaire, donnés X seules)
Cu	1.021(4)	1.020(3)	1.019(3)	1.002(1)
Mn	1.032(6)	1.027(5)	1.003(1)	1.010(2)
O	0.976(2)	0.975(2)	0.973(1)	0.976(1)
N	0.988(5)	0.987(5)	0.990(5)	0.979(2)
C	1.048(5)	1.047(4)	1.045(4)	1.006(2)

Tableau 4.4 – Valeurs des κ obtenues après l'affinement P_v-κ en fonction de la pondération.

possible de faire de distinction entre les 3 schémas de pondérations d'un point de vue statistique car ils aboutissent au mêmes résultats.

4.4.2.2 Affinement joint des multipôles

Affinement des multipôles de densité charge À partir de l'affinement précédent, nous avons effectué un affinement des populations de valence dédoublées et des paramètres multipolaires ($P_{lm\pm}$) non-dédoublés, ce qui implique que seule la densité de charge est affectée par ces multipôles.Cet affinement a permis une amélioration significative des facteurs d'accord statistique obtenus aux rayons X par rapport à l'affinement P_V-κ (R^X=2.26%, R_w^X=1.73%, GoF^X=1.68) sans, bien sûr, changer ceux des neutrons polarisés.

À ce stade de l'affinement joint tous les atomes magnétiques présentent une densité de valence dédoublée et des paramètres multipolaires non dédoublés, pendant que les atomes non magnétiques sont traités comme lors d'un affinement classique avec données X seules. Ce modèle tient compte de la non sphéricité de la densité de charge mais seulement de la partie sphérique de la densité de spin (à travers le dédoublement des populations de valences).

Ce modèle peut être amélioré en se donnant la possibilité de dédoubler les paramètres multipolaires des atomes magnétiques. Cependant il faut pouvoir déterminer pour quels atomes et jusqu'à quel ordre nous pouvons dédoubler ces multipôles.

Test de la contrainte sur les multipôles Avant de déterminer précisément quels multipôles doivent être dédoublés, nous avons voulu tester l'influence des différentes contraintes possibles sur les multipôles : sans contrainte, contrainte *a posteriori*, contrainte "cosα". Pour cela nous avons dédoublé et affiné uniquement les multipôles les plus significatifs (en densité de charge) des atomes magnétiques. Tout d'abord un affinement non contraint à été réalisé, suivi par un affinement contraint *a posteriori* et enfin un affinement utilisant la contrainte "cosα". Le tableau 4.6 présente les facteurs d'accord statistique pour ces affinements.

Pour les données neutrons polarisés l'amélioration des facteurs d'accord statistique est proche de 0.4% (passant de 2.9% à 2.5%) alors que pour les données

Atomes	UNIT		NLOG		LOG		NP seuls
	$P_v^{\uparrow}$ $P_v^{\downarrow}$	$P_v^{\uparrow}$-$P_v^{\downarrow}$	$P_v^{\uparrow}$ $P_v^{\downarrow}$	$P_v^{\uparrow}$-$P_v^{\downarrow}$	$P_v^{\uparrow}$ $P_v^{\downarrow}$	$P_v^{\uparrow}$-$P_v^{\downarrow}$	
Cu	4.30(2) 5.14(2)	-0.84(4)	4.30(2) 5.14(2)	-0.84(4)	4.26(2) 5.12(2)	-0.86(4)	-0.81(3)
Mn	4.98(4) 0.04(2)	4.94(6)	5.00(4) 0.04(2)	4.96(6)	5.10(2) 0.06(2)	5.04(4)	5.15(4)
O1	3.25(2) 3.23(2)	0.02(4)	3.25(2) 3.23(2)	0.02(4)	3.25(1) 3.23(1)	0.02(2)	0.02(2)
O2	3.28(2) 3.25(2)	0.03(4)	3.28(2) 3.25(2)	0.03(4)	3.28(1) 3.25(1)	0.03(2)	0.01(1)
O3	3.21(2) 3.23(2)	-0.02(4)	3.20(2) 3.23(2)	-0.03(4)	3.20(1) 3.23(1)	-0.03(2)	-0.05(2)
O4	3.31(2) 3.23(2)	0.08(4)	3.31(2) 3.23(2)	0.08(4)	3.31(1) 3.24(1)	0.07(2)	0.03(1)
N	2.65(3) 2.72(3)	-0.07(6)	2.65(3) 2.72(3)	-0.07(6)	2.62(3) 2.71(3)	-0.09(6)	-0.09(2)
C1	1.76(2) 1.78(2)	-0.02(4)	1.76(2) 1.78(2)	-0.02(4)	1.75(2) 1.78(2)	-0.03(4)	-0.05(2)
C2	1.78(2) 1.84(2)	-0.06(4)	1.78(2) 1.84(2)	-0.06(4)	1.78(2) 1.85(2)	-0.07(4)	-0.05(2)

Tableau 4.5 – Valeurs des populations de valences obtenues avec les différentes pondérations comparées à l'affinement de densité de spin de référence

rayons X il n'y a pas de changements significatifs, ce qui signifie que l'utilisation des données neutrons polarisés pour affiner les multipôles les plus forts ne dégrade pas l'affinement de données rayons X.

Les facteurs d'accord statistique ne présentent pas de différences significatives permettant de déterminer si une contrainte est plus adaptée qu'une autre, cependant l'idée de la contrainte sur les multipôles est apparue lors de l'observation des cartes de densité de spin obtenues après un affinement de type "brute force" (voir figure 3.1). En effet ces cartes présentaient de très grandes variations de spin sur des distance très courtes et certains atomes portaient à la fois des densités de spin up et down très fortes. C'est donc plutôt en s'appuyant sur les cartes de densité de spin que nous allons juger de la pertinence des contraintes (voir figures 4.9).

Affinement non contraint						
Pondération	R_X%	R_{wX}%	GoF_X	R_{NP}%	R_{wNP}%	GoF_{NP}
UNIT	2.20	1.64	1.59	6.97	2.44	2.02
NLOG	2.20	1.64	1.59	6.97	2.45	2.02
LOG	2.20	1.65	1.60	6.81	2.41	2.00
Contrainte *a posteriori*						
Pondération	R_X%	R_{wX}%	GoF_X	R_{NP}%	R_{wNP}%	GoF_{NP}
UNIT	2.20	1.64	1.59	7.25	2.48	2.05
NLOG	2.20	1.64	1.59	7.24	2.49	2.05
LOG	2.20	1.65	1.60	6.87	2.45	2.03
Contrainte cosα						
Pondération	R_X%	R_{wX}%	GoF_X	R_{NP}%	R_{wNP}%	GoF_{NP}
UNIT	2.21	1.66	1.57	7.40	2.56	2.13
NLOG	2.20	1.64	1.59	7.34	2.52	2.09
LOG	2.27	1.75	1.70	6.91	2.43	2.01

Tableau 4.6 – Facteurs d'accord statistique après l'application des différentes contraintes.

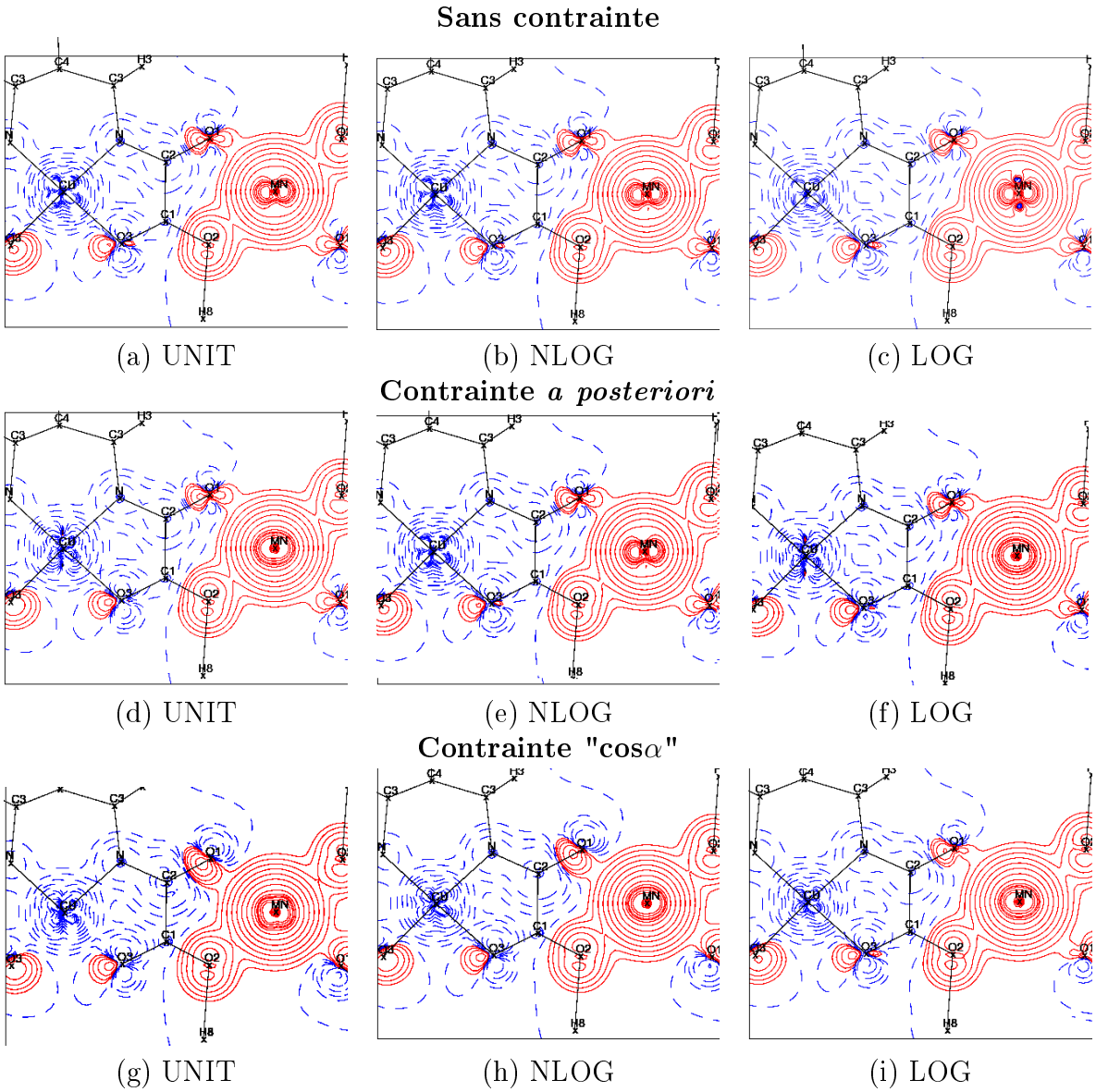


FIGURE 4.9 – Cartes de densité de spin après un affinement des multipôles les plus significatifs. Contours tracés à $\pm 0.01 \times 2^n$ (n=0,$\cdots$,12)μ_B.Å^{-3} ± 2, ± 3, ± 4 μ_B.Å^{-3}, positifs : lignes rouges continues, négatifs : tirets bleus

On peut observer sur les figures 4.9 a, b, c, d ... des variations au niveau de l'atome de Mn lorsqu'on n'applique pas de contrainte. Ces variations, très proches du noyaux, n'ont pas de réalité physique car situées au-delà de la résolution expérimentale, ce sont des artefacts de calcul qui disparaissent lorsqu'on applique une contrainte (*a posteriori* ou cosα). Ceci montre bien que l'application des contraintes sur les multipôles est cruciale même lorsqu'on affine uniquement les multipôles les plus significatifs, cela deviendra d'autant plus vrai si on affine aussi les multipôles plus faibles. C'est pour ces raisons que les affinements joints suivants vont être réalisés en utilisant la contrainte cos(α) (qui est rigoureuse et qui permet un calcul des incertitudes contrairement à la contrainte *a posteriori*).

Affinement des multipôles de densité spin L'étape suivante consiste à tester si les données neutrons polarisés contiennent de l'information sur la partie non sphérique de la densité de spin et si cette information est extractible par notre programme. Les multipôles des atomes magnétiques vont donc être dédoublés progressivement en augmentant l'ordre.

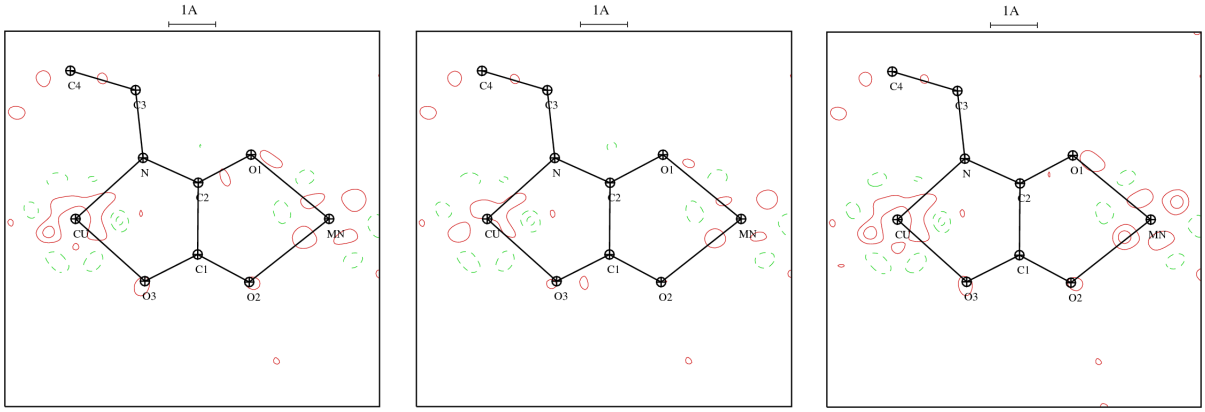
Tous les multipôles des atomes Mn et Cu en plus des populations de valence et des dipôles des autres atomes magnétiques ainsi que κ et κ' sont affinés dans un premier temps, les autres atomes sont affinés normalement (sur les données X uniquement). Ce premier affinement est suivi d'un dédoublement des quadrupôles des atomes O, C et N en gardant fixes les autres paramètres (voir figure 4.11).

Tous ces tests ont été conduits en utilisant les trois schémas de pondération (UNIT, LOG et NLOG) jusqu'à convergence. Les facteurs d'accord statistique (tableau 4.7) sont proches de ceux obtenus pour l'affinement de référence des données X seules. L'amélioration est obtenue pour les données neutrons polarisés dont les facteurs d'accord statistique passent par exemple de 2.95% pour l'affinement Pv-κ en pondération NLOG à 2.2%. Les meilleurs facteurs d'accord pour les neutrons polarisés sont obtenus avec les schémas de pondération LOG (R_W^{NP}=2.11%) suivi par NLOG (R_W^{NP}=2.20%) et enfin par UNIT (R_W^{NP}=2.34%).

Pondération	R^X(%)	R_W^X(%)	GoF^X	R^{NP}(%)	R_W^{NP}(%)	GoF^{NP}
UNIT	2.18	1.63	1.55	7.37	2.34	1.97
NLOG	2.17	1.62	1.54	6.47	2.20	1.85
LOG	2.19	1.65	1.57	6.42	2.11	1.77

Tableau 4.7 – Facteurs d'accord statistique après l'affinement joint des multipôles en spin

Les densités de charge résiduelle après l'affinement joint des multipôles (voir figures 4.10) montrent qu'il y a plus de résidus proches des atomes métalliques que ceux obtenus par l'affinement de référence des données rayons X (supérieurs à 0.2e.Å^{-3}) pour les schémas de pondération UNIT et LOG, alors que la carte résiduelle ne diffère que très peu de la référence pour le schéma de pondération



(a) UNIT (b) NLOG (c) LOG

Figure 4.10 – Cartes résiduelles après l'affinement joint des multipôles en spin, contours identiques à ceux de la figure 4.4

NLOG. Si l'on se réfère uniquement aux facteurs d'accord statistique la pondération LOG semble être la meilleure car elle permet d'obtenir les facteurs d'accord statistique les plus faibles pour les neutrons polarisés. Cependant grâce aux cartes résiduelles nous pouvons voir que la pondération NLOG permet d'obtenir des facteurs d'accord statistique plus faibles que UNIT et un peu plus élevé que pour LOG sans aucune dégradation des facteurs d'accord des données rayons X ou des cartes résiduelles.

Les résultats de ces affinements sont donnés dans les tableaux 4.8 et 4.9 et les densités statiques de déformation sont données sur les figures 4.11.

Le tableau 4.8 montre que les paramètres κ sont presque les mêmes quelque soit le schéma de pondération. Il est à noter que le schéma de pondération NLOG donne des résultats très proches de ceux obtenus par l'affinement des données X seules. Les densités statiques de déformation sont très proches pour les schémas UNIT et NLOG et légèrement différentes pour le schéma LOG. Pour l'atome Mn la densité statique de déformation présente une symétrie d'ordre 4 avec des lobes positifs dirigés vers les atomes du ligand (voir figure 4.11) dans le cas du schéma de pondération LOG ; avec les deux autres schémas UNIT et NLOG cela est très atténué et on observe aussi une petite réduction (0.1 e.Å^{-3}) dans la zone des paires libres des atomes O_1, O_2 et O_3. Ceci est dû aux différences entre les valeurs des κ' des atomes Mn et O (voir tableau 4.8), κ' variant de 1.34 à 1.15 et de 0.99 à 0.80 pour Mn et O respectivement. Plusieurs tests ont montré que cette variation des paramètres κ' est très fortement corrélée à un dipôle fort de l'atome O_4. Une discussion détaillée sur ces variations des paramètres κ' est présentée au paragraphe 4.4.4 page 88.

Les densités de spin (voir figures 4.11) montrent un dipôle important sur O_1 et une contribution quadrupolaire forte sur l'atome O_2 dans le cas de la pondération

Atomes		UNIT	NLOG	LOG	Affinement de référence (Multipolaire, données X seules)
Cu	κ	1.017(1)	1.003(1)	1.017(1)	1.002(1)
	κ'	1.03(1)	1.04(1)	1.02(1)	1.04(1)
Mn	κ	1.027(2)	1.012(2)	1.0222(7)	1.010(2)
	κ'	1.33(3)	1.34(3)	1.15(2)	1.36(3)
O	κ	0.973(1)	0.975(1)	0.972(1)	0.976(1)
	κ'	0.98(2)	0.95(1)	0.80(1)	0.96(1)
N	κ	0.979(2)	0.973(2)	0.981(2)	0.979(2)
	κ'	0.89(2)	0.84(2)	0.84(2)	0.87(2)
C	κ	1.022(2)	1.015(2)	1.016(2)	1.006(2)
	κ'	0.96(1)	0.90(1)	0.96(1)	0.87(1)

Tableau 4.8 – Paramètres κ après l'affinement joint des multipôles en fonction de la pondération comparés aux valeurs obtenues par un affinement des données rayons X seules.

UNIT, alors que pour la pondération LOG il n'y a pas de contribution dipolaire sur O_1 et les contributions quadrupolaires semblent identiques sur les deux atomes d'oxygène. O_3 présente un dipôle dans tous les cas. Si l'atome C_2 possède toujours un spin down, C_1 semble alterner entre spin up et down au cours des affinements (la valeur du spin sur C_1 est de l'ordre de grandeur de σ).

Le tableau 4.9 récapitule les valeurs des populations de spin et de charge obtenues par l'affinement joint et les compare aux populations de spin et de charge obtenues par les affinements de références des données neutrons polarisés seules et rayons X seuls. Comme attendu, le spin est majoritairement porté les atomes de Mn et Cu et la valeur du spin portée par ces deux atomes métalliques dépend très peu du schéma de pondération. La principale divergence est observée pour les atomes de carbone C_1 et C_2, où C_2 porte toujours un spin down alors que C_1 porte une petite population (de l'ordre de grandeur de l'écart type) dont le signe dépend des contraintes et des pondérations utilisées.

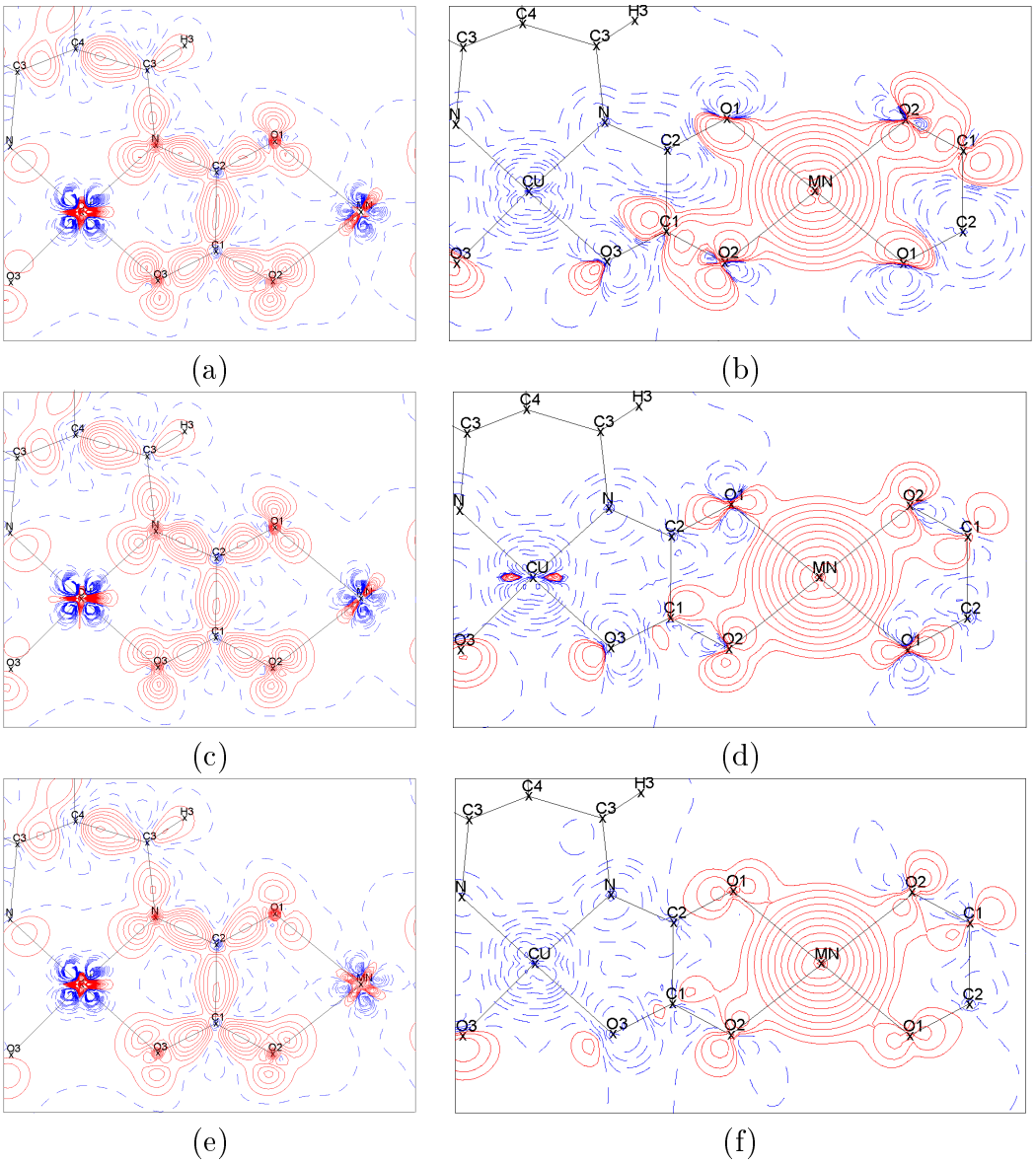


FIGURE 4.11 – Cartes de densité statique de déformation ((a), (c) et (e)) contours de 0.1 e.Å^{-3} positifs : ligne rouge continue, négatifs : tirets bleus. Cartes de densité de spin ((b), (d) et (f)), contours de à $\pm 0.01 \times 2^n$ (n=0,$\cdots$,12)μ_B.Å^{-3} ± 2, ± 3, ± 4 μ_B.Å^{-3}, positifs : lignes rouges continues, négatifs : tirets bleus. (a) et (b) schéma de pondération UNIT. (c) et (d) schéma de pondération NLOG. (e) et (f) schéma de pondération LOG.

Atomes	UNIT		NLOG		LOG		NP seuls	Rayons X seuls
	$P_V^{\uparrow}$ $P_V^{\downarrow}$	$P_V^{\uparrow}$-$P_V^{\downarrow}$	$P_V^{\uparrow}$ $P_V^{\downarrow}$	$P_V^{\uparrow}$-$P_V^{\downarrow}$	$P_V^{\uparrow}$ $P_V^{\downarrow}$	$P_V^{\uparrow}$-$P_V^{\downarrow}$		
Cu	4.44(2) 5.26(2)	-0.82(4)	4.50(2) 5.35(2)	-0.85(4)	4.44(1) 5.27(1)	-0.81(2)	-0.81(3)	9.92(4)
Mn	5.14(2) 0.09(2)	5.05(4)	5.23(2) 0.10(2)	5.13(4)	5.19(2) 0.06(2)	5.13(4)	5.15(4)	5.39(4)
O1	3.25(1) 3.24(1)	0.01(2)	3.23(1) 3.22(1)	0.01(2)	3.26(1) 3.25(1)	0.01(2)	0.02(2)	6.40(3)
O2	3.25(1) 3.24(1)	0.01(2)	3.22(1) 3.20(1)	0.01(2)	3.25(1) 3.23(1)	0.02(2)	0.01(1)	6.40(3)
O3	3.22(1) 3.25(1)	-0.04(2)	3.18(1) 3.23(1)	-0.05(2)	3.19(1) 3.26(1)	-0.07(2)	-0.05(2)	6.38(3)
O4	3.27(1) 3.22(1)	0.05(2)	3.25(1) 3.21(1)	0.04(2)	3.24(1) 3.21(1)	0.03(2)	0.03(1)	6.47(3)
N	2.66(2) 2.74(2)	-0.09(4)	2.67(2) 2.79(2)	-0.12(4)	2.63(1) 2.75(1)	-0.12(2)	-0.09(2)	5.27(6)
C1	1.87(2) 1.85(2)	0.02(4)	1.90(2) 1.89(2)	0.01(4)	1.89(2) 1.89(2)	0.00(4)	-0.05(2)	3.83(5)
C2	1.80(2) 1.88(2)	-0.07(4)	1.82(2) 1.85(2)	-0.04(4)	1.83(2) 1.85(2)	-0.03(4)	-0.05(2)	3.85(5)

Tableau 4.9 – Populations de valence des atomes après l'affinement joint des multipôles en fonction de la pondération comparées aux valeurs obtenues par les affinements de références.

4.4.3 Topologie de la densité de charge

L'analyse topologique de la densité électronique fournit une description précise des interactions dans les cristaux (**Q**uantum **T**heory of **A**toms **I**n **M**olecules (QTAIM)) [48]. Nous avons réalisé une analyse topologique basée sur la théorie de R. Bader en utilisant le programme NEWPROP [49]. Les caractéristiques des points critiques proches dans le plan du pont oxamato sont présentées dans le tableau 4.10.

Cette étude a été réalisée afin de voir l'influence des différents schémas de pondération sur les grandeurs topologiques telles que la densité de charge ou la valeurs du laplacien aux points critiques, qui servent à caractériser la nature des liaisons.

Nous pouvons voir que si les schémas de pondération semblent affecter les densités de spin (voir figures 4.11 (b), (d) et (f)) et plus légèrement les densités de charge (voir figures 4.11 (a), (c) et surtout (e)), on peut constater que ces modifications sont très légères car elles ne se traduisent pas sur la topologie de la

Point critique	UNIT		NLOG		LOG		Rayons X seuls	
	ρ (e.Å^{-3})	$\nabla^2\rho$ (e.Å^{-5})	ρ (e.Å^{-3})	$\nabla^2\rho$ (e.Å^{-5})	ρ (e.Å^{-3})	$\nabla^2\rho$ (e.Å^{-5})	ρ (e.Å^{-3})	$\nabla^2\rho$ (e.Å^{-5})
Mn-O_1	0.36	6.2	0.37	6.3	0.38	6.2	0.37	6.2
Mn-O_2	0.36	6.1	0.36	6.1	0.38	6.0	0.36	6.1
O_1-C_2	2.44	-21	2.45	-21	2.43	-21	2.48	-23
O_2-C_1	2.69	-26	2.69	-26	2.70	-27	2.68	-23
C_1-C_2	1.64	-11	1.63	-11	1.63	-11	1.66	-13
N-C_2	2.47	-24	2.47	-23	2.50	-25	2.49	-25
O_3-C_1	2.56	-24	2.56	-24	2.65	-27	2.57	-23
Cu-O_3	0.50	9.9	0.50	9.9	0.51	9.8	0.50	9.9
Cu-N	0.62	11	0.64	11	0.64	11	0.67	10
N-C_3	1.70	-11	1.70	-11	1.70	-11	1.68	-8.9
cycle Cu-N-...-O_3	0.16	3.0	0.16	3.3	0.16	3.1	0.13	3.5
cycle Mn-O_1-...-O_2	0.14	2.0	0.13	2.2	0.13	2.2	0.12	2.4

Tableau 4.10 – Comparaison des valeurs topologiques des points critiques du pont oxamato en fonction des différents schémas de pondération

densité de charge. En effet toutes les valeurs topologiques restent quasi-inchangées ce qui signifie que quel que soit le schéma de pondération l'apport d'information de la part des données neutrons ne modifie pas la modélisation des interactions.

Ce test ne permet donc pas de départager les schémas de pondérations qui donnent tous des résultats similaires.

4.4.4 Traitement du κ' de Mn

L'affinement des κ' (voir paragraphe 4.4.2.2) avec les schémas de pondération UNIT et NLOG, donne pour Mn et O des valeurs relativement proches de celles de l'affinement rayons X seuls, soit 1.36 et 0.96, respectivement. En revanche avec le schéma de pondération LOG on obtient 1.15 et 0.80 respectivement. Cette disparité se retrouve lors du test suivant : on affine les κ' en ne dédoublant que les multipôles de Mn et Cu, mais pas ceux des oxygènes on trouve alors avec le schéma de pondération LOG $\kappa'_{Mn} = 1.06$ et $\kappa'_O = 0.95$ et avec les schémas de pondération NLOG et UNIT $\kappa'_{Mn} = 1.34$ et $\kappa'_O = 0.96$.

L'explication suivante peut être avancée : il semble que pour les rayons X la valeur de κ'_{Mn} est proche de 1.36, alors que pour les neutrons polarisés cette valeur est proche de 1. La densité de charge autour de Mn étant majoritairement sphérique les multipôles du manganèse ne jouent qu'un rôle secondaire dans la détermination

de κ'_{Mn}, cela rend la détermination de κ'_{Mn} difficile, et on tombe alors dans un "minimum plat" autour de 1.34. Ce qui conforte l'hypothèse de "minima plats" locaux est l'observation des cartes résiduelles autour de Mn qui ne changent quasiment pas que l'on ai $\kappa'_{Mn} = 1.34$ ou $\kappa'_{Mn} = 1.06$. Les neutrons polarisés sont quant à eux plus sensibles aux valeurs prises par les paramètres de Mn car cet atome porte la majorité du spin et favorisent κ'_{Mn} proche de 1. Pour les schémas de pondération UNIT et NLOG les données rayons X imposent une valeur de κ'_{Mn} proche de 1.36 et seule la pondération LOG donne suffisamment de poids aux neutrons polarisés pour changer cette valeur. Si un dipôle en spin est autorisé sur O_4 cela ne change rien pour les schémas de pondérations UNIT et NLOG où $\kappa'_{Mn} = 1.34$ et $\kappa'_0 = 0.95$, le dipôle en spin vaut alors -0.03. Cependant avec la pondération LOG un autre compromis est trouvé, $\kappa'_{Mn} = 1.15$ et $\kappa'_0 = 0.80$ et la valeur du dipôle en spin vaut presque le triple (-0.08).

La simple introduction de ce dipôle sur O_4 avec la pondération LOG améliore R_{WNP} de 0.20% (passant de 2.53% à 2.33%) en dégradant le R_{WX} de 0.03%. Cette forte amélioration de R_{WNP} accompagnée de fort changement dans les valeurs de κ'_{Mn}, κ'_O et du dipôle sur O_4 nous laisse penser qu'il peut s'agir d'un artefact (bruit, résolution ...) dû au petit nombre de données neutrons polarisés, nous avons donc décidé de ne pas affiner les multipôles en spin de cet atome, par la suite.

4.4.5 Affinement joint "le plus raisonnable"

Des affinements précédents, il est très difficile de déterminer quels multipôles doivent être affinés en spin pour les atomes du ligand, en effet tous ces atomes portent de petites valeurs de spin et donc des écarts très faibles entre les multipôles up et down (de l'ordre de σ) changent fortement la forme des cartes de spin. Dans les affinements réalisés les valeurs des multipôles en spin ne dépassaient que très rarement 2σ quelque soit la pondération (seul le dipôle de O_4 dépassait 3σ en pondération LOG), or nous pouvons constater que les cartes de spin changent beaucoup.

C'est pourquoi malgré le fait que dans les données neutrons polarisés à notre disposition il y ait de l'information sur la déformation de la densité de spin, il n'est pas possible de l'extraire proprement à cause des fortes corrélations qui existent entre les différents paramètres du modèle.

Pour pallier ce problème nous proposons l'affinement joint "le plus raisonnable", dans lequel les seuls multipôles que nous affinons sont les quadrupôles et hexadécapoles des atomes métalliques (Mn et Cu). Nous affinons également les populations de valence dédoublées pour les atomes C,N et O ainsi que κ/κ' non-dédoublés, les autres paramètres (valence des atomes non-magnétiques etc...) sont affinés de manière classique. Cette solution n'est pas nécessairement la seule possible, il est en effet envisageable d'affiner certains multipôles des atomes du pont ; nous avons cependant fait ce choix car il est extrêmement difficile d'établir un critère objectif permettant de sélectionner les multipôles qui vont être dédoublés. Cette solution

a également l'avantage de réduire le nombre de paramètres affinés sans nuire à la qualité du modèle, car elle laisse de la flexibilité au modèle au niveau des atomes métalliques qui portent le plus de spin.

Le nombre de paramètres affinés au total est de 422 pour 6880 réflexions pour les données rayons X et 44 pour 228 réflexions pour les données neutrons polarisés. Le rapport $228/44 \approx 5$ peut paraitre à la limite de ce qui est habituellement accepté mais il tient compte des paramètres κ et κ' (6 paramètres κ et 5 paramètres κ') qui sont affinés à la fois sur les X et sur les neutrons polarisés (ils ne sont donc pas complètement libres).

Un diagramme présentant le squelette général de la procédure d'affinement joint est indiqué sur la figure 4.12. Il s'agit ici d'insister sur le fait qu'un affinement joint tout comme un affinement de densité de charge n'est PAS une procédure routinière c'est pourquoi une analyse attentive des résultats intermédiaires est primordiale, la stratégie d'affinement devant être adaptée à chaque cas.

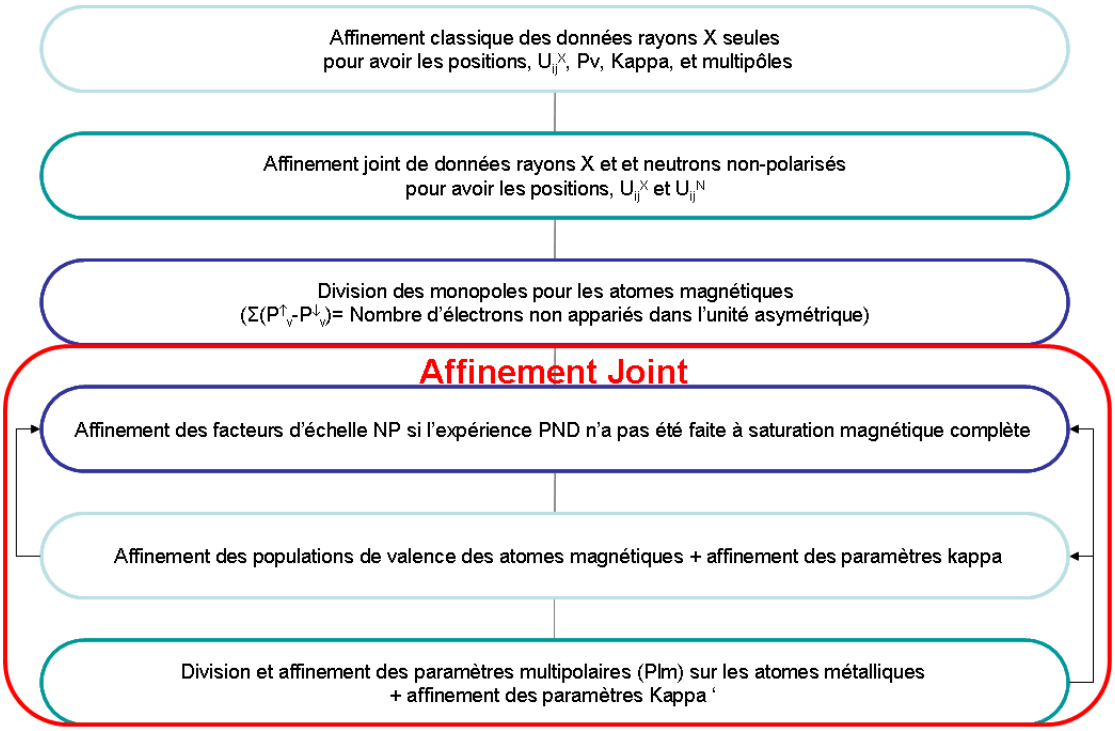
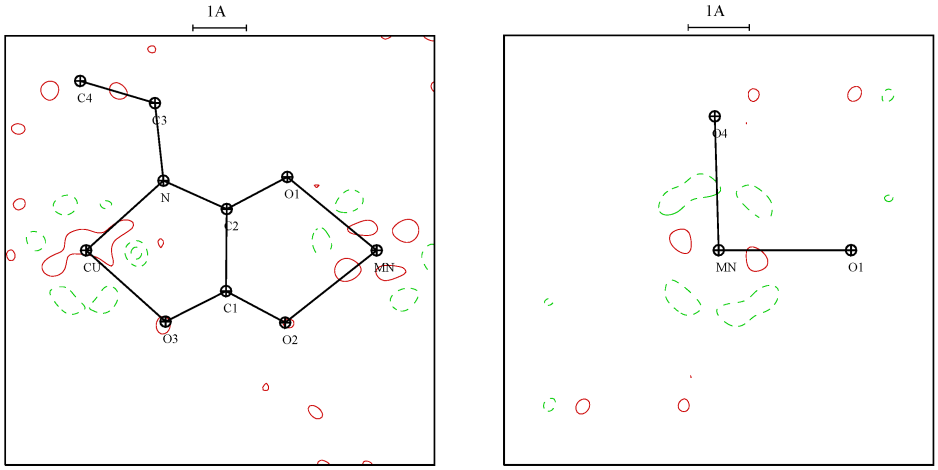


Figure 4.12 – Diagramme présentant une procédure possible d'affinement joint

L'affinement joint "le plus raisonnable" qui est présenté ici a été réalisé avec la pondération LOG, il est comparé par la suite aux affinements de références (figure 4.13, 4.14 et 4.15 à comparer aux figures 4.4, 4.7 et 4.8, voir également le tableau 4.11). Les facteurs d'accord statistique pour cet affinement sont : R_w^X=1.63%, GoF^X=1.58 et R_w^{NP}=2.53%, GoF^{NP}=2.17.



(a) (b)

FIGURE 4.13 – Cartes de densité de charge résiduelle ($\sin(\theta)/\lambda \leq 0.8$ Å^{-1})(a) dans le plan Mn-Cu-O_1, (b) dans le plan Mn-O_1-O_4 obtenues par l'affinement joint "le plus raisonnable". Contours de 0.1 e.Å^{-3} positifs : lignes rouges continues, négatifs : tirets verts

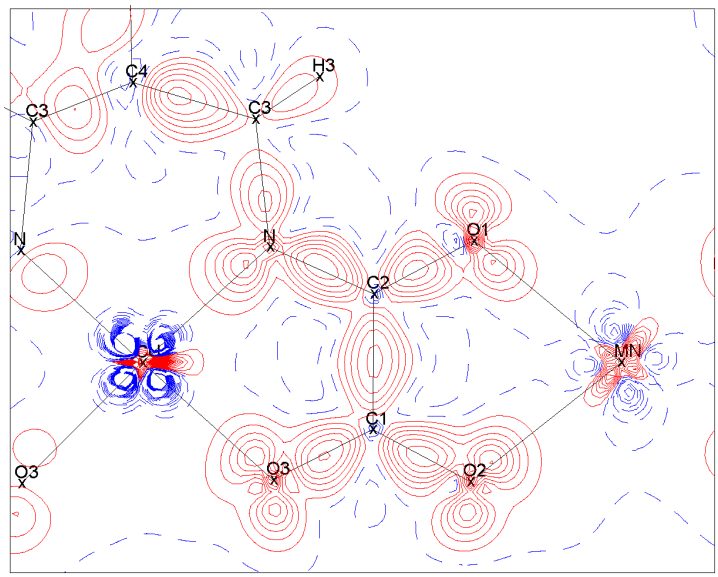


FIGURE 4.14 – Cartes de densité statique de déformation obtenue par l'affinement joint "le plus raisonnable". Contours tracés à 0.1 e.Å^{-3} positifs : lignes rouges continues, négatifs : tirets bleus

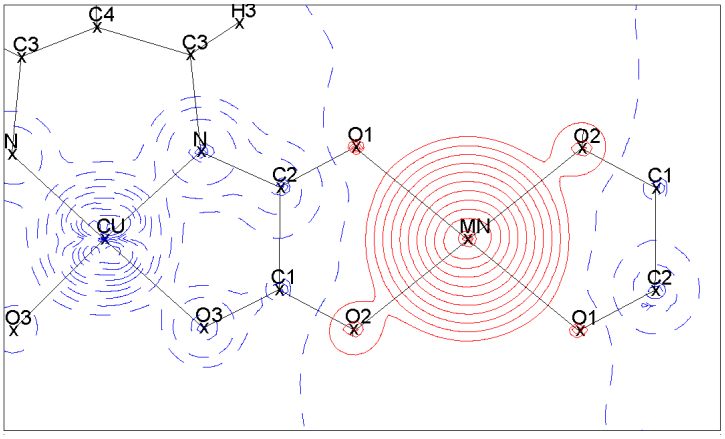


FIGURE 4.15 – Carte de densité de spin obtenue par l'affinement joint "le plus raisonnable". Contours tracés à 0.01×2^n μ_B.Å^{-3} spin up : lignes rouges continues, spin down : tirets bleus

Atomes	$P_v^{\uparrow}$-$P_v^{\downarrow}$	NP seuls	$P_v^{\uparrow}$+$P_v^{\downarrow}$	rayons X seuls
Cu	-0.85(3)	-0.81(3)	9.91(3)	9.92 (4)
Mn	5.13(2)	5.15(4)	5.38(2)	5.39 (4)
O_1	0.01(2)	0.02(2)	6.39(2)	6.40 (3)
O_2	0.01(2)	0.01(1)	6.39(2)	6.40 (3)
O_3	-0.04(2)	-0.05(2)	6.37 (2)	6.38 (3)
O_4	0.05(2)	0.03(1)	6.46(2)	6.47 (3)
N	-0.10(5)	-0.09(2)	5.25(5)	5.27 (6)
C_1	-0.02(4)	-0.05(2)	3.85(4)	3.83 (5)
C_2	-0.05(4)	-0.05(2)	3.87(4)	3.85 (5)

Tableau 4.11 – Populations de spin après l'affinement joint "le plus raisonnable" (pondération LOG).

Les deux distributions sont très similaires, mais il est à noter que l'affinement joint a l'avantage de n'imposer aucune hypothèse initiale quand à la forme de la densité de spin sur les deux métaux (sphérique pour Mn et de type x^2-y^2 pour Cu) comme cela a été fait dans l'affinement précédent des données neutrons polarisés seules. L'intérêt de cet affinement joint est de mettre en évidence l'asphéricité de la densité de spin.

4.5 Conclusion et perspectives

Un affinement joint des densités de charge et de spin basé sur deux jeux de données de diffraction des rayons X et des neutrons polarisés a été réalisé avec succès sur un composé magnétique moléculaire. Il ressort de cette étude que l'application de contraintes sur les multipôles est cruciale afin de limiter les corrélations entre paramètres multipolaires $\uparrow$ et $\downarrow$. Les différents schémas de pondération n'ont montré de différences que sur un seul paramètre (κ'_{Mn}) et les résultats trouvés par ces différents schémas de pondération restent très proches, le schéma de pondération LOG est celui qui permet de donner le plus de poids aux jeux de données les plus petits et c'est le seul qui a mis en évidence une compétition entre les données X et neutrons. Le schéma de pondération NLOG semble moins améliorer les facteurs d'accord statistique neutrons que LOG (mais plus que UNIT) mais ne dégrade pas du tout les facteurs d'accord statistique des données rayons X, ce qui en fait le meilleur compromis. Si le schéma de pondération UNIT semble être le plus "mauvais", il est difficile de déterminer quel est le "meilleur" entre LOG et NLOG car ils ont tous les deux leurs avantages. En effet au cours de nos tests le schéma de pondération LOG semble converger plus vite (et sortir des minima locaux plus facilement), cependant la stabilité de l'affinement (qui est non linéaire à cause de la contrainte), quand on affine des paramètres très corrélés, varie en fonction du schéma de pondération, le schéma LOG est parfois moins stable car plus sensible au bruit ou aux terminaisons de série des données neutrons polarisés, moins complètes que les données rayons X.

Cet instabilité de l'affinement présente tout de même quelques avantages car elle est un signal d'alarme quand certain paramètres trop corrélés sont affinés en même temps et permet donc d'adapter les paramètres qu'on libère.

La procédure d'affinement joint que nous avons proposée peut, bien sûr, évoluer car elle n'a pour l'instant été établie que sur un seul composé et seul un grand nombre d'études différentes comprenant des composés de différentes natures permettra de définir une procédure efficace et pourra permettre de dégager avec plus de certitudes les éventuels avantages ou inconvénients des contraintes et schémas de pondération.

Chapitre 5

Application de l'affinement joint à un complexe di-nucléaire de Cuivre(II)

5.1 Introduction

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents l'affinement joint, permettant de combiner des données issues d'expérience de diffraction des rayons X, des neutrons non-polarisés et des neutrons polarisés, a été mis en place et testé sur le composé bimétallique MnCu(pba). Dans ce chapitre nous allons appliquer l'affinement joint à trois jeux de données de diffraction sur monocristal issues des rayons X, des neutrons non-polarisés et des neutrons polarisés, sur le complexe d'azido cuivre (II) : $Cu_2L_2(N_3)_2$ avec L=1,1,1-trifluoro-7-(dimethylamino)- 4-méthyle-5-aza-3-heptène-2-onato. Dans ce composé les atomes de cuivre sont dans le mode de coordination end-to-end (abrégé en EE), et présentent des interactions ferromagnétiques entre eux (voir figure 5.2).

En effet la plupart des complexes de cuivre dans le mode coordination end-on (abrégé en EO, voir figure 5.1) ont un double pont généralement symétrique et présentent des interactions ferromagnétiques fortes ou faiblement anti-ferromagnétiques entre atomes de cuivre [78, 79] alors que les systèmes EE présentent des interactions nulles ou faiblement anti-ferromagnétiques dans le cas d'un pont asymétrique voir fortement anti-ferromagnétique dans les quelques cas de pont symétrique(pour une revue détaillée des complexes cuivre-azido voir Adhikary et al [79]). Les systèmes EO, de par la nature ferromagnétique des interactions inter cuivre, ont été beaucoup plus étudiés [80, 81, 82, 83, 84]. Leur comportement magnétique a dans un premier temps été expliqué par un phénomène de polarisation de spin [81, 83] cependant une étude de diffraction de neutrons polarisés a montré que le phénomène majoritaire est la délocalisation de spin [85] et que le phénomène de polarisation de spin n'intervient qu'au sein du pont azido lui-même. Les systèmes EE ont été beaucoup moins

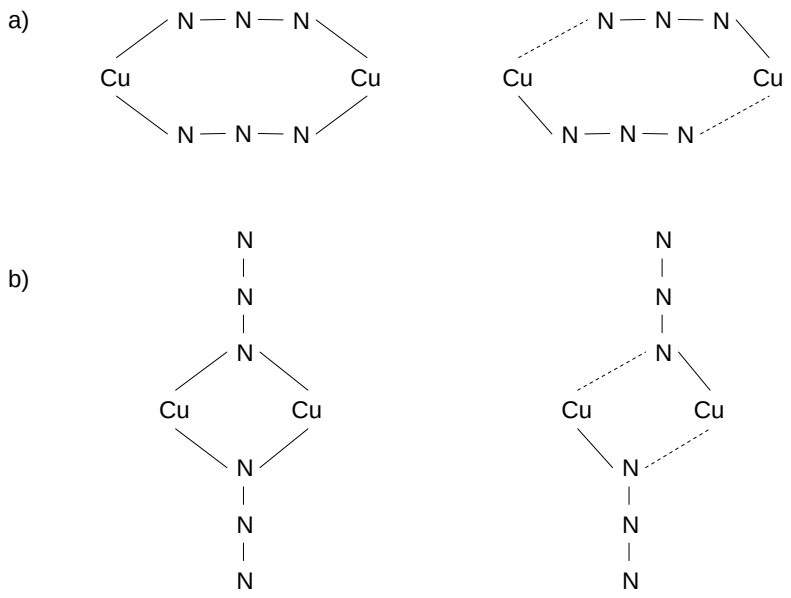


FIGURE 5.1 – mode de coordination a) end-to-end (EE) b) end-on (EO), symétrique et asymétrique.

étudiés [86] car il semblait, dans un premier temps, qu'ils ne présentaient que des interactions anti-ferromagnétiques. Plusieurs études ont été néanmoins conduites et ont montré un lien entre les distorsions structurales (paramètre τ de Addison [87], paramètre $\delta = d_{long}(Cu-N) - d_{court}(Cu-N)$ de Carvajal [88] etc ...) et les propriétés magnétiques des complexes EE [89, 90, 88, 79]. Il apparait maintenant que les relations magnéto-structurales sont subtiles : l'étude par diffraction des neutrons polarisés d'Aronica et al [78] sur ce composé EE présentant des interactions ferromagnétiques, faisant suite à une précédente étude sur un composé EO [85], a eu pour but d'essayer de clarifier le rôle joué par le pont azido dans les propriétés magnétiques du complexe.

Sur la figure 5.2 qui représente la variation de la susceptibilité magnétique fois la température (χT) en fonction de la température, on constate que la diminution de la température se traduit par une augmentation continue de χT jusqu'à 8K où cette fonction atteint son maximum (χ=1.05 cm^{3}K^{-1}mol^{-1}) ce qui est en accord avec la valeur maximale attendue pour deux atomes de cuivre couplés de manière ferromagnétique (S=1). La décroissance observée en dessous de 8K est due à de faibles interactions anti-ferromagnétiques entre complexes diatomiques.

Nous avons étudié ce composé car d'une part des données de diffraction de neutrons non-polarisés et de neutrons polarisés de bonnes qualités étaient disponibles et d'autre part à notre connaissance aucune étude de densité électronique par diffraction des rayons X haute résolution n'avait été réalisée, ce qui fait de ce composé

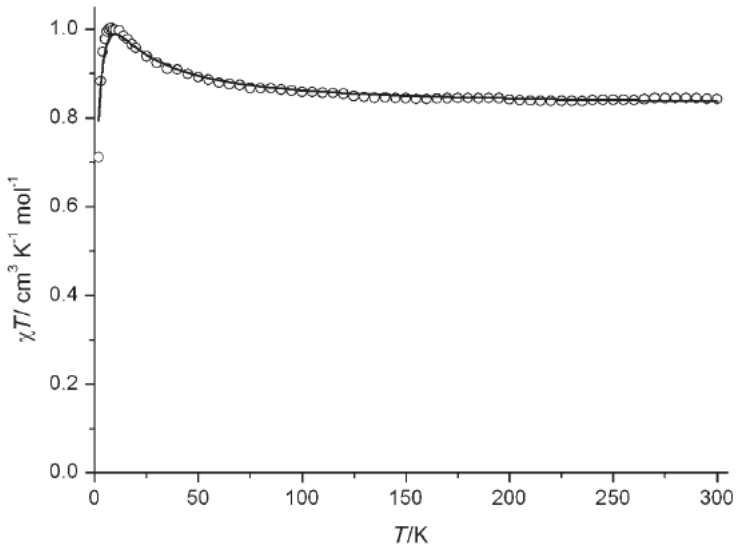


FIGURE 5.2 – Courbe représentant l'évolution du produit χT en fonction de T pour le complexe de $Cu_2L_2(N_3)_2$, extrait d'Aronica et al [78]

un bon candidat pour un affinement joint. Nous pourrons également comparer ces densités expérimentales de charge et de spin aux densités théoriques à un niveau fondamental qui n'était pas encore accessible.

5.2 Affinement joint

5.2.1 Diffraction des rayons X

5.2.1.1 Mesures

Le complexe d'azido cuivre (voir figure 5.3) a été synthétisé sous forme de monocristal au Laboratoire des Multi-matériaux et Interfaces (LMI) de l'Université de Lyon 1(UCB) et a été recristallisé par évaporation lente dans du méthanol au Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations (CRM2) de l'Université de Lorraine. Un monocristal parallélépipédique noir de taille $0.09\times0.13\times0.20$ mm^3 a été utilisé pour les mesures de diffraction des rayons X à haute résolution et à 10K avec un diffractomètre SuperNova d'Oxford Diffraction équipé d'un refroidisseur à hélium Helijet.

La collecte des données, l'indexation des réflexions , la détermination de la maille, l'indexation des faces et le traitement de données incluant la correction d'absorption ont été réalisés à l'aide du programme Crysalis (Oxford Diffraction)[91, 92]. Le complexe d'azido cuivre cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$ cependant les études précédentes [78] ont traité ce composé dans le groupe d'espace équivalent

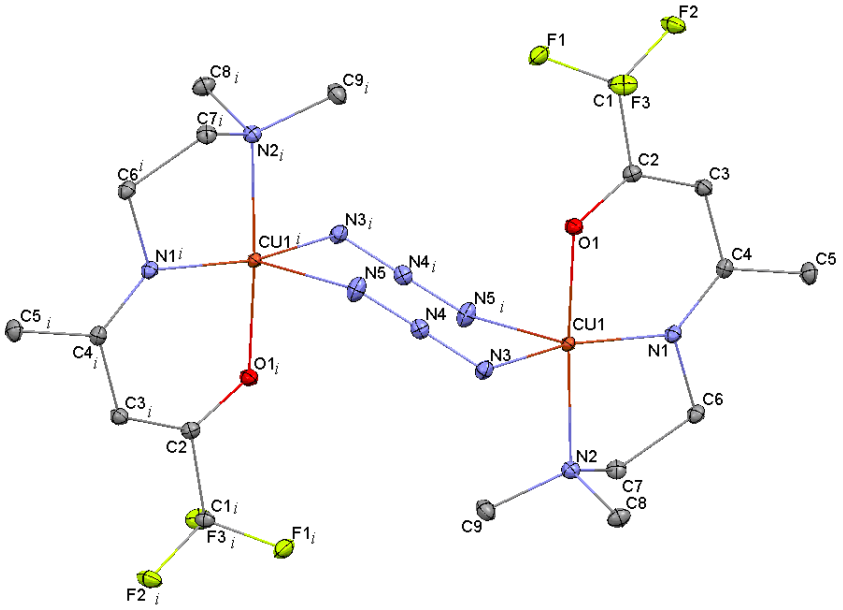


FIGURE 5.3 – Structure à 10 K du $Cu_2L_2(N_3)_2$. Les ellipsoïdes sont tracés à 50% de probabilité. i : fait référence aux atomes obtenus par le centre d'inversion (au centre du double pont azido)

$P2_1/n$, nous l'avons donc, à des fins de comparaison, traité également en $P2_1/n$. Le logiciel SORTAV [42, 43, 44] nous a permis de moyenner les 72 709 réflexions mesurées en 15 731 réflexions uniques allant jusqu'à $sin\theta/\lambda = 1.137Å^{-1}$. La redondance des données, assez faible (4.6), est due aux conditions expérimentales, le bidon d'hélium alimentant le refroidissement en flux ouvert impose une durée maximale de 35 h, ce qui impose de choisir entre forte redondance et haute résolution.

5.2.1.2 Structure

La première étape a été d'affiner la structure et la densité de charge totale du complexe de cuivre (II) sur les données rayons X seules. La structure a été résolue par des méthodes directes et affinée à l'aide de SHELXL-97[42, 43, 44] et dans l'approximation de l'atome indépendant (IAM)($R_{Obs\ I\geq 2\sigma}$(I)=3.98% and R_{all}=9.00%). La structure est présentée sur la figure 5.3.

L'atome de cuivre occupe un site pyramidal constitué de 3 atomes d'azote et d'un oxygène dans le plan de base et d'un atome d'azote du pont azido dans la direction apicale. Cette coordination fait intervenir des longueurs de liaisons différentes : Cu-N_1 = 1.9590(6)Å Cu-N_2 = 2.0357(7)Å Cu-N_5 = 1.9995(7)Å et Cu-O_1 = 1.9300(6)Å dans le plan de base et Cu-N_3 = 2.3454(7)Å dans la direction apicale. L'atome de cuivre se trouve déplacé de 0.179Å hors du plan de base en direction de l'atome d'azote apical, et il est à 0.768Å du plan défini par le pont

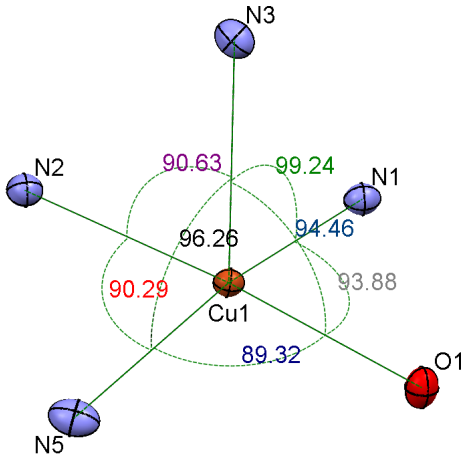


Figure 5.4 – Polyèdre de coordination de l'atome de cuivre, les angles sont en degrés. Les ellipsoïdes sont tracés à 50% de probabilité.

azido. Les angles de l'environnement pyramidal de l'atome de cuivre sont reportés sur la figure 5.4. Le paramètre de Addison vaut $\tau = \frac{(N_2-\widehat{Cu}-O_1)-(N_1-\widehat{Cu}-N_5)}{60°} = 0.18$ et l'angle de torsion Cu-N$\cdots$N-Cu vaut 51.6 ° .

Le facteur d'accord statistique R atteste de la qualité globale des données et du modèle, mais pour identifier spécifiquement les régions de l'espace qui sont bien prise en compte ou non dans le modèle, les cartes de densité de charge résiduelle ont été calculées (figure 5.5). Des maxima de densité sont présents, comme attendu, au niveau des liaisons inter-atomiques et aux alentours de l'atome de cuivre, ce qui permet de deviner la forme générale de la densité de charge qui sera (ou devra être) modélisée.

5.2.1.3 Affinement multipolaire

Afin de modéliser la densité électronique totale, le précédent modèle IAM a été pris comme point de départ de l'affinement multipolaire réalisé à l'aide du programme MOLLYNX.

L'affinement multipolaire est basé sur 7208 facteurs de structure (F) pour lesquels $I > 3\sigma(I)$ et $\sin(\theta)/\lambda \leq 1.00\text{Å}^{-1}$, en raison du trop faible rapport $I/\sigma(I)$ pour une résolution supérieure à 1.00Å^{-1}. Les positions et les paramètres d'agitation thermique des atomes autres que les hydrogènes ont d'abord été affinés à haut angle ($\sin(\theta)/\lambda \geq 0.8$ Å^{-1}). Les atomes d'hydrogène ont été déplacés le long des liaisons X-H aux distances neutrons tabulées [41]. Ensuite les populations de valence ainsi que les multipôles jusqu'à l'ordre l=4 pour Cu, O et N, l=3 pour C et F alors qu'un seul dipôle a été affiné pour les atomes d'hydrogène. Les densités de cœur et de valence sphérique ont été calculées en utilisant les fonctions

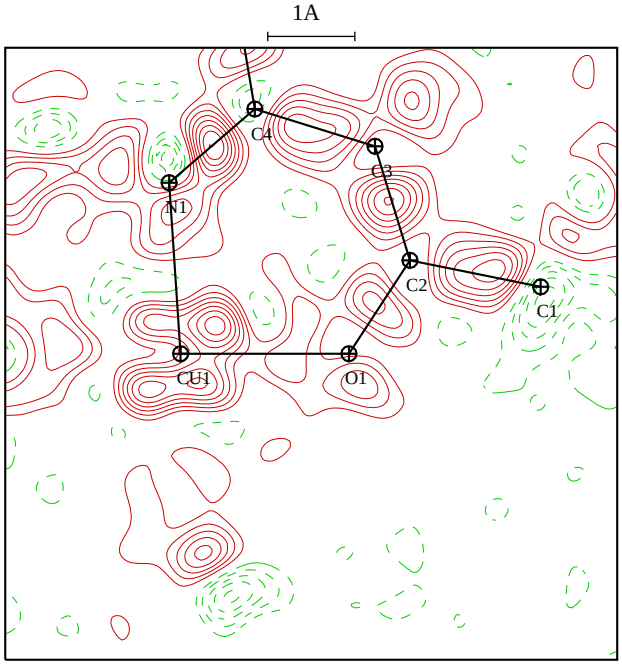


Figure 5.5 – Carte de densité de charge résiduelle après l'affinement sphérique dans l'approximation IAM pour $\sin(\theta)/\lambda \leq 0.8\text{Å}^{-1}$. Contours tracés à 0.1 e.Å^{-3} positifs : lignes rouges continues, négatifs : tirets verts.

d'ondes Hartree-Fock de Clementi et Roetti [36]. Les fonctions d'ondes radiales utilisées pour modéliser la densité de déformation sont des fonctions de Slater avec les valeurs de n_l et ζ_l présentées dans le tableau 5.1

	n_l	ζ_l bohr^{-1}
Cu	4,4,4,4,4	8.80
F	2,2,2,3	4.28
O	2,2,2,3,4	4.46
N	2,2,2,3,4	3.84
C	2,2,2,3	3.18
H	1,1	2.00

Tableau 5.1 – Paramètres n_l et ζ_l des fonctions de Slater utilisées dans le modèle multipolaire.

Deux configurations différentes ont été affinées pour la valence de l'atome de cuivre : $4s^2\ 3d^9$ (neutre) et $4s^0\ 3d^9$ (Cu (II)). La configuration $4s^1\ 3d^{10}$ (neutre) n'a pas été retenue car elle suppose que l'électron célibataire est dans une orbitale 4s sphérique ce qui implique une distribution sphérique du spin, or la précédente étude par Aronica et al [78] a montré que la densité de spin au niveau de l'atome de cuivre n'est pas sphérique. Dans les deux modèles retenus l'orbitale 4s est trop diffuse ce qui rend son occupation impossible à affiner, elle a donc été fixée à 2 électrons dans le modèle 1 et incluse dans le cœur. Ce problème de modélisation des paramètres des électrons 4s est bien connu (voir par exemple Holladay et al [39]).

Ni les facteurs d'accord statistique ni les cartes de densité résiduelle ne permettent de choisir un des deux modèles. Cependant, l'intégration de charge topologique (AIM [48]) et les populations de valence (P_v vaut approximativement 10.3e dans les deux cas) favorisent le deuxième modèle. En effet dans le premier modèle l'atome de cuivre a une charge topologique de 0e et une population de valence de 10.3 électrons ce qui n'est pas cohérent avec la charge topologique. Dans le second modèle l'atome de cuivre a une charge topologique de +0.7e et une population de valence de 10.3 électrons ce qui est cohérent et peut-être interprété en avançant le fait que l'orbitale 4s, à cause de sa large extension spatiale, doit interagir avec les orbitales des ligands pour former une orbitale moléculaire. Le modèle pseudo atomique de Hansen & Coppens peut très bien décrire les orbitales atomiques mono-centriques mais présente quelques limites quant à la description des orbitales moléculaires multi-centriques, c'est pourquoi l'excès apparent de 1.3 électrons peut être interprété comme les "électrons 4s" de l'atome de cuivre dans l'orbitale moléculaire (formé par l'interaction entre l'orbitale 4s du cuivre et les orbitales 2p du ligand).

Le modèle final (retenant la configuration $4s^2\ 3d^9$ pour l'atome de cuivre), comprenant 625 paramètres affinés sur 7208 réflexions (I>3σ (I), $sin\theta/\lambda < 1.00\text{Å}^{-1}$), conduit à un facteur d'accord R(F)=2.30%, R_w(F)=1.51% et un GoF égal à 1.08. A la fin de l'affinement le test de liaison rigide [93] a été effectué à l'aide du programme BODY de la suite MOLLY. Les différences maximales de la moyenne quadratique de l'amplitude des vibrations le long d'une liaison (pour des atomes de masses similaires) sont 0.0013Å^2 pour la liaison C_6-N_1 et 0.0019Å^2 pour la liaison C_1-F_1, le léger désordre au niveau des atomes de fluor permet d'expliquer la difficulté à modéliser la vibration de ces trois atomes. Ce désordre est alors modélisé par des paramètres d'agitation thermique élevés et une forte dilatation de la valence des atomes de fluor (en effet ζ_F=4.28 au lieu de 5.11 habituellement). La moyenne du test de liaison rigide pour les 16 liaisons du complexe est de 0.0006Å^2 ce qui satisfait le critère d'Hirshfeld [93] (les deux liaisons légèrement au dessus de la limite fixée par Hirshfeld à 0.001Å^2 sont les deux liaisons précédemment citées, C_6-N_1 et C_1-F_1).

5.2.2 Diffraction de neutrons polarisés

Les données de diffraction des neutrons polarisés ont été mesurées au LLB sur un monocristal (6x5x1 mm^3) à 2K sous un champ magnétique de 5T [78]. Cependant afin de comparer l'affinement joint réalisé sur les rapports de flippings aux affinements séparés rayons X et neutrons polarisés, un nouvel affinement du modèle de spin a été effectué [94]. Comme les rapports de flipping pour les réflexions équivalentes (h,k,l) et (h,-k,l) peuvent être différents, l'affinement a été réalisé avec les 212 rapports de flippings au lieu des 123 facteurs de structure magnétique uniques [78]. La correction de polarisation du spin nucléaire des atomes d'hydrogène à été prise en compte ($f^H_{PN} = 0.03710^{-12}$ cm pour H=5T et T=2K). Pour l'affinement à l'aide des facteurs de structure magnétique (F_M) la contribution orbitalaire, calculée à l'aide de l'expression 2.16 avec la valeur $\mu_s(g-2)/g = 0.069\mu_B$, a été soustraite des facteurs de structure expérimentaux pour obtenir uniquement la contribution magnétique de spin. Pour tenir compte de la contribution orbitalaire dans l'affinement sur les rapports de flippings, deux monopoles (P_v et P_{00}) ont été affinés, l'un représentant la contribution de spin et l'autre la contribution orbitalaire, ce qui conduit à une valeur de 0.071(6) μ_B pour la contribution orbitalaire, très proche de la valeur théorique utilisé pour la correction des facteurs de structure magnétiques de 0.069 μ_B.

Les valeurs des populations de monopole et des paramètres de contraction/dilatation (κ', affinées pour le cuivre uniquement) pour cet affinement sur les rapports de flipping, sont reportées dans le tableau 5.6. La qualité du modèle s'améliore lorsque l'on utilise un modèle d'orbitales atomiques par rapport à un modèle sphérique (tableau 5.6), ce qui conduit à R_w(|1-R|)=0.079 et GoF=1.30 avec les coefficients d'orbitale suivant :

$$\varphi_{3d}(Cu) = 0.8(4)d_{x^2-y^2} - 0.4(2)d_{z^2} + 0.3(2)d_{xz} - 0.3(2)d_{yz} + 0.2d_{xy} \qquad (5.1)$$

Les paramètres multipolaires de l'atome de cuivre sont contraints pendant l'affinement à travers leurs relations aux coefficients d'orbitales tel que calculés par Holladay et al et Ressouche [39, 95]. La somme des populations monopolaires est égale à $1.02(2)\mu_B$ par unité asymétrique donc à $2.04(4)\mu_B$ par molécule en excellent accord avec la magnétisation obtenue par des mesures SQUID à 2K et 5T (1.98 μ_B/molécule)

5.2.3 Affinement joint

L'utilisation conjointe des rayons X et des neutrons non-polarisés a permis d'affiner les positions des atomes d'hydrogène sans avoir à les placer à la bonne distance des atome de carbone (comme cela est fait dans l'affinement des données rayons X seules). Un tel affinement permet de tester l'affinement des positions des atomes d'hydrogène avec les différents schémas de pondération. Les tests sur les distances C-H montrent que tous les schémas de pondérations conduisent à des résultats identiques (dans la limite de 1σ, voir tableau 5.2). Ces résultats sont proches des valeurs moyennes tabulées par Allen et al [41]. Ils sont également en accord avec les conclusions de l'article de Coppens et al de 1981 sur un affinement joint X/N [14] dans lequel il est montré que les positions des atomes d'hydrogène dépendent à 96% des données neutrons et sont donc très peu influencées par les données X (ils utilisent alors un schéma de pondération équivalent à UNIT), ceci s'explique par la faible contribution des atomes d'hydrogène aux facteurs de structure X, alors que cette contribution est beaucoup plus grande pour les facteurs de structure nucléaire.

Afin de réaliser l'affinement joint de charge et spin nous avons donc utilisé le programme MOLLYNX [59] qui nous a permis d'affiner conjointement trois type de données issus d'expériences de diffraction des rayons X, de neutrons polarisés et de neutrons non-polarisés (voir tableau 5.3).

Dans cet affinement joint les paramètres dédoublés sont :

- $P_v^{\uparrow}$ et $P_v^{\downarrow}$ pour les atomes de cuivre, d'azotes et d'oxygène
- quadrupôles et hexadecapôle up et down pour l'atome de cuivre
- $\kappa_{Cu}^{\uparrow}$ et $\kappa_{Cu}^{\downarrow}$

Tous les autres paramètres non-dédoublés ont également été affinés de manière habituelle : positions, agitations thermiques X et neutron, populations de valence etc...

5.2.3.1 Comparaison des schémas de pondération

D'après nos tests du chapitre précédent les deux meilleurs schémas de pondération sont NLOG et LOG, nous avions conclu qu'il était difficile de déterminer

	UNIT	NLOG	LOG	Allen et al [41]
C_3-H_3	1.08(1)	1.08(1)	1.076(7)	1.082
C_5-H_{51}	1.09(1)	1.09(1)	1.092(7)	1.077
C_5-H_{52}	1.13(1)	1.13(1)	1.123(7)	1.077
C_5-H_{53}	1.07(1)	1.07(1)	1.074(7)	1.077
C_6-H_{61}	1.11(1)	1.10(1)	1.105(7)	1.092
C_6-H_{62}	1.11(1)	1.11(1)	1.115(7)	1.092
C_7-H_{71}	1.11(1)	1.11(1)	1.109(7)	1.092
C_7-H_{72}	1.07(1)	1.07(1)	1.076(7)	1.092
C_8-H_{81}	1.09(1)	1.09(1)	1.096(7)	1.077
C_8-H_{82}	1.10(1)	1.10(1)	1.098(7)	1.077
C_8-H_{83}	1.11(1)	1.11(1)	1.115(7)	1.077
C_9-H_{91}	1.10(1)	1.10(1)	1.101(7)	1.077
C_9-H_{92}	1.09(1)	1.08(1)	1.086(7)	1.077
C_9-H_{93}	1.09(1)	1.09(1)	1.095(7)	1.077
Moyenne	1.10(1)	1.10(1)	1.097(7)	1.082

Tableau 5.2 – Comparaison des distances C-H lors de l'affinement joint des données de diffraction des rayons X et de neutrons non-polarisés suivant les différentes pondérations

Formule chimique : $Cu_2L_2(N_3)_2$ / $C_9H_{14}CuF_3N_5O_2$			
Système cristallin : monoclinique			
Groupe d'espace : $P\frac{2_1}{n}$			
Z=4			
Paramètres de maille : a, b,c (Å), β ° : 10.5618(5), 9.4465(6), 13.6214(7), 108.379 (7)			
Expérience	Rayons X	Neutrons non polarisés	Neutrons polarisés
Nombre de réflexions uniques utilisées	15731 7 208 (I>$3\sigma(I)$, $\frac{sin\theta}{\lambda} < 1$Å^{-1})	5049 2303 (I>$3\sigma(I)$)	474 212 (F_N>5.10^{-12}cm)
Température K Champ magnétique (T)	10 -	30 -	2 5
Longueur d'onde (Å)	0.71073	0.832	0.84

Tableau 5.3 – Caractéristiques des différentes expériences réalisées sur le composé de $Cu_2L_2(N_3)_2$

quel est le "meilleur" entre LOG et NLOG car ils ont tous les deux leurs avantages, il faut faire un choix lors l'utilisation de l'affinement suivant la situation et

les données disponibles. Dans le cas du complexe de cuivre nous avons comparé les facteurs d'accord statistique et les cartes de densité de charge résiduelle.

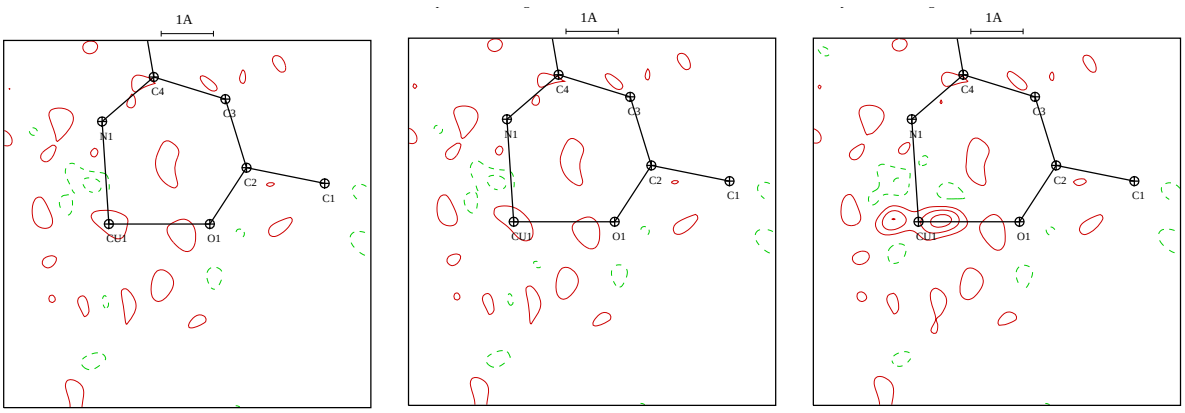
Les facteurs d'accord statistique rayons X et neutrons polarisés après les différents affinements joints sont donnés dans le tableau 5.4.

Pondération	$R^X(\%)$	$R^X_W(\%)$	GoF^X	$R^{NP}(\%)$	$R^{NP}_w(\%)$	$R^{NP}_w(\|1\text{-}R\|)(\%)$	GoF^{NP}
UNIT	2.31	1.52	1.07	1.94	0.87	7.92	1.39
NLOG	2.30	1.52	1.07	1.94	0.86	7.83	1.37
LOG	2.34	1.55	1.09	1.90	0.84	7.65	1.33

Tableau 5.4 – Facteurs d'accord statistique après l'affinement joint en fonction du schéma de pondération

D'après le tableau 5.4 nous pouvons éliminer le schéma de pondération UNIT qui semble moins bon que les deux autres puisque ses facteurs d'accord statistique des rayons X sont équivalent à ceux du schéma NLOG alors que ses facteurs d'accord statistique neutrons polarisés sont moins bons.

De même qu'avec le complexe de MnCu(pba) le schéma LOG semble privilégier les neutrons polarisés au détriment des rayons X, or dans le cas présent l'amélioration des facteurs d'accord statistique neutrons polarisés est du même ordre de grandeur que la détérioration des facteurs d'accord statistique rayons X (pour rappel : pour le MnCu(pba) le schéma LOG améliorait plus les facteurs d'accord statistique neutrons polarisés qu'il ne détériorait ceux des rayons X).



(a) (b) (c)

Figure 5.6 – Cartes de densité de charge résiduelle après un affinement joint en utilisant les schémas de pondération (a) UNIT (b) NLOG (c) LOG. Contours tracé à 0.1 e.Å^{-3} positifs : rouge, négatifs : tirets verts

Les schémas de pondération NLOG ou UNIT permettent d'avoir les cartes de densité de charge résiduelles les plus propres (voir figures 5.6).

La principale différence entre les schémas de pondération LOG d'une part et NLOG et UNIT de l'autre vient de la valeur de κ'_{Cu} (κ'_{Cu}=1.11(2) pour NLOG et UNIT et κ'_{Cu}=0.92(2) pour LOG). Contrairement au complexe de MnCu(pba) cette modification de κ' a une influence sur les cartes de densité de charge résiduelle, on peut en effet constater que celles-ci sont dégradées quand on utilise le schéma de pondération LOG.

Les valeurs des facteurs d'accord statistique étant proches ce sont les cartes de densité de charge résiduelles qui ont orienté notre choix sur l'utilisation du schéma de pondération NLOG.

5.2.3.2 Résultats de l'affinement joint

Les résultats obtenus sont très proches de ceux obtenus par les études séparées comme on peut le voir sur les figures 5.7, 5.8 et 5.9 ainsi que sur les tableaux 5.6 et 5.5, sans dégradation des facteurs d'accord statistique obtenus pour les rayons X ni dégradation visible des cartes de résidus de la densité de charge.

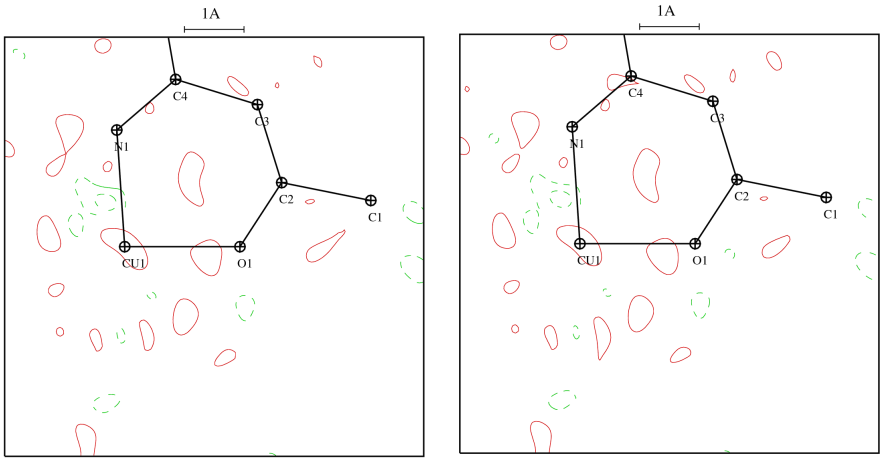
Données	X seules	N seules	NP seules	Affinement joint		
				X	N	NP
Paramètres	625	298	13	626	298	29
Réflexions	7208	2316	212	7208	2303	212
R_w^X%	1.51	-	-	1.52	-	-
R_w^N%	-	5.7	-	-	5.5	-
$R_w^{NP}\|1-R\|$%	-	-	7.9	-	-	7.8
GoF^X	1.08	-	-	1.07	-	-
GoF^N	-	1.12	-	-	1.67	
GoF^{NP}	-	-	1.30	-	-	1.36

Tableau 5.5 – Comparaison des résultats statistiques obtenus par les affinement séparés et par l'affinement joint.

Un total de 626 paramètres, contre 625 pour l'affinement rayons X seuls, ont été affinés sur 7208 réflexions conduisant aux facteurs d'accord statistique R_w^X=1.52% et GoF^X = 1.07 à comparer aux valeurs obtenues pour l'affinement rayons X seuls R_w^X=1.51% et GoF^X = 1.08. Un paramètre supplémentaire est affiné pour les données X dans le cas de l'affinement joint, celui-ci vient de la possibilité de dédoubler κ_{Cu} en $\kappa^{\uparrow}_{Cu}$ et $\kappa^{\downarrow}_{Cu}$.

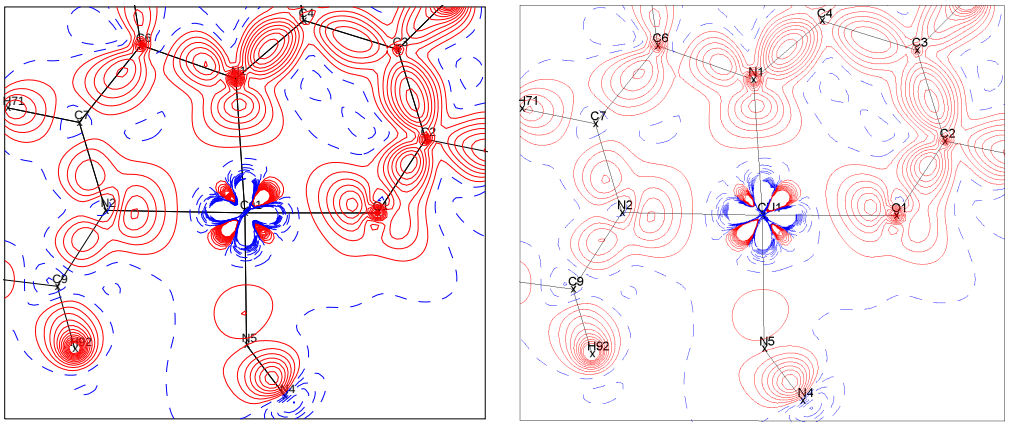
Pour les données neutrons 298 paramètres (affinement joint) ont été affinés sur 2303 réflexions conduisant à R_w^N=5.5% et GoF^N = 1.67 à comparer à R_w^N=5.7% et GoF^N = 1.12 pour l'affinement indépendant.

Pour les données neutrons polarisés 29 paramètres ont été affinés sur 212 rapports de flipping conduisant à R_w^{NP}(|1-R|)=7.8% et GoF^{NP} = 1.36 à comparer à R_w^{NP}(|1-R|)=7.9% et GoF^{NP} = 1.30 pour l'affinement indépendant.



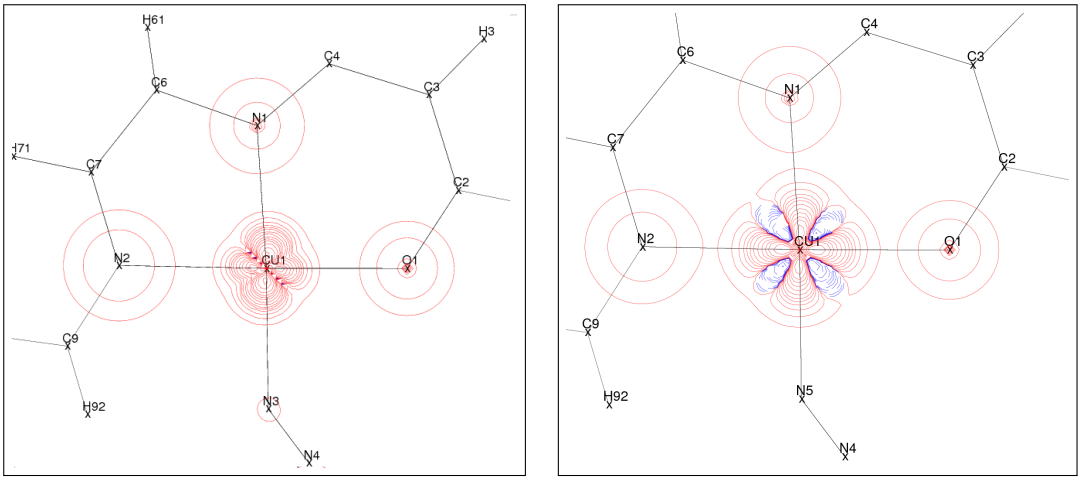
(a) (b)

Figure 5.7 – Cartes de densité de charge résiduelle après (a) l'affinement des données rayons X seules (b) l'affinement joint.Contours tracé à 0.1 e.Å^{-3} positifs : rouge, négatifs : tirets verts



(a) (b)

Figure 5.8 – Cartes statique de déformation de charge après (a) l'affinement des données X seules (b) l'affinement joint. Contours tracé à 0.1 e.Å^{-3} positifs : rouge, négatifs : tirets bleus

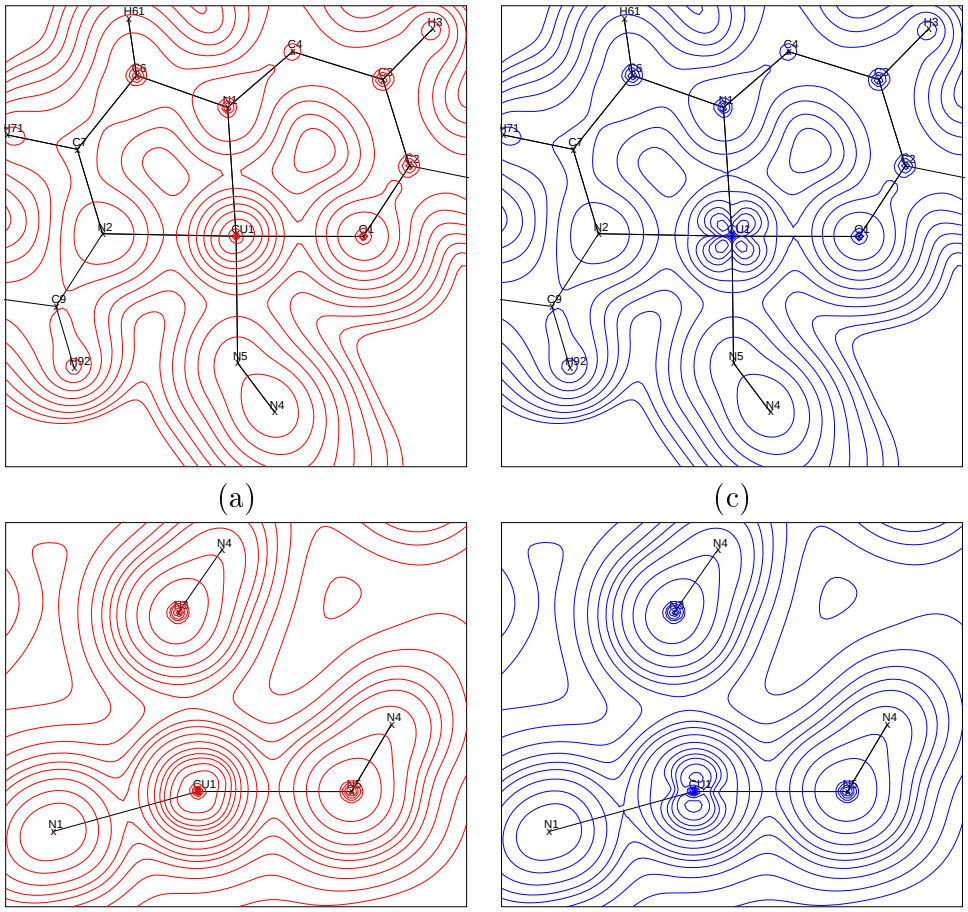


(a) (b)

FIGURE 5.9 – Cartes de densité de spin après (a) l'affinement des données neutrons polarisés seules (b) l'affinement joint. Contours tracés pour 0.01*2^n μ_B.Å^{-3}(n=0,12) rouges : spin up, bleus : spin down

Atomes	NP seuls (μ_B)	Affinement joint $P_v^{\uparrow}$-$P_v^{\downarrow}$	X seuls P_v	Affinement joint $P_v^{\uparrow}$+$P_v^{\downarrow}$
Cu	spin 0.714(6) orb. 0.071(6)	0.78(3) -	10.27(3) -	10.30(3) -
O_1	0.046(5)	0.04(6)	6.39(6)	6.38(6)
N_1	0.045(5)	0.05(5)	5.52(4)	5.50(5)
N_2	0.080(5)	0.07(4)	5.42(4)	5.41(4)
N_3	0.031(7)	0.02(4)	5.28(4)	5.28(4)
N_4	0.003(5)	0.01(4)	5.18(4)	5.20(4)
N_5	0.030(5)	0.03(4)	5.30(4)	5.30(4)
Somme	1.02(5)	1.00		

Tableau 5.6 – Comparaison des résultats rayons X et neutrons polarisés seuls avec les résultats de l'affinement joint



(a) (c)

(b) (d)

Densité de valence expérimentale de spin up ($\rho^{\uparrow}$)

Densité de valence expérimentale de spin down ($\rho^{\downarrow}$)

FIGURE 5.10 – Densité de valence expérimentale de spin up ($\rho^{\uparrow}$) (a) dans le plan Cu_1-N_1-O_1, (b) dans le plan Cu_1-N_5-N_3 et densité de valence expérimentale de spin down ($\rho^{\downarrow}$) (c) dans le plan Cu_1-N_1-O_1, (d) dans le plan Cu_1-N_5-N_3. Contours tracés pour 0.01*2^n μ_B.Å^{-3}(n=0,12) rouges : spin up, bleus : spin down

5.3 Résultats et discussion

La figure 5.8 montre la densité électronique obtenue après l'affinement joint. On peut constater qu'elle est très similaire à celle obtenue par l'affinement des données rayons X seules : sur ces cartes on voit les paires libres des atomes d'azote et d'oxygène faisant face aux zones de plus faible densité de l'atome de cuivre (lobes bleus) conformément aux prédictions du modèle de champ cristallin.

La carte obtenue pour la densité de spin (figure 5.9) est légèrement différente de celle obtenue par l'affinement des données neutrons polarisés seules pour plusieurs raisons : l'allure générale est similaire, une densité de spin importante sur le cuivre (en forme de croix) et des densités plus faibles sur les atomes environnants (azote et oxygène), les deux cartes ne sont pas directement comparables car dans l'affinement indépendant un modèle orbitalaire a été utilisé et dans l'affinement joint c'est un modèle multipolaire qui est utilisé (plus souple). En effet nous avons 29 paramètres en incluant les paramètres κ et κ' contre 13 pour l'affinement indépendant. Ce dernier montre également une contraction forte de la densité de spin sur le cuivre (κ'_{Cu}=1.34) alors que la contraction de la densité autour de l'atome de cuivre dans l'affinement joint est en grande partie contrôlée par les données rayons X avec ici $\kappa_{Cu} \simeq$1.0.

Comme nous l'avons dit dans la partie précédente, grâce à la procédure d'affinement joint il a été possible d'affiner séparément $\kappa^{\uparrow}_{Cu}$ et $\kappa^{\downarrow}_{Cu}$. Les valeurs affinées sont 0.992(3) et 0.951(3) pour $\kappa^{\uparrow}_{Cu}$ et $\kappa^{\downarrow}_{Cu}$ respectivement. Comme cela a été prédit par Watson & Freeman [96, 97] et par Becker & Coppens [10] une différence du paramètre de contraction/dilatation entre les électrons majoritaires de spin up ($\kappa^{\uparrow}$) et les électrons minoritaires de spin down ($\kappa^{\downarrow}$) doit être observée. Pour obtenir ce résultat ils ont relâché la contrainte qui imposait que les orbitales avec des électrons de spin up ($\uparrow$) et celles avec des électrons de spin down ($\downarrow$) soient solutions du même Hamiltonien, ce qui amène à la conclusion que les fonctions d'onde avec l'état de spin majoritaire (ici spin up) doivent être plus contracté que le minoritaire (ici spin down). Une différence de 1 à 2% est attendue alors que la valeur expérimentale est légèrement plus élevée avec $\Delta\kappa/\kappa = 4.2(6)\%$. Ainsi grâce à l'affinement joint il a été possible pour la première fois de vérifier expérimentalement cette prédiction théorique de manière directe. L'affinement joint nous offre des possibilités de comparaisons entre expérience et théorie jusque là inaccessibles.

La figure 5.10 (a) et (b) montre la densité de valence expérimentale statique up autour l'atome de cuivre dans différents plans. Cette densité est sphérique autour de l'atome de Cu, alors que la densité down (figure 5.10 (c) et (d)) présente une forme de croix (de type d_{xy}). Ceci est une indication claire qu'il y a cinq électrons de spin up dans les orbitale 3d (orbitales pleines donc sphériques) et que la partie non sphérique de la densité électronique est en grande majorité due aux électrons de spin down.

Afin d'avoir des résultats plus quantitatifs nous avons fait un calcul d'occupation d'orbitales par projections des multipôles sur les orbitales 3d de l'atome de

cuivre (Holladay et al [39], voir tableau 5.7). Les axes $\vec{x}$, $\vec{y}$, $\vec{z}$ sont définis comme suit : $\vec{z} \parallel CuN_5$, $\vec{x} \perp (N_5Cu, N_2O_1)$ et $\vec{y} \perp (\vec{x},\vec{z})$. il est précisé dans cet article [39] que le calcul de l'occupation des orbitales à partir des multipôles suppose que "le recouvrement entre les orbitales de l'atome et celles du ligand soit faible", ce qui n'est pas totalement le cas ici en partie à cause des électrons 4s très diffus (covalence).

orbitales 3d	z^2	xz	yz	x^2-y^2	xy	total Pv
Spin up	1.05	1.10	1.19	1.10	1.10	5.54
	19%	20%	21%	20%	20%	
Spin down	1.00	0.89	1.07	0.40	1.41	4.76
	21%	19%	22%	8%	30%	

Tableau 5.7 – Occupation des orbitales atomiques 3d du cuivre (en nombre d'électrons et en pourcentage)

Les résultats de ce calculs montrent que les électrons avec un spin up occupent de manière homogène avec taux de 20% toutes les orbitales 3d alors pour les électrons avec un spin down il y a deux exceptions :

- l'orbitale dxy qui est occupé à 30% pouvant être dû au caractère diffus des électrons 4s et à la covalence entre l'atome de cuivre et le ligand.
- l'orbitale x^2-y^2 qui est très faiblement peuplée (8%) ce qui implique que l'électron non apparié se trouve dans l'orbitale dx^2-y^2.

La configuration électronique peut donc être directement observée expérimentalement et schématiquement représentée par la figure 5.11.

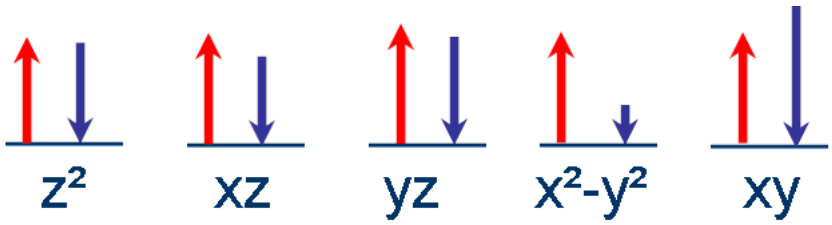


Figure 5.11 – Représentation schématique de l'occupation des orbitales 3d de l'atome de cuivre. La longueur des flèches est proportionnelle aux nombres d'électrons dans l'orbitale. Flèches rouges : spin up, flèches bleue : spin down

5.4 Conclusion

Pour conclure nous pouvons dire que malgré le caractère diffus des électrons 4s qui restent très difficile voire impossible à affiner, l'affinement joint nous a permis

de déterminer pour la première fois de manière directe la configuration électronique d'un atome de cuivre dans un complexe moléculaire magnétique et d'affiner séparément les paramètres de contraction/dilatation pour les électrons de spin up ($\kappa^{\uparrow}$) et de spin down ($\kappa^{\downarrow}$). Cette étude démontre clairement qu'un affinement joint entre données de natures différentes (diffraction des rayons X, diffraction des neutrons, polarisés et non-polarisés) est non-seulement possible mais également souhaitable car il donne accès à des informations précédemment inaccessibles et permet une comparaison plus poussée avec la théorie.

Chapitre 6

Le complexe de cobalt : $[Co_2(sym\text{-}hmp)_2]$

6.1 Introduction

Lors de notre recherche d'un composé aux propriétés magnétiques intéressantes sur lequel un affinement joint permettrait d'apporter un éclairage nouveau nous nous sommes intéressés à un complexe di-nucléaire de cobalt(II) $[Co_2(sym\text{-}hmp)_2]$, $(BPh_4)_2$, $(C_3H_6O)_2$, $(H_2O)_2$. Lorsque la température diminue sa susceptibilité magnétique s'écarte de celle prévue par la loi de Curie à cause d'interactions d'échange anti-ferromagnétiques entre les deux atomes de cobalt, cependant à très basse température (< 20K) sa susceptibilité magnétique augmente fortement. Habituellement un tel comportement est expliqué par la présence d'impuretés paramagnétiques, mais une étude théorique (Tone et al [98] en 2007) a montré que ce comportement ne pouvait pas être expliqué par la présence d'impuretés mais par un angle de torsion entre les axes locaux des atomes de cobalt. Une étude par diffraction de neutrons polarisés ayant été faite par Borta et al [99], nous avons décidé de la compléter par l'étude de la densité électronique avec pour objectif de chercher une éventuelle origine électronique à l'angle de torsion entre les atomes de cobalt, et à plus long terme pouvoir mener un affinement joint sur ce composé.

6.2 Sections expérimentales

6.2.1 Mesure des données de diffraction des rayons X

Le complexe de cobalt a été synthétisé au Japon comme il a été rapporté par Tone et al [98] puis il fut re-cristallisé dans l'acétone au laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI) UMR CNRS 5615 Université de Lyon 1 (UCB). Les données de diffraction de rayons X ont été mesurées sur un diffractomètre Oxford Diffraction SuperNova avec un monocristal parallélépipédique de dimension

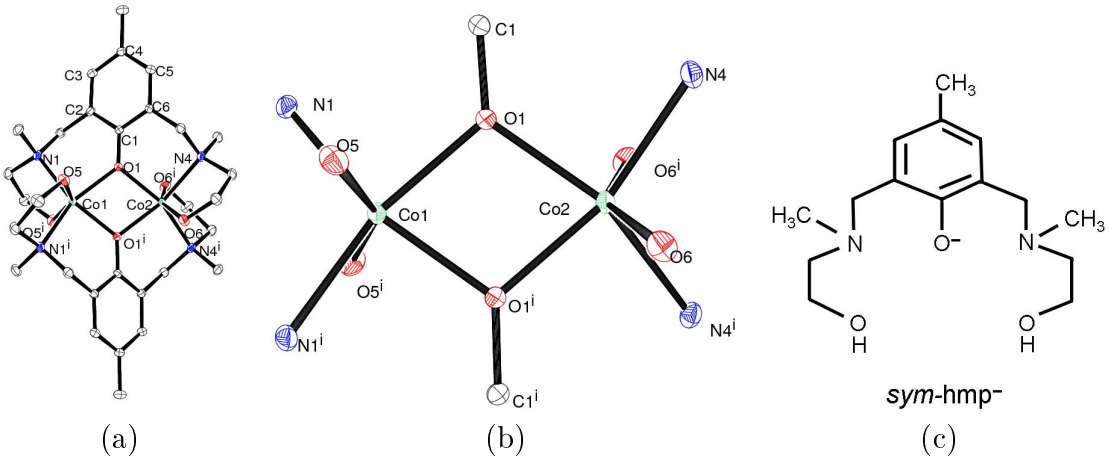


FIGURE 6.1 – (a) Structure du complexe de cobalt, pour plus de clarté les atomes d'hydrogène, le BPh_4 et les solvants (eau et acétone) ne sont pas représentés. (b) Agrandissement de l'environnement des atomes de cobalt en vue ORTEP (i se réfère à la symétrie : -x,y,-z+1/2) : bleu : N, rouge : O, gris : C, vert : Co. (c) Représentation chimique du ligand sym-hmp$^-$.

0.40*0.33*0.19 mm^3. La mesure a été effectuée à 100 K grâce à un système de refroidissement à l'azote liquide, les détails de la mesure sont donnés dans le tableau 6.1. La stratégie de collecte, la détermination de la maille, l'indexation des faces et l'intégration des intensités et une correction d'absorption ont été menés avec le programme CRYSALIS [91]. Le traitement statistique des données a été effectué avec le programme SORTAV [42] [43] [44]. 830 189 réflexions ont été mesurées jusqu'à une résolution maximale de $sin(\theta)/\lambda = 1.137$ Å^{-1} avec une redondance de 17.3 et un facteur d'accord statistique R_{int} =4 .8% attestant de la qualité des données.

Données sur le cristal	
Formule chimique	$C_{84}H_{106}B_2Co_2N_4O_{10}$
Masse molaire (g.mol^{-1})	1471.2
Température (K) ; longueur d'onde (Å)	100(1) ; Mo(Kα) 0.71073
Système cristallin ; groupe d'espace ; Z	monoclinique ; C_c^2 ; 4
a, b, c (Å)	22.8118(8), 19.2667(7), 17.3077(6)
β ($^\circ$) ; V(Å^3)	96.1757 ; 7562.7
Détails sur la collecte	
Absorption μ(mm^{-1}), T_{min} , T_{max}	0.50, 0.817, 0.911
$(\sin(\theta)/\lambda)_{max}$ (Å^{-1})	1.137
Nombre total de réflexions	
mesurées, indépendantes, observées(I>3σ)	820 910 ; 46036 ; 34641
R_{int} (toutes les données)	0.048
Affinement multipolaire	
$R(F)_{[I>3\sigma]}$, $R_w(F)$, S	0.023, 0.017, 1.73
Nombre de paramètres	1683
Nombre de réflexions uniques [I>3σ(I)]	34 641

Tableau 6.1 – Détails de la mesure et de l'affinement

6.2.2 Affinement

La structure a été résolue par méthodes directes et affinée en utilisant SHELXL-97 [31] dans l'approximation du modèle d'atomes indépendants. Tous les atomes d'hydrogène apparaissent clairement au cours de l'affinement de la structure et leurs positions ont été stables au cours de cet affinement basé sur les 46 036 facteurs de structure (F) ($R_{(obsI>2\sigma(I))}$ = 3,82% et R (tous) = 5,39%). Une vue ORTEP [100] de la structure moléculaire du complexe est représentée sur la figure 6.1 . Le facteur R est un indicateur global de l'exactitude du modèle, mais afin de vérifier si une région spécifique de l'espace est bien représentée par le modèle, des cartes de densité résiduelle ont été calculées (Fig. 6.2). Comme prévu des maxima sont présents au niveau des liaisons interatomiques et autour des atomes de cobalt et permettent de deviner l'allure global de la densité électronique à modéliser .

Le modèle IAM obtenu précédemment a été importé dans le programme d'affinement multipolaire MOLLY (Hansen & Coppens, 1978) [2]. Les paramètres qui furent affinés sont P_v, P_{lm},κ et κ' en plus d'un facteur d'échelle, des coordonnées atomiques et des paramètres d'agitation thermique. Aucune extinction n'a été affinée (elle est négligeable dans ce cas).

L'affinement par moindres carrés utilise ici l'amplitude du facteur de structure (F) et ne prend en compte que les 34 641 réflexions avec I>3σ. Lors de cette étude, les positions atomiques et les paramètres d'agitation thermique des atomes autres que les hydrogènes furent en premier lieu affinés à haute résolution

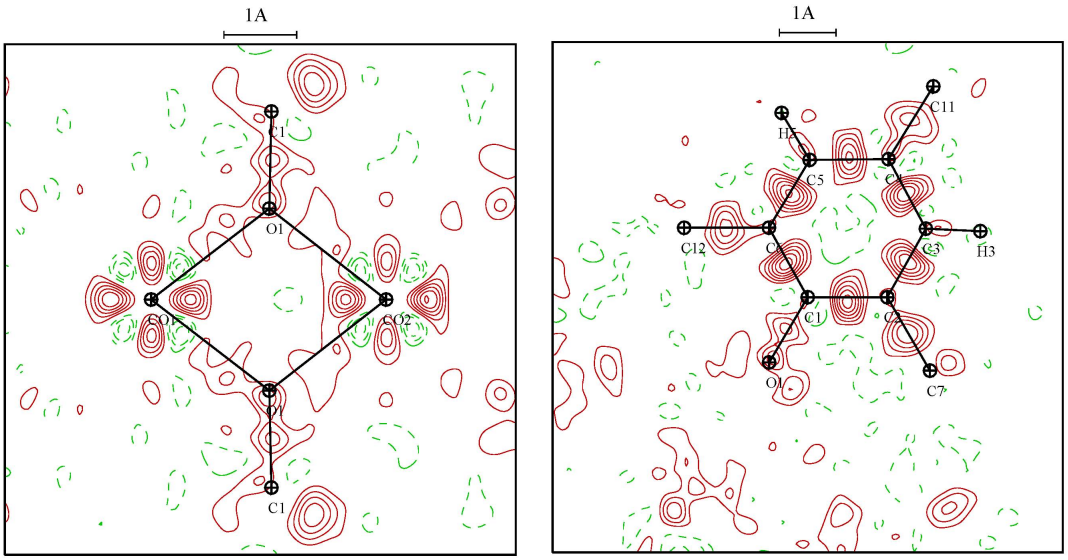


FIGURE 6.2 – Cartes de densité résiduelle après modélisation avec l'approximation IAM dans les plans Co_1-Co_2-O_1 et O_1-C_1-C_2 pour $sin(\theta)/\lambda \leq 1.0$ Å^{-1},I>3σ(I). Contours de 0.1 e.Å^{-3} positifs : lignes rouges, négatifs : lignes vertes hachées

($sin(\theta)/\lambda > 0.8$ Å^{-1}) afin de décorréler l'agitation thermique et la déformation de la densité électronique. Les atomes d'hydrogène ont été déplacés le long des liaisons X-H aux distances tabulées par Allen et al [54, 41]. Le développement multipolaire a été limité à l'ordre l=4 pour les atomes de cobalt, oxygène et azote, à l=3 pour les atomes de carbone et de bore et à l=1 pour les atomes d'hydrogène. Seuls les dipôles suivant les directions H-C et H-O ont été affinés pour les atomes d'hydrogène. Les densités de cœur et de valence on été construites à l'aide des fonctions d'onde de Clementi et Roetti [36], nous avons utilisé des fonctions de type orbitales de Slater avec n_l et ζ_l importés de la librairie MOPRO [57] pour modéliser la partie radiale de la densité de déformation

Un seul couple de paramètres κ et κ' fut affiné par type d'atome, excepté pour les atomes d'oxygène pour lesquels nous avons distingué trois types : O_1 (atome du pont entres les atomes de cobalt), O_5 et O_6 (liés une seule fois aux atomes de cobalt), O_7 et O_8 (appartenant aux solvants, eau et acétone respectivement). Pour les hydrogènes nous avons utilisé la forme contractée proposée par Stewart et al [101] et le paramètre κ' n'a pas été affiné. Deux configurations de départ différentes ont été testées pour la valence des atomes de cobalt : $4s^0\ 3d^7$ (Co (II)) et $4s^2\ 3d^7$ (Co neutre). D'après les cartes de densité électronique résiduelle et les facteurs d'accord statistique, le meilleur modèle est le second ($4s^2\ 3d^7$). La position des hydrogènes et leurs paramètres d'agitation thermique ont été affinés lors du dernier cycle d'affinement avec toutes les données (I>3σ(I)) pour vérifier la stabilité de leurs

	n_l	ζ_l (bohr^{-1})
Co	4,4,4,4,4	7.90
O	2,2,2,3,4	4.46
N	2,2,2,3,4	3.84
C	2,2,2,3	3.18
B	2,2,2,3	2.52
H	1,1	2.00

Tableau 6.2 – Paramètres n_l et ζ_l des fonctions de type Slater utilisées lors de l'affinement.

positions "contraintes" jusque là. Le modèle final, ayant 1683 paramètres affinés et 34 641 réflexions (I>3σ(I)), conduit à des facteurs R(F)=2.34% R_w(F)=1.71% et GoF = 1.73. Après l'affinement, le test de liaison rigide [93] a été effectué à l'aide du programme BODY de la suite MOLLY. La différence maximale de la moyenne quadratique de l'amplitude des vibrations le long d'une liaison est de 0.001Å^2 (pour des atomes de masses similaires) et la valeur moyenne pour les 57 liaisons entre atomes de masse similaire est de 0.0002Å^2, ce qui satisfait le critère de Hirshfeld[93]. Comme on peut le voir sur la figure 6.3 la plupart des résidus observés avec le modèle IAM disparaissent. Ceci démontre clairement que ce que l'on observait en figure 6.2 est correctement modélisé. Cependant il reste un résidu important (1e.Å^{-3}, voir figure 6.4) relativement proche des atomes d'hydrogène du ligand. Ce résidu n'a probablement aucune origine physique et n'a pas été pris en compte par le modèle lors des affinements car aucun atome proche ne peut expliquer sa présence, de plus il est situé sur un axe 2 (élément de symétrie d'ordre 2) sur lequel l'erreur expérimentale sur la densité électronique est augmentée d'un facteur $\sqrt{2}$ par rapport à un point quelconque de la maille [75]. Ce résidu est loin des atomes métalliques ($\sim$ 3.5 Å de Co_2 et $\sim$ 7 Å de Co_1), et nous ne pensons pas qu'il puisse affecter la densité électronique dans l'environnement du cobalt.

6.3 Résultats et discussion

6.3.1 Structure

Le complexe de cobalt que nous avons étudié [Co_2(sym-hmp)$_2$], $(BPh_4)_2$, $(C_3H_6O)_2$, $(H_2O)_2$ cristallise dans le groupe d'espace $C\frac{2}{c}$ ce qui diffère du complexe étudié par Tone et al ($P\overline{1}$), cependant comme cela a été vérifié par Borta [102], les deux phases ont le même comportement magnétique. Dans la phase $C\frac{2}{c}$ deux ligands viennent enserrer les deux atomes de cobalt donnant naissance à une molécule avec une symétrie C_2 ; cette molécule est entourée par deux anions BPh_4, deux molécules d'acétone et deux molécules d'eau. De par cet arrangement spatial les

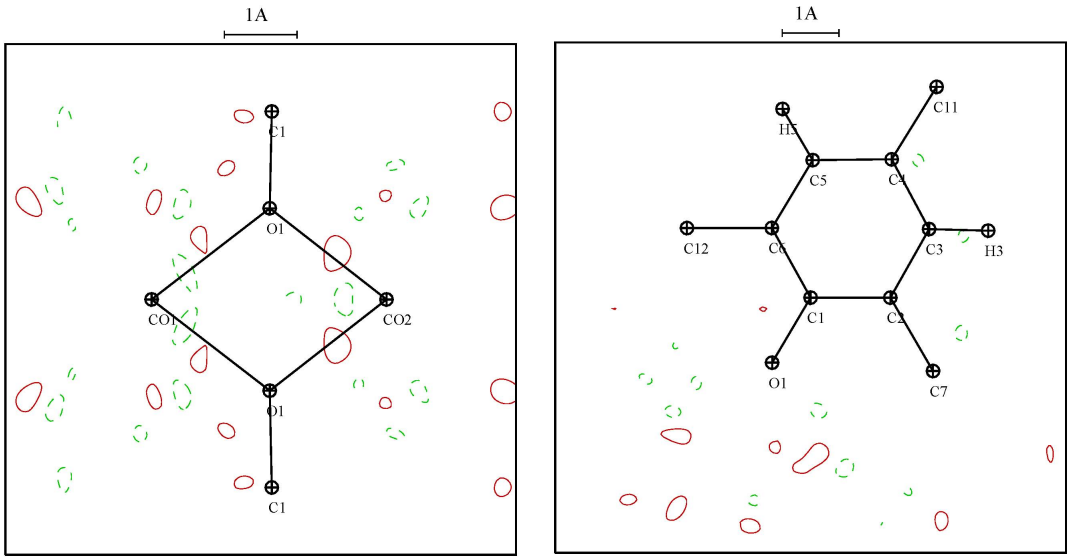


Figure 6.3 – Cartes de densité électronique résiduelle après affinement multipolaire dans les plans Co_1-Co_2-O_1 et O_1-C_1-C_2 pour $sin(\theta)/\lambda \leq 1.0$ Å^{-1},I>3σ(I). Contours voir figure 6.2.

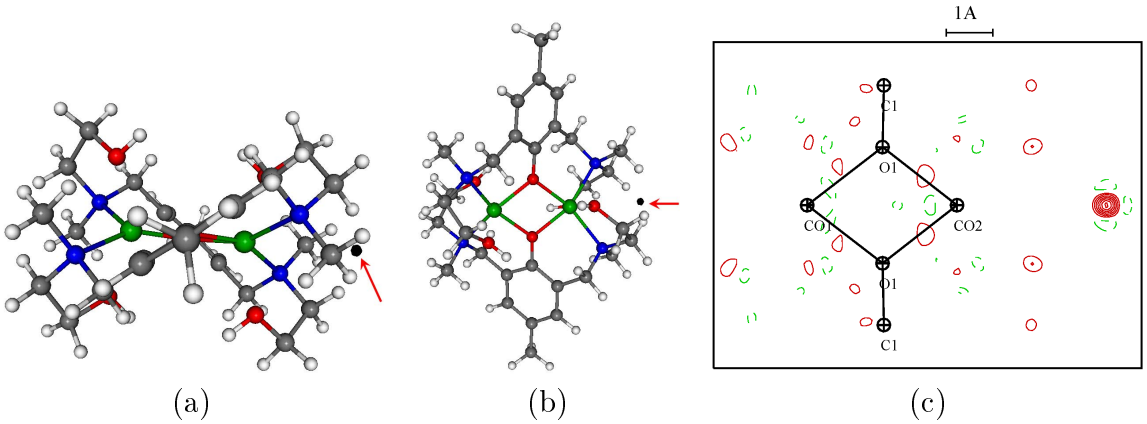


Figure 6.4 – Vue du résidu important (pointé par une flèche rouge) selon deux orientations (a) et (b) du complexe de cobalt. Bleu : N, rouge : O, gris : C, vert : Co. La surface noire est tracée pour 0.5 e.Å^{-3}. (c) densité électronique résiduelle après affinement multipolaire dans le plan Co_1-Co_2-O_1 pour $sin(\theta)/\lambda \leq 1.0$ Å^{-1},I>3σ(I). Contours voir figure 6.2.

complexes de cobalt se retrouvent isolés les uns des autres, les seules liaisons hydrogène existantes sont situées entre le complexe et les molécules de solvant qui

l'entourent (figure 6.5. Cette absence de liaisons inter-moléculaires significatives fait de ce composé un composé moléculaire typique. Les deux atomes de cobalt, liés par un double "pont" d'oxygène, se trouvent sur l'axe 2 dans un environnement octaédrique déformé (voir figure 6.6 et tableau 6.3). De par la distorsion de l'angle $(O_5\widehat{Co_1}O_{5i})$ est de 151.47(2) ° , N_{1i} est hors du plan formé par O_1, O_{1i} et N_1 et les angles $(O\widehat{Co_1}N)$, $(N\widehat{Co_1}N)$,$(O\widehat{Co_1}O)$ sont compris entre 75 ° et 114 ° (au lieu de 90 °). De même les distances métal-ligand varient de 2.0526(4)Å pour Co_1-O_1 à 2.2175(4)Å pour Co_1-N_1, ce qui indique une liaison probablement plus forte entre le cobalt et l'atome d'oxygène du pont. Une description analogue est valable pour l'atome de cobalt Co_2. De plus les deux environnements des atomes de cobalt sont inclinés l'un par rapport à l'autre, en effet les angles de torsions O_5-Co_1 ··· Co_2-O_6 et N_1-Co_1 ··· Co_2-N_4 sont respectivement égaux à 37.24(2) ° et 52.25(2) ° (voir figure 6.6). Ces paramètres géométriques sont en très bon accord avec l'étude faite par diffraction de neutron [102].

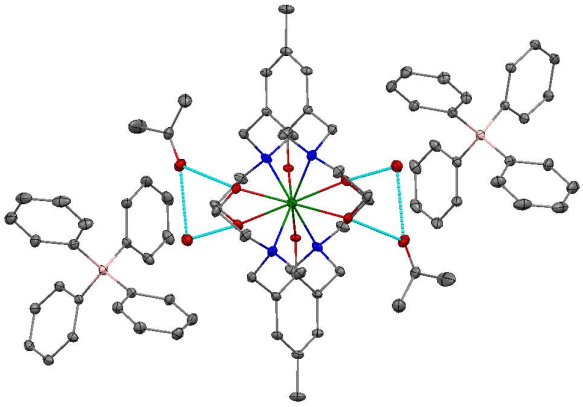


FIGURE 6.5 – Liaisons hydrogène (en bleu) dans le complexe de cobalt. Vue selon l'axe 2

6.3.2 Densité électronique

La densité électronique de déformation statique autour de chaque atome de cobalt (voir figure 6.7) est composée de 6 lobes positifs et de 8 lobes négatifs ; les lobes négatifs sont dirigés approximativement en direction des atomes du ligand alors que les lobes positifs sont dirigés en direction des bissectrices de ceux-ci, ce qui est en parfait accord avec la théorie du champ cristallin. De plus les paires non liantes des atomes d'oxygène et d'azote (O_1, N_1, N_4, O_5 et O_6) sont dirigées vers les atomes de cobalt.

D'après les travaux de Tone et al l'anisotropie magnétique du composé peut être expliquée par un angle de torsion des axes locaux des atomes de cobalt. Borta

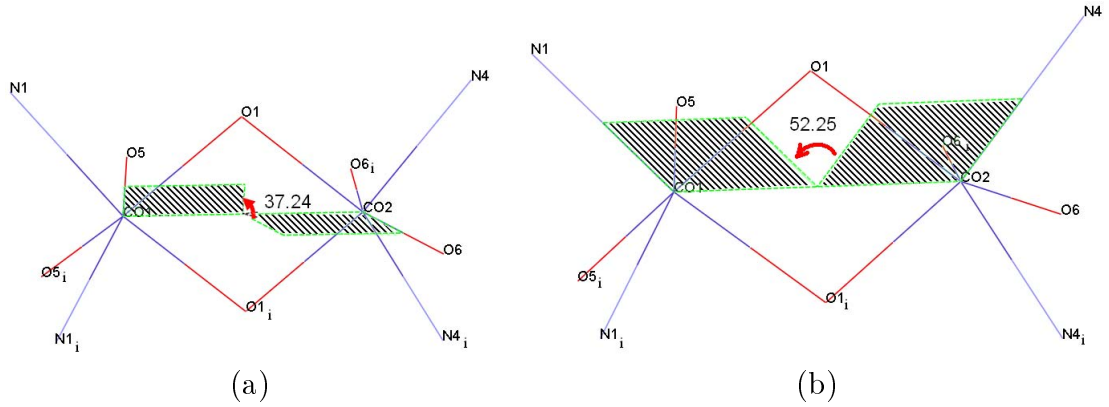


FIGURE 6.6 – Vue de l'environnement octaédrique des atomes de cobalt et de leur orientation relative(MERCURY (Macrae et al, 2008))(i= x, y, z+1/2), les angles de torsions O_5-Co_1 ··· Co_2-O_6 et O_5-Co_1 ··· Co_2-O_6 (en degrés) sont mesurés respectivement entre (a)les plans (hachurés) (O_5-Co_1-Co_2) et (Co_1-Co_2-O_6) et (b) les plans (hachurés) (N_1-Co_1-Co_2) et (Co_1-Co_2-N_4)

Distances (Å)			
Co_1-O_1	2.0526(4)	Co_2-O_1	2.0376(4)
Co_1-O_5	2.1359(4)	Co_2-O_6	2.1341(5)
Co_1-N_1	2.2175(4)	Co_2-N_4	2.2212(5)
Angles (°)			
$O_1\widehat{Co_1}O_5$	89.03(2)	$O_1\widehat{Co_2}O_6$	109.80(2)
$O_1\widehat{Co_1}O_{5i}$	114.02(2)	$O_1\widehat{Co_2}O_{6i}$	90.12(2)
$O_1\widehat{Co_1}N_1$	89.08(2)	$O_1\widehat{Co_2}N_4$	89.34(1)
$O_1\widehat{Co_1}N_{1i}$	152.15(2)	$O_1\widehat{Co_2}N_{4i}$	155.74(2)
$O_1\widehat{Co_1}O_{1i}$	75.33(2)	$O_1\widehat{Co_2}O_{1i}$	75.98(2)
$O_5\widehat{Co_1}O_{5i}$	151.47(2)	$O_6\widehat{Co_2}O_{6i}$	155.03(2)
$O_5\widehat{Co_1}N_1$	88.14(2)	$O_6\widehat{Co_2}N_4$	76.63(1)
$O_5\widehat{Co_1}N_{1i}$	76.25(2)	$O_6\widehat{Co_2}N_{4i}$	89.10(2)
$N_1\widehat{Co_1}N_{1i}$	113.50(2)	$N_4\widehat{Co_2}N_{4i}$	110.35(2)

Tableau 6.3 – Distances (Å) et angles (°) dans l'environnement octaédrique distordu des atomes de cobalt (i= -x, y, -z+1/2).

et al [99] [102] rapportent un angle pour le complexe cristallisé en phase $C\frac{2}{c}$ de 39 ° affiné sur les données d'aimantation. Le modèle de densité électronique à 100K confirme totalement cet angle de torsion entre les axes locaux des atomes de cobalt ;

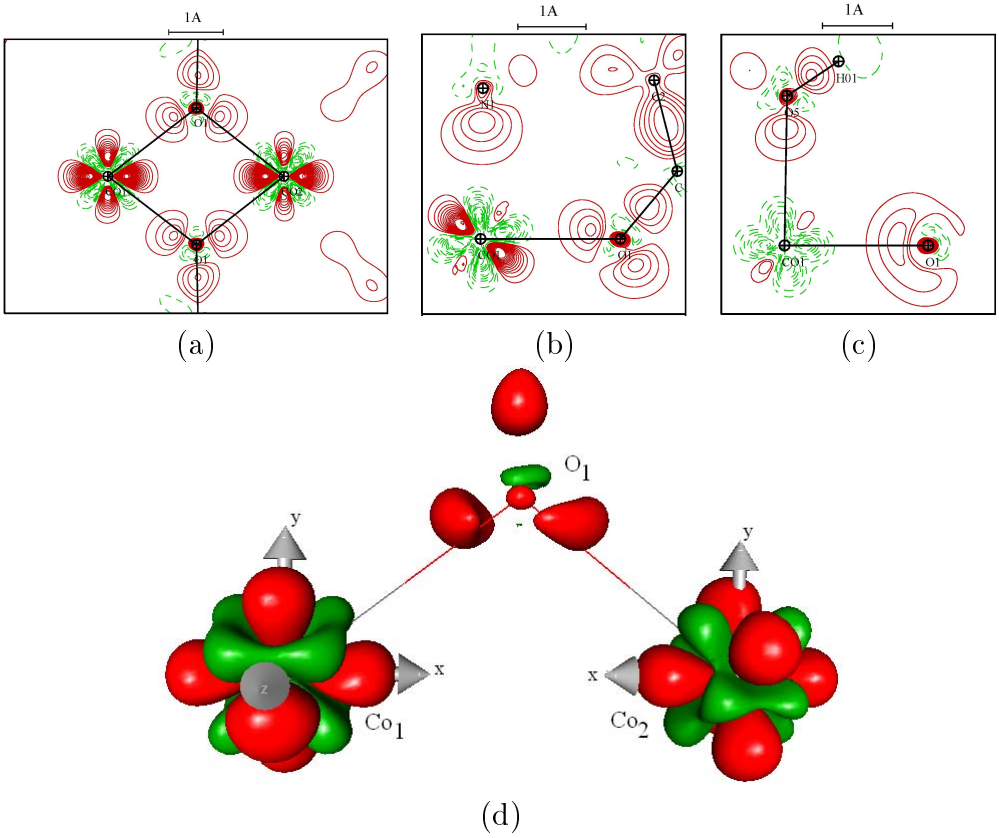


Figure 6.7 – Cartes de densité de déformation statique (a) dans le plan Co_1-O_1-Co_2 (b) dans le plan Co_1-O_1-N_1 (c) dans le plan Co_1-O_1-O_5 pour un modèle multipolaire ; contours comme pour la figure 6.2. (d) Représentation 3D (MoPro-Viewver [103] issue de la suite MoPro[57]) de la densité de déformation statique, isosurfaces tracées pour 0.3e.Å^{-3}(rouge) et -0.3e.Å^{-3}(vert), les axes locaux utilisés pour la modélisation de la densité électronique des atomes de cobalt sont : l'axe X le long de la direction Co...Co (axe **b**), l'axe Z est perpendiculaire au plan Co_1-O_1-Co_2-O_{1i} et l'axe Y complète la base

alors que les axes locaux qui ont été choisis lors de l'affinement pour modéliser la densité électronique des atomes de cobalt ne présupposent aucun angle entre leur environnements (voir figure 6.7) les densités électroniques de déformation autour de Co_1 et Co_2 sont similaires mais tournées d'un angle de 39(1) ° (figure 6.8). Cet angle est compris entre les angles de torsions structuraux O_5-Co_1 ··· Co_2-O_6 et N_1-Co_1 ··· Co_2-N_4 égaux à 37.24 ° et 52.25 ° (6.6). Bien que la température à laquelle à été fait l'expérience (100K) soit plus élevée que la température à partir de laquelle on observe une forte augmentation de la susceptibilité magnétique (20K), l'angle de torsion que l'on observe est en très bon accord avec l'angle théorique calculé par

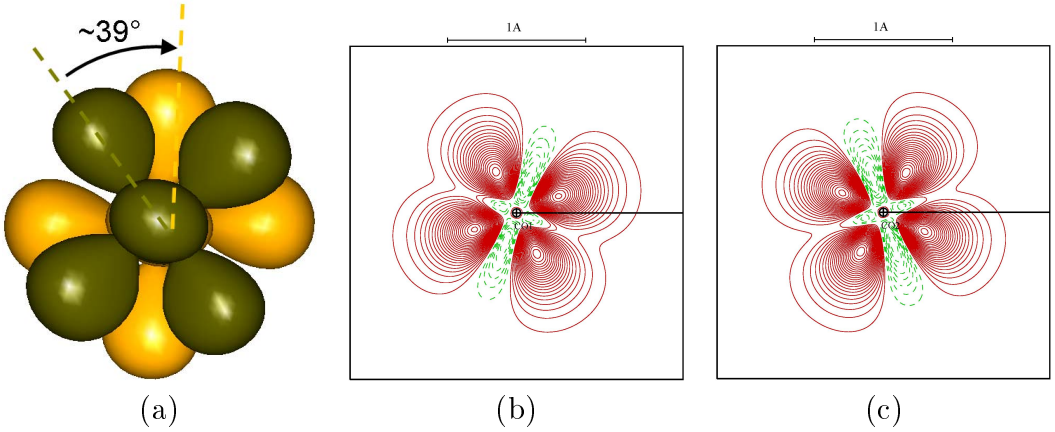


Figure 6.8 – Représentation de l'angle de torsion entre les deux environnements des atomes de cobalt. (a) Vue orthographique de la densité de déformation statique le long de l'axe **b** ([010],axe 2). Les isosurfaces sont tracées pour 0.5e.Å^{-3}(la densité de Co_1 au premier plan en vert et la densité de Co_2 au second plan en jaune)(aucune isosurface négative n'est tracée pour plus de clarté). (b) Section de densité de déformation statique perpendiculaire à l'axe 2 pour les deux atomes de cobalt. Contours comme pour la figure 6.2, la ligne noire indique le plan Co_1-O_1-Co_2-O_{1i}

Un autre moyen pour mesurer cet angle est de définir les axes quantiques des deux atomes de cobalt en estimant les directions des orbitales d et leur population ; ainsi comme l'ont montré Holladay et al [39] il existe une relation directe entre les populations des multipôles et les populations des orbitales d, en supposant que les liaisons covalentes entre le métal et les ligands sont très faible. Comme cela a été mentionné précédemment, le site octaédrique des métaux est déformé par rapport à un octaèdre idéal et le choix du système local de coordonnées (SLC) n'est pas évident. Ce choix affecte bien entendu la valeur des populations des multipôles et donc change les valeurs des populations des orbitales d. Ce problème a été traité par Sabino & Coppens [51], dans le cas d'une coordination de basse symétrie ils proposent d'"optimiser" le SLC en maximisant ou minimisant les valeurs de certaines populations d'orbitale (au choix) et ensuite de projeter les paramètres multipolaires dans ce nouveau SLC pour calculer les populations des orbitales d.

Le premier système local de coordonnées a été choisi afin de ne favoriser *a priori* aucun angle de torsion entre les environnements des atomes de cobalt, nous avons donc calculé un nouveau SLC pour optimiser les directions des orbitales d.

Dans un champ de ligand octaédrique les trois orbitales t_{2g} (d(xy),d(yz) et d(xz)) sont stabilisées et les deux orbitales e_g (d(x^2-y^2) et d(z^2)) sont déstabilisées à cause de la répulsion électronique des paires libres du ligand. D'après Sabino & Coppens, les nouveaux axes locaux dans un environnement octaédrique déformé

peuvent être obtenus en minimisant les populations des orbitales d(z^2) et d(x^2-y^2) (option I) ou la somme des populations d(z^2)+d(x^2-y^2) (option II). Pour déterminer quel est le meilleur choix les auteurs proposent de regarder la somme des carrés des termes croisés et de retenir les axes qui minimisent cette somme. Dans le cas présent les deux sommes des termes croisés sont similaires pour les deux options, qui donnent aussi des systèmes locaux de coordonnées et des valeurs proches pour les populations d'orbitales (voir tableau 6.4). C'est pourquoi il n'est pas possible de déterminer quelle est la meilleure option. Dans les deux cas, il est a noter que l'axe **Z** est approximativement dirigé vers O_5 pour Co_1 (et vers O_6 pour le Co_2, figure 6.9) et que les axes **X** et **Y** sont grossièrement dirigés vers les ligands du "plan" (O_1-O_{1i}-N_{1i}-N_1) pour Co_1 (le plan (O_1-O_{1i}-N_{4i}-N_4) pour Co_2). Les deux systèmes d'axes donnent à peu près le même angle de torsion entre les axes **Z** optimisés des atomes Co_1 et Co_2 : 40(1) ° pour l'option I et 43(1) ° pour l'option II (voir figure 6.9), ce qui est en excellent accord avec la valeur théorique trouvée par Borta et al(39 °).

	Option	d(x^2-y^2)	d(z^2)	d(xy)	d(yz)	d(xy)	Somme des termes croisés
Co_1	(I) (%)	15.8	19.2	20.5	20.5	24.0	0.334
Co_1	(II) (%)	15.7	19.3	20.5	20.5	24.1	0.294
Co_2	(I) (%)	15.8	18.6	20.2	20.5	24.8	0.344
Co_2	(II) (%)	15.8	18.6	20.3	20.3	25.0	0.349

Tableau 6.4 – Populations des orbitales d des atomes de cobalt (en %)

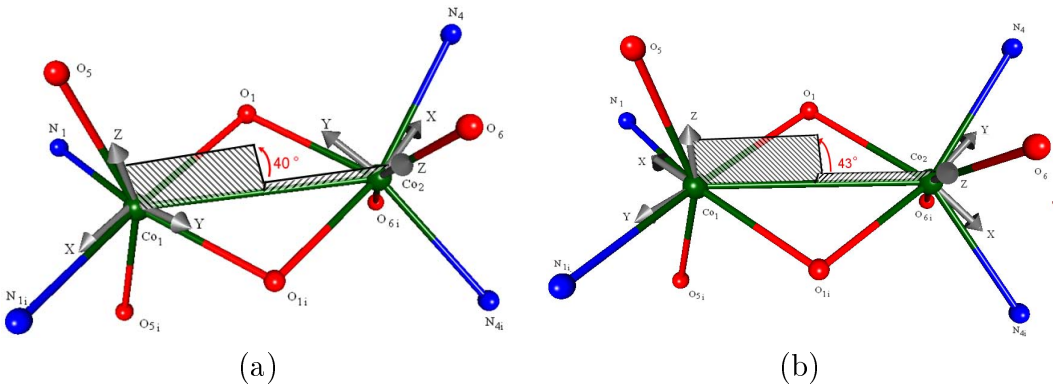


Figure 6.9 – Nouvelle définition des systèmes locaux de coordonnées pour les deux atomes de cobalt après minimisation de (a) d(z^2) et d(x^2-y^2) (option I), (b) d(z^2)+d(x^2-y^2) (option II) (ERD, [51]) (i= -x, y, -z+1/2)

Les occupations des orbitales sont données dans le tableau 6.4. Si à première vue l'ordre d'occupation des orbitales est cohérent avec un environnement octa-

édrique (les orbitales t_{2g} sont stabilisées pendant que les e_g sont déstabilisées), la déformation conduit globalement à une homogénéisation des populations des orbitales. En effet même si l'orbitale dx^2-y^2 et dz^2 ont un taux d'occupation plus faible comme prévu ce taux est proche de celui des autres orbitales.

6.3.3 Topologie de la densité électronique

L'analyse topologique de la densité électronique fournit une description précise des interactions dans les cristaux (**Q**uantum **T**heory of **A**toms **I**n **M**olecules (QTAIM)) [48]. Nous avons réalisé une analyse topologique basée sur la théorie de R. Bader en utilisant le programme NEWPROP [49]. Les caractéristiques des points critiques proches des atomes de cobalt sont présentées dans le tableau 6.5.

Liaison	d(Å)	ρ(CP) (e.Å^{-3})	$\nabla^2\rho(r)$ (e.Å^{-5})	d_{1-bcp} (Å)	λ_1 (e.Å^{-5})	λ_2 (e.Å^{-5})	λ_3 (e.Å^{-5})
Co_1-O_1	2.0526(3)	0.51	8.0	1.015	-2.2	-1.9	12.1
Co_2-O_1	2.0376(3)	0.52	8.3	1.007	-2.3	-2.0	12.6
Co_1-O_5	2.1359(3)	0.43	6.3	1.052	-1.8	-1.5	9.7
Co_2-O_6	2.1341(4)	0.44	6.2	1.046	-2.0	-1.6	9.7
Co_1-N_1	2.2175(4)	0.43	4.9	1.057	-1.6	-1.5	8.0
Co_2-O_2	2.2212(4)	0.44	4.8	1.059	-1.6	-1.6	8.0
Cycle Co_1-O_1-Co_2-O_{1i}		0.23	2.46	1.615	-0.60	0.11	2.96

Tableau 6.5 – Propriétés topologiques des points critiques proches des atomes de cobalt (i= -x, y, -z+1/2).

Les caractéristiques des points critiques (tableau 6.5) de la partie organique de la molécule (liaisons C-C, cycle benzénique etc...) sont en très bon accord avec les valeurs trouvées par d'autres équipes lors d'études récentes de densité électronique [104] [105].

Les points critiques de liaison (BCP pour Bond Critical Points) dans l'environnement des atomes de cobalt sont caractéristiques des interactions de type *couche fermée* avec une faible valeur de la densité de charge au point critique. Les valeurs les plus élevées sont 0.51 e.Å^{-3} et 0.52 e.Å^{-3} pour les liaisons Co_1-O_1 et Co_2-O_1 à comparer à 0.44 e.Å^{-3} et 0.43 e.Å^{-3} pour les autres BCP. Ceci confirme qu'il existe une interaction plus forte avec les atomes d'oxygène du pont comme cela a été précédemment conjecturé. Les valeurs positives et élevées du Laplacien indiquent que les interactions sont majoritairement ioniques.

Il existe une corrélation claire entre la valeur de la densité de charge et du laplacien au point critique (ρ(CP) et $\nabla^2\rho$) et la longueur de la liaison dans le cas des interactions métal-ligand [106, 107]. Les propriétés topologiques des liaisons Co-O et Co-N sont comparables à celles trouvées par d'autre auteurs (Overgaard et al [108], Clausen et al [109], Lee et al [110]) et comme on peut le voir sur la figure

6.10 ces valeurs pour les liaisons Co-O s'intègrent très bien à la courbe tracée par Gibbs et al [107]. Un point critique de cycle a été également trouvé dans le plan du pont Co_1-O_1-Co_2-O_{1i}.

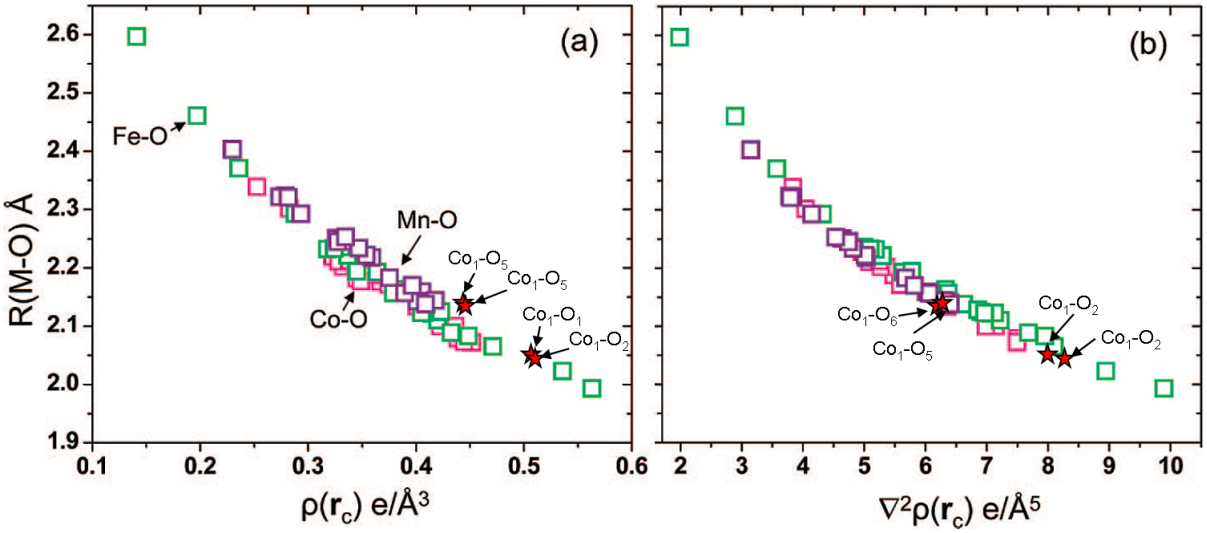


FIGURE 6.10 – Figures reprises de l'article de Gibbs et al [107] traçant l'évolution des propriétés topologiques, (a) densité de charge et (b) valeur du Laplacien aux points critiques en fonction de la distance M-O (M= Mn , Fe, Co),Mn-O carrés violets, Fe-O carrés verts, Co-O carrés roses. Les données du complexe de cobalt étudié dans ce chapitre sont représentées par des étoiles rouges.

L'intégration des charges a été faite avec deux programmes, NEWPROP[49] et WinXPRO [50], les résultats sont reportés dans le tableau 6.6. Deux programmes ont été utilisés pour mener à bien cette intégration de charge à cause de la difficulté à définir les bassins des atomes d'hydrogène et donc à obtenir la valeur précise de leur charge. Ainsi si une petite erreur est faite sur la charge de chaque atome d'hydrogène la somme de toutes ces erreurs peut aboutir à un écart important à l'électroneutralité à cause du grand nombre d'atomes d'hydrogène dans les composés organiques comme on peut le constater dans le tableau 6.6(NEWPROP -2.6 e au lieu de 0 e). Cependant cette déviation doit être comparée au nombre total d'atomes dans l'unité asymétrique (105 atomes dont 52 atomes d'hydrogène), cela ne représente donc qu'un excès de 0.025 électron par atome ce qui est faible par rapport aux incertitudes des paramètres affinés et de l'intégration numérique. L'intégration à l'aide de WinXPRo semble donner des valeurs plus réalistes pour les charges (l'unité asymétrique est presque neutre), cependant les différences entre les deux programmes pour la plupart des atomes autre qu'hydrogène en terme de charges ou de volumes de bassin sont très faibles (voir tableau 6.6 et annexe D).

Atome	Charge nette (e)		Volume des bassins (Å^3)	
	NEWPROP	WinXPRO	NEWPROP	WinXPRO
Co_1	0.8	0.8	11.3	10.7
Co_2	0.9	0.8	11.0	10.5
O_1	-1.4	-1.4	13.2	13.0
O_5	-1.3	-1.4	15.1	15.3
O_5	-1.3	-1.5	14.7	15.0
N_1	-1.1	-1.1	8.8	8.6
N_4	-1.1	-1.1	8.7	8.6
Molécule	Charge nette (e)			
	NEWPROP	WinXPRO		
BPh_4	-1.0	0.0		
H_2O	0.4	0.5		
C_3H_6O	-0.1	0.1		
Co (sym hmp)	-1.9	-0.8		
Unité Asym.	-2.6	-0.2		

Tableau 6.6 – Charges et volumes atomiques et moléculaires calculées à l'aide de NEWPROP et WinXPRO

Les deux intégrations montrent que les atomes de cobalt portent la même charge de +0.8 e en moyenne, cette valeur est plus petite que la charge formelle de +2 e. Les atomes de O et N portent des charges négatives assez fortes -1.4e et -1.1e respectivement coordinés aux Co qui portent une charge positive +0.9e. La charge porté par O et N ne vient pas simplement du transfert d'électrons de Co mais également de la partie organique. Un tableau complet contenant les valeurs des charges atomiques avec les deux programmes est disponible en annexe D. De telles charges sur les atomes de cobalt, oxygène et azote ont déjà été observées et sont cohérentes avec plusieurs autres études [108] [109] [110].

6.4 Conclusion

En conclusion nous pouvons dire que cette étude par diffraction des rayons X à haute résolution sur un complexe di-nucléaire de cobalt à permis d'obtenir l'orientation des axes locaux des atomes de cobalt et de mesurer l'angle entre ces axes. La théorie prévoit un angle de 39 ° , une mesure directe de l'angle de torsion de la densité électronique donne un angle de 39 ° et un calcul, basé sur une optimisation des repères locaux des deux métaux, donne un angle de 41(2) ° . Ces deux mesures sont donc en adéquation avec l'étude théorique, et nous montrent que même si la température d'étude (100K) est bien au dessus de la température à laquelle le phénomène magnétique expliqué par cet angle devient mesurable (remontée de la

susceptibilité magnétique à 20K) nous constatons que cet angle est déjà présent à 100K au niveau de la densité électronique, avant qu'il ne joue un rôle dans le comportement magnétique macroscopique du complexe. Les résultats de cette étude, à 100K, sont également en bon accord avec l'étude de diffraction de neutrons polarisés rapportée par Borta et al [99], dans laquelle les auteurs affinent, à 2K, le moment magnétique des atomes de cobalt et trouvent un angle de 37(1) $^{\circ}$ entre les directions de ces deux moments. Malgré la différence de température, ces deux résultats expérimentaux proches sont une bonne illustration de l'utilité que pourrait avoir un affinement joint (rayons X / neutrons polarisés) pour la description et la compréhension des phénomènes en jeu.

Malheureusement l'anisotropie magnétique qui confère au composé ces propriétés remarquables constitue également une difficulté supplémentaire pour pouvoir étudier ce composé par affinement joint, ce qui n'en fait pas le candidat idéal pour tester et mettre en place la procédure et le programme d'affinement joint. C'est pourquoi nous n'avons pas poursuivi cette étude par un affinement joint, il serait cependant intéressant, dans un futur proche une fois que la technique sera plus mûre, d'étudier ce genre de composé.

Conclusion et Perspectives

Ce travail de thèse réalisé dans l'unité mixte de recherche (UMR) Cristallographie Résonance Magnétique et Modélisation avait pour but de mettre au point un modèle et un programme d'affinement joint permettant de traiter simultanément les données de diffraction de rayons X, de neutrons et de neutrons polarisés afin d'exploiter les informations de nature différentes fournies par ces différentes techniques.

L'affinement joint des densités de charge et de spin a pour objectif d'affiner avec plus de precision les densités de spin grâce à l'apport d'informations précises sur la localisation des électrons extraite des données de diffraction des rayons X. De plus la combinaison des données des différentes expériences a permis pour la première fois de déterminer des densités de charge résolues en spin.

Dans un premier temps il s'est agi de développer un modèle et un programme permettant l'affinement joint. Lors des premiers tests qui ont été effectués sur le composé de MnCu(pba) dont les densités de spin et de charge avaient déjà été déterminées, il est apparu plusieurs difficultés qu'il a fallu résoudre notamment par la mise en place de contraintes sur le modèle de spin :

- valeur totale du moment contrainte à être égale au nombre d'électron non apparié, l'affinement d'un facteur d'échelle permettant d'estimer la véritable valeur du moment magnétique dans les conditions expérimentales réelles de température et de champ magnétique.
- contrainte sur les multipôles tels que $\left|P^{\uparrow}_{lm\pm} + P^{\downarrow}_{lm\pm}\right| \geq \left|P^{\uparrow}_{lm\pm} - P^{\downarrow}_{lm\pm}\right|$, de façon à limiter la liberté des paramètres de spin, cette contrainte force la densité de spin à être au maximum la même que la densité de charge et empêche surtout qu'un multipôle donné contienne plus de spin que d'électron

Après la mise en place d'un programme stable d'affinement joint nous avons pu tester celui-ci sur le complexe de MnCu(pba) en réutilisant les données provenant d'une expérience de diffraction de neutrons polarisés et en effectuant une nouvelle expérience de diffraction des rayons X à 10K (température à laquelle l'expérience de diffraction des neutrons polarisés à été conduite). Cette étude a permis de tester trois schémas de pondération, les résultats obtenus avec ces schémas diffèrent peu les uns des autres cependant NLOG et LOG semblent être un peu meilleurs en terme de facteur d'accord statistique sans qu'il soit possible de les départager de manière nette. Ces premiers tests ont montré que l'affinement joint permet de retrouver les résultats des différents affinements séparés mais également d'aller plus loin en autorisant un affinement de la densité de spin avec plus de paramètres car ceux-ci sont en partie fixés par les données de diffraction des rayons X qui empêchent le modèle de diverger.

Suite à ces premiers tests nous nous sommes intéressés au complexe d'azido cuivre $Cu_2(N_3)_2L_2$ car pour ce complexe des données neutrons de bonne qualité étaient disponibles. Comme il n'y avait pas d'étude par diffraction des rayons X à haute résolution faite sur ce composé, celle-ci a été réalisée au laboratoire à 10K.

L'affinement joint a permis d'avoir accès, pour la première fois, à la densité de valence expérimentale résolue en spin et d'affiner également des paramètres de

contraction/dilatation différents pour la valence avec un spin up ou un spin down. La valeur obtenue $\Delta\kappa/\kappa = 4.2(6)\%$ est en accord avec des prédictions théoriques [10, 96, 97](de 1 à 2%). Des calculs théoriques sur le complexe de $Cu_2(N_3)_2L_2$ permettant d'avoir accès à la densité électronique résolue en spin sont en cours. Les premiers résultats nous semblent très encourageants, ces calculs permettront de comparer les deux densités, expérimentale et théorique, à une échelle plus fondamentale encore (voir ci dessous).

Enfin dans le dernier chapitre nous avons étudié un complexe de cobalt qui présentait des propriétés magnétiques intéressantes et dont nous pensions que l'affinement joint permettrait d'éclairer les mécanismes d'interaction. Cependant la particularité magnétique du composé venait d'une forte anisotropie magnétique ce qui a rendu l'étude par affinement joint délicate ; c'est pourquoi nous avons étudié ce composé uniquement d'un point de vue de la densité de charge. Cette étude a tout de même permis de mettre en évidence expérimentalement à 100K un angle de torsion de 39 ° entre les axes principaux des atomes de cobalt, prédit par la théorie pour expliquer le comportement magnétique du composé en dessous de 20K.

Le champ de perspectives qui s'ouvre à nous après la mise en place de cette nouvelle méthode de modélisation de la densité de charge et de spin est extrêmement vaste et au moins trois axes de travail distincts se dégagent dans la continuité de ce projet.

Le premier axe de travail est l'application de cette modélisation conjointe des densités de charge et de spin par l'utilisation du logiciel MOLLYNX à d'autres composés. En effet cette méthode va pouvoir être appliquée sur de très nombreux autres composés présentant un ordre magnétique : des composés inorganiques, des complexes métalliques, ou des matériaux magnétiques moléculaires etc...

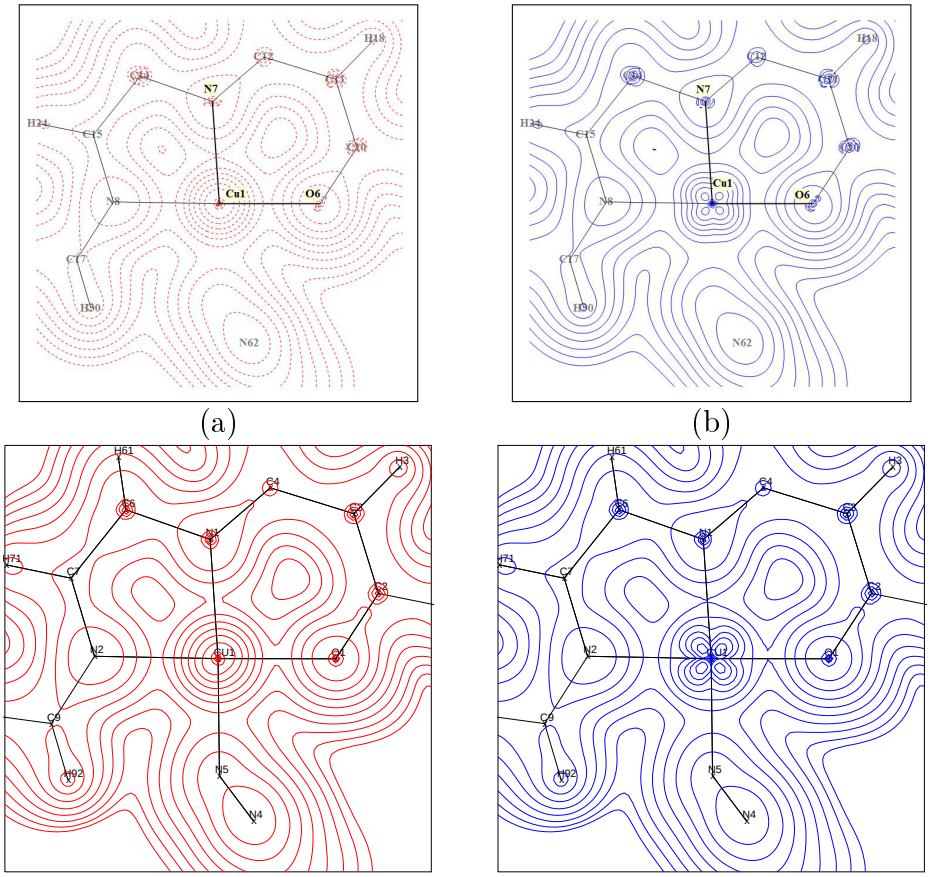
Parmi ces composés moléculaires magnétiques, qui sont les composés à propos desquels nous avons le plus d'expérience, on peut distinguer les composés organiques radicalaires qui représentent une branche très prometteuse de la physique des matériaux. En effet, depuis la découverte du premier composé organique ferromagnétique ne contenant aucun atome métallique en 1991 [111], la conception de nouveaux composés ferromagnétiques purement organiques est un sujet de recherche considérable. La base du magnétisme étant les électrons non-appariés, la solution la plus utilisée pour obtenir du magnétisme avec des composés purement organiques est d'utiliser des radicaux libres.

Le modèle d'affinement joint que nous avons mis en place permettra d'étudier et de comprendre finement les mécanismes mis en jeu dans ces composés en permettant notamment, comme nous l'avons montré dans cette thèse, d'aller plus loin dans la modélisation et la connaissance du système que par des études X et neutrons séparées. Une connaissance profonde des mécanismes en jeux s'avérera essentielle afin de pouvoir imaginer et fabriquer les composés magnétiques de demain

qui présenteront les propriétés physiques voulues.

Le deuxième axe de travail est le développement d'outils permettant d'utiliser et de comparer ces densités de charge expérimentales résolues en spin avec les densités théoriques déjà résolues en spin.

Pour le complexe azido cuivre, des résultats préliminaires de calculs effectués par Jean-Michel Gillet sont présentés sur la figure 6.11 et comparés aux densités expérimentales que nous avions obtenues au chapitre 5. Un excellent accord entre ces premiers résultats théoriques et l'expérience sur la forme de ces densités est observé.



(a) (b)

(c) (d)

Densité de valence théorique et expérimentale de spin up ($\rho^{\uparrow}$)

Densité de valence théorique et expérimentale de spin down ($\rho^{\downarrow}$)

Figure 6.11 – Densités électronique théoriques (a) up $\rho^{\uparrow}$ et (b) down $\rho^{\downarrow}$ dans le plan Cu1-N1-O1 comparées aux densités expérimentales de valence (c) up $\rho^{\uparrow}$ et (d) down $\rho^{\downarrow}$ dans le plan Cu1-N1-O1. Contours logarithmiques.

Cette première comparaison purement qualitative entre densités théoriques et expérimentales montre bien la nécessité de développer de nouveaux outils topologiques adaptés à ce nouveaux modèle afin de pouvoir effectuer des comparaisons quantitatives entre théorie et expérience. En effet avec la densité électronique résolue en spin nous allons pouvoir intégrer le spin sur les bassins atomiques et ainsi avoir accès aux valeurs de spin de Bader (comme pour les charges de Bader) déjà accessibles dans les calculs théoriques.

Le troisième axe de travail consistera à développer un nouveau modèle et son logiciel associé permettant d'inclure à l'affinement joint les données de diffusion Compton et Compton magnétique puisque le principe de l'affinement joint a été testé et validé pour des jeux de données de nature complètement différentes.

Ce nouvel affinement se fera en repensant complètement le modèle afin d'affiner directement les paramètres diagonaux et hors diagonaux de la matrice densité réduite à un électron. Les élément diagonaux (densité de charge séparée en spin) seront affinés sur les données de diffraction des rayons X et des neutrons polarisés alors que les éléments hors diagonaux seront affinés sur les données de diffusion Compton. L'avantage des données de diffusion Compton réside dans le fait que les électrons très délocalisés dans l'espace des positions, donc très difficile à "voir" grâce aux techniques de diffraction (des rayons X ou des neutrons polarisés), sont très localisés dans l'espace des impulsions et donc sont ceux qui sont "vus" le plus facilement par la diffusion Compton.

Ce dernier axe de travail est à la fois le plus ambitieux et celui qui s'inscrit dans une démarche à plus long terme, il nécessitera une refonte complète du modèle ainsi que la traduction de celui-ci en logiciel, il faudra donc de bonnes connaissances théoriques ainsi que pratiques ; les expériences, différentes par nature, vont imposer des contraintes différentes sur les composés étudiés (tailles des cristaux, qualité cristalline etc ...). Ce projet ne pourra être mené à bien que par une implication forte de plusieurs équipes aux domaines de compétence variés dans le cadre d'une collaboration nationale voir internationale par exemple par incorporation dans la suite du projet de l'équipe japonaise fer de lance du développement de la diffusion Compton magnétique à travers le monde.

Bibliographie

[1] S. Ravy, "Srtructure de la matière condensée." Cours de Master "Concept fondamentaux de la physique" parcours "Physique de la mtière condensée", 2008.

[2] N. K. Hansen and P. Coppens, "Testing aspherical atom refinements on small-molecule data sets," *Acta Cryst. A*, vol. 34, pp. 909–921, 1978.

[3] B. Gillon, *La technique classique du rapport de flipping. Application aux aimants moléculaires et aux aimants photo-commutables The classical flipping ratio technique applied to non classical magnetic materials : Molecule-based and Photoswitchable magnetic compounds*, vol. 7, ch. 2, pp. 13–40. EDP Sciences, Les Ulis, 2007.

[4] P. Coppens, *X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding (International Union of Crystallography Texts on Crystallography , No 4)*. Oxford University Press, 1997.

[5] S. Kuntzinger, *Distribution et Topologie de la densité électronique et Potentiel électrostatique à partir de la diffraction X haute résolution dans trois Aluminosilicates modèles : natrolite, scolécite et spodumène*. PhD thesis, Université Henri Poincaré, Nancy I, 1999.

[6] P. J. Brown, J. B. Forsyth, and R. Mason, "Magnetization densities and electronic states in crystals," *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B*, vol. 290, pp. 481–495, 1980.

[7] M. J. Cooper, P. E. Mijnarends, N. Shiotani, N. Sakai, and A. Bansil, *X-ray Compton scattering*. Oxford University Press, 2004.

[8] R. F. Stewart, "Electron population analysis with rigid pseudoatoms," *Acta Cryst. A*, vol. 32, pp. 565–574, Jul 1976.

[9] P. Brown, A. Capiomont, B. Gillon, and J. Schweizer, "Spin densities in free radicals," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 14, pp. 289–294, Dec. 1979.

[10] P. Becker and P. Coppens, "About the simultaneous interpretation of charge and spin density data," *Acta Cryst. A*, vol. 41, pp. 177–182, Mar 1985.

[11] P. Coppens, Z. Su, and P. Becker, *Int. Tables for Crystallography, volume C*, ch. Analysis of charge and spin densities,, pp. 706–727. Kluwer Academic Publishers, Doderecht / Boston / London, 1999.

[12] T. Koritsanszky and P. Coppens in *ACA Annual Reports*, vol. 14, p. 56, 1986.

[13] J. A. K. Duckworth, B. T. M. Willis, and G. S. Pawley, "Joint refinement of neutron and X-ray diffraction data," *Acta Cryst. A*, vol. 25, pp. 482–484, May 1969.

[14] P. Coppens, R. Boehme, P. F. Price, and E. D. Stevens, "Joint X-ray and neutron data refinement of structural and charge density parameters," *Acta Cryst. A*, vol. 37, pp. 857–863, Nov 1981.

[15] D. Jayatilaka and D. J. Grimwood, "Wavefunctions derived from experiment. I. Motivation and theory," *Acta Cryst. A*, vol. 57, pp. 76–86, Jan 2001.

[16] D. Grimwood and D. Jayatilaka, "Wavefunctions derived from experiment. II. A wavefunction for oxalic acid dihydrate," *Acta Cryst. A*, vol. 57, no. 1, pp. 87–100, 2001.

[17] I. Bytheway, D. Grimwood, and D. Jayatilaka, "Wavefunctions derived from experiment. III. Topological analysis of crystal fragments," *Acta Cryst. A*, vol. 58, no. 3, pp. 232–243, 2002.

[18] I. Bytheway, D. Grimwood, B. Figgis, G. Chandler, and D. Jayatilaka, "Wavefunctions derived from experiment. IV. Investigation of the crystal environment of ammonia," *Acta Cryst. A*, vol. 58, no. 3, pp. 244–251, 2002.

[19] D. Grimwood, I. Bytheway, and D. Jayatilaka, "Wave functions derived from experiment. V. Investigation of electron densities, electrostatic potentials, and electron localization functions for noncentrosymmetric crystals," *J. Comput. Chem.*, vol. 24, no. 4, pp. 470–483, 2003.

[20] K. Tanaka, "X-ray analysis of wavefunctions by the least-squares method incorporating orthonormality. I. General formalism," *Acta Cryst. A*, vol. 44, pp. 1002–1008, Nov 1988.

[21] S. Howard, J. Huke, P. Mallinson, and C. Frampton, "Density-matrix refinement for molecular crystals," *Phys. Rev. B*, vol. 49, no. 11, pp. 7124–7136, 1994.

[22] L. Massa, M. Goldberg, C. Frishberg, R. Boehme, and S. Placa, "Wave functions derived by quantum modeling of the electron density from coherent x-ray diffraction : Beryllium metal," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 55, no. 6, pp. 622–625, 1985.

[23] J.-M. Gillet, P. J. Becker, and P. Cortona, "Joint refinement of a local wavefunction model from Compton and Bragg scattering data," *Phys. Rev. B*, vol. 63, p. 235115, May 2001.

[24] P. J. Becker and P. Coppens, "Extinction within the limit of validity of the Darwin transfer equations. I. General formalism for primary and secondary extinction and their applications to spherical crystals," *Acta Cryst. A*, vol. 30, pp. 129–147, Mar 1974.

[25] P. J. Becker and P. Coppens, "Extinction within the limit of validity of the Darwin transfer equations. II. Refinement of extinction in spherical crystals of SrF_2 and LiF," *Acta Cryst. A*, vol. 30, pp. 148–153, Mar 1974.

[26] P. J. Becker and P. Coppens, "Extinction within the limit of validity of the Darwin transfer equations. III. Non-spherical crystals and anisotropy of extinction," *Acta Cryst. A*, vol. 31, pp. 417–425, Jul 1975.

[27] M. Shiono and M. M. Woolfson, "Direct-space methods in phase extension and phase determination. I. Low-density elimination," *Acta Cryst. A*, vol. 48, pp. 451–456, Jul 1992.

[28] G. Oszlányi and A. Süto, "*Ab initio* structure solution by charge flipping," *Acta Cryst. A*, vol. 60, pp. 134–141, Mar 2004.

[29] W. Bragg, "The determination of parameters in crystal structures by means of fourier series," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical, Physical and Engineering Science*, vol. 123, pp. 537–559, APR 1929.

[30] J. Feng, "A novel iterative solution to the phase problem," *Acta Cryst. A*, vol. 68, Mar 2012.

[31] G. M. Sheldrick, "A short history of SHELX," *Acta Cryst. A*, vol. 64, pp. 112–122, 2007.

[32] B. Dawson, "A General Structure Factor Formalism for Interpreting Accurate X-ray and Neutron Diffraction Data," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 298, pp. 255–263, 1967.

[33] J. J. DeMarco and R. J. Weiss, "Absolute X-Ray Scattering Factors of Silicon and Germanium," *Phys. Rev.*, vol. 137, pp. A1869–A1871, Mar 1965.

[34] F. L. Hirshfeld, "Difference densities by least-squares refinement : fumaramic acid," *Acta Cryst. B*, vol. 27, pp. 769–781, Apr 1971.

[35] R. F. Stewart, "Electron population analysis with generalized x-ray scattering factors : Higher multipoles," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 58, no. 4, pp. 1668–1676, 1973.

[36] E. Clementi and C. Roetti, "Roothaan Hartree Fock atomic wavefunctions. Basis functions and their coefficients for ground and certain excited states of neutral and ionized atoms, Z $\leq$54," *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, vol. 14, no. 3-4, pp. 177–478, 1974.

[37] E. Clementi and D. L. Raimondi, "Atomic screening constants from SCF functions," *J. Chem. Phys.*, vol. 38, no. 11, pp. 2686–2689, 1963.

[38] N. Pérès, A. Boukhris, M. Souhassou, G. Gavoille, and C. Lecomte, "Electron density in ammonium dihydrogen phosphate : non-uniqueness of the multipolar model in simple inorganic structures," *Acta Cryst. A*, vol. 55, pp. 1038–1048, Nov 1999.

[39] A. Holladay, P. Leung, and P. Coppens, "Generalized relations between *d*-orbital occupancies of transition-metal atoms and electron-density multipole population parameters from X-ray diffraction data," *Acta Cryst. A*, vol. 39, pp. 377–387, May 1983.

[40] F. H. Allen, "A systematic pairwise comparison of geometric parameters obtained by X-ray and neutron diffraction," *Acta Cryst. B*, vol. 42, pp. 515–522, Oct 1986.

[41] F. H. Allen and I. J. Bruno, "Bond lengths in organic and metal-organic compounds revisited : *X*—H bond lengths from neutron diffraction data," *Acta Cryst. B*, vol. 66, no. 3, pp. 380–386, 2010.

[42] R. H. Blessing *Cryst. Rev.*, vol. 1, pp. 3–58, 1987.

[43] R. H. Blessing, "*DREADD* – data reduction and error analysis for single-crystal diffractometer data," *J. Appl. Cryst.*, vol. 22, pp. 396–397, Aug 1989.

[44] R. H. Blessing, "Outlier Treatment in Data Merging," *J. Appl. Cryst.*, vol. 30, no. 4, pp. 421–426, 1997.

[45] R. F. Stewart, "Mapping electrostatic potentials from diffraction data," *God. Jugosl. Cent. Kristalogr*, vol. 17, pp. 1–24, 1982.

[46] N. Ghermani, N. Bouhmaida, and C. Lecomte, "Modelling electrostatic potential from experimentally determined charge densities. i. spherical-atom approximation," *Acta Crystallographica Section A*, vol. 49, pp. 781–789, 1993.

[47] N. Bouhmaida, N. Ghermani, and A. T. C. Lecomte, "Modelling electrostatic potential from experimentally determined charge densities. ii. total potential," *Acta Crystallographica Section A*, vol. 53, pp. 556–563, 1997.

[48] R. W. F. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory.* Oxford University Press, 1990.

[49] M. Souhassou and R. H. Blessing, "Topological analysis of experimental electron densities," *J. Appl. Cryst.*, vol. 32, pp. 210–217, Apr 1999.

[50] A. Stash and V. Tsirelson, " WinXPRO : a program for calculating crystal and molecular properties using multipole parameters of the electron density," *J. Appl. Cryst.*, vol. 35, pp. 371–373, Jun 2002.

[51] J. R. Sabino and P. Coppens, "On the choice of *d*-orbital coordinate system in charge-density studies of low-symmetry transition-metal complexes," *Acta Cryst. A*, vol. 59, pp. 127–131, Mar 2003.

[52] P. Coppens, *Thermal neutron diffraction*, ch. New perspectives in neutron diffraction analysis of small organic molecules. Oxford University Press, 1970.

[53] R. H. Blessing, "On the differences between X-ray and neutron thermal vibration parameters," *Acta Crystallographica Section B*, vol. 51, pp. 816–823, Oct 1995.

[54] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, and R. Taylor, *International Tables for Crystallography*, vol. C, ch. 9.5. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers., 1992.

[55] R. J. Papoular and B. Gillon, "Maximum Entropy Reconstruction of Spin Density Maps in Crystals from Polarized Neutron Diffraction Data," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 13, no. 5, p. 429, 1990.

[56] P. Schleger, A. Puig-Molina, E. Ressouche, O. Rutty, and J. Schweizer, "A General Maximum-Entropy Method for Model-Free Reconstructions of Magnetization Densities from Polarized Neutron Diffraction Data," *Acta Cryst. A*, vol. 53, pp. 426–435, 1997.

[57] C. Jelsch, B. Guillot, A. Lagoutte, and C. Lecomte, "Advances in protein and small-molecule charge density refinement methods using MoPro," *J. Appl. Cryst.*, vol. 38, pp. 38–54, 2005.

[58] A. Volkov, P. Macchi, L. J. Farrugia, C. Gatti, P. Mallinson, T. Richter, and T. Koritsanszky, "XD2006 - A Computer Program Package for Multipole Refinement, Topological Analysis of Charge Densities and Evaluation of Intermolecular Energies from Experimental and Theoretical Structure Factors," 2006.

[59] M. Deutsch, N. Claiser, S. Pillet, Y. Chumakov, P. Becker, J.-M. Gillet, B. Gillon, C. Lecomte, and M. Souhassou, "Experimental determination of spin-dependent electron density by joint refinement of X-ray and polarized neutron diffraction data," *Acta Crystallographica Section A*, vol. 68, no. 6, pp. 675–686, 2012.

[60] M. Deutsch, N. Claiser, J.-M. Gillet, C. Lecomte, H. Sakiyama, K. Tone, and M. Souhassou, "*d*-Orbital orientation in a dimer cobalt complex : link to magnetic properties ?," *Acta Cryst. B*, vol. 67, pp. 324–332, Aug 2011.

[61] J.-M. Gillet, "Determination of a one-electron reduced density matrix using a coupled pseudo-atom model and a set of complementary scattering data," *Acta Cryst. A*, vol. 63, no. 3, pp. 234–238, 2007.

[62] J.-M. Gillet, C. Fluteaux, and P. J. Becker, "Analytical reconstruction of momentum density from directional Compton profiles," *Phys. Rev. B*, vol. 60, pp. 2345–2349, Jul 1999.

[63] H. Hayashi, Y. Udagawa, J.-M. Gillet, W. Caliebe, and C.-C. Kao, *Chemical Applications of Synchrotron Radiation*, vol. 12 of *Advanced Series in Physical Chemistry*, ch. 18. World Scientific publishing, Singapore, 2002.

[64] J.-M. GIllet and Y. Ciumacov, "Communication personelle."

[65] W. C. Hamilton, "Significance tests on the crystallographic *R* factor," *Acta Cryst.*, vol. 18, pp. 502–510, Mar 1965.

[66] A. Williams, G. Kwei, R. Von Dreele, I. Raistrick, and D. Bish, "Joint x-ray and neutron refinement of the structure of superconducting YBa2Cu3O7-x : Precision structure, anisotropic thermal parameters, strain, and cation disorder," *Phys. Rev. B*, vol. 37, no. 13, pp. 7960–7962, 1988.

[67] P. V. Afonine, M. Mustyakimov, R. W. Grosse-Kunstleve, N. W. Moriarty, P. Langan, and P. D. Adams, "Joint X-ray and neutron refinement with *phenix.refine*," *Acta Cryst. D*, vol. 66, pp. 1153–1163, Nov 2010.

[68] B. Bell, J. Burke, and A. Schumitzky, "A relative weighting method for estimating parameters and variances in multiple data sets," *Comp. Stat. And Data Anal*, vol. 22, no. 2, pp. 119–135, 1996.

[69] J.-M. Gillet and P. J. Becker, "Position and momentum densities. Complementarity at work : refining a quantum model from different data sets," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 65, no. 12, pp. 2017 – 2023, 2004.

[70] S. Pillet, M. Souhassou, C. Mathonière, and C. Lecomte, "Electron Density Distribution of an Oxamato Bridged Mn(II)-Cu(II) Bimetallic Chain and Correlation to Magnetic Properties," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 4, pp. 1219–1228, 2004.

[71] V. Baron, B. Gillon, A. Cousson, C. Mathonière, O. Kahn, A. Grand, L. Öhrström, B. Delley, M. Bonnet, and J. Boucherle, "Spin density maps for the ferrimagnetic chain compound MnCu(pba)$(H_2O)_3 2H_2O$ (pba = 1,2-propylenebis(oxamato)) : Polarized neutron diffraction and theoretical studies," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 119, no. 15, pp. 3500–3506, 1997.

[72] Y. Pei, M. Verdaguer, O. Kahn, J. Sletten, and J. P. Renard, "Magnetism of manganese(II)copper(II) and nickel(II)copper(II) ordered bimetallic chains. Crystal structure of MnCu(pba)(H2O)3.2H2O (pba = 1,3-propylenebis(oxamato))," *Inorg. Chem.*, vol. 26, pp. 138–143, Jan. 1987.

[73] S. Pillet, *Chemins d'intéraction dans les composé magnétiques moléculaires á partir d'études de diffraction X hautes résolution* . PhD thesis, Université Henri Poincaré, Nancy I, 2001.

[74] J. Boucherle, B. Gillon, J. Maruani, and J. Schweizer, "Determination by polarized neutron diffraction of the spin density distribution in a non-centrosymmetrical crystal of dpph : C6h6," *J. de Physique*, vol. 43, pp. 227–234, 1982.

[75] P. M. de Wolff, "A simple rule for the electron-density error at special positions," *Acta Cryst.*, vol. 20, p. 141, 1966.

[76] R. Poulsen, M. Jörgensen, J. Overgaard, F. Larsen, W. Morgenroth, T. Graber, Y.-S. Chen, and B. Iversen, "Synchrotron X-ray charge-density study of coordination polymer $[Mn(HCOO)_2(H_2O)_2]\infty$," *Chem. Eur. J.*, vol. 13, no. 35, pp. 9775–9790, 2007.

[77] P. Coppens, T. N. Guru Row, P. Leung, E. D. Stevens, P. J. Becker, and Y. W. Yang, "Net atomic charges and molecular dipole moments from spherical-atom X-ray refinements, and the relation between atomic charge and shape," *Acta Cryst. A*, vol. 35, pp. 63–72, Jan 1979.

[78] C. Aronica, E. Jeanneau, H. El Moll, D. Luneau, B. Gillon, A. Goujon, A. Cousson, M. A. Carvajal, and V. Robert, "Ferromagnetic Interaction in an

Asymmetric End-to-End Azido Double-Bridged Copper(II) Dinuclear Complex : A Combined Structure, Magnetic, Polarized Neutron Diffraction and Theoretical Study," *Chem. Eur. J.*, vol. 13, no. 13, pp. 3666–3674, 2007.

[79] C. Adhikary and S. Koner, "Structural and magnetic studies on copper(II) azido complexes," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 254, pp. 2933–2958, Dec. 2010.

[80] C. Adamo, V. Barone, A. Bencini, F. Totti, and I. Ciofini, "On the Calculation and Modeling of Magnetic Exchange Interactions in Weakly Bonded Systems : The Case of the Ferromagnetic Copper(II) μ_2-Azido Bridged Complexes," *Inorg. Chem.*, vol. 38, pp. 1996–2004, Apr. 1999.

[81] M. F. Charlot, O. Kahn, M. Chaillet, and C. Larrieu, "Interaction between copper(II) ions through the azido bridge : concept of spin polarization and ab initio calculations on model systems," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 108, pp. 2574–2581, May 1986.

[82] E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, and P. Alemany, "Magnetic Coupling in End-On Azido-Bridged Transition Metal Complexes : A Density Functional Study," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, pp. 11122–11129, Oct. 1998.

[83] C. Blanchet-Boiteux and J.-M. Mouesca, "End-On Azido-Bridged Copper Dimers : Spin Population Analysis and Spin Polarization Effect as Exhibited by Valence-Bond/Broken Symmetry, Density Functional Methods," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, pp. 861–869, Jan. 2000.

[84] J. Cabrero, C. de Graaf, E. Bordas, R. Caballol, and J.-P. Malrieu, "Role of the Coordination of the Azido Bridge in the Magnetic Coupling of Copper(II) Binuclear Complexes," *Chem. Eur. J.*, vol. 9, no. 10, pp. 2307–2315, 2003.

[85] M. A. Aebersold, B. Gillon, O. Plantevin, L. Pardi, O. Kahn, P. Bergerat, I. von Seggern, F. Tuczek, L. Ohrstrom, A. Grand, and E. Lelièvre-Berna, "Spin Density Maps in the Triplet Ground State of [Cu2(t-Bupy)4(N3)2](ClO4)2 (t-Bupy = p-tert-butylpyridine) A Polarized Neutron Diffraction Study," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, pp. 5238–5245, May 1998.

[86] F. Fabrizi de Biani, E. Ruiz, J. Cano, J. J. Novoa, and S. Alvarez, "Magnetic Coupling in End-to-End Azido-Bridged Copper and Nickel Binuclear Complexes : A Theoretical Study," *Inorg. Chem.*, vol. 39, pp. 3221–3229, June 2000.

[87] A. Addison, T. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijn, and G. Verschoor, "Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen-sulphur donor ligands ; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2' ;-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate," *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, vol. 7, no. 7, pp. 1349–1356, 1984.

[88] M.-A. Carvajal, C. Aronica, D. Luneau, and V. Robert, "Shearing-like distortion in binuclear end-to-end cuii azido compounds : An ab initio study of the magnetic interactions," *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2007, no. 28, pp. 4434–4437, 2007.

[89] Y. Xie, Q. Liu, H. Jiang, C. Du, X. Xu, M. Yu, and Y. Zhu, "An unusual alternating ferro- and antiferromagnetic 1D hydrogen-bonded [small mu]2-1,3-azide-bridged copper(II) complex : a dominant ferromagnetic coupling," *New J. Chem.*, vol. 26, no. 1, pp. 176–179, 2002.

[90] A. Escuer, M. Font-Bardia, S. S. Massoud, F. A. Mautner, E. Penalba, X. Solans, and R. Vicente, "Three new dinuclear copper(ii) complexes with [Cu([μ]1,3-N3)2Cu]2+ and [Cu([μ]1,1-N3)2Cu]2+ asymmetrical cores : syntheses, structures and magnetic behaviour," *New J. Chem.*, vol. 28, no. 6, pp. 681–686, 2004.

[91] D. Oxford, "Crysalis CCD Oxford Diffraction Lt, Yarnton, England.," 2009.

[92] D. Oxford, "Crysalis RED Oxford Diffraction Lt, Yarnton, England.," 2009.

[93] F. L. Hirshfeld, "Can X-ray data distinguish bonding effects from vibrational smearing?," *Acta Cryst. A*, vol. 32, pp. 239–244, Mar 1976.

[94] C. Lecomte, M. Deutsch, M. Souhassou, N. Claiser, S. Pillet, P. Becker, J.-M. Gillet, B. Gillon, and D. Luneau, "Combined Charge Spin and Momentum Densities Refinement : Application to Magnetic Molecular Materials," in *Transaction of the Symposium Held at the 2011 American Crystallographic Association Annual Meeting : Time Resolved and Charge Density - In Honor of Philip Coppens*, 2011, http ://www.amercrystalassn.org/2011-transactions-toc.

[95] E. Ressouche, J.-X. Boucherle, B. Gillon, P. Rey, and J. Schweizer, "Spin density maps in nitroxide-copper(ii) complexes. a polarized neutron diffraction determination," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, no. 9, pp. 3610–3617, 1993.

[96] R. E. Watson and A. J. Freeman, "Crystalline field and spin polarization effects on electron densities and magnetic form factors," *Phys. Rev.*, vol. 120, pp. 1134–1141, Nov 1960.

[97] R. E. Watson and A. J. Freeman, "Unrestricted hartree-fock method : Electron densities and magnetic form factors for spin polarized ni^{++}," *Phys. Rev.*, vol. 120, pp. 1125–1134, Nov 1960.

[98] K. Tone, H. Sakiyama, M. Mikuriya, M. Yamasaki, and Y. Nishida, "Magnetic behavior of dinuclear cobalt(II) complexes assumed to be caused by a paramagnetic impurity can be explained by tilts of local distortion axes," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 10, no. 8, pp. 944–947, 2007.

[99] A. Borta, B. Gillon, A. Gukasov, A. Cousson, D. Luneau, E. Jeanneau, I. Ciumacov, H. Sakiyama, K. Tone, and M. Mikuriya, "Local magnetic moments in a dinuclear Co2+ complex as seen by polarized neutron diffraction : Beyond the effective spin-1/2 model," *Phys. Rev. B*, vol. 83, no. 18, p. 184429, 2011.

[100] C. K. Johnson, "ORTEP ORNL-3794.," tech. rep., Oak Ridge National Laboratory, Tennessee USA., 1965.

[101] R. Stewart, E. Davidson, and W. Simpson, "Coherent X-ray scattering for the hydrogen atom in the hydrogen molecule," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 42, no. 9, pp. 3175–3187, 1965.

[102] A. Borta, *Matériaux magnétiques moléculaires : chimie de coordination de systèmes polymétalliques à base d'éléments d et f. Synthèses, structures cristalines, magnétisme et relations magnéto-strcturales.* PhD thesis, Université Lyon 1, 2009.

[103] B. Guillot, "MoProViewer : a molecular viewer for the MoPro charge density analysis program," in *XXII Congress and general assembly of the International Union of Crystallography Book of abstract*, vol. 67, pp. C511–512, 2011.

[104] N. Bouhmaida, F. Bonhomme, B. Guillot, C. Jelsch, and N. Ghermani, "Charge density and electrostatic potential analyses in paracetamol," *Acta Cryst. B*, vol. 65, pp. 363–374, May 2009.

[105] S. Scheins, M. Messerschmidt, M. Gembicky, M. Pitak, A. Volkov, P. Coppens, B. G. Harvey, G. C. Turpin, A. M. Arif, and R. D. Ernst, "Charge density analysis of the (C-C)-Ti agostic interactions in a titanacyclobutane complex," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 17, pp. 6154–6160, 2009.

[106] E. Espinosa, M. Souhassou, H. Lachekar, and C. Lecomte, "Topological analysis of the electron density in hydrogen bonds," *Acta Cryst. B*, vol. 55, pp. 563–572, Aug 1999.

[107] G. V. Gibbs, R. T. Downs, D. F. Cox, K. M. Rosso, N. L. Ross, A. Kirfel, T. Lippmann, W. Morgenroth, and T. Crawford, "Experimental bond critical point and local energy density properties determined for Mn-O, Fe-O, and Co-O bonded interactions for tephroite, Mn_2SiO_4, fayalite, Fe_2SiO_4, and Co_2SiO_4 olivine and selected organic metal complexes : Comparison with properties calculated for non-transition and transition metal M-O bonded interactions," *J. Phys. Chem. A*, vol. 112, no. 37, pp. 8811–8823, 2008.

[108] J. Overgaard, M. P. Waller, R. Piltz, J. A. Platts, P. Emseis, P. Leverett, P. A. Williams, and D. Hibbs, "Experimental and theoretical charge density distribution in two ternary cobalt(III) complexes of aromatic amino acids," *J. Phys. Chem. A*, vol. 111, no. 40, pp. 10123–10133, 2007.

[109] H. F. Clausen, J. Overgaard, Y. S. Chen, and B. B. Iversen, "Synchrotron X-ray charge density study of coordination polymer $Co_3(C_8H_4O_4)_4(C_4H_{12}N)_2(C_5H_{11}NO)_3$ at 16 K," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 25, pp. 7988–7996, 2008.

[110] J.-J. Lee, G. H. Lee, and Y. Wang, "Topological Analysis and Charge Density Studies of an α-Diimine Macrocyclic Complex of Cobalt(II)-A Combined Experimental and Theoretical Study," *Chem. Eur. J.*, vol. 8, no. 8, pp. 1821–1832, 2002.

[111] M. Tamura, Y. Nakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi, and M. Kinoshita, "Bulk ferromagnetism in the β-phase crystal

of the p-nitrophenyl nitronyl nitroxide radical," *Chemical Physics Letters*, vol. 186, pp. 401–404, 1991.

[112] P. M. Platzman and N. Tzoar, "Magnetic Scattering of X Rays from Electrons in Molecules and Solids," *Phys. Rev. B*, vol. 2, pp. 3556–3559, Nov 1970.

[113] N. Sakai and K. Ôno, "Compton Profile Due to Magnetic Electrons in Ferromagnetic Iron Measured with Circularly Polarized γ Rays," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 37, pp. 351–353, Aug 1976.

ANNEXES

Annexe A

Les premiers tests de diffusion Compton magnétique

A.1 Mesures au Japon

Comme cela a été montré par Platzman et Tzoar puis par Sakai et Ôno [112, 113], la diffusion Compton d'un faisceau de rayons X (ou de rayons γ) polarisé circulairement peut être utilisée pour étudier la densité de spin dans l'espace des impulsions.

En effet la section efficace de diffusion des photons n'est pas la même si la polarisation circulaire est parallèle ou anti-parallèle au spin de l'électron diffusant, ainsi on peut accéder à la composante magnétique en inversant la polarisation du photon incident ou plus simplement le champ magnétique appliqué à l'échantillon. On a donc des profils Compton magnétiques qui s'expriment ainsi :

$$J_{mag}(p_z) = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} n_{\uparrow}(\vec{p}) - n_{\downarrow}(\vec{p}) dp_x dp_y \tag{A.1}$$

L'avantage des profils Compton magnétiques par rapport aux profils Compton classiques est claire dans le cas de système comprenant de nombreux atomes, en effet l'interprétation des profils Compton directionnels devient très difficile car, dans l'espace des impulsions, toutes les contributions des différents sites atomiques se superposent. Ceci est bien sûr un handicap puisque toute notre intuition en chimie est basée sur une représentation des interactions entre atomes dans l'espace des positions (espace dans lequel les contributions des différents atomes sont bien séparées). Or pour le Compton magnétique seuls les électrons non appariés contribuent au signal de manière significative et seul un très petit nombre d'atomes sont nécessaires au modèle. Tout comme la diffusion Compton et la diffraction des rayons X peuvent être vues comme deux techniques sondant la même grandeur (la densité de charge) dans deux espaces différents, la diffusion Compton magnétique et la diffraction des neutrons polarisés peuvent également être vues comme son-

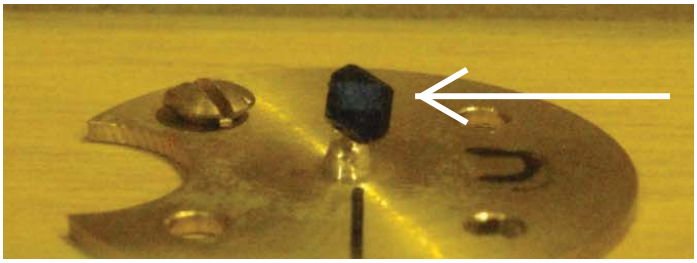


Figure A.1

dant la même grandeur (la densité de spin) dans deux espaces différents (espace des positions et espace des impulsions).

Des mesures de diffusion Compton magnétique ont été réalisées au Japon sur la ligne BL08 W au synchrotron Spring-8 et les profils Compton magnétiques ont été mesurés entre 5 et 15 K avec un champ magnétique oscillant de ± 2.5T avec un faisceau de rayons X de 182 keV.

Les mesures n'ont pas donné de résultats qui sortent du bruit de fond de manière significative, mais les cristaux présentaient une décoloration là où le faisceau de rayons X les avait touchés (voir photo **??**), ce qui peut laisser penser que le cristal est dégradé par le faisceau de rayons X ou par la combinaison d'une irradiation et des basses températures auxquelles est soumis le cristal.

Des cristaux plus petits (adaptés aux mesures de diffraction des rayons X) ont été irradiés sur la ligne BL08W du synchrotron japonais Spring-8 pour essayer de déterminer l'origine de cette coloration blanche. Aucune différence structurale n'a pu être mis en évidence suivant que le cristal est irradié ou non. Nous n'avons donc pas d'interprétation sur cette coloration blanche ni sur les raisons de l'échec des mesures Compton. La modification (possible dégradation) du cristal par le faisceau X semble évidente (coloration blanche) mais cette dégradation ne semble pas être d'origine structurale.

A.2 Mise en place et orientation des cristaux

La moitié des cristaux que nous avons mesurés au Japon ont été obtenus dans notre laboratoire selon le procédé décrit par Aronica et al [78] car pour la mesure il faut de gros cristaux (de l'ordre de 0.5 à 1cm) et afin de pouvoir correctement les orienter nous avions choisi de les coller directement au laboratoire. Il nous fallait alors un cristal par direction que nous voulions mesurer et nous ne disposions que de trois gros cristaux.

Comme il s'agissait de mesurer la projection d'un profil Compton selon des directions particulières (directions des liaisons), il fallait pouvoir coller les cristaux

et repérer la direction qui nous intéresse (de manière macroscopique) afin de pouvoir orienter le cristal correctement une fois sur place.

Les matériaux sur lesquels on étudie habituellement la diffusion Compton magnétique sont des cristaux de haute symétrie et contenant très peu d'atomes différents par maille, il est alors facile d'orienter le cristal et de se mettre dans une direction d'intérêt ce qui n'est pas le cas avec nos cristaux moléculaires magnétiques.

Dans le cas de cristaux moléculaires la symétrie est basse et les faces ne sont pas très facilement indexables. Il a fallut définir une procédure et construire un dispositif pour pouvoir orienter et coller le cristal dans la direction qui nous intéresse.

La procédure est la suivante :

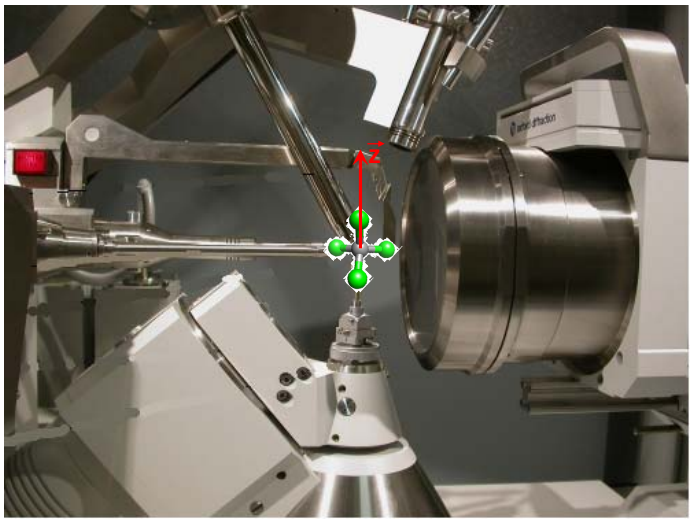


Figure A.2

Dans un premier temps il s'agit de déterminer la structure de la molécule grâce à une expérience de diffraction des rayons X classique. Une fois que la structure est disponible, il est possible d'exprimer la direction de la liaison qui nous intéresse (par exemple Cu-O) à l'aide des vecteurs de base **a**, **b**, **c** ou **a***, **b***, **c*** (ici Cu-O$=-0.166272\mathbf{a} + 0.04172\mathbf{b} + 0.020352\mathbf{c}$).

Ensuite on place le cristal que l'on veut coller sur le diffractomètre Supernova, à l'aide d'une tête goniométrique légèrement modifiée de façon à ce que le cristal soit tenu pincé entre deux "langues" de Patafixe®. Après une mesure rapide de la matrice d'orientation du cristal et on peut, grâce au logiciel Crysalis, orienter la direction qui nous intéresse vers le haut comme on le voit sur la photo A.2.

À l'aide d'un bras et d'une barre que nous fixons au diffractomètre (schéma et la photo A.3) au bout duquel est vissé une pièce en laiton qui s'adaptera sur le montage expérimental de Spring-8. Cette pièce en laiton, visible sur la photo A.5,

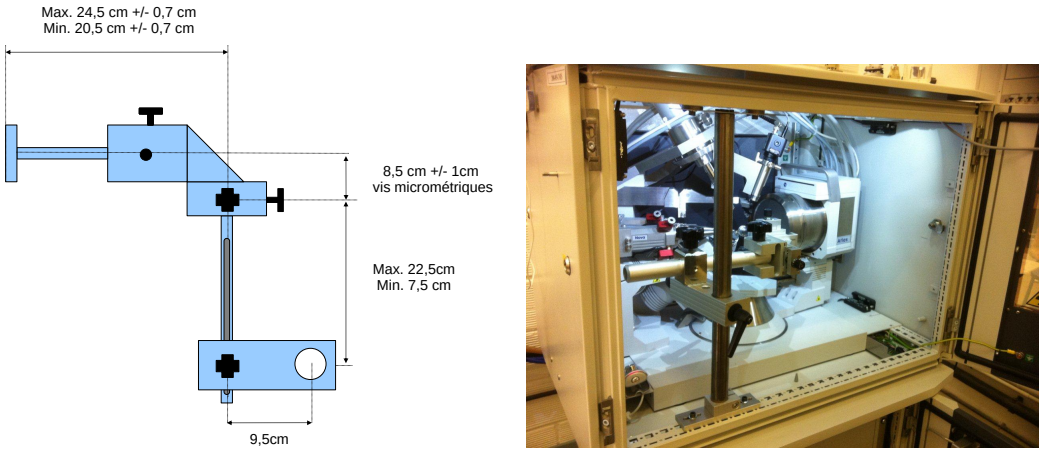


Figure A.3

a été fabriquée dans l'atelier du laboratoire par Cyril Palin technicien, qui nous a également beaucoup aidé à mettre en place le protocole de collage des cristaux, je tiens à le remercier. Nous pouvons approcher cette pièce en laiton au contact du cristal de manière très précise sans bouger le cristal grâce aux vis micrométriques du bras, et ainsi coller à l'aide de superglue le cristal. Sur la pièce de laiton la verticale est déterminée par un trait tracé à l'aide d'un fil à plomb (voir photo A.4). Une fois que la colle est sèche on peut retirer très délicatement le cristal des deux "langues" de Patafixe®.

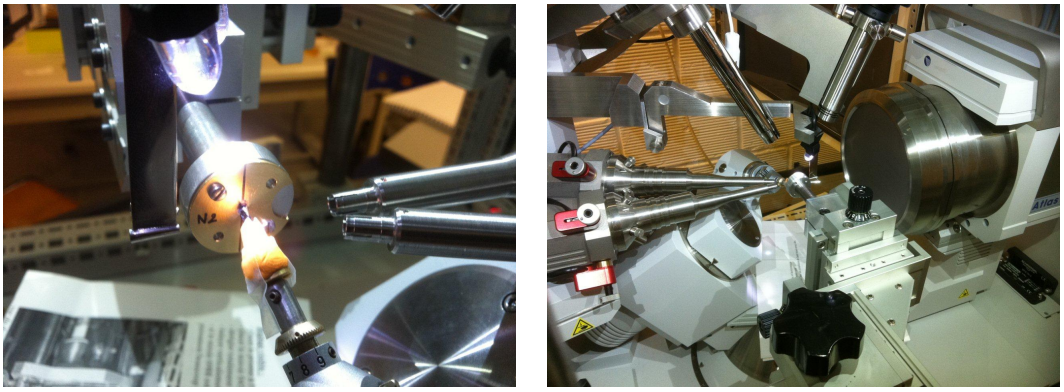


Figure A.4

Ceci nous permet d'obtenir les cristaux collés avec les directions des liaisons qui nous intéressent repérées de manière macroscopique (grâce au trait noir, voir photo A.5) ce qui permettra de les orienter facilement sur le dispositif expérimental japonais.

Figure A.5

Annexe B

Les paramètres du modèle final de MnCu(pba)

Atome	X	Y	Z	U11/Usio	U22	U33	U12	U13	U23	U11n	U22n	U33n	U12n	U13n	U23n
CU	0,44931	0,25000	0,34986	0,00368	0,00403	0,00432	0,00000	0,00041	0,00000	0,00400	0,00300	0,00400	0,00000	-0,00100	0,00000
MN	0,50000	0,00000	0,50000	0,00563	0,00398	0,00522	0,00026	0,00029	0,00061	0,00500	0,00800	0,00300	-0,00100	0,00100	0,00200
O1	0,56299	0,07621	0,27144	0,00718	0,00511	0,00731	0,00129	0,00169	0,00064	0,00900	0,00700	0,01800	-0,00100	0,00010	0,00000
O2	0,40426	0,07913	0,62555	0,00815	0,00530	0,00766	0,00006	0,00258	0,00169	0,01000	0,00700	0,00900	0,00000	0,00300	0,00000
O3	0,38474	0,18200	0,56195	0,00685	0,00514	0,00709	0,00071	0,00183	0,00061	0,00700	0,00700	0,00900	-0,00200	0,00400	-0,00600
O4	0,38201	-0,02128	0,20416	0,01005	0,00900	0,00730	0,00079	-0,00076	-0,00061	0,01100	0,01600	0,00500	0,00700	-0,00600	-0,00300
O5	0,32517	0,25000	0,03440	0,00899	0,01014	0,00764	0,00000	-0,00095	0,00000	0,01000	0,01100	0,01900	0,00000	-0,00500	0,00000
O6	0,28589	0,08785	0,07700	0,00879	0,01344	0,00949	0,00091	0,00052	-0,00143	0,01500	0,01300	0,00700	0,00100	-0,00060	-0,00200
N	0,53676	0,18263	0,21480	0,00657	0,00452	0,00650	0,00021	0,00205	0,00067	0,00500	0,01100	0,01200	0,00100	0,00700	-0,00300
C1	0,42728	0,12956	0,51557	0,00622	0,00471	0,00572	0,00012	0,00091	0,00063	0,00700	0,00900	0,01000	0,00100	0,00200	-0,00200
C2	0,51642	0,12836	0,31552	0,00593	0,00445	0,00595	0,00041	0,00116	0,00048	0,00500	0,00800	0,00800	0,00200	0,00500	-0,00100
C3	0,62196	0,18978	0,02749	0,00756	0,00589	0,00857	0,00081	0,00285	0,00095	0,01500	0,01100	0,01200	-0,00200	0,00600	0,00000
C4	0,60900	0,25000	-0,12766	0,00825	0,00619	0,00595	0,00000	0,00124	0,00000	0,00800	0,01200	0,01100	0,00000	-0,00100	0,00000
H1	0,66681	0,25000	-0,28177	0,01978						0,03500	0,01600	0,02200	0,00000	0,01600	0,00000
H2	0,53132	0,25000	-0,21405	0,01696						0,02800	0,01400	0,03200	0,00000	-0,00600	0,00000
H3	0,62147	0,15055	-0,10580	0,02418						0,02600	0,02100	0,03100	0,00000	0,01100	0,00500
H4	0,69700	0,18913	0,12694	0,01121						0,01200	0,03100	0,03400	0,00400	-0,01000	0,00900
H5	0,39801	-0,04294	0,04640	0,02230						0,02200	0,01900	0,03600	-0,00500	0,00700	0,00700
H6	0,34025	0,01391	0,15140	0,01210						0,02200	0,02500	0,01700	-0,00200	0,00000	0,00900
H7	0,33851	0,21489	-0,07675	0,01892						0,02600	0,04800	0,01200	0,01000	-0,00400	-0,01900
H8	0,30162	0,08803	-0,10445	0,02243						0,03100	0,03400	0,02900	-0,00300	0,00000	0,00500
H9	0,21112	0,08213	0,08313	0,03217						0,01900	0,03600	0,05700	0,00100	0,00900	-0,00500

At.	Num	Vers	Vers		Pv	Y00	Y11	Y1-1	Y10	Y20	Y21	Y2-1	Y22	Y2-2	Y30	Y31	Y3-1	Y32	Y3-2	Y33	Y3-3
		Z	Y		Y40	Y41	Y4-1	Y42	Y4-2	Y43	Y4-3	Y44	Y4-4								
CU	1	7	13	up	2,265	0,000	-0,008	-0,013	0,000	0,079	-0,111	0,000	0,027	0,000	0,009	-0,002	0,000	0,011	0,000	0,002	0,000
				up	-0,160	0,000	0,000	0,077	0,000	-0,013	0,000	0,070	0,000								
				down	2,691	0,000	-0,008	-0,013	0,000	0,035	-0,021	0,000	0,040	0,000	0,009	-0,002	0,000	0,011	0,000	0,002	0,000
				down	0,000	-0,002	0,000	0,020	0,000	-0,017	0,000	0,000	0,000								
At.	Num	Vers	Vers		Pv	Y00	Y11	Y1-1	Y10	Y20	Y21	Y2-1	Y22	Y2-2	Y30	Y31	Y3-1	Y32	Y3-2	Y33	Y3-3
		X	Y		Y40	Y41	Y4-1	Y42	Y4-2	Y43	Y4-3	Y44	Y4-4								
MN	2	3	4	up	2,625	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,053	-0,086	-0,021	-0,033	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
				up	-0,063	0,000	0,022	0,000	-0,069	0,000	-0,008	0,016	0,000								
				down	0,065	0,000	0,000	0,000	0,000	0,022	0,000	0,000	-0,024	-0,017	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
				down	0,000	0,012	0,000	-0,027	0,000	-0,038	0,000	0,012	0,009								
O1	3	2	11	up	3,197	0,000	0,020	0,003	-0,042	-0,013	0,011	0,034	0,007	0,036	-0,010	0,008	-0,017	0,003	-0,004	0,029	0,009
				up	-0,016	-0,001	-0,003	-0,001	0,020	0,001	-0,002	0,006	0,012								
				down	3,191	0,000	0,020	0,003	-0,042	-0,013	0,011	0,034	0,007	0,036	-0,010	0,008	-0,017	0,003	-0,004	0,029	0,009
				down	-0,016	-0,001	-0,003	-0,001	0,020	0,001	-0,002	0,006	0,012								
O2	4	2	10	up	3,203	0,000	0,024	0,000	-0,027	-0,041	0,005	0,024	0,008	0,027	-0,001	-0,002	-0,013	-0,002	-0,006	0,034	0,015
				up	-0,003	0,003	-0,014	0,002	0,014	-0,004	-0,001	-0,003	0,014								
				down	3,189	0,000	0,024	0,000	-0,027	-0,041	0,005	0,024	0,008	0,027	-0,001	-0,002	-0,013	-0,002	-0,006	0,034	0,015
				down	-0,003	0,003	-0,014	0,002	0,014	-0,004	-0,001	-0,003	0,014								
O3	5	1	10	up	3,168	0,000	0,008	-0,009	-0,031	-0,028	-0,008	-0,021	0,013	0,023	0,018	-0,007	-0,016	-0,007	0,008	0,031	0,006
				up	-0,011	0,003	0,007	0,008	0,020	0,008	-0,006	-0,012	0,013								
				down	3,203	0,000	0,008	-0,009	-0,031	-0,028	-0,008	-0,021	0,013	0,023	0,018	-0,007	-0,016	-0,007	0,008	0,031	0,006
				down	-0,011	0,003	0,007	0,008	0,020	0,008	-0,006	-0,012	0,013								
O4	6	2	18	up	3,255	0,000	0,016	-0,015	-0,003	-0,002	0,008	0,019	0,005	0,011	-0,003	0,003	-0,042	-0,012	0,018	0,043	-0,005
				up	0,013	-0,006	-0,005	0,002	0,009	0,007	-0,018	-0,023	0,004								
				down	3,205	0,000	0,016	-0,015	-0,003	-0,002	0,008	0,019	0,005	0,011	-0,003	0,003	-0,042	-0,012	0,018	0,043	-0,005
				down	0,013	-0,006	-0,005	0,002	0,009	0,007	-0,018	-0,023	0,004								
N	9	1	11	up	2,575	0,000	0,057	0,014	-0,002	-0,052	-0,015	-0,013	0,013	-0,009	-0,011	0,024	0,006	0,009	-0,010	0,084	0,019
				up	-0,013	0,006	0,010	0,015	0,003	0,003	-0,015	-0,033	0,009								
				down	2,671	0,000	0,057	0,014	-0,002	-0,052	-0,015	-0,013	0,013	-0,009	-0,011	0,024	0,006	0,009	-0,010	0,084	0,019
				down	-0,013	0,006	0,010	0,015	0,003	0,003	-0,015	-0,033	0,009								
O5	7	1	13		3,181	0,000	-0,024	0,013	0,000	0,015	0,017	0,000	0,008	0,000	0,031	-0,012	0,000	0,016	0,000	-0,012	0,000
					-0,022	0,008	0,000	0,004	0,000	0,034	0,000	0,009	0,000								
O6	18	2	22		6,395	0,000	0,016	-0,028	0,015	-0,005	-0,010	-0,015	0,016	-0,037	0,012	-0,076	-0,002	0,053	-0,070	0,022	-0,036
					-0,023	-0,023	-0,004	0,032	-0,002	-0,017	-0,010	-0,012	-0,034								

At.	Num	Vers	Vers		Pv	Y00	Y11	Y1-1	Y10	Y20	Y21	Y2-1	Y22	Y2-2	Y30	Y31	Y3-1	Y32	Y3-2	Y33	Y3-3
C1	10	4	11	up	1,916	0,000	0,006	-0,003	-0,030	-0,160	-0,018	0,016	0,029	0,012	0,000	-0,001	0,003	-0,011	0,004	0,206	0,040
				down	1,937	0,000	0,006	-0,003	-0,030	-0,160	-0,018	0,016	0,029	0,012	0,000	-0,001	0,003	-0,011	0,004	0,206	0,040
C2	11	3	10	up	1,908	0,000	-0,012	-0,006	-0,011	-0,144	-0,020	0,011	0,028	0,017	0,021	-0,025	-0,009	-0,027	-0,016	0,197	0,051
				down	1,959	0,000	-0,012	-0,006	-0,011	-0,144	-0,020	0,011	0,028	0,017	0,021	-0,025	-0,009	-0,027	-0,016	0,197	0,051
C3	12	9	13		3,969	0,000	-0,106	-0,052	-0,068	0,036	0,049	0,040	-0,081	0,051	-0,002	-0,199	-0,268	0,010	-0,026	0,255	0,029
C4	13	12	14		1,980	0,000	0,040	-0,066	0,000	0,074	-0,033	0,000	-0,065	0,000	-0,312	-0,057	0,000	0,166	0,000	0,274	0,000
H1	14	13	15		0,422	0,000	0,117														
H2	15	13	14		0,446	0,000	0,037														
H3	16	12	17		0,932	0,000	0,189														
H4	17	12	16		0,738	0,000	0,110														
H5	18	6	19		0,743	0,000	0,202														
H6	19	6	18		0,704	0,000	0,122														
H7	20	7	1		0,687	0,000	0,200														
H8	21	8	22		0,710	0,000	0,205														
H9	22	8	21		0,858	0,000	0,223														

Annexe C

Les paramètres du modèle final du complexe di-nucléaire de Cuivre(II)

Atome	X	Y	Z	U11/Usio	U22	U33	U12	U13	U23	U11n	U22n	U33n	U12n	U13n	U23n
CU1	0,84373	0,11229	0,83797	0,00460	0,00574	0,00495	0,00015	0,00112	0,00022	0,00528	0,00485	0,00762	-0,00098	0,00356	-0,00055
F1	1,26579	0,09407	0,81946	0,00795	0,01465	0,01522	0,00238	0,00255	0,00474	0,00805	0,01810	0,02488	0,00181	0,00668	0,00443
F2	1,21532	0,31116	0,77574	0,01072	0,00809	0,01645	-0,00280	0,00532	-0,00385	0,01061	0,01258	0,02205	-0,00525	0,00858	-0,00545
F3	1,21508	0,15670	0,65935	0,01083	0,01862	0,01063	-0,00215	0,00657	-0,00417	0,01227	0,02640	0,01710	-0,00264	0,01118	-0,01115
O1	1,01493	0,15519	0,82186	0,00681	0,01224	0,00730	-0,00148	0,00233	-0,00129	0,00633	0,01493	0,00886	-0,00011	0,00325	-0,00208
N1	0,75917	0,06997	0,69089	0,00594	0,00799	0,00679	-0,00119	0,00136	-0,00065	0,00585	0,01287	0,00848	-0,00055	0,00297	0,00023
N2	0,65794	0,08473	0,84988	0,00717	0,00779	0,00815	-0,00047	0,00246	-0,00029	0,00734	0,00919	0,01175	-0,00177	0,00457	0,00079
N5	0,90313	0,20689	0,97648	0,00839	0,00895	0,00731	0,00114	0,00085	-0,00065	0,01140	0,01383	0,01001	-0,00128	0,00375	-0,00061
N4	1,00028	0,15869	1,03778	0,00832	0,00703	0,00715	0,00026	0,00125	0,00022	0,01237	0,01228	0,00910	-0,00349	0,00436	-0,00218
N3	1,09620	0,11795	1,10054	0,01091	0,00898	0,01044	0,00257	-0,00049	0,00106	0,01384	0,01322	0,01237	0,00065	0,00072	-0,00105
C1	1,18374	0,17653	0,74638	0,00706	0,00856	0,00915	-0,00054	0,00348	-0,00157	0,00685	0,01126	0,01351	-0,00087	0,00639	-0,00332
C2	1,03796	0,14532	0,73514	0,00648	0,00833	0,00698	-0,00045	0,00200	-0,00098	0,00673	0,00741	0,01116	-0,00104	0,00537	-0,00280
C3	0,95157	0,11617	0,63854	0,00724	0,01100	0,00685	-0,00111	0,00261	-0,00121	0,00916	0,01193	0,01082	-0,00048	0,00619	-0,00284
C4	0,81252	0,08421	0,61709	0,00731	0,00753	0,00636	-0,00021	0,00159	-0,00032	0,00914	0,00845	0,00715	-0,00129	0,00366	-0,00064
C5	0,73071	0,06535	0,50547	0,01061	0,01235	0,00749	-0,00069	0,00149	-0,00088	0,01231	0,01596	0,00889	-0,00050	0,00318	-0,00200
C6	0,61794	0,03176	0,66535	0,00707	0,00891	0,00803	-0,00107	0,00087	-0,00014	0,00757	0,01015	0,01021	-0,00184	0,00370	-0,00210
C7	0,59291	-0,01398	0,76440	0,00843	0,00733	0,01021	-0,00222	0,00262	-0,00046	0,00777	0,00785	0,01225	-0,00125	0,00463	0,00084
C8	0,59070	0,22401	0,83531	0,00993	0,00950	0,01389	0,00091	0,00369	-0,00088	0,00803	0,01320	0,01403	0,00037	0,00475	-0,00045
C9	0,65454	0,02297	0,94841	0,01340	0,01323	0,01028	-0,00226	0,00534	0,00054	0,01419	0,01612	0,01287	-0,00296	0,00679	0,00429
H3	0,98984	0,11635	0,57428	0,04390						0,02252	0,02943	0,02238	-0,00627	0,01461	-0,00517
H51	0,68505	-0,03823	0,49250	0,02639						0,03466	0,03877	0,02861	-0,00879	0,00786	-0,00568
H52	0,64847	0,14488	0,48264	0,03514						0,02905	0,03730	0,03341	0,01637	0,00410	-0,00133
H53	0,79056	0,07957	0,45589	0,03930						0,03672	0,04807	0,02723	-0,01215	0,01955	-0,00972
H61	0,59272	-0,05643	0,61015	0,03117						0,02604	0,03200	0,02372	-0,01050	0,01002	-0,01179
H62	0,55552	0,12304	0,62900	0,02440						0,01589	0,02147	0,03025	0,00651	0,00570	0,00802
H71	0,48493	-0,02055	0,75402	0,04170						0,01950	0,03473	0,02972	-0,01001	0,01559	0,00059
H72	0,63687	-0,11552	0,78794	0,02832						0,03095	0,01054	0,02754	0,00216	0,00954	0,00661
H81	0,48759	0,21371	0,83413	0,05160						0,01796	0,03201	0,06013	0,00469	0,02575	0,00312
H82	0,59377	0,27335	0,76354	0,03087						0,03925	0,02338	0,02455	0,00213	0,01608	0,00508
H83	0,64309	0,29230	0,90119	0,04052						0,03253	0,02071	0,03606	-0,00048	0,00629	-0,01095
H91	0,70959	-0,07679	0,96303	0,04382						0,04104	0,02766	0,03248	0,00434	0,01773	0,00500
H92	0,70085	0,09616	1,01027	0,04642						0,04972	0,03082	0,02534	-0,00993	0,01604	-0,00770
H93	0,55193	0,00366	0,94557	0,05724						0,02317	0,04587	0,03856	-0,00499	0,01658	0,00520

At.		Num				Pv	Y00	Y11	Y1-1	Y10	Y20	Y21	Y2-1	Y22	Y2-2	Y30	Y31	Y3-1	Y32	Y3-2	Y33	Y3-3
						Y40	Y41	Y4-1	Y42	Y4-2	Y43	Y4-3	Y44	Y4-4								
CU1	ZY	1	34*	5	up	5,539	0,000	-0,022	-0,023	0,032	0,001	-0,099	0,101	-0,045	0,085	-0,019	-0,019	0,012	-0,005	-0,008	-0,004	0,019
					up	-0,044	0,033	0,000	0,000	0,000	0,000	-0,013	0,000	-0,003								
					down	4,761	0,000	-0,022	-0,023	0,032	0,044	-0,105	0,011	-0,038	0,032	-0,019	-0,019	0,012	-0,005	-0,008	-0,004	0,019
					down	0,000	0,007	-0,029	-0,049	-0,056	0,011	-0,086	-0,322	-0,003								
O1	XY	5	12	11	up	3,211	0,000	-0,068	0,003	-0,009	-0,020	-0,011	-0,011	-0,063	0,041	0,014	0,001	0,025	0,000	0,001	0,016	-0,022
					up	-0,004	0,004	0,012	0,003	0,010	0,017	-0,014	0,032	0,010								
					down	3,167	0,000	-0,068	0,003	-0,009	-0,020	-0,011	-0,011	-0,063	0,041	0,014	0,001	0,025	0,000	0,001	0,016	-0,022
					down	-0,004	0,004	0,012	0,003	0,010	0,017	-0,014	0,032	0,010								
N1	XY	6	1	16	up	2,773	0,000	0,072	-0,003	-0,003	-0,095	0,008	0,013	0,006	0,004	0,014	0,034	-0,021	-0,010	-0,013	0,116	0,025
					up	0,011	-0,013	0,003	0,028	-0,003	0,007	-0,013	-0,078	0,012								
					down	2,725	0,000	0,072	-0,003	-0,003	-0,095	0,008	0,013	0,006	0,004	0,014	0,034	-0,021	-0,010	-0,013	0,116	0,025
					down	0,011	-0,013	0,003	0,028	-0,003	0,007	-0,013	-0,078	0,012								
N2	ZX	7	1	17	up	2,742	0,000	-0,006	0,039	-0,005	0,049	-0,008	-0,022	-0,012	0,001	0,103	0,000	-0,016	0,022	-0,002	0,131	0,000
					up	-0,046	-0,001	0,023	0,019	0,014	-0,018	-0,023	0,024	-0,007								
					down	2,671	0,000	-0,006	0,039	-0,005	0,049	-0,008	-0,022	-0,012	0,001	0,103	0,000	-0,016	0,022	-0,002	0,131	0,000
					down	-0,046	-0,001	0,023	0,019	0,014	-0,018	-0,023	0,024	-0,007								
N5	ZX	8	9	1	up	2,647	0,000	0,021	-0,072	-0,005	-0,012	-0,018	-0,005	0,013	-0,006	0,037	-0,021	0,007	-0,026	-0,024	0,010	0,000
					up	0,013	-0,003	0,001	-0,016	-0,009	0,016	-0,014	0,006	-0,014								
					down	2,628	0,000	0,021	-0,072	-0,005	-0,012	-0,018	-0,005	0,013	-0,006	0,037	-0,021	0,007	-0,026	-0,024	0,010	0,000
					down	0,013	-0,003	0,001	-0,016	-0,009	0,016	-0,014	0,006	-0,014								
N4	ZX	9	10	1	up	2,603	0,000	0,002	-0,014	-0,003	0,189	0,022	-0,010	-0,002	0,032	-0,033	0,027	0,002	0,003	-0,022	-0,013	0,019
					up	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000								
					down	2,595	0,000	0,002	-0,014	-0,003	0,189	0,022	-0,010	-0,002	0,032	-0,033	0,027	0,002	0,003	-0,022	-0,013	0,019
					down	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000								
N3	ZX	10	9	5	up	2,664	0,000	-0,020	-0,041	0,004	0,057	-0,025	-0,039	0,049	-0,019	0,071	-0,020	-0,004	0,011	0,023	-0,002	0,010
					up	0,038	-0,010	-0,004	0,008	0,008	0,006	0,005	-0,004	-0,009								
					down	2,635	0,000	-0,020	-0,041	0,004	0,057	-0,025	-0,039	0,049	-0,019	0,071	-0,020	-0,004	0,011	0,023	-0,002	0,010
					down	0,038	-0,010	-0,004	0,008	0,008	0,006	0,005	-0,004	-0,009								
At.		Num				Pv	Y00	Y11	Y1-1	Y10	Y20	Y21	Y2-1	Y22	Y2-2	Y30	Y31	Y3-1	Y32	Y3-2	Y33	Y3-3
F1	ZX	2	11	4		7,322	0,000	0,083	0,159	-0,020	-0,033	0,094	-0,008	0,055	0,003	0,029	-0,029	-0,037	0,024	-0,001	0,024	-0,028
F2	ZX	3	11	4		7,434	0,000	0,039	0,045	-0,007	-0,088	0,014	0,004	0,024	-0,040	0,086	0,019	-0,012	0,048	-0,010	-0,015	-0,024
F3	ZX	4	11	2		7,301	0,000	-0,116	0,017	0,062	-0,049	0,091	0,003	0,078	0,010	0,105	-0,017	0,039	0,021	0,041	-0,079	-0,074
C1	ZX	11	12	4		3,705	0,000	0,095	0,206	-0,050	0,152	-0,020	-0,031	0,051	0,022	0,408	-0,009	-0,053	-0,005	-0,011	0,286	-0,005
C2	XY	12	5	13		4,293	0,000	0,110	0,002	0,123	-0,290	0,032	-0,025	0,124	-0,076	-0,029	-0,061	0,011	-0,051	-0,041	0,396	-0,123

At.		Num				Pv	Y00	Y11	Y1-1	Y10	Y20	Y21	Y2-1	Y22	Y2-2	Y30	Y31	Y3-1	Y32	Y3-2	Y33	Y3-3
C3	XY	13	12	14		4,187	0,000	0,020	-0,008	-0,025	-0,253	0,021	-0,012	-0,013	0,028	0,008	-0,008	-0,052	0,002	0,035	0,310	-0,006
C4	XY	14	13	15		4,035	0,000	-0,036	-0,039	-0,010	-0,300	0,052	0,015	-0,024	0,017	0,005	0,018	-0,044	0,008	-0,038	0,338	0,075
C5	ZX	15	14	22		4,343	0,000	0,001	-0,099	0,030	-0,120	-0,007	0,001	-0,024	0,055	0,304	0,009	0,023	-0,038	0,021	0,206	-0,003
C6	ZX	16	6	17		4,239	0,000	0,015	-0,147	-0,047	-0,154	0,054	0,025	0,062	-0,008	0,313	-0,010	-0,018	0,036	-0,031	0,292	0,028
C7	ZX	17	7	16		4,041	0,000	-0,057	-0,107	0,000	-0,082	0,046	-0,010	-0,055	0,006	0,295	0,067	0,047	-0,014	0,060	0,216	-0,077
C8	ZX	18	7	30		4,101	0,000	0,051	-0,157	-0,053	-0,205	0,053	0,058	-0,004	0,099	0,315	-0,005	0,014	-0,016	-0,022	0,211	-0,015
C9	ZX	19	7	31		4,023	0,000	0,000	-0,123	0,010	-0,126	0,014	0,054	-0,014	0,059	0,354	-0,008	-0,018	0,038	0,023	0,252	-0,007
H3	ZX	20	13	12		0,824			0,159													
H51	ZX	21	15	14		0,629			0,118													
H52	ZX	22	15	14		0,671			0,184													
H53	ZX	23	15	14		0,781			0,164													
H61	ZX	24	16	6		0,748			0,237													
H62	ZX	25	16	6		0,687			0,149													
H71	ZX	26	17	7		0,811			0,248													
H72	ZX	27	17	7		0,721			0,182													
H81	ZX	28	18	7		0,917			0,256													
H82	ZX	29	18	7		0,656			0,127													
H83	ZX	30	18	7		0,729			0,231													
H91	ZX	31	19	7		0,810			0,303													
H92	ZX	32	19	7		0,741			0,169													
H93	ZX	33	19	7		0,887			0,181													

*Dummy atome n°34	X=0,90372	Y=-0,11796	Z=0,89948

Annexe D

Les paramètres du modèle final du complexe de cobalt

Termes croisés obtenus pour les différents modèles d'orbitales 3d

	Option	dz^2/xz	dz^2/yz	dz^2/x^2-y^2	dz2/xy	dxz/yz	dxz/x^2-y^2	dxz/xy	dyz/x^2-y^2	dyz/xy	dx^2-y^2/xy	$Sum(di/dj)^2$
Co_1	I	-0.059	-0.112	-0.010	-0.272	-0.421	-0.155	-0.046	-0.088	0.151	-0.101	0.334
Co_1	II	0.034	-0.059	0.000	0.289	0.441	0.048	0.043	0.040	-0.035	0.063	0.294
Co_2	I	-0.033	-0.011	-0.0058	-0.205	-0.399	-0.127	0.125	-0.032	0.322	0.069	0.344
Co_2	II	0.0312	-0.037	0.000	0.207	0.404	0.044	0.221	0.043	-0.220	0.198	0.349

Propriétés topologiques de certaines liaisons

liasion	d (Å)	ρ(CP) (e.Å^{-3})	$\nabla^2\rho$(rc) (e.Å^{-5})	$d_{1\text{-bcp}}$ (Å)	λ_1 (e.Å^{-5})	λ_2 (e.Å^{-5})	λ_3 (e.Å^{-5})
C1-O1	1.3364(5)	2.12	-16.0	0.514	-17.4	-16.1	17.5
C1-C2	1.4114(6)	2.05	-17.8	0.705	-15.7	-12.8	10.7
C2-C3	1.3933(6)	2.08	-17.9	0.686	-15.91	-12.8	10.8
C3-C4	1.4005(7)	2.10	-18.4	0.696	-16.0	-13.3	10.8
C4-C5	1.3974(7)	2.09	-18.1	0.704	-15.9	-13.0	10.8
C5-C6	1.4008(6)	2.05	-17.4	0.710	-15.6	-12.6	10.8
C6-C1	1.4100(6)	2.07	-17.8	0.704	-16.0	-12.6	10.7
C4-C11	1.5070(7)	1.67	-12.4	0.744	-11.7	-10.8	10.1
Cycle phényle		0.15	3.47		-1.15	-0.26	1.74

Charges intégrées par les programmes WinXPRO et NEWPROP.

Atome	Charge nette (e)		Atome	Charge nette (e)		Atome	Charge nette (e)	
	NEWPROP	WinXPRO		NEWPROP	WinXPRO		NEWPROP	WinXPRO
Co1	0.8	0.8	C115	0.1	0.0	H103	-0.1	0.2
Co2	0.9	0.8	C116	0.1	0.0	H104	0.1	0.3
B	1.6	1.9	C117	-0.2	-0.6	H105	0.0	0.2
O1	-1.4	-1.4	C118	-0.2	-0.4	H106	0.0	0.2
O5	-1.3	-1.4	C119	-0.4	-0.4	H108	0.0	0.2
O6	-1.3	-1.5	C120	-0.1	-0.2	H109	0.0	0.2
O7	-0.8	-1.1	C121	0.0	-0.2	H110	-0.1	0.1
O8	-1.1	-1.2	C122	0.0	-0.1	H111	-0.1	0.1
N1	-1.1	-1.1	C123	-0.1	-0.3	H112	0.0	0.2
N4	-1.1	-1.1	C124	-0.1	-0.2	H114	0.2	0.4
C1	0.4	0.6	C125	-0.1	-0.6	H115	0.0	0.2
C2	-0.2	-0.2	C126	0.7	0.9	H116	0.0	0.2
C3	-0.1	-0.3	C127	-0.6	-1.1	H117	0.0	0.2
C4	-0.1	-0.1	H1	0.7	0.8	H118	0.0	0.3
C5	-0.1	-0.2	H2	0.6	0.8	H120	0.0	0.2
C6	-0.2	-0.1	H3	0.1	0.3	H121	0.0	0.2
C7	0.2	-0.1	H5	0.0	0.2	H122	0.0	0.2
C10	0.2	-0.3	H7a	0.0	0.2	H123	0.0	0.2
C11	0.0	-0.5	H7b	0.0	0.2	H124	0.1	0.3
C12	0.2	-0.1	H10a	0.1	0.3	H125	0.2	0.4
C13	0.1	-0.2	H10b	0.0	0.2	H126	0.1	0.3
C15	0.1	-0.3	H10c	0.0	0.2	H127	0.0	0.2
C23	0.1	-0.2	H11a	0.1	0.3	H128	0.1	0.3
C24	0.3	0.0	H11b	0.1	0.3	H129	0.1	0.4
C29	0.3	0.0	H11c	0.1	0.3	H130	0.3	0.4
C101	-0.5	-0.5	H12a	0.1	0.2	H01	0.6	0.8
C102	-0.1	-0.2	H12b	0.0	0.2	H02	0.6	0.8
C103	-0.1	-0.2	H13a	0.0	0.2			
C104	-0.1	-0.2	H13b	0.1	0.3			
C105	-0.1	-0.2	H15a	0.1	0.3			
C106	-0.1	-0.3	H15b	0.0	0.2			
C107	-0.4	-0.5	H15c	0.0	0.2			
C108	-0.1	-0.3	H23a	0.1	0.2			
C109	0.0	-0.1	H23b	0.1	0.3			
C110	-0.1	-0.3	H24a	0.0	0.2			
C111	0.0	-0.2	H24b	0.1	0.2			
C112	-0.1	-0.3	H29a	0.1	0.3			
C113	-0.3	-0.4	H29b	-0.1	0.2			
C114	0.0	-0.3	H102	0.0	0.3			

Volumes intégrés par les programmes WinXPRO et NEWPROP

Atome	Volume (Å^3)		Atome	Volume (Å^3)		Atome	Volume (Å^3)	
	NEWPROP	WinXPRO		NEWPROP	WinXPRO		NEWPROP	WinXPRO
Co1	11.3	10.7	C115	13.0	13.2	H103	8.1	6.9
Co2	11.0	10.5	C116	11.5	11.7	H104	8.1	7.2
B	3.2	2.5	C117	15.5	16.5	H105	7.8	6.5
O1	13.2	13.0	C118	14.3	14.6	H106	6.8	5.9
O5	15.1	15.3	C119	11.4	10.6	H108	6.9	6.0
O6	14.7	15.0	C120	12.1	12.2	H109	7.5	6.7
O7	19.8	21.0	C121	13.1	12.9	H110	9.4	8.3
O8	18.6	18.0	C122	14.1	13.9	H111	8.8	7.8
N1	8.8	8.6	C123	13.8	13.6	H112	7.0	6.4
N4	8.7	8.6	C124	13.9	14.0	H114	6.9	5.8
C1	8.8	8.4	C125	15.5	17.3	H115	10.1	8.9
C2	10.5	9.9	C126	7.9	7.0	H116	7.9	7.6
C3	12.5	12.5	C127	13.9	16.1	H117	6.9	6.7
C4	11.8	10.9	H1	1.9	0.9	H118	7.6	6.3
C5	12.2	12.1	H2	2.1	1.2	H120	7.9	6.6
C6	9.9	9.4	H3	6.4	5.5	H121	8.7	7.8
C7	8.0	9.3	H5	7.6	6.8	H122	8.9	8.5
C10	10.0	11.9	H7a	6.8	6.4	H123	8.4	6.6
C11	12.6	15.2	H7b	5.4	4.8	H124	7.4	6.2
C12	7.9	9.0	H10a	7.2	6.6	H125	4.8	4.0
C13	8.8	10.1	H10b	6.1	5.5	H126	5.0	4.7
C15	9.7	11.5	H10c	7.5	6.9	H127	6.5	5.3
C23	8.4	9.6	H11a	6.8	6.0	H128	5.3	5.0
C24	8.2	9.7	H11b	7.1	7.1	H129	6.8	5.6
C29	7.9	9.2	H11c	9.0	7.9	H130	7.8	7.2
C101	11.4	10.7	H12a	5.1	4.6	H01	1.8	0.9
C102	12.1	12.5	H12b	7.7	7.2	H02	1.8	1.0
C103	12.8	12.7	H13a	7.5	6.9			
C104	14.4	14.6	H13b	6.7	5.8			
C105	14.6	14.5	H15a	6.3	5.7			
C106	11.5	11.8	H15b	6.2	5.4			
C107	11.0	11.0	H15c	6.8	6.1			
C108	13.4	13.7	H23a	7.9	7.4			
C109	12.6	13.2	H23b	6.2	5.5			
C110	13.4	14.0	H24a	7.4	6.7			
C111	12.4	13.1	H24b	6.7	6.0			
C112	11.3	12.1	H29a	7.3	6.8			
C113	11.0	10.8	H29b	6.6	5.9			
C114	12.1	14.6	H102	6.9	5.9			

Atome	X	Y	Z	U11	U22	U33	U12	U13	U23
CO1	0,00000	0,27576	0,25000	0,00984	0,00775	0,01153	0,00000	0,00262	0,00000
CO2	0,00000	0,10807	0,25000	0,01236	0,00768	0,00867	0,00000	-0,00106	0,00000
B	0,21095	0,48449	0,54175	0,01303	0,01282	0,01325	-0,00008	0,00064	-0,00048
O1	0,00972	0,19142	0,18004	0,01540	0,00911	0,00905	0,00122	0,00174	0,00040
O5	0,08965	0,30308	0,24019	0,01097	0,01649	0,01833	-0,00059	0,00358	-0,00289
O6	0,08230	0,08412	0,31517	0,01528	0,01540	0,01403	0,00329	-0,00302	-0,00285
O7	0,16083	0,18235	0,36456	0,01805	0,02346	0,01987	-0,00009	-0,00041	0,00274
O8	0,18031	0,21879	0,21435	0,01857	0,02757	0,02266	0,00647	0,00657	0,00047
N1	-0,02545	0,33887	0,14456	0,01269	0,00990	0,01586	0,00169	0,00434	0,00231
N4	0,04510	0,04223	0,16917	0,01690	0,00948	0,01064	0,00181	-0,00180	-0,00051
C1	0,01519	0,18993	0,10396	0,01212	0,01018	0,00933	0,00082	0,00101	0,00077
C2	-0,01416	0,23923	0,05333	0,01325	0,01157	0,01105	0,00103	0,00122	0,00231
C3	-0,00786	0,23639	-0,02579	0,01828	0,01384	0,01080	0,00041	0,00087	0,00254
C4	0,02663	0,18593	-0,05764	0,02038	0,01440	0,00973	-0,00095	0,00211	0,00061
C5	0,05551	0,13750	-0,00686	0,01791	0,01330	0,01064	0,00045	0,00255	-0,00099
C6	0,05033	0,13889	0,07304	0,01387	0,01111	0,01024	0,00126	0,00114	-0,00037
C7	-0,05493	0,29148	0,08388	0,01225	0,01377	0,01521	0,00234	0,00148	0,00286
C10	0,02086	0,37868	0,11076	0,01875	0,01393	0,01985	-0,00180	0,00628	0,00369
C11	0,03114	0,18474	-0,14386	0,03483	0,02200	0,01055	0,00064	0,00419	0,00083
C12	0,08373	0,08846	0,12748	0,01399	0,01335	0,01299	0,00304	-0,00006	-0,00049
C13	0,08284	-0,00566	0,21974	0,02605	0,01234	0,01424	0,00707	-0,00258	-0,00027
C15	0,00732	0,00104	0,11192	0,02424	0,01268	0,01328	-0,00126	-0,00192	-0,00276
C23	-0,06968	0,38900	0,16749	0,01902	0,01290	0,02276	0,00613	0,00689	0,00360
C24	0,11781	0,35307	0,29322	0,01348	0,02086	0,02214	-0,00653	0,00527	-0,00346
C29	0,11950	0,03329	0,28448	0,01996	0,01942	0,01490	0,00864	-0,00416	-0,00134
C101	0,17594	0,53141	0,47193	0,01180	0,01315	0,01278	-0,00001	0,00033	-0,00046
C102	0,17081	0,51433	0,39256	0,01547	0,01292	0,01329	-0,00120	0,00065	-0,00069
C103	0,13489	0,55192	0,33655	0,01701	0,01670	0,01335	-0,00168	-0,00006	0,00125
C104	0,10308	0,60898	0,35858	0,01503	0,02118	0,01629	0,00237	0,00033	0,00361
C105	0,10832	0,62884	0,43661	0,01705	0,02180	0,01744	0,00720	0,00186	0,00149
C106	0,14422	0,59061	0,49141	0,01611	0,01834	0,01446	0,00495	0,00096	-0,00089
C107	0,25782	0,43104	0,50582	0,01353	0,01300	0,01371	0,00045	0,00084	-0,00037
C108	0,31867	0,44374	0,50611	0,01475	0,01748	0,01863	-0,00180	0,00369	-0,00167
C109	0,35678	0,39705	0,47456	0,01544	0,02425	0,02299	0,00022	0,00628	-0,00245
C110	0,33526	0,33547	0,44006	0,02011	0,02094	0,02089	0,00407	0,00537	-0,00259
C111	0,27516	0,32137	0,43792	0,02093	0,01610	0,02118	0,00189	0,00291	-0,00436
C112	0,23781	0,36808	0,47043	0,01540	0,01499	0,01963	-0,00002	0,00110	-0,00376
C113	0,16138	0,43859	0,58286	0,01735	0,01471	0,01470	-0,00256	0,00320	-0,00116
C114	0,17760	0,38061	0,62972	0,03037	0,01758	0,01993	-0,00035	0,00643	0,00313
C115	0,13690	0,34169	0,66677	0,04524	0,02059	0,01967	-0,01030	0,00896	0,00053
C116	0,07753	0,36053	0,65906	0,03829	0,03312	0,01761	-0,02205	0,00821	-0,00643
C117	0,05956	0,41771	0,61351	0,02247	0,03953	0,02306	-0,01537	0,00656	-0,00463
C118	0,10084	0,45500	0,57606	0,01586	0,02639	0,02129	-0,00560	0,00395	-0,00111
C119	0,24500	0,53845	0,60562	0,01344	0,01372	0,01411	0,00042	-0,00078	-0,00171
C120	0,28055	0,59229	0,58066	0,02024	0,01478	0,01790	-0,00313	-0,00351	0,00094
C121	0,30970	0,64029	0,63165	0,02244	0,01557	0,02543	-0,00322	-0,00580	-0,00158
C122	0,30395	0,63665	0,71121	0,02049	0,02152	0,02526	0,00015	-0,00393	-0,00937
C123	0,26890	0,58448	0,73808	0,01834	0,02942	0,01854	-0,00051	0,00099	-0,01054
C124	0,24023	0,53662	0,68596	0,01476	0,02327	0,01504	-0,00075	0,00206	-0,00529
C125	0,18017	0,24580	0,08053	0,02441	0,02959	0,02653	-0,00034	0,00217	0,00745
C126	0,20242	0,20916	0,15388	0,01546	0,02284	0,02016	0,00467	0,00297	-0,00059
C127	0,25152	0,15962	0,15174	0,04960	0,08111	0,02748	0,04979	0,00740	-0,00048

Atome	X	Y	Z	Uiso
H1	0,18393	0,18905	0,32414	0,03488
H2	0,18582	0,16712	0,40585	0,04227
H3	-0,03033	0,27325	-0,06206	0,03119
H5	0,08234	0,09932	-0,02834	0,03517
H7A	-0,07480	0,32163	0,03688	0,03040
H7B	-0,08821	0,26492	0,10927	0,02739
H10A	0,04050	0,41371	0,15254	0,03269
H10B	0,05373	0,34434	0,09544	0,03588
H10C	0,00232	0,40535	0,06009	0,04158
H11A	0,06151	0,14691	-0,15912	0,04673
H11B	-0,01046	0,17225	-0,17395	0,05734
H11C	0,04767	0,23235	-0,16242	0,06367
H12A	0,11037	0,11647	0,17075	0,02702
H12B	0,11167	0,05697	0,09604	0,03570
H13A	0,11147	-0,03409	0,18678	0,03897
H13B	0,05375	-0,04060	0,24305	0,02985
H15A	-0,02089	0,03398	0,07645	0,03163
H15B	-0,01894	-0,03263	0,14172	0,03720
H15C	0,03353	-0,02833	0,07752	0,03902
H23A	-0,04682	0,42426	0,20683	0,03032
H23B	-0,08873	0,41677	0,11791	0,03837
H24A	0,14039	0,39055	0,26171	0,04313
H24B	0,14787	0,32751	0,33393	0,03259
H29A	0,15605	0,05892	0,26307	0,02980
H29B	0,13507	-0,00186	0,32808	0,04245
H102	0,19409	0,47155	0,37510	0,03237
H103	0,13208	0,53727	0,27779	0,04137
H104	0,07555	0,63690	0,31680	0,03743
H105	0,08524	0,67286	0,45400	0,04867
H106	0,14710	0,60572	0,55020	0,03810
H108	0,33739	0,48926	0,53272	0,04291
H109	0,40197	0,40792	0,47818	0,05307
H110	0,36380	0,29993	0,41800	0,05136
H111	0,25766	0,27482	0,41344	0,04990
H112	0,19307	0,35464	0,47001	0,04017
H114	0,22302	0,36653	0,63658	0,04241
H115	0,15215	0,29929	0,70079	0,05517
H116	0,04921	0,32828	0,68708	0,06526
H117	0,01644	0,43734	0,60545	0,06370
H118	0,08486	0,49779	0,54184	0,04362
H120	0,28481	0,59694	0,52066	0,03750
H121	0,33611	0,67838	0,60923	0,04865
H122	0,32606	0,67244	0,75065	0,04981
H123	0,26454	0,58066	0,79774	0,04785
H124	0,21472	0,49714	0,70833	0,03785
H125	0,20651	0,29038	0,07660	0,07097
H126	0,13691	0,26324	0,08499	0,06366
H127	0,18172	0,21138	0,03424	0,07725
H128	0,28467	0,18702	0,12501	0,12867
H129	0,26572	0,13729	0,20700	0,08261
H130	0,23072	0,11578	0,11819	0,08651
H01	0,11751	0,27124	0,22646	0,02737
H02	0,10681	0,11918	0,33723	0,03036

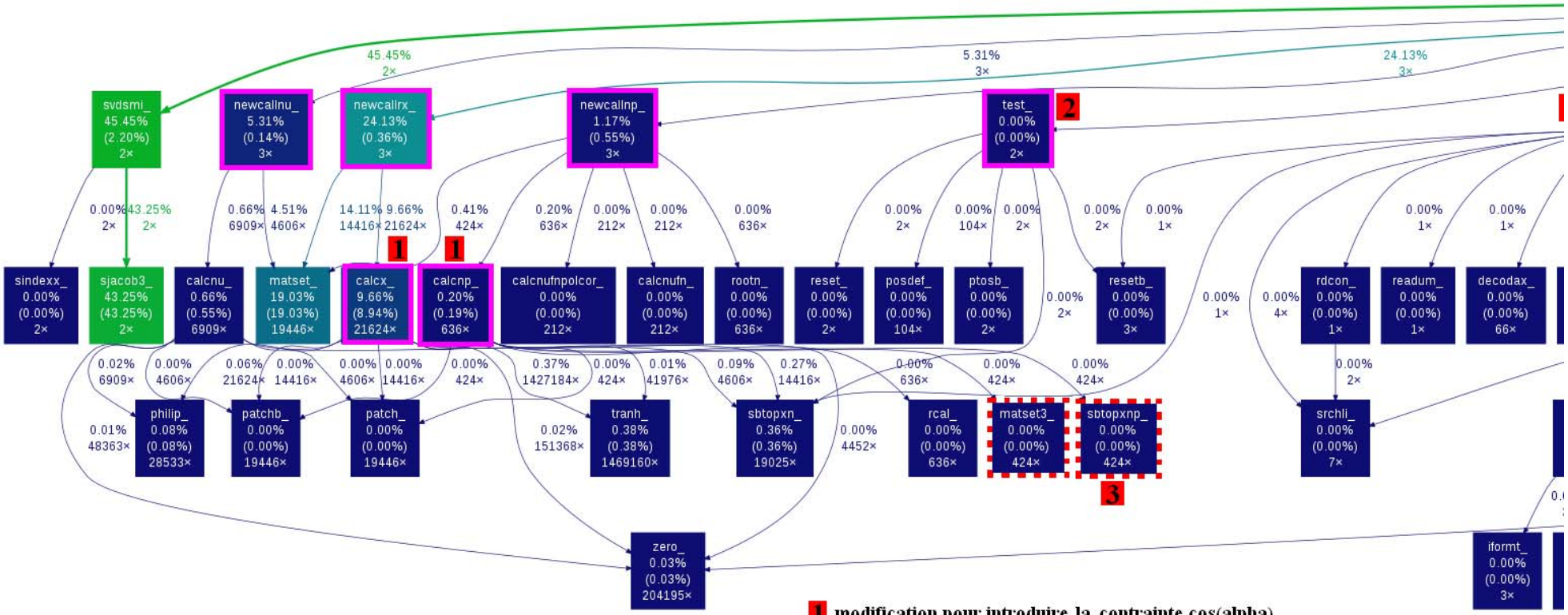
At.	Num	Vers	Vers	Pv	Y00	Y11	Y1-1	Y10	Y20	Y21	Y2-1	Y22	Y2-2	Y30	Y31	Y3-1	Y32	Y3-2	Y33	Y3-3
	at	X	Y	Y40	Y41	Y4-1	Y42	Y4-2	Y43	Y4-3	Y44	Y4-4								
CO1	1	2	4	4,680	0,000	-0,004	0,000	0,000	-0,002	0,000	-0,001	-0,013	0,000	0,000	-0,005	0,000	0,000	-0,001	0,004	0,000
				0,026	0,000	-0,077	-0,068	0,000	0,000	0,020	0,117	0,000								
CO2	2	1	4	4,673	0,000	0,002	0,000	0,000	-0,002	0,000	-0,038	-0,007	0,000	0,000	-0,001	0,000	0,000	-0,004	0,004	0,000
				0,004	0,000	-0,071	-0,086	0,000	0,000	0,050	0,112	0,000								
O1	4	1	2	6,528	0,000	0,030	0,007	0,051	0,002	-0,017	0,008	0,020	-0,038	-0,003	0,025	0,023	-0,005	-0,018	0,078	0,041
				0,007	-0,003	-0,008	-0,004	0,001	-0,020	-0,005	-0,031	-0,011								
O5	5	1	24	6,444	0,000	0,038	0,015	-0,046	0,020	-0,016	-0,010	0,029	0,043	0,022	0,009	-0,040	0,007	-0,062	0,107	0,029
				0,005	-0,013	0,001	-0,016	0,015	-0,003	-0,012	-0,039	0,024								
O6	6	2	25	6,472	0,000	0,033	-0,017	-0,039	0,033	0,000	-0,019	0,034	0,028	0,016	0,012	-0,046	0,013	-0,052	0,110	0,005
				0,009	0,009	0,013	-0,009	0,029	-0,015	0,000	-0,018	0,025								
O7	7	53	54	6,074	0,000	-0,029	0,032	-0,053	0,028	-0,016	-0,017	0,022	0,024	0,015	-0,031	-0,037	-0,017	0,037	0,131	0,053
				-0,001	-0,006	0,006	-0,012	0,010	-0,015	0,017	0,045	-0,004								
O8	8	50	51	6,394	0,000	-0,111	0,047	-0,017	-0,137	-0,011	-0,001	-0,009	-0,038	-0,023	-0,006	0,003	0,018	0,001	-0,026	-0,081
				0,006	0,004	0,012	-0,002	-0,015	0,003	-0,009	0,020	0,017								
N1	9	1	17	5,361	0,000	0,111	-0,007	0,016	-0,034	0,017	-0,002	0,067	-0,010	-0,061	-0,115	-0,199	0,008	0,029	0,140	0,090
				0,004	0,026	0,017	0,040	0,060	-0,008	-0,013	-0,031	0,035								
N4	10	2	20	5,375	0,000	0,102	0,010	0,020	-0,046	0,021	-0,025	0,058	-0,031	-0,058	-0,113	-0,228	0,001	0,033	0,151	0,086
				0,010	0,025	0,002	0,036	0,059	-0,013	0,006	-0,023	0,067								
At.	Num	X	Y	Pv	Y00	Y11	Y1-1	Y10	Y20	Y21	Y2-1	Y22	Y2-2	Y30	Y31	Y3-1	Y32	Y3-2	Y33	Y3-3
B	3	26	32	2,658	0,000	-0,009	-0,003	0,016	0,003	-0,009	-0,008	-0,024	-0,012	0,019	-0,141	-0,200	-0,026	-0,007	0,184	0,050
C1	11	4	12	3,964	0,000	-0,092	-0,010	-0,006	-0,186	0,011	0,008	-0,056	0,003	-0,002	-0,019	-0,003	0,004	-0,013	0,293	0,002
C2	12	11	13	4,155	0,000	0,030	0,004	0,025	-0,160	0,004	0,029	0,004	-0,009	0,007	-0,008	0,024	-0,010	-0,006	0,278	0,004
C3	13	12	14	4,137	0,000	0,020	0,006	0,003	-0,215	-0,007	0,004	0,014	-0,024	0,007	0,007	-0,001	-0,006	-0,010	0,279	-0,018
C4	14	13	15	4,068	0,000	0,047	-0,007	0,070	-0,188	-0,014	-0,007	0,018	-0,041	0,017	0,012	0,027	-0,006	0,012	0,281	0,011
C5	15	16	14	4,101	0,000	0,025	-0,008	0,028	-0,218	0,002	0,003	0,011	-0,009	-0,001	-0,001	0,007	-0,014	0,007	0,271	-0,016
C6	16	11	15	4,130	0,000	0,029	0,003	0,031	-0,149	0,006	-0,007	0,024	-0,025	-0,006	0,005	0,031	0,001	-0,022	0,277	0,005
C7	17	9	12	4,084	0,000	-0,066	-0,024	-0,035	0,030	0,011	0,018	-0,083	0,002	-0,002	-0,133	-0,210	0,005	-0,005	0,191	0,047
C10	18	9	1	4,089	0,000	-0,072	0,025	0,029	0,073	-0,003	-0,014	-0,037	-0,010	-0,007	-0,164	0,167	-0,007	0,008	0,205	-0,044
C11	19	14	15	4,021	0,000	-0,042	-0,003	-0,008	-0,090	0,011	0,007	-0,024	0,016	-0,013	-0,159	-0,079	-0,023	0,010	0,261	0,021
C12	20	10	16	4,050	0,000	-0,100	0,002	-0,034	0,039	-0,015	0,004	-0,082	0,005	0,009	-0,108	-0,222	0,004	0,015	0,193	0,046
C13	21	10	25	4,129	0,000	-0,079	-0,031	-0,025	0,024	0,018	0,018	-0,073	0,031	-0,028	-0,149	-0,206	-0,006	0,003	0,216	0,045
C15	22	10	2	4,177	0,000	-0,106	0,002	-0,003	0,091	0,009	-0,007	-0,045	-0,003	0,011	-0,171	0,172	0,004	0,007	0,202	-0,024
C23	23	9	18	4,160	0,000	-0,103	0,052	0,034	0,013	0,006	0,030	-0,062	-0,018	-0,018	-0,138	0,194	-0,013	0,041	0,222	-0,066
C24	24	5	1	4,030	0,000	-0,112	-0,073	-0,042	0,047	0,021	0,023	-0,111	0,050	-0,091	-0,161	-0,151	-0,101	-0,002	0,184	0,082
C29	25	6	21	4,087	0,000	-0,125	-0,074	-0,051	0,032	0,028	0,046	-0,100	0,054	0,022	-0,150	-0,194	0,006	0,009	0,204	0,070
C101	26	3	27	4,132	0,000	0,072	0,014	0,007	-0,233	0,034	0,009	0,029	-0,005	0,014	-0,004	0,011	0,016	-0,025	0,240	-0,028

At.	Num	X	Y	Pv	Y00	Y11	Y1-1	Y10	Y20	Y21	Y2-1	Y22	Y2-2	Y30	Y31	Y3-1	Y32	Y3-2	Y33	Y3-3
C102	27	26	28	4,166	0,000	0,045	0,010	-0,004	-0,187	-0,009	0,008	0,007	0,029	-0,006	0,009	0,029	-0,002	0,000	0,282	-0,013
C103	28	27	29	4,102	0,000	0,055	-0,005	0,010	-0,189	-0,004	0,030	0,039	-0,017	-0,001	0,019	0,006	-0,012	0,003	0,273	0,033
C104	29	28	30	4,107	0,000	0,036	-0,008	0,026	-0,184	-0,001	0,002	0,040	-0,038	-0,008	0,005	0,027	0,001	-0,031	0,291	0,001
C105	30	31	29	4,045	0,000	0,052	0,002	0,063	-0,192	0,010	0,014	0,017	-0,015	0,014	0,020	0,017	0,010	-0,027	0,279	0,027
C106	31	26	30	4,164	0,000	0,043	-0,005	0,013	-0,194	0,008	0,012	0,029	0,001	0,016	0,010	0,004	0,013	-0,006	0,284	-0,022
C107	32	3	33	4,121	0,000	0,053	0,006	0,032	-0,238	-0,001	0,008	0,024	-0,002	-0,008	-0,013	-0,005	-0,013	-0,007	0,239	-0,037
C108	33	32	34	4,116	0,000	0,055	0,016	0,031	-0,191	-0,004	-0,001	0,033	-0,003	0,015	0,006	0,016	0,030	-0,013	0,271	-0,028
C109	34	33	35	4,039	0,000	0,045	0,019	-0,007	-0,177	-0,005	-0,009	0,025	0,025	0,050	-0,003	0,014	-0,007	0,069	0,265	0,038
C110	35	34	36	4,126	0,000	0,060	0,032	0,008	-0,215	0,019	0,010	0,041	-0,075	0,012	-0,012	-0,003	0,006	-0,012	0,308	0,002
C111	36	37	35	4,039	0,000	0,028	-0,001	0,038	-0,198	-0,009	-0,002	0,021	-0,029	-0,002	-0,002	-0,002	-0,008	-0,016	0,265	0,039
C112	37	32	36	4,207	0,000	0,045	0,007	0,022	-0,211	0,003	0,008	0,002	0,018	-0,019	0,000	0,013	-0,014	-0,011	0,304	-0,013
C113	38	3	39	4,011	0,000	0,098	-0,023	0,055	-0,249	0,019	0,022	0,029	0,006	0,007	-0,018	-0,028	0,017	-0,015	0,209	0,005
C114	39	38	40	4,183	0,000	-0,033	0,018	-0,157	-0,228	0,022	-0,006	-0,003	0,071	-0,017	0,022	0,068	-0,018	0,009	0,389	-0,026
C115	40	39	41	3,873	0,000	0,222	0,019	-0,244	-0,212	-0,013	-0,002	0,008	-0,019	-0,016	-0,077	0,101	-0,009	-0,022	0,083	0,007
C116	41	40	42	3,993	0,000	0,349	-0,030	-0,074	-0,236	-0,039	0,013	0,174	-0,055	0,055	-0,118	0,093	-0,055	0,073	0,394	0,189
C117	42	43	41	3,981	0,000	-0,073	0,072	0,347	-0,229	-0,020	-0,028	0,070	-0,042	-0,100	0,035	-0,125	-0,082	0,031	0,245	0,242
C118	43	38	42	4,160	0,000	0,151	0,015	0,136	-0,222	0,003	-0,017	0,005	0,027	-0,045	-0,024	-0,011	0,024	0,054	0,288	-0,063
C119	44	3	45	4,108	0,000	0,064	-0,002	-0,006	-0,235	0,000	0,007	0,045	-0,013	0,001	-0,010	-0,007	0,000	-0,013	0,257	0,037
C120	45	44	46	4,133	0,000	0,049	0,039	0,051	-0,188	-0,006	-0,014	0,026	0,005	-0,003	0,001	0,019	-0,006	0,023	0,271	-0,018
C121	46	45	47	4,072	0,000	-0,014	0,048	0,054	-0,191	-0,007	-0,011	0,014	0,001	-0,029	0,015	0,013	-0,017	0,019	0,289	0,036
C122	47	46	48	3,984	0,000	0,012	0,017	0,030	-0,179	-0,012	0,010	0,018	-0,065	-0,013	0,023	0,018	-0,017	0,000	0,257	0,010
C123	48	49	47	4,104	0,000	0,023	0,007	0,042	-0,209	0,011	0,032	0,046	-0,043	-0,003	-0,003	0,014	-0,021	-0,029	0,303	0,042
C124	49	44	48	4,128	0,000	0,041	0,005	0,008	-0,205	0,021	0,036	0,021	0,034	0,012	0,000	0,031	0,009	-0,015	0,271	0,000
C125	50	8	51	3,746	0,000	0,016	0,142	-0,073	0,024	-0,027	0,044	0,021	-0,017	-0,059	-0,120	-0,110	-0,012	-0,132	0,054	-0,189
C126	51	50	52	3,951	0,000	-0,027	-0,021	-0,053	-0,320	0,001	-0,035	0,009	0,068	0,026	-0,028	-0,003	-0,009	-0,030	0,320	0,004
C127	52	8	51	4,476	0,000	-0,194	0,031	0,002	-0,226	-0,038	0,151	0,076	-0,077	-0,003	-0,234	0,008	0,056	0,033	-0,043	-0,341

Atome	Num	Vers X	Vers Y	Pv	Y00	Y11
H1	53	7	54	0,649	0,000	0,206
H2	54	7	53	0,726	0,000	0,206
H3	55	13	14	0,854	0,000	0,139
H5	56	15	14	0,905	0,000	0,135
H7A	57	17	12	0,904	0,000	0,132
H7B	58	17	12	0,871	0,000	0,098
H10A	59	18	9	0,857	0,000	0,102
H10B	60	18	9	0,902	0,000	0,137
H10C	61	18	9	0,929	0,000	0,183
H11A	62	19	14	0,893	0,000	0,158
H11B	63	19	14	0,922	0,000	0,189
H11C	64	19	14	0,931	0,000	0,200
H12A	65	20	10	0,872	0,000	0,129
H12B	10	20	65	0,922	0,000	0,123
H13A	67	21	10	0,907	0,000	0,135
H13B	68	21	10	0,830	0,000	0,089
H15A	69	22	10	0,855	0,000	0,116
H15B	70	22	10	0,865	0,000	0,084
H15C	71	22	10	0,901	0,000	0,109
H23A	72	23	9	0,861	0,000	0,072
H23B	73	23	9	0,868	0,000	0,159
H24A	74	24	5	0,936	0,000	0,188
H24B	75	24	5	0,841	0,000	0,057
H29A	76	25	6	0,810	0,000	0,062
H29B	77	25	6	0,957	0,000	0,163
H102	78	27	28	0,845	0,000	0,095
H103	79	28	29	0,948	0,000	0,153
H104	80	29	30	0,843	0,000	0,136
H105	81	30	31	0,950	0,000	0,203
H106	82	31	26	0,881	0,000	0,126
H108	83	33	34	0,931	0,000	0,180
H109	84	34	35	0,945	0,000	0,155
H110	85	35	36	0,971	0,000	0,159
H111	86	36	37	0,993	0,000	0,169
H112	87	37	32	0,881	0,000	0,127
H114	88	39	40	0,748	0,000	0,081
H115	89	40	41	0,930	0,000	0,111
H116	90	41	42	0,975	0,000	0,237
H117	91	42	43	1,086	0,000	0,290
H118	92	43	38	0,895	0,000	0,199
H120	93	45	46	0,883	0,000	0,122
H121	94	46	47	0,942	0,000	0,144
H122	95	47	48	0,948	0,000	0,210
H123	96	48	49	0,899	0,000	0,183
H124	97	49	44	0,851	0,000	0,117
H125	98	50	51	0,828	0,000	0,212
H126	99	50	51	0,938	0,000	0,237
H127	100	50	51	1,034	0,000	0,286
H128	101	52	51	0,915	0,000	0,252
H129	102	52	51	0,806	0,000	0,143
H130	103	52	51	0,694	0,000	0,023
H01	104	5	1	0,677	0,000	0,149
H02	105	6	2	0,695	0,000	0,144

Annexe E

Arbre des dépendances du programme Mollynx



Subroutine ou Main modifié

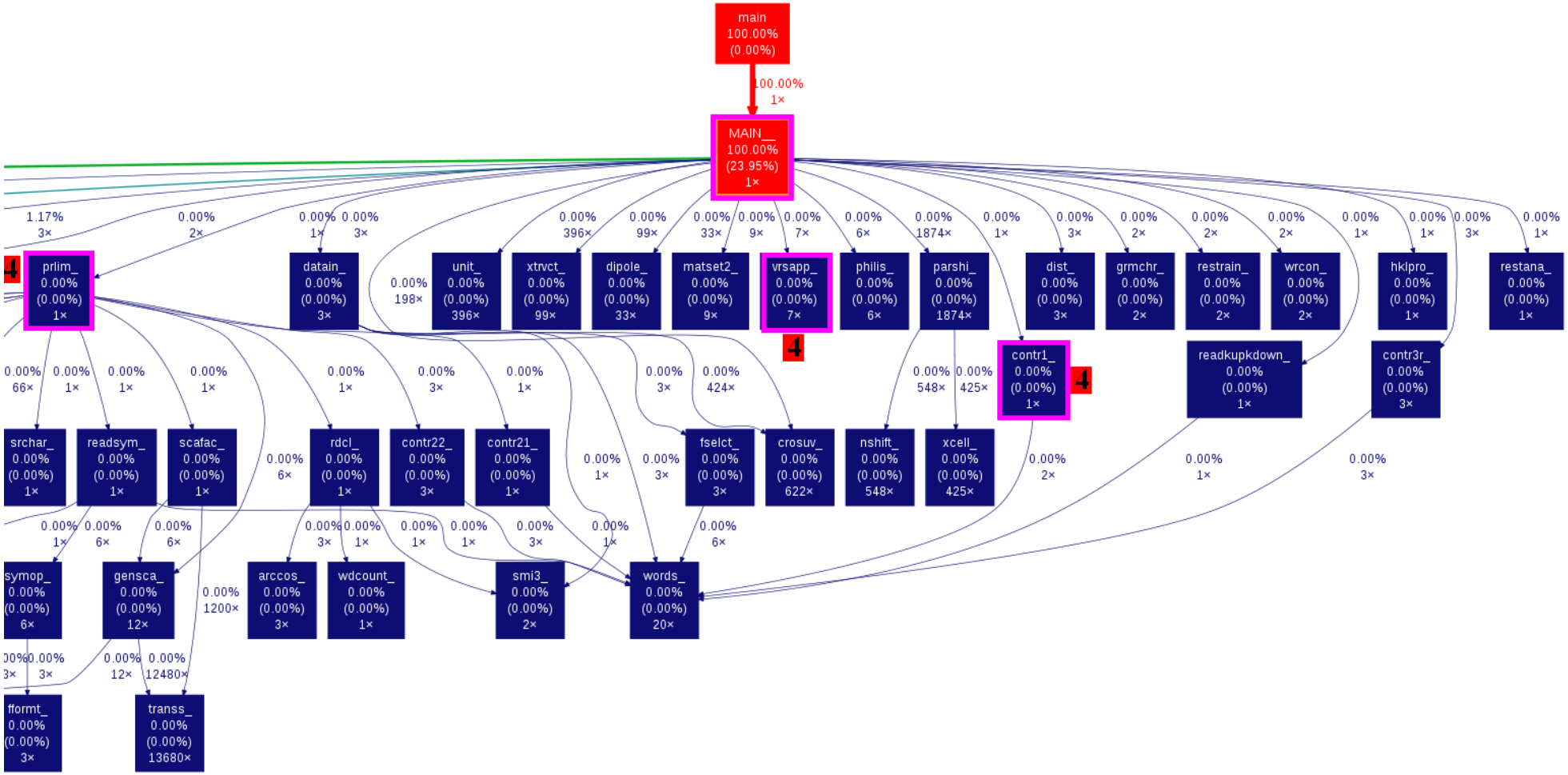
Subroutine crée

1 modification pour introduire la contrainte cos(alpha)

2 modification pour tester l'agitation thermique neutron (Non-positive definite)

3 modification pour calculer les dérivées secondes lors de l'affinement moindres carrés

4 modification de la lecture des fichiers d'entrées (nouveaux mots clefs)


main
100.00%
(0.00%)
100.00%
1×
MAIN__
100.00%
(23.95%)
1×
prlim_
0.00%
(0.00%)
1×
datain_
0.00%
(0.00%)
3×
unit_
0.00%
(0.00%)
396×
xtrvct_
0.00%
(0.00%)
99×
dipole_
0.00%
(0.00%)
33×
matset2_
0.00%
(0.00%)
9×
vrsapp_
0.00%
(0.00%)
7×
philis_
0.00%
(0.00%)
6×
parshi_
0.00%
(0.00%)
1874×
dist_
0.00%
(0.00%)
3×
grmchr_
0.00%
(0.00%)
2×
restrain_
0.00%
(0.00%)
2×
wrcon_
0.00%
(0.00%)
2×
hklpro_
0.00%
(0.00%)
1×
restana_
0.00%
(0.00%)
1×
contr1_
0.00%
(0.00%)
1×
readkupkdown_
0.00%
(0.00%)
1×
contr3r_
0.00%
(0.00%)
3×
srchar_
0.00%
(0.00%)
1×
readsym_
0.00%
(0.00%)
1×
scafac_
0.00%
(0.00%)
1×
rdcl_
0.00%
(0.00%)
1×
contr22_
0.00%
(0.00%)
3×
contr21_
0.00%
(0.00%)
1×
fselct_
0.00%
(0.00%)
3×
crosuv_
0.00%
(0.00%)
622×
nshift_
0.00%
(0.00%)
548×
xcell_
0.00%
(0.00%)
425×
symop_
0.00%
(0.00%)
6×
gensca_
0.00%
(0.00%)
12×
arccos_
0.00%
(0.00%)
3×
wdcount_
0.00%
(0.00%)
1×
smi3_
0.00%
(0.00%)
2×
words_
0.00%
(0.00%)
20×
fformt_
0.00%
(0.00%)
3×
transs_
0.00%
(0.00%)
13680×

Modélisation expérimentale des matériaux magnétiques moléculaires: études combinées par diffraction X, neutrons et neutrons polarisés.

Nous avons développé un modèle et un programme d'affinement joint des densités de charge et spin. Lors des premiers tests plusieurs difficultés sont apparues et ont été étudiées puis résolues notamment par la mise en place de contraintes.

Après la mise en place d'un programme stable d'affinement joint nous avons testé celui-ci sur le complexe $MnCu(pba)^{\cdots}(H_2O)_3^{\cdots}2H_2O$, ou pba représente le 1,3-propylenbis(oxamato) en réutilisant les données provenant d'une expérience de diffraction de neutrons polarisés et en effectuant une nouvelle expérience de diffraction des rayons X à 10K, température à laquelle l'expérience de diffraction des neutrons polarisés a été conduite. Cette étude a permis de tester trois schémas de pondération, ainsi que les contraintes. Ces tests ont montré que l'affinement joint permet de retrouver les résultats des différents affinements séparés mais aussi d'aller plus loin en autorisant un affinement de la densité de spin avec plus de paramètres pertinents.
Suite à ces premiers tests nous nous sommes intéressés à un complexe azido cuivre ($Cu_2L_2(N_3)_2$ avec L=1,1,1-trifluoro-7-(dimethylamino)-4-méthyle-5-aza-3-heptène-2-onato). L'affinement joint a permis d'avoir accès, pour la première fois, à la densité de valence expérimentale résolue en spin et d'affiner également des paramètres de contraction/dilatation différents pour la valence avec un spin up ou un spin down.

Dans le dernier chapitre nous avons étudié un complexe de cobalt qui présentait des propriétés magnétiques intéressantes. Cependant la particularité magnétique du composé venant d'une forte anisotropie magnétique a rendu l'étude par affinement joint délicate dans un premier temps, c'est pourquoi nous avons étudié ce composé uniquement d'un point de vue de la densité de charge. Cette étude a tout de même permis de mettre en évidence expérimentalement à 100K un angle de torsion de 39° entre les axes principaux des atomes de cobalt, prédit par la théorie.

Mot clefs: Affinement joint, densité de charge, densité de spin, diffraction des rayons X, diffraction des neutrons polarisés, magnétisme moléculaire, modèle multipolaire.

Experimental modeling of molecular magnetic materials: combined studies by X-ray, neutron and polarized neutron diffraction.

We developed a model and a refinement program for charge and spin densities. During the first tests several difficulties have arisen and have been investigated and solved by implementation of constraints.

After the establishment of stable joint refinement program, we tested it on the $MnCu(pba)^{\cdots}(H_2O)_3^{\cdots}2H_2O$, with pba = 1,3-propylenbis(oxamato) complex reusing data from an experiment of polarized neutron diffraction and making a new experience of X-ray diffraction at 10K. This study tested three weighting schemes and constraints. These tests showed that the joint refinement give access to the same results as the separated refinements but also allow us to go further by refining the spin density with more pertinent parameters.

Following these initial tests, we were interested in a copper azido complex ($Cu_2L_2(N_3)_2$ with L=1,1,1-trifluoro-7-(dimethylamino)-4-methyl-5-aza-3-hepten-2-onato). The joint refinement give us access for the first time to the experimental spin-resolved valence density and also to refine the parameters of contraction / expansion for spin up or spin down separately.

In the last chapter we studied a cobalt complex which shows interesting magnetic properties. However, the magnetic properties of the compound come from a high magnetic anisotropy which complicates a study by joint refinement. That is why we studied only the charge density of this compound. This study still allowed to show experimentally a torsion angle of 39° between the principal axes of the cobalt atoms, which was predicted by a previous theoretical study.

Keywords: Joint refinement, charge density, spin density, X-ray diffraction, polarized neutron diffraction, molecular magnetism, multipolar model.