



**HAL**  
open science

# Modélisation multi-technique de la densité électronique

Ariste Bolivard Voufack

► **To cite this version:**

Ariste Bolivard Voufack. Modélisation multi-technique de la densité électronique. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Lorraine, 2018. Français. NNT: 2018LORR0168 . tel-01955576

**HAL Id: tel-01955576**

**<https://theses.hal.science/tel-01955576v1>**

Submitted on 14 Dec 2018

**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.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Ecole Doctorale SESAMES

## THESE

Pour obtenir le grade de

# DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Spécialité Physique

Présentée par

## Ariste Bolivard VOUFACK

### Modélisation multi-technique de la densité électronique

Soutenue publiquement le 28 septembre 2018

Rapporteurs :

Claudine KATAN

Nour Eddine GHERMANI

Chargée de Recherche, CNRS, Université de Rennes

Professeur, Université Paris Sud, Institut Galien Paris Sud

Examineurs :

Carlo GATTI

Daniel MALTERRE

Béatrice GILLON

Fai Cornelius LUKONG

Mohamed SOUHASSOU

Nicolas CLAISER

Professeur, ISTM, Milan, Italie

Professeur, Université de Lorraine

Directeur de Recherche, CNRS, LLB, Saclay

Professeur, Université de Dschang, Cameroun

Professeur, Université de Lorraine

Maître de conférences, Université de Lorraine

Invité :

Claude LECOMTE

Professeur, Université de Lorraine





## Avant-propos

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisation (UMR 7036, CRM2). Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur Dominik SCHANIEL, Directeur du CRM2 de m'avoir accueilli dans son unité.

Cette thèse fait partie des fruits d'un grand projet, auquel le Professeur Claude LECOMTE a bien voulu m'associer. Je lui adresse ma gratitude la plus profonde pour sa permanente disponibilité et pour tous les conseils qu'il m'a promulgués tout au long de l'élaboration de ce travail.

Je tiens à remercier tout particulièrement messieurs Mohamed SOUHASSOU et Nicolas CLAISER, directeur et co-directeur de thèse, pour avoir consacré de leur temps, dans une ambiance agréable, à m'aider, à répondre à mes questions et à me transmettre leurs connaissances.

Je prie Mme Claudine KATAN et Mr. Nour Eddine GHERMANI d'accepter mes remerciements pour avoir accepté de rapporter cette thèse.

Je tiens également à remercier Mme Beatrice GILLON pour m'avoir assisté lors de mes expériences de diffraction de Neutrons polarisés au Laboratoire Léon Brillouin (LLB) à Saclay (Paris) et pour avoir accepté d'être membre de jury de cette thèse.

Je tiens également à remercier Messieurs Daniel MALTERRE, Carlo GATTI, Cornelius Fai LUKONG pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie Emmanuel WENGER, Slimane DAHAOUI, Maxime DEUTSCH et Florence PORCHER pour leurs assistances et leurs conseils.

Je remercie spécialement Mr. Alwyn DIPPERNAAR, Mme Delia HAYNES, Mr. Sébastien PILLET, Mr. Alessandro GENONI, Mr. Zeyin YAN, Mr. Jean-Michel GILLET et Mr. Marco MARRAZI pour leurs différentes collaborations.

J'adresse mes remerciements à Mesdames Valérie RICHALET, Anne CLAUSSE et Christine MAY ainsi qu'aux messieurs Christian IORDACHE et Bruno ROCK pour leur disponibilité et pour tous les services. Je remercie tous mes camarades de laboratoire notamment Mathieu SCHWARTZ, Théo LEDUC, Mamoudou DIALLO, Mahjouba BEN NASR, Nicolas CASARETTO, Iurii KIBALIN, Saber GUEDDIDA, Filippo MORINI et Hassen KHODER, pour m'avoir accompagné au long de ce travail dans la joie et la bonne humeur.

Je remercie les membres de la communauté des étudiants étrangers de la Paroisse Sainte Bernadette et ceux de la communauté africaine de la paroisse Notre Dame de Lourde pour les moments de joies qu'ils m'ont procurés durant mon séjour à Nancy.

Je remercie enfin tous les membres de ma famille au Cameroun, plus particulièrement mes frères Simon DJIOFACK, Armel ZEBAZE, Sédrick DJIOFACK, Michel YMELE, Marcel DJIOFACK et ma petite sœur Yolande NGUEGUAN pour leur encouragements.

# Table des Matières

<b>AVANT-PROPOS .....</b>	<b>4</b>
<b>TABLE DES MATIERES.....</b>	<b>6</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>10</b>
<b>CHAPITRE I : DIFFRACTION DES RAYONS X PAR UN MONOCRISTAL ET MODELISATION DE LA DENSITE ELECTRONIQUE A L'AIDE DU MODELE DE HANSEN ET COPPENS (1978) .....</b>	<b>16</b>
Introduction .....	18
I-1-Production et détection des rayons X. ....	18
I-2-Diffusion élastique et diffraction des rayons X.....	20
I-3- Réduction des données de diffraction de rayons X.....	27
I-4- Densité électronique par la diffraction des rayons X .....	35
I-5- Topologie de la densité électronique .....	38
Références bibliographiques .....	41
<b>CHAPITRE II : DIFFRACTION DES NEUTRONS.....</b>	<b>44</b>
Introduction .....	46
II-2- Production des neutrons pour une expérience de diffraction.....	47
II-3- Diffraction des neutrons non polarisés.....	48
II-4- Interactions magnétiques par diffraction des neutrons non polarisés [12].....	52
II-5- Diffraction des neutrons polarisés [21]. ....	54
II-6- La densité d'aimantation [21] .....	59
<b>CHAPITRE III : MODELISATION DE LA DENSITE ELECTRONIQUE PAR COMBINAISON DE PLUSIEURS EXPERIENCES DE DIFFRACTION. ....</b>	<b>67</b>
III-1- Intérêt d'un affinement joint .....	69
III-2- Principe du modèle de l'atome dédoublé [1, 18].....	70
III-3- Les pondérations :.....	71

III-4- Les contraintes appliquées entre les paramètres multipolaires .....	74
III-5- Stratégie d'affinement .....	75
Références bibliographiques .....	77

**CHAPITRE IV : ETUDE DES INTERACTIONS MAGNETIQUES D'UN RADICAL ORGANIQUE NITRONYLE-NITROXYDE ..... 79**

Introduction .....	81
IV-1- Diffraction de rayons X et densité électronique.....	86
IV-2- Diffraction de neutrons polarisés et densité de spin .....	92
IV-3- Déterminations expérimentales et théoriques des densités de charge et de spin.....	94
IV-4- Résultats et Discussions .....	98
Conclusion.....	119
Références bibliographiques .....	121

**CHAPITRE V : ETUDE DES COUPLAGES MAGNETIQUES DANS UN RADICAL DE LA FAMILLE DES DITHIADIAZOLYLES ..... 126**

Introduction .....	128
V-1- Les liaisons halogène et chalcogène.....	134
V-2- Diffraction des rayons X et densité électronique .....	138
V-3- Diffraction des neutrons polarisés et densité de spin .....	150
V-4- Détermination de la densité de spin par affinement joint .....	152
V-5- Résultats et discussions .....	156
Conclusion.....	180
Références bibliographiques .....	182

**CHAPITRE VI : ETUDE DES PROPRIETES MAGNETIQUES DU TITANATE D'YTTRIUM PAR ANALYSE DE LA DENSITE ELECTRONIQUE ..... 188**

Introduction .....	190
VI-1- Structure cristallographique des pérovskites à base d'oxydes .....	190
VI-2- Ordre orbital dans des isolants de Mott de structure pérovskite .....	192
VI-2-Diffraction des rayons X et densité de charge expérimentale. ....	196
VI-3- Résultats et discussion.....	215

VI-4-Densité électronique résolue en spin en phase ferromagnétique .....	222
VI-5- Résultats et discussions .....	225
Conclusion.....	235
Références bibliographiques .....	238
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>247</b>
Conclusion Générale .....	249
Perspectives .....	254
<b>ANNEXES .....</b>	<b>258</b>
<b>A-CALCUL DE LA TRANFORMEE DE FOURIER-BESSEL D'UNE GAUSSIENNE .....</b>	<b>260</b>
<b>B-LES DETECTEURS BIDIMENSIONNELS EN DIFFRACTION DES RAYONS X.....</b>	<b>265</b>
<b>C-PARAMETRES DU MODELE FINALE DU RADICAL NIT(SME)PH .....</b>	<b>272</b>
<b>D-PARAMETRES DU MODELE FINAL DU RADICAL <math>P-O_2NC_6F_4CNSSN</math>.....</b>	<b>280</b>
<b>E-PARAMETRES DU MODELE FINAL DU TITANATE D'YTTRIUM.....</b>	<b>285</b>



## **Introduction Générale**



Les solides aux propriétés ferromagnétiques sont très prisés pour leurs applications en spintronique, stockage d'information, capteurs, etc. Pour juger de la qualité d'un solide à posséder des caractéristiques ferromagnétiques, il suffit d'observer les comportements des courbes de son moment magnétique et de sa susceptibilité magnétique en fonction de la température. Le moment magnétique global se met à croître jusqu'à une valeur maximale pour des valeurs décroissantes de la température à partir de la valeur  $T_c$ . La susceptibilité magnétique se comporte pareillement en fonction de la température en respectant la loi de Curie-Weiss [1]. Ces comportements du moment magnétique et de la susceptibilité magnétique ont été observés chez des solides organiques et inorganiques en utilisant la méthode magnétométrie à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) [2]. Notons que les informations qui en sortent permettent d'apprécier les interactions à l'échelle macroscopique.

A l'échelle microscopique, le magnétisme de ces matériaux est lié à la présence d'électrons non appariés. Les éléments porteurs de ces électrons célibataires sont dits magnétogènes.

L'ordre magnétique présent dans ces solides est très influencé par la symétrie du système [5-7]. Cela implique que l'origine des propriétés ferromagnétiques est corrélée à la structure cristallographique de l'aimant étudié. Rappelons que dans un cristal, les atomes sont rangés de manière ordonnée dans les trois directions de l'espace en respectant une symétrie bien définie. Pour avoir des informations sur la nature des interactions magnétiques à l'échelle moléculaire, on a recouru à des méthodes de diffraction des rayons X, de diffraction magnétique des rayons X [8] ou des neutrons [9, 10]. Les principes de ces méthodes sont basés, dans chaque cas, sur une interaction élastique entre le rayonnement incident et les électrons appariés (pour la diffraction des rayons X) ou célibataires (diffraction magnétique des rayons X ou de neutrons) du cristal étudié. Il vient que ces outils de cristallographie peuvent être des moyens auxquels il faut recourir si on tient à aller au-delà des informations qu'offrent les courbes de la susceptibilité magnétique et du moment magnétique sur la nature des interactions au sein du matériau aux propriétés ferromagnétiques. Pour ces raisons, les méthodes expérimentales telles que la diffraction de rayons X (DRX) et la diffraction de neutrons sont d'une grande utilité pour sonder la répartition des densités des électrons appariés et non appariés.

La densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  dans l'espace direct peut être reconstruite grâce à l'expérience de la DRX. La densité de probabilité des électrons célibataires ou d'aimantation  $s(\mathbf{r})$ , principale source du magnétisme dans un solide cristallin, peut être déterminée par la

diffraction de neutrons polarisés (DNP). Grâce au modèle de Hansen & Coppens [11-13], ces expériences de diffraction permettent d'avoir accès aux éléments diagonaux de la matrice densité. Il est ainsi possible de combiner ces méthodes de caractérisation par diffraction sous un modèle de densité commun permettant une résolution en spin de la densité électronique. Cette approche a été testée avec succès sur des complexes organométalliques à base de métaux de transition [12, 13].

Dans le cadre de cette thèse, il sera question d'appliquer ce modèle de densité électronique de l'atome résolu en spin à des matériaux organiques et inorganiques. Par DRX à haute résolution et par DNP, pour chaque aimant cristallin sélectionné, nous étudierons les chemins d'interactions conduisant aux propriétés ferromagnétiques. Dans chacun des cas les résultats issus des méthodes théoriques (DFT, CASSCF) seront comparés aux résultats expérimentaux. Le manuscrit de thèse contient trois parties :

- La première consistera à rappeler les méthodes expérimentales de diffraction de rayons X et de neutrons ainsi que des modèles de densité électronique et de spin qui vont être utilisés tout au long de cette thèse ;
- La deuxième partie sera consacrée à une étude des radicaux organiques : un premier radical de la famille des nitronyle–nitroxyde, Nit(SMe)Ph qui est un système ferromagnétique à très basse température. Le deuxième radical, *p*-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CN<sub>2</sub>SSN, appartient à la famille des dithiadiazolyles, est également ferromagnétique.
- La troisième partie sera consacrée à l'étude d'un cristal inorganique de la famille des titanates, YTiO<sub>3</sub>, qui a déjà fait l'objet de multiples caractérisations expérimentales.

L'objectif de cette thèse est d'une part de montrer qu'il est possible d'appliquer le modèle de densité de l'atome résolu en spin à des cristaux ferromagnétiques de différente nature. D'autre part, il sera question de montrer qu'il existe une complémentarité entre les expériences de diffraction utilisées et que leur combinaison permet d'avoir plus d'informations sur la nature des propriétés ferromagnétiques.

### Références bibliographiques :

- [1] J. D. Patterson & B. C. Bailey, *Solid-State Physics: introduction to theory*, Springer, Berlin Heidelberg, 2007.
- [2] D. Martien, *Introduction to AC Susceptibility*, Quantum Design, San Diego, Californian, USA 92121-1311;
- [3] A. Yourdkhani, *Synthesis and characterization of ferroic and multiferroic nanostructures by liquid phase deposition*, Thesis and dissertations, University of New Orleans, 2012;
- [4] F. Kagawa, S. Horiuchi, M. Tokunaga, J. Fujioka & Y. Tokura, *Ferroelectricity in a one-dimensional organic quantum magnet*, *Nature physics*, 6, 169—172, 2010;
- [5] S. Han, L. Yang, K. Gao, S. Xie, W. Qin & S. Ren, *Spin polarization of excitons in organic multiferroic composites*, *Scientific Report*, 6, 28656, 2016;
- [6] H. Schmid, *Some symmetry aspects of ferroics and single phase multiferroics*, *J. Phys. Condens. Matter*, 20, 434201, 2008.
- [7] R. R. Birss, *Symmetry and magnetism*, North-Holland Publishing CO. –Amsterdam, 1966;
- [8] L. Paolasini, “resonant and magnetic X-ray diffraction by polarized synchrotron radiation,” collection SFN 13,03002, 2014.
- [9] Y. A. Izyumov, V. E. Naish & R. P. Ozerov, *Neutron diffraction of magnetic materials*, New York, 1991;
- [10] G. E. Bacon, *Neutron Diffraction*, Clarendon Press- Oxford, 1975;
- [11] N. K. Hansen & P. Coppens, *Testing aspherical atom refinements on small molecule data-sets*, *Acta Cryst. A*34, 909—921, 1978.
- [12] M. Deutsch, N. Claiser, S. Pillet, Y. Chumakov, P. Becker, J.-M. Gillet, B. Gillon, C. Lecomte & M. Souhassou, *Experimental determination of spin-dependent electron density by joint refinement of X-ray and polarized neutron diffraction data*, *Acta Cryst. A*68, 1—12, 2012.
- [13] M. Deutsch, B. Gillon, N. Claiser, J.-M. Gillet, C. Lecomte & M. Souhassou, *First spin-resolved electron distributions in crystals from combined polarized neutron and X-ray diffraction experiments*, *IUCrJ*, 1, 194—199, 2014.



**Chapitre I : Diffraction des rayons X par un Monocristal et Modélisation de la  
Densité Electronique à l'Aide du Modèle de Hansen et Coppens (1978)**



## Introduction

Les ondes électromagnétiques utilisées lors des expériences de diffraction des rayons X par un monocristal, ont de courtes longueurs d'onde ( $\sim 0.1 - 2.0 \text{ \AA}$ ). Comme l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de la radiation utilisée est comparable à la taille d'un atome ainsi qu'aux distances interatomiques, la diffraction des rayons X permet de déterminer la structure d'un cristal. Par ailleurs, grâce à leur aptitude à interagir élastiquement avec les électrons, les rayons X constituent la radiation de choix pour la détermination de la densité électronique expérimentale d'un matériau cristallin. Cette partie du manuscrit est dédiée à une revue simplifiée sur la diffraction des rayons X par un monocristal comme moyen de détermination de la densité électronique expérimentale et des propriétés qui en découlent.

### I-1-Production et détection des rayons X.

#### I-1-1- Production des rayons X

Dans un tube à rayon X conventionnel, les électrons s'échappent d'un filament de tungstène chauffé par une différence de potentiel appliquée à ses bornes. Ces électrons sont par la suite accélérés par un champ électrique sur une cible appelée anticathode (voir Figure I-1). L'impact des électrons provoquera une décélération créant un spectre continu appelé Bremsstrahlung suivi de l'éjection d'un électron de cœur de l'atome de la cible. Comme conséquence, cela entraînera l'émission d'une radiation intense avec une énergie caractéristique. Cette énergie est dépendante de la nature de l'élément chimique constituant la cible, par exemple, la radiation  $K_{\alpha}$  correspond à une transition entre les couches L et K ( $2p \rightarrow 1s$ , voir Figure I-2) [1]. Cette radiation va être filtrée par un métal absorbant ou par un monochromateur. Les longueurs d'onde des rayons X les plus utilisées sont  $1.5405 \text{ \AA}$ ,  $0.70926 \text{ \AA}$ , et  $0.56083 \text{ \AA}$  correspondant respectivement à des anodes de Cu, Mo et à Ag. Ces sources sont stables et conservent la longueur d'onde pour laquelle elles sont conçues. Néanmoins le flux de rayons X est limité à cause du chauffage de l'anode. Actuellement les microsources sont en plein essor. La différence repose sur la taille du faisceau de rayons X émis. Naturellement une microsource a un faisceau avec une surface effective plus faible que celle d'une source étendue. L'un des avantages de ce dernier est la possibilité, lors d'une expérience de diffraction et par opposition à une

microsource, d'utiliser un échantillon de taille relativement grande pouvant rester baigné dans le champ du faisceau.

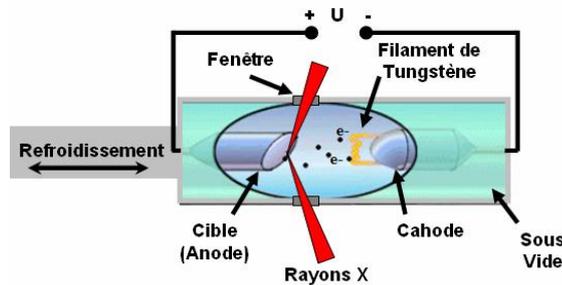


Figure I- 1 : Source de rayons X conventionnelle.

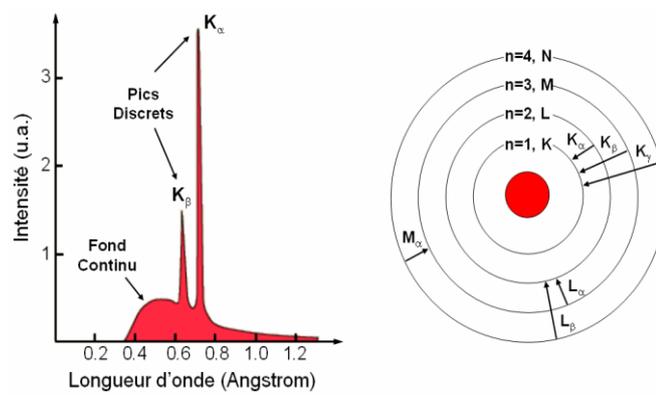


Figure I- 2 : Spectre d'émission des rayons X d'un élément cible bombardé par des électrons (gauche) et émission des radiations discrètes  $K_\alpha$ ,  $K_\beta$ ,  $K_\gamma$  ... suite à la recombinaison des électrons des couches L, M, N, ... vers la couche K (droite) [1].

A côté des sources conventionnelles, il existe les sources synchrotron. Le rayonnement synchrotron est produit suite à l'accélération des électrons à une vitesse proche de celle de la lumière (voir Figure I-3). Dans ce type de source, les électrons sont confinés dans un anneau de stockage constitué de multiples sections de trajectoire droite. Le changement de la direction du faisceau d'électrons permet l'émission d'une radiation électromagnétique très brillante dans la direction tangentielle. Les trajectoires droites sont constituées d'un assemblage d'aimants dipolaires alternés qui servent à accélérer et guider les électrons dans un mouvement oscillatoire dans le plan de l'anneau de stockage. Aux extrémités des trajectoires droites, se trouvent des éléments d'insertion qui ont pour rôle de dévier la trajectoire des particules et permettre ainsi un flux de rayonnement plus important. En général ce rayonnement est un faisceau de photons parallèles avec un spectre large et un flux élevé. Ainsi, l'ordre de grandeur de l'énergie de la radiation émise varie entre 5 keV et 500 keV. Les avantages des synchrotrons comparés aux sources conventionnelles de rayons X sont :

- Flux élevé, permettant une collecte rapide des données (<1 ms) ;
- Faisceau polychromatique permettant de réaliser un large spectre d'expériences ;
- Favorise des études de transformations rapides et irréversibles ;
- Energie ajustable : optimisation des résultats en fonction de la composition de l'échantillon et sélection au niveau des éléments chimiques;
- Faisceau focalisable : ajustement de la taille du faisceau en fonction de la zone à cartographier.

Quant aux désavantages, ils sont plutôt liés à :

- Instabilité et à l'inhomogénéité du faisceau ;
- Coût élevé de la mise sur pied d'une source et ses lignes de faisceau.

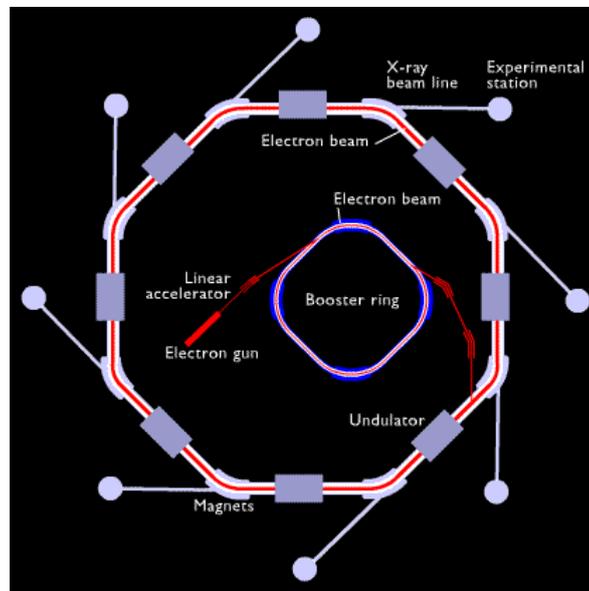


Figure I- 3 : Source de rayonnement synchrotron.

## I-2-Diffusion élastique et diffraction des rayons X

### II-2-1- Diffusion élastique des rayons X par les électrons d'un atome

Lors de l'interaction entre les rayons X et la matière, plus précisément avec les électrons, il est observé de l'effet photoélectrique, phénomène dominant, ainsi que deux phénomènes de diffusions principaux: Diffusion Compton et Diffusion Thomson. La diffusion Compton ou incohérente est due à l'interaction inélastique entre le photon X incident et un ou plusieurs électrons de l'atome. Ces derniers absorberont une partie de l'énergie des photons X incidents et émettront des photons X de plus faible énergie. Cette

diffusion s'effectue donc avec une augmentation de la longueur d'onde. Comme il n'existe aucune relation entre les phases des photons X incidents et diffusés, cette diffusion est dite incohérente.

Le deuxième cas la diffusion de rayons X par les électrons est élastique sans changement de longueur d'onde, elle est dite diffusion Thomson. Elle consiste à la mise en vibration des électrons sous l'influence du champ électrique oscillant des photons X incidents. Des photons X secondaires de phase cohérente et de même longueur d'onde sont émis. La densité électronique  $\rho_a(\vec{r})$  d'un atome possède un pouvoir diffuseur  $f_a(\vec{H})$  donné comme suit :

$$f_a(\vec{H}) = \int \rho_a(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{H} \vec{r}) \quad (\text{I-1})$$

appelé facteur de diffusion atomique. Il dépend du vecteur de diffusion  $\vec{H}$  qui représente la différence entre le vecteur d'onde incident portée par  $\vec{s}_0$  et le vecteur d'onde diffusé porté par  $\vec{s}$  :

$$\vec{H} = (\vec{s} - \vec{s}_0) / \lambda \quad (\text{I-2})$$

avec pour module :

$$H = 2 \sin \theta / \lambda \quad (\text{I-3})$$

dans laquelle  $\lambda$  représente la longueur d'onde du rayons X et  $\theta$  est l'angle de diffusion.

Le facteur de diffusion de l'équation (I-1) ne prend pas en compte les contributions du noyau de l'atome. En effet, lorsque la matière est irradiée par une radiation électromagnétique telle que les rayons X, la section efficace d'interaction des nucléons est négligeable devant celle des électrons car  $\sigma_{\text{proton}} < 3.10^{-7} \sigma_{\text{électron}}$  [2].

Pour tous les électrons, l'amplitude de diffusion décroît systématiquement avec le module du vecteur de diffusion (voir Figure I-4). Cependant, comme le montre la Figure I-4, les électrons de cœur de l'atome possèdent chacun une amplitude de diffusion qui décroît assez lentement contrairement aux électrons de valence. Cela se traduit par le fait que les électrons de cœur, plus proches du noyau de l'atome dans l'espace direct diffusent plus loin dans l'espace réciproque tandis que c'est tout le contraire pour les électrons de valence. Cette remarque est capitale en modélisation de la densité électronique.

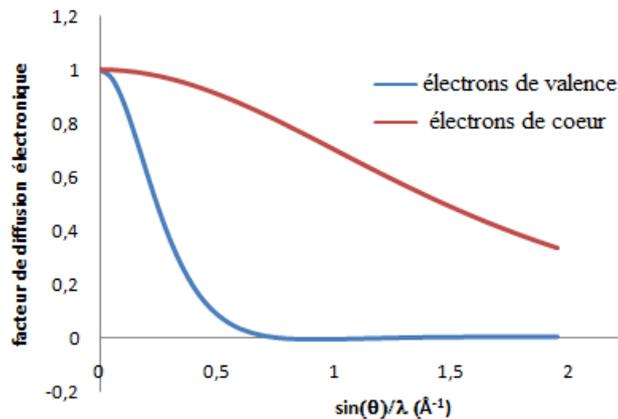


Figure I- 4 : Courbes du facteur de diffusion normalisé à un électron de cœur (rouge) et de valence (bleu) de l'atome d'oxygène en fonction de la résolution.

Le calcul du facteur de diffusion atomique tel qu'il est présenté est fait en supposant que l'énergie de liaison des électrons à l'intérieur de l'atome est négligeable par rapport à celle du photon X incident. La fréquence de transition à l'intérieur de l'atome est faible comparée à la fréquence de la radiation utilisée et le pouvoir de diffusion de chaque électron est comparable à celui d'un électron libre. Dans la limite de ces considérations le facteur de diffusion atomique est un nombre réel positif et sa valeur diminue pour des valeurs croissantes de l'angle de diffusion (voir Figure I-4) [3]. Lorsque l'énergie de liaison des électrons n'est pas négligeable, il faut tenir compte des phénomènes de résonance encore appelés phénomènes de dispersion anormale [4]. Les termes caractéristiques de ces phénomènes sont  $f'(\omega)$  et  $f''(\omega)$  et ils sont introduits dans l'expression du facteur de diffusion atomique :

$$f_a(\vec{H}) = f_a^0(\vec{H}) + f'_a(\vec{H}) + i f''_a(\vec{H}) \quad (\text{I-4})$$

dans laquelle les deux derniers termes dépendent de l'énergie  $\hbar\omega$  du photon X. Leurs effets sont très importants au seuil d'absorption de l'atome. Pour chaque atome, les valeurs des facteurs de diffusion anormales sont tabulées dans les tables internationales de cristallographie [5].

### I-2-2- Phénomène de diffraction des rayons X

Lorsque la diffusion Thomson des rayons X est produite par des atomes rangés de manière ordonnée et périodique dans les trois directions de l'espace, il naît un phénomène de diffraction. Il est particulièrement visible avec un matériau cristallin en poudre ou en monocristal. En diffraction des rayons X, la grandeur à laquelle un expérimentateur a

directement accès est l'intensité diffractée  $I(\vec{H})$ . D'un point de vue théorique, elle dépend de deux fonctions, la première est liée à la périodicité de la maille élémentaire dans les 3 directions de l'espace, appelée fonction d'interférence  $N(\vec{H})$  et la deuxième qui dépend du contenu de la maille élémentaire appelée facteur de structure  $F(\vec{H})$ . Son expression est :

$$I(\vec{H}) = \left(N(\vec{H})\right)^2 |F(\vec{H})|^2 \quad (\text{I-6})$$

L'expression (I-6) est valide dans l'approximation cinématique qui suppose que :

- L'intensité du faisceau diffracté est négligeable devant celle du faisceau incident ;
- L'échantillon est uniformément irradié ;
- Les diffusions multiples sont négligées.

En plus il faut ajouter la première approximation de Born qui suppose que l'interaction entre les photons incidents et le système diffusant est faible et qu'il n'y a pas d'états excités engagés dans le processus de la diffusion élastique.

- Géométrie de la condition de diffraction

Elle repose sur la fonction d'interférence  $N(\vec{H})$  dont quelques allures sont présentées sur la Figure I-5.  $N(\vec{H})$  est définie par :

$$N(\vec{H}) = \frac{\sin(N_a \pi \vec{a} \cdot \vec{H})}{\sin(\pi \vec{a} \cdot \vec{H})} \frac{\sin(N_b \pi \vec{b} \cdot \vec{H})}{\sin(\pi \vec{b} \cdot \vec{H})} \frac{\sin(N_c \pi \vec{c} \cdot \vec{H})}{\sin(\pi \vec{c} \cdot \vec{H})}. \quad (\text{I-7})$$

Elle permet de donner les directions de diffraction, de connaître le réseau cristallin c'est-à-dire d'établir quelles sont la forme et les dimensions de la maille élémentaire. Elle est non nulle pour toutes les valeurs entières  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$  telles que les relations suivantes soient satisfaites:

$$\vec{a} \cdot \vec{H} = n_1, \vec{b} \cdot \vec{H} = n_2, \vec{c} \cdot \vec{H} = n_3 \quad (\text{I-8})$$

correspondantes aux conditions de diffraction. Les paramètres  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  sont les vecteurs du réseau cristallin. Par ailleurs, comme le montre la Figure I-5, les pics sont d'autant plus aigus que les entiers  $N_a$ ,  $N_b$  et  $N_c$  lié au nombre de mailles sont grands.

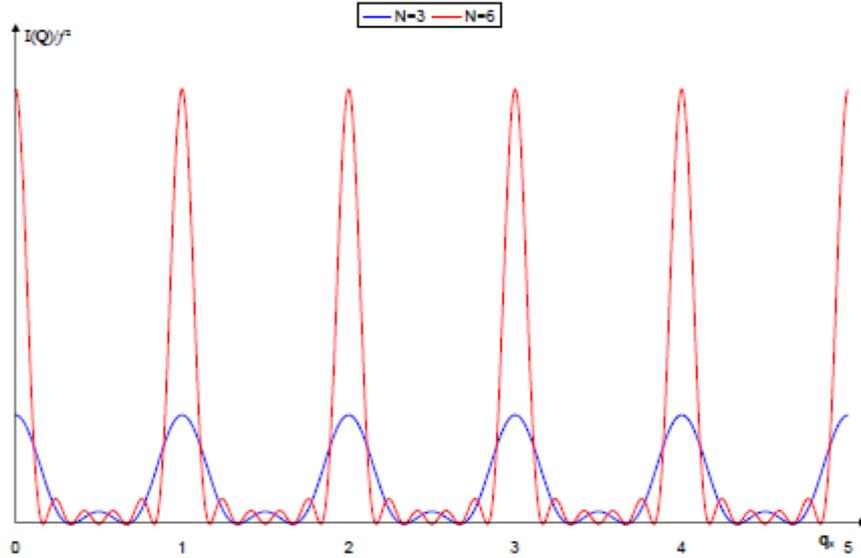


Figure I- 5 : Représentation de la fonction d'interférence pour  $N_a= N_b= N_c=N=3$  (27 mailles) et  $N_a= N_b= N_c=N=6$  (216 mailles)

Ces conditions conduisent inévitablement aux équations de Max von Laue connues comme :

$$\vec{a} \cdot \vec{H} = h, \vec{b} \cdot \vec{H} = k, \vec{c} \cdot \vec{H} = l \quad (\text{I-9})$$

dans laquelle  $h, k$  et  $l$  sont les indices de Miller qui représentent les coordonnées du vecteur de diffusion  $\vec{H}$  dans l'espace réciproque dont les vecteurs de base sont  $\vec{a}^*, \vec{b}^*$  et  $\vec{c}^*$ . Ils remplissent les conditions  $\vec{a} \cdot \vec{a}^* = \vec{b} \cdot \vec{b}^* = \vec{c} \cdot \vec{c}^* = 1$  et  $\vec{a} \cdot \vec{b}^* = \dots = \vec{b} \cdot \vec{c}^* = 0$ .

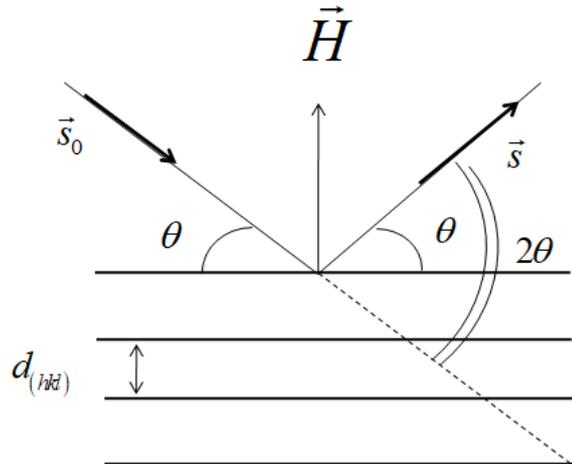


Figure I- 6 : Diffraction d'un faisceau X incident par la famille de plans réticulaires  $(h k l)$  selon la loi de Bragg.

Les indices de Miller définissent également les plans du réseau cristallin. Chaque plan est caractérisé par trois coordonnées fractionnaires  $1/h, 1/k$  et  $1/l$  correspondant à leur intersection avec les axes de la maille élémentaire. Un moyen simple de déterminer les conditions de diffraction est de considérer les conditions géométriques d'interférence

constructives à partir des plans  $(h k l)$ . Ces conditions sont pleinement satisfaites par la loi de Bragg  $2d_{(h k l)}\sin\theta = n\lambda$  illustrée par la Figure I-6. Dans cette loi  $d_{(h k l)}$  est la distance entre deux plans du réseau de la même famille tandis que  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau des rayons X. La relation entre  $\lambda$  et  $\theta$  satisfait nécessairement les conditions de diffraction telles qu'on peut le voir sur la construction de la sphère d'Ewald donnée en Figure I-7.

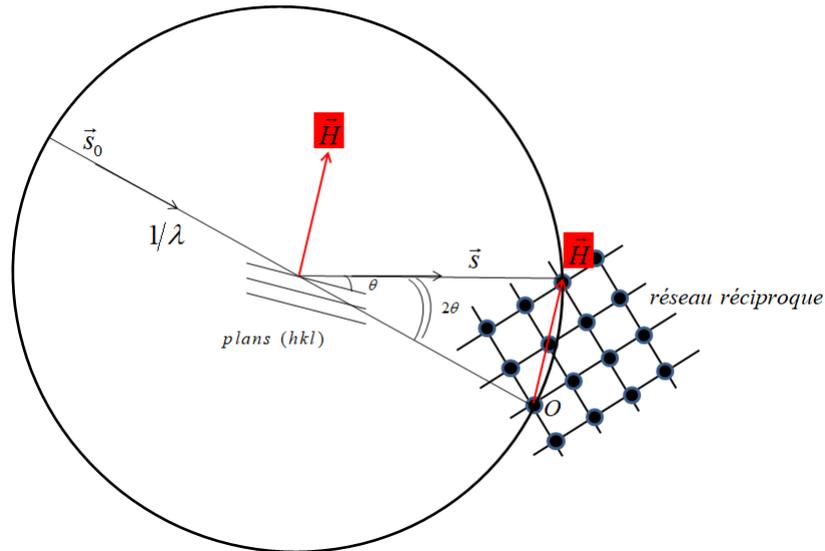


Figure I- 7 : Représentation de la sphère d'Ewald lors du processus de diffraction des rayons X.

Sur cette sphère de rayon  $1/\lambda$  le point O représente l'origine du réseau réciproque. Le vecteur unitaire  $\vec{s}_0$  indique la direction du faisceau incident sur une rangée de plan  $(h k l)$  de l'échantillon irradié et le vecteur unitaire  $\vec{s}$  indique celle du faisceau diffracté par ce dernier. Lorsque l'extrémité du vecteur de diffusion  $\vec{H} = (\vec{s} - \vec{s}_0)/\lambda$  intercepte un nœud du réseau réciproque situé sur la sphère d'Ewald, un signal de diffraction apparaît à la surface du détecteur. Différents points du réseau réciproque sont emmenés dans les conditions de diffraction soit en faisant tourner le cristal, soit en maintenant la géométrie du système fixe tout en utilisant un large spectre de différentes longueurs d'ondes. Cette dernière méthode est celle de Laue.

En théorie, il devrait avoir un nombre infini de réflexions à collecter. Cependant à cause des encombrements liés à l'appareillage certaines réflexions ne pourront pas être mesurées. Par ailleurs, d'après la loi de Bragg, il y a une limite maximale expérimentale que l'angle de diffraction impose quelque soit la longueur d'onde utilisée :  $(1/d)_{max} = 2/\lambda$  pour  $\theta = 90^\circ$ .

- Le facteur de structure

Le facteur de structure  $F(\vec{H})$  apparaissant dans (I-6) se calcule en effectuant la transformée de Fourier de la densité électronique  $\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_{maille}} \rho_j(\vec{r})$  dans la maille élémentaire après avoir pris en compte la densité électronique centrée sur chaque atome  $j$ :

$$F(\vec{H}) = \sum_{j=1}^{N_{maille}} \int \rho_j(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I-10})$$

Par ailleurs, la densité électronique  $\rho_j(\vec{r})$  centrée sur l'atome  $j$  est le produit de convolution de la densité électronique statique  $\rho_{statique,j}(\vec{r})$  et de la densité de probabilité  $p_j(\vec{u})$  de déplacement de son noyau autour de sa position d'équilibre. Comme conséquence, l'expression du facteur de structure s'écrira comme suit :

$$F(\vec{H}) = \sum_{j=1}^{N_{maille}} \int (\rho_{statique,j}(\vec{r}) * p_j(\vec{u})) \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I-11})$$

ou

$$F(\vec{H}) = \sum_{j=1}^{N_{maille}} f_j(\vec{H}) T_j(\vec{H}) \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j). \quad (\text{I-12})$$

Dans l'argument de l'exponentielle de l'équation (I-12), apparait la phase  $2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$  qui dépend de la position de l'atome diffuseur  $\vec{r}_j$  dans la maille élémentaire. De l'expression de l'intensité donnée par l'équation (I-6), il est aisé de voir qu'il n'y a aucune information sur la phase du facteur de structure. Dans les structures cristallines centrosymétriques, la phase n'a que deux valeurs : 0 et  $\pi$ . En revanche, pour les structures non-centrosymétriques, la phase peut avoir une valeur comprise entre 0 et  $2\pi$ . Elle est déterminée par calcul en définissant un modèle de densité électronique à partir duquel un facteur de structure sera calculé. La phase expérimentale sera connue à partir de celle du facteur de structure calculé.

- L'agitation thermique des atomes

Dans l'expression du facteur de structure électronique donnée par la formule (I-12), la grandeur physique  $T_j(\vec{H})$  représente le facteur de Debye-Waller ou facteur de température. Elle contient des informations sur l'agitation thermique de l'atome. Si nous supposons que les atomes vibrent de manière isotrope autour de leur position d'équilibre, l'expression du facteur de Debye-Waller prend la forme suivante :

$$T_j(\vec{H}) = \exp\left(-B_j \left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right) \quad (\text{I-13})$$

avec  $B_j = 8\pi^2 \langle u_j^2 \rangle$  dans laquelle  $\langle u_j^2 \rangle$  représente le déplacement quadratique moyen de l'atome  $j$ . En réalité cette façon de voir les choses est une représentation un peu trop simplifiée car l'atome vibre en général de manière anisotrope autour de sa position d'équilibre et le facteur de Debye –Waller a pour expression :

$$T_j(\vec{H}) = \exp(-2\pi^2(h^2U_{11} + k^2U_{22} + l^2U_{33} + 2hkU_{12} + 2hlU_{13} + 2klU_{23})) \quad (\text{I-13})$$

Chaque paramètre  $U_{mn}$  ( $m, n = 1, 2, 3$ ) décrivant l'agitation thermique de l'atome  $j$ . Dans cette représentation, les atomes vibrent de manière harmonique autour de leurs positions d'équilibre.

Il arrive que le modèle harmonique soit insuffisant pour rendre compte des déplacements des atomes autour de leur position d'équilibre. Cela arrive lorsque l'atome vibre de manière anharmonique. Les composantes anharmoniques proviennent en général de désordre statique ou dynamique. Parmi les différents modèles permettant de prendre en compte le comportement anharmonique d'un atome dans un cristal lors des affinements structuraux il existe le modèle de Gram-Charlier [6]. Le facteur de température dans ce cas prend la forme suivante:

$$T_j(\vec{H}) = T_{h,j}(\vec{H}) \exp\left(1 - \frac{4\pi^3 i}{3} C^{ijk} h_i h_j h_k + \frac{2\pi^4}{3} D^{ijkl} h_i h_j h_k h_l + \dots\right) \quad (\text{I-14})$$

dans laquelle  $T_{h,j}(\vec{H})$  représente le facteur de température pour l'agitation thermique harmonique.

### **I-3- Réduction des données de diffraction de rayons X**

#### **I-3-1- Mesures des intensités en diffraction des rayons X**

Il existe deux grandes méthodes de diffraction des rayons X pour mesurer les intensités : la diffraction sur poudre et la diffraction sur monocristal. Dans les deux cas, l'expérience de diffraction des rayons X dépend de la géométrie de diffraction. Celle-ci se définit comme étant la description de la relation existante entre le faisceau incident et l'orientation de l'échantillon d'une part, et l'interception des rayons X diffractés par le détecteur d'autre part. Des deux cas, nous allons seulement nous intéresser à la diffraction sur monocristal [7,8].

En diffraction sur monocristal il existe plusieurs méthodes expérimentales associées à des géométries particulières. Nous pouvons citer la méthode de Laue basée sur la

géométrie qui porte le même nom, la méthode de précession et la diffractométrie automatique. Cette dernière a tout d'abord été basée sur une géométrie équatoriale et a permis de réaliser des expériences de diffraction de rayons X à haute résolution. Cette géométrie est particulièrement appropriée pour les détecteurs ponctuels. Avec l'avènement des détecteurs bidimensionnels, tels que les détecteurs CCD, CMOS, plaque image (voir annexe 2), il existe des géométries plus générales. A ces détecteurs sont associés des goniomètres à géométrie kappa (avec détecteur CCD et CMOS) ou des goniomètres  $1/4\chi$ , (avec plaque image). Avec ces géométries, la mesure des intensités lors d'une expérience de diffraction des rayons X sur monocristal consiste à :

- Sélectionner et coller l'échantillon sur la tête goniométrique, ensuite procéder au centrage optique dans le faisceau ;
- Faire une prémesure rapide des images visant à déterminer non seulement les paramètres de maille et la matrice d'orientation nécessaire à une collecte globale mais également à apprécier la qualité du cristal et à déterminer les conditions optimales de mesure. Elle permet aussi d'ajuster le temps d'exposition de manière à se servir de la grande dynamique du détecteur bidimensionnel utilisé [9]. Cette précaution permet de mesurer les réflexions fortes sans violer la limite de saturation du détecteur ce qui aura pour avantage de minimiser l'incertitude sur les intensités mesurées;
- Etablir une stratégie de mesure des images sur l'ensemble de la gamme de résolution et enregistrer les images pour les conditions d'oscillation ( $\phi$  et/ou  $\omega$ ) et les positions du détecteur. Précisons que la meilleure stratégie de mesure est celle qui permettra d'obtenir un ensemble de réflexions dont la complétude idéale est de 100 % sur toute la gamme de résolution accessible. Par ailleurs, la redondance sur ces réflexions devra être élevée afin d'effectuer un traitement statistique des données et ainsi obtenir des valeurs d'intensité très précises avec une incertitude relativement faible [9].

Après mesure d'images de diffraction, l'étape qui suit est la réduction des données. Cette étape est incontournable pour la détermination de l'intensité de chacune des réflexions qui sera utilisée lors de la résolution structurale et de la modélisation de la densité électronique. La première estimation de l'intensité de chaque réflexion se fait lors de l'intégration des images. Il existe plusieurs méthodes d'intégrations à savoir celle du "profile fitting" [9-13] incorporé dans le code numérique SAINT [10, 14] associé au

détecteur de type CMOS ou celle du "seed skewness" [9, 15] incorporé dans des code numériques pour traiter des images collectées avec un détecteur plaque image. D'après l'idée de Diamond [9, 10], la méthode du "profile fitting" consiste lors de l'intégration à affiner les paramètres de mesure (position du détecteur, matrice d'orientation,...) et ceux du cristal (paramètres de maille, mosaïcité) permettant de retrouver la position réelle de chaque pic de diffraction proche de celui qui est prédit. Par ailleurs, d'après Pillet [9], cette méthode consiste à appliquer à chaque pic de diffraction un profil moyenné sur l'ensemble des pics voisins et actualisé pour chaque réflexion individuelle. Cette technique permet de filtrer en partie le bruit mais aussi de séparer les longueurs d'onde  $K\alpha_2$  de la  $K\alpha_1$  à grand angle de Bragg. L'évaluation de l'intensité  $I$  d'une réflexion par application d'un profil moyenné exige une bonne estimation de la mosaïcité du cristal. Pour un détecteur de type CMOS qui est un détecteur pixel (un pixel ou élément d'image représente l'unité de base permettant de mesurer la définition d'une image numérique matricielle.), si  $M_i$  représente la valeur du pixel  $i$  du profil observé,  $B_i$  la valeur du bruit de fond et  $P_i$  la valeur du pixel estimée à partir du profil moyen  $p_i$  normé, on a la relation suivante :

$$P_i = B_i + I * p_i \quad (\text{I-15a})$$

Après minimisation de la fonction  $\Delta$  par rapport à l'intensité  $I$ :

$$\Delta = \sum_i \frac{(M_i - P_i)^2}{\sigma^2(M_i)} = \sum_i \frac{(M_i - B_i - I * p_i)^2}{\sigma^2(M_i)} \quad (\text{I-15b})$$

L'expression de l'intensité intégrée se déduit comme suit :

$$I = \frac{\sum_i \frac{P_i^2}{\sigma^2(M_i)} \left( \frac{M_i - B_i}{P_i} \right)}{\sum_i \frac{P_i^2}{\sigma^2(M_i)}} \quad (\text{I-16})$$

Il arrive régulièrement que chacune des intensités ainsi mesurées soient affectées par des phénomènes d'absorption et parfois d'extinction. Les intensités mesurées doivent en être systématiquement corrigées.

### I-3-2- Correction des effets d'absorption

Les effets d'absorption par l'échantillon peuvent être très importants, dans certains cas ils peuvent atteindre 70-80% de l'intensité diffractée. Pour les matériaux purement organiques constitués essentiellement d'atomes des trois premières lignes de la classification périodique, ou des complexes de coordination, les effets d'absorption sont généralement faibles et souvent négligeables. Par contre ils sont plus importants pour les matériaux cristallins inorganiques possédant des éléments lourds. Lors des mesures,

l'intensité diffractée  $I$  est proportionnelle à celle incidente  $I_0$  d'après la loi de Lambert suivant la relation :

$$A = \frac{I}{I_0} = \exp(-\mu r) \quad (\text{I-17})$$

Le coefficient d'absorption linéaire  $\mu$  contenu dans l'argument de l'exponentiel de l'équation (I-17) dépend de la longueur d'onde des photons X utilisée ainsi que de la composition chimique du matériau utilisé. Si  $\rho_{vol}$  représente la masse volumique du solide utilisé et  $g_i$  la fraction massique de l'élément  $i$  du composé, alors le coefficient d'absorption  $\mu$  s'écrit :

$$\mu = \rho_{vol} \sum_i g_i \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (\text{I-18})$$

Le rapport  $\left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i$  représente le coefficient d'absorption massique de l'élément chimique  $i$  dont les valeurs sont tabulées dans les tables internationales de cristallographie. Les grandeurs  $r$  et  $A$  dans (I-17) représentent respectivement le trajet optique des rayons X dans la matière et le facteur de transmission.

La correction consiste à calculer une intensité corrigée  $I_{cor}$  à partir de celle mesurée  $I$  obtenue après intégration :

$$I_{cor} = \frac{I}{A} \quad (\text{I-19})$$

après avoir calculé le coefficient de transmission  $A$  contenu dans l'équation (I-19). Il existe deux méthodes en diffraction sur monocristal pour estimer les corrections d'absorption à savoir les méthodes analytiques et les méthodes empiriques.

- La méthode analytique [16]

Cette méthode consiste à calculer le coefficient de transmission après détermination des parcours moyens des faisceaux incident  $t_i$  et diffracté  $t_d$  par intégration numérique gaussienne sur une grille (voir Figure I-8). Il faut au préalable modéliser la morphologie de l'échantillon utilisé et son orientation dans l'espace. Le polyèdre qui sert de modèle se constitue en indiquant les faces qui forment le cristal ainsi que les distances à ces faces par rapport à une origine quelconque O située soit à l'intérieur soit sur le cristal (voir Figure I-9). Le coefficient de transmission  $A$  sur tout l'échantillon se calcule en prenant les contributions de toute la grille [17] :

$$A = \frac{1}{V_{cristal}} \int_{V_{cristal}} \exp(-\mu(t_i + t_d)) dv \quad (\text{I-20})$$

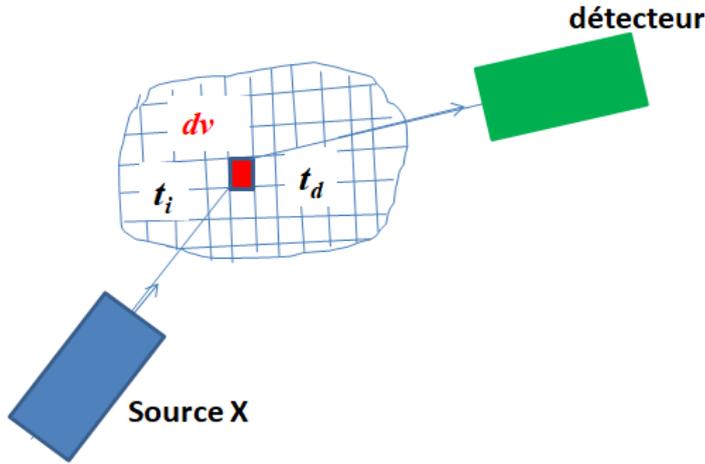


Figure I- 8 : Représentation des chemins optiques des faisceaux incident  $t_i$  et diffracté  $t_d$  dans le cristal

A l'intérieur de chaque grille  $j$  contenant l'élément de volume  $dv$ , il faut calculer le trajet du faisceau incident et diffracté  $t_j$  et le coefficient de transmission partiel  $A_j$  associé à cette grille. Le principe de calcul s'appuie sur les conditions de passage au travers de la face  $l$  de l'échantillon modélisé (Figure I-9). Soit les vecteurs unitaires  $\vec{s}$ ,  $\vec{s}_0$  et  $\vec{u}_l$  respectivement orientés selon la direction du faisceau diffracté, la direction du faisceau incident et la normale à la face  $l$  du cristal. Soit  $dv$  l'élément de volume du polyèdre modélisé. La pénétration ainsi que la sortie du faisceau du cristal par la face  $l$  et l'élément de volume  $dv$  est possible si le signe des produits scalaires  $\vec{s}\vec{u}_l$  et  $\vec{s}_0\vec{u}_l$  est positif.

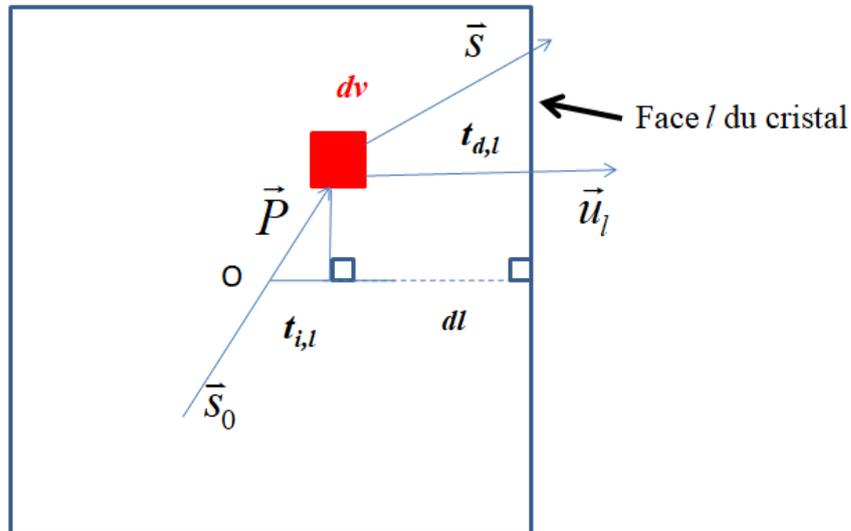


Figure I- 9 : Trajets des rayons incident  $t_{i,l}$  et diffracté  $t_{d,l}$  par rapport à une face  $l$  du cristal

Soit  $\vec{P}$  un vecteur d'origine  $O$  et d'extrémité l'élément de volume  $dv$  et  $dl$  la distance du point  $O$  à un point sur la face  $l$  du polyèdre (Figure I-9), le trajet du faisceau incident  $t_{i,l}$  ou diffracté  $t_{d,l}$  s'écrira :

$$t_{i,l} = \frac{dl - \vec{P}\vec{u}_l}{-\vec{s}_0\vec{u}_l} \text{ ou } t_{d,l} = \frac{dl - \vec{P}\vec{u}_l}{-\vec{s}\vec{u}_l} \quad (\text{I-21})$$

Le facteur de transmission partiel  $A_j$  en un point  $j$  de la grille est donné par :

$$A_j = w_j \exp(-\mu t_j) \quad (\text{I-22})$$

où  $w_j$  et  $t_j$  sont respectivement la fraction du volume cristallin et la somme des trajets des faisceaux incident et diffracté représenté au  $j^{\text{ième}}$  point de la grille. La résultante de tous les points de la grille donne le coefficient de transmission totale de l'expression (I-20).

- La méthode empirique

C'est une méthode à laquelle on a recourt lorsqu'il est difficile de donner une description de la morphologie de l'échantillon utilisé. La forme de l'échantillon est réduite à une sphère dont il faut estimer le rayon  $R$  à partir d'un instrument optique tel que le microscope. Le coefficient de transmission est donné par la relation suivante [18, 19] :

$$A = A_{sph}/A_{aniso} \quad (\text{I-23})$$

dans laquelle le facteur  $A_{sph} = A_{sph}(\mu, R, 2\theta) = \exp(-\mu R f(\theta))$  est le coefficient de transmission lié à la sphère équivalente. La fonction  $f(\theta)$  apparaissant dans l'argument de l'exponentielle dépend uniquement de l'angle de Bragg  $\theta$ . La grandeur  $A_{aniso}$  est le facteur de correction de l'absorption qui prend en compte les dimensions anisotropes de l'échantillon. Son expression se formule comme suit :

$$A_{aniso} = 1 + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^l a_{lm} [y_{lm}(-\vec{u}_i) + y_{lm}(-\vec{u}_d)] \quad (\text{I-24})$$

dans laquelle  $y_{lm}$  sont des harmoniques sphériques réelles avec pour arguments  $\vec{u}_i$  et  $\vec{u}_d$  représentant respectivement des vecteurs unitaires dans les directions des faisceaux incident et diffracté. Les coefficients empiriques  $a_{lm}$  sont déterminés par la méthode des moindres carrés. Pour une bonne estimation de ces paramètres, il faut un nombre important de réflexions équivalentes par symétrie et par rotation azimutale afin de disposer d'un large échantillon de chemins optiques pour chaque réflexion. Si le cristal est parfaitement centré et irradié de la même manière, sa surface de transmission anisotrope sera centrosymétrique, dans ce cas, seuls les ordres pairs ( $l = 2n$ ) sont utilisés pour déterminer la surface de transmission. Les ordres impairs ( $l = 2n + 1$ ) permettent de tenir compte des problèmes de centrages de l'échantillon et de l'anisotropie d'éclairement. Pour réduire au maximum le phénomène d'absorption l'approche idéale est d'avoir un échantillon de forme sphérique dont la taille est

assez réduite favorisant son immersion totale dans le flux de rayons X et travailler avec une longueur d'onde loin des seuils d'absorption.

### I-3-3- Correction des effets d'extinction

Il existe deux types d'extinction : l'extinction primaire et l'extinction secondaire. L'extinction primaire se caractérise par une atténuation de l'intensité diffractée. Elle est liée au fait qu'une partie du faisceau diffracté arrive sur un autre plan parallèle au plan diffractant (voir Figure I-10). Ce plan à son tour reproduira le même phénomène. De ces deux plans, il en résultera une onde doublement réfléchie en opposition de phase avec l'onde incidente induisant la réduction de l'amplitude de cette dernière. De manière générale, le phénomène d'extinction primaire est essentiellement présent dans les cristaux parfaits et dans les cristaux réels présentant de larges domaines de perfection.

Partant du fait qu'un cristal réel est constitué de blocks mosaïques dont l'orientation des plans diffractant n'est pas toujours la même, il peut arriver qu'après interaction entre les rayons X et le cristal, les réflexions issues d'une même famille de plan  $(h k l)$  ne soient pas diffractées exactement dans la même direction. L'orientation différente entre les blocks mosaïques du cristal sera donc à l'origine d'un phénomène d'extinction appelé extinction secondaire.

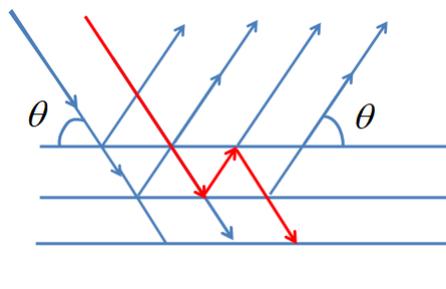


Figure I- 10 : Phénomènes d'extinction primaire sur une famille de plans réticulaires.

Pour corriger les effets d'extinction, des méthodes d'extinction isotrope ou anisotrope sont incorporées dans les codes numériques de modélisation de la densité électronique [20, 21]. Certaines de ces méthodes sont basées sur le formalisme de Becker et Coppens [22-24] inspiré de celui de Zachariasen [25].

#### I-3-4- Calcul de la moyenne des réflexions équivalentes

L'intensité moyenne  $\bar{I}$  de  $N$  réflexions redondantes et équivalentes d'intensité  $I_i$  d'incertitude expérimentale  $\sigma(I_i)$ , est donnée par [27, 28]:

$$\bar{I} = \frac{\sum_{i=1}^N w_i I_i}{\sum_{i=1}^N w_i} \quad (\text{I-25})$$

dans cette expression,  $w_i$  représente la pondération qui peut être soit unitaire ( $w_i = 1$ ) ou expérimentale ( $w_i = 1/\sigma^2(I_i)$ ). A chaque intensité moyennée, est associée une incertitude externe  $\sigma_{ext}(\bar{I})$  qui est la moyenne pondérée des incertitudes :

$$\sigma_{ext}(\bar{I}) = \left( \frac{\sum_{i=1}^N w_i \sigma^2(I_i)}{\sum_{i=1}^N w_i} \right) \quad (\text{I-26})$$

A cette dernière est également associée l'incertitude interne  $\sigma_{int}(\bar{I})$  représentant l'écart quadratique moyen:

$$\sigma_{int}(\bar{I}) = \left( \left( \frac{N}{N-1} \right) \frac{\sum_{i=1}^N w_i (I_i - \bar{I})^2}{\sum_{i=1}^N w_i} \right)^{1/2} \quad (\text{I-27})$$

La qualité finale des données est jugée en observant le comportement des facteurs d'accord statistique  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_w$  définis comme suit :

$$R_1 = \frac{\sum_{\vec{H}} \sum_{i=1}^N |I_i(\vec{H}) - \bar{I}(\vec{H})|}{\sum_{\vec{H}} \sum_{i=1}^N I_i(\vec{H})} \quad (\text{I-28})$$

$$R_2 = \left( \frac{\sum_{\vec{H}} \sum_{i=1}^N (I_i(\vec{H}) - \bar{I}(\vec{H}))^2}{\sum_{\vec{H}} \sum_{i=1}^N (I_i(\vec{H}))^2} \right)^{1/2} \quad (\text{I-29})$$

$$R_w = \left( \frac{\sum_{\vec{H}} \sum_{i=1}^N w_i (I_i(\vec{H}) - \bar{I}(\vec{H}))^2}{\sum_{\vec{H}} \sum_{i=1}^N w_i (I_i(\vec{H}))^2} \right)^{1/2} \quad (\text{I-30})$$

où  $\vec{H}$  représente le vecteur de diffusion. De tous ces paramètres, seul  $R_w$  tient compte de la pondération  $w_i$  choisie. Le code numérique le plus efficace pour l'estimation des moyennes de réflexions est SORTAV [27, 28].

## I-4- Densité électronique par la diffraction des rayons X

### I-4-1- Modèle de l'atome indépendant (IAM) :

Dans ce modèle, le cristal est considéré comme un ensemble d'atomes neutres n'interagissant pas les uns par rapport aux autres. C'est le modèle standard pour la résolution des structures en cristallographie : il permet une bonne estimation des paramètres de position et d'agitation thermique harmonique des atomes constituant le cristal étudié. La simplicité du modèle IAM se traduit par un nombre limité de paramètres à ajuster.

### I-4-2- Le modèle multipolaire de Hansen & Coppens (1978)

Pour aller au-delà du modèle IAM, plusieurs chercheurs à la suite de Stewart et Hirshfeld ont proposé des modèles permettant de modéliser plus finement la densité électronique [29-32]. Ces modèles sont basés sur un développement multipolaire ou en puissance de sinus pour modéliser la partie non sphérique de la contribution des électrons de valence. Parmi les fonctions de base possible la base formée d'harmoniques sphériques réelles est la plus utilisée. Le modèle multipolaire le plus utilisé est celui proposé en 1978 par Hansen et Coppens [21] deux ans après celui proposé initialement par Stewart [32, 33]. Il s'agit d'un modèle de densité électronique centré sur l'atome dont la formulation mathématique est la suivante :

$$\rho_{atome}(\vec{r}) = \rho_{coeur}(r) + P_{val}\kappa^3\rho_{val}(\kappa r) + \sum_l \kappa'^3 R_l(\kappa' r) \sum_{m=0}^l P_{l,m\pm} y_{l,m\pm}(\theta, \varphi) \quad (I-31)$$

Dans l'expression (I-31), les deux premiers termes indiquent une distribution sphérique de la densité électronique. Le premier terme correspond aux électrons de cœur tandis que le deuxième terme renvoie aux électrons de valence. Dans cette représentation, les électrons de cœur sont figés [34] contrairement à ceux de valence dont l'extension radiale est assurée par le paramètre  $\kappa$  ( $\kappa < 1$  pour l'expansion ou  $\kappa > 1$  pour la contraction de la fonction densité  $\rho_{val}(\kappa r)$ ). Ce paramètre est généralement corrélé au paramètre de population de valence  $P_{val}$  désignant le nombre d'électrons constituant la couche de valence. Quant au dernier terme, il décrit la redistribution de la densité de valence par des fonctions d'harmoniques sphériques réelles  $y_{l,m\pm}(\theta, \varphi)$  auxquelles sont associées des fonctions radiales  $R_l(\kappa' r)$  de type Slater. En effet, celles-ci ont des expressions de la forme :

$$R_l(\kappa' r) = \frac{(\kappa' \xi_l)^{n_l+3}}{(n_l+2)!} r^{n_l} \exp(-\kappa' \xi_l r) \quad (I-32)$$

Le paramètre  $\kappa'$  est celui de contraction/expansion de la fonction radiale  $R_l(\kappa'r)$ . Les paramètres  $\xi_l$  et  $n_l$  sont en général tabulés dans les bibliothèques de codes numériques dédiées à la modélisation de la densité électronique. Dans le troisième terme interviennent également les harmoniques sphériques réelles  $y_{l,m\pm}(\theta, \varphi)$ . A chaque valeur de  $l$  correspond un ordre de multipôles bien précis. Le monopôle, le dipôle, le quadripôle, l'octupôle et l'hexadécapôle correspondent respectivement aux valeurs de  $l=0, 1, 2, 3$  et  $4$ . Ces harmoniques sphériques réelles ont des facteurs de normalisation égaux à 1 pour  $l = 0$  et 2 pour  $l \neq 0$ . Ces fonctions multipolaires permettent d'indiquer les zones de concentration et de déplétion de la densité électronique autour des atomes. La modélisation de la densité électronique à travers le modèle de Hansen et Coppens consiste à estimer les paramètres  $P_{val}$ ,  $P_{lm\pm}$ ,  $\kappa$  et  $\kappa'$ .

Le modèle des multipôles de l'équation (I-31) dépend de la symétrie du cristal étudié. Les paramètres de population  $P_{lm\pm}$  doivent respecter la symétrie cristallographique du site. L'ordre maximal des multipôles est fixé en fonction de la nature de l'atome. Pour les atomes lourds ou les éléments de la troisième période de la classification périodique, la valeur maximale  $l_{max}$  est de 4 tandis que pour ceux de la deuxième période elle est de 3. Dans certains cas, notamment lorsque l'atome possède des électrons dans la couche  $f$  par exemple il est possible d'aller au-delà de l'ordre des hexadécapôles [35].

Les programmes les plus utilisés permettant de déterminer la densité électronique à partir du modèle des multipôles de l'équation (I-31) sont MOPRO [20], MOLLY [21], XD [36] et MOLLYNX [37]. Tout au long de ce manuscrit, c'est le programme MOLLYNX qui sera utilisé.

#### I-4-3- Evaluation du modèle de densité

Lorsqu'un modèle de densité est obtenu, comment peut-on apprécier sa qualité ? Cela peut être fait en analysant les cartes de densité électronique résiduelle et les paramètres d'accord statistiques.

La densité résiduelle  $\Delta\rho_{res}(\vec{r})$  s'obtient en effectuant la transformée de Fourier de la différence entre les facteurs de structure observés  $F_o(\vec{H})$  et les facteurs de structure calculés  $F_c(\vec{H})$  à partir du modèle:

$$\Delta\rho_{res}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} \left( \frac{1}{k} |F_o(\vec{H})| - F_c(\vec{H}) \right) \exp(i\varphi_{\vec{H}}) \exp(-2\pi i \vec{H} \vec{r}). \quad (I-33)$$

Les paramètres  $k$  et  $V$  sont respectivement le facteur d'échelle et le volume de la maille élémentaire. La grandeur  $\varphi_{\vec{H}}$  représente la phase du facteur de structure calculé avec le modèle de densité. La densité résiduelle permet de voir les régions de l'espace dans

lesquelles il reste des résidus de densité mal pris en compte par le modèle. Pour ces cartes, une barre d'erreur est calculée soit en tenant compte des erreurs expérimentales sur les intensités  $\sigma_1(\Delta\rho_{res}(\vec{r}))$ ; soit en considérant les écarts entre les facteurs de structures calculé  $F_C(\vec{H})$  et observé  $F_O(\vec{H})$   $\sigma_2(\Delta\rho_{res}(\vec{r}))$  [31, 32]:

$$\sigma_1(\Delta\rho_{res}(\vec{r})) = \frac{2}{V} \left[ \sum_{\vec{H}} \frac{1}{k^2} \sigma^2(|F_O(\vec{H})|) \right]^{1/2} \quad (\text{I-34})$$

$$\sigma_2(\Delta\rho_{res}(\vec{r})) = \frac{2}{V} \left[ \sum_{\vec{H}} \left( \frac{1}{k} |F_O(\vec{H})| - |F_C(\vec{H})| \right) \right]^{1/2} \quad (\text{I-35})$$

Pour les composés organiques purs, ces erreurs sont généralement proches de  $0.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  tandis que pour les composés inorganiques qui, dans certains cas contiennent des éléments lourds, elles sont plutôt de l'ordre de  $0.1$  voire  $0.2 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ .

Lors de la modélisation de la densité électronique, toutes les étapes de calculs sont directement contrôlées par les évolutions des paramètres d'accord statistiques entre le modèle et l'observation. Les trois facteurs les plus importants selon que l'affinement soit sur les facteurs de structure  $F$  ou sur les intensités  $I$  sont  $R(F)$  ou  $R(I)$ ,  $R_w(F)$  ou  $R_w(I)$  et  $GoF(F)$  ou  $GoF(I)$ :

$$R(F) = \frac{\sum_{\vec{H}} \left| \frac{1}{k} |F_O(\vec{H})| - |F_C(\vec{H})| \right|}{\sum_{\vec{H}} \frac{1}{k} |F_O(\vec{H})|} \quad \text{ou} \quad R(I) = \frac{\sum_{\vec{H}} \left| \frac{1}{k} |I_O(\vec{H})| - |I_C(\vec{H})| \right|}{\sum_{\vec{H}} \frac{1}{k} |I_O(\vec{H})|} \quad (\text{I-36a})$$

$$R_w(F) = \sqrt{\frac{\sum_{\vec{H}} w(F_O(\vec{H})) \left| \frac{1}{k} |F_O(\vec{H})| - |F_C(\vec{H})| \right|^2}{\sum_{\vec{H}} w(F_O(\vec{H})) \frac{1}{k^2} |F_O(\vec{H})|^2}} \quad \text{ou} \quad R_w(I) = \sqrt{\frac{\sum_{\vec{H}} w(I_O(\vec{H})) \left| \frac{1}{k} |I_O(\vec{H})| - |I_C(\vec{H})| \right|^2}{\sum_{\vec{H}} w(I_O(\vec{H})) \frac{1}{k^2} |I_O(\vec{H})|^2}} \quad (\text{I-36b})$$

$$GoF(F) = \sqrt{\frac{\sum_{\vec{H}} w(F_O(\vec{H})) \left| \frac{1}{k} |F_O(\vec{H})| - |F_C(\vec{H})| \right|^2}{N_O - N_{var}}} \quad \text{ou} \quad GoF(I) = \sqrt{\frac{\sum_{\vec{H}} w(I_O(\vec{H})) \left| \frac{1}{k} |I_O(\vec{H})| - |I_C(\vec{H})| \right|^2}{N_O - N_{var}}} \quad (\text{I-36c})$$

Pour un affinement de qualité, les deux premiers paramètres ( $R$  et  $R_w$ ) doivent tendre vers la valeur positive la plus petite possible, tandis que le  $GoF$  (Goodness of fit) doit tendre vers 1, signe d'un modèle approprié et d'une bonne estimation des incertitudes sur les données. Dans les expressions (I-36c),  $N_{obs}$  et  $N_{var}$  sont respectivement les nombres de réflexions et de variables affinés.

#### I-4-4- Densité électronique de déformation statique

La densité de déformation statique correspond à la différence entre la densité totale et la densité de la pro molécule (celle qui correspond au modèle des atomes indépendants) :

$$\Delta\rho(r) = \rho_{tot}(r) - \rho_{pro}(r) = P_{val}\kappa^3\rho_{val}(\kappa r) - N_{val}\rho_{val}(r) + \sum_l \kappa'^3 R_l(\kappa'r) \sum_{m=0}^l P_{l,m\pm} Y_{l,m\pm}(\theta, \varphi) \quad (I-37)$$

dans laquelle  $N_{val}$  représente le nombre d'électrons de valence de l'atome isolé. Cette représentation permet de s'affranchir des effets de l'agitation thermique sur la densité électronique. A travers les cartes de densité électronique qui en découlent, il est possible d'apprécier la distribution des pics de densités dans les liaisons interatomiques et tout autour de chaque atome. Ces redistributions sont liées aux interactions entre atomes à l'échelle moléculaire et cristalline. Il existe des outils de caractérisation des interactions interatomiques permettant d'exploiter au mieux le modèle multipolaire et de caractériser la nature des liaisons chimiques entre les atomes, entre autre la méthode topologique.

#### I-5- Topologie de la densité électronique

L'analyse topologique de la densité électronique a été développée par Bader et elle est connue sous le nom de la théorie quantique de l'atome dans une molécule (Quantum Theory of Atoms in Molecules) [43-45]. La topologie de la densité électronique est basée sur : la densité totale  $\rho(r)$ , le gradient de cette densité  $\nabla\rho(r)$  et son Laplacien  $\nabla^2\rho(r)$ . Le gradient de la densité permet de trouver les points critiques c.à.d. les points où le gradient s'annule, points extrema de  $\rho(r)$ . La nature de l'extrémum est déterminée par les dérivées secondes de la densité totale (matrice Hessienne). La trace de la matrice Hessienne est le Laplacien. La diagonalisation de la matrice Hessienne donne les courbures principales  $\lambda_i$  et les directions associées. Un point critique est caractérisé par le nombre de valeurs propres non-nulles  $w$  (le rang) et la somme des signes des valeurs propres  $\sigma$  (la signature). Le point critique est donc caractérisé par le couple  $(w, \sigma)$ . Comme la densité électronique est tridimensionnelle, le rang de la matrice Hessienne est généralement  $w = 3$ , tandis que la signature  $\sigma$  pourra prendre quatre valeurs correspondantes à quatre types de points critiques :

-  $\sigma = -3$ , densité maximale localement  $(w, \sigma) = (3, -3)$  renvoie à l'attracteur nucléaire correspondant au maximum local ;

- $\sigma = -1$ ,  $\rho(r)$  est maximale dans un plan et minimal dans la direction perpendiculaire au point selle. Généralement situé entre 2 atomes, il correspond au point critique de liaison;

- $\sigma = +1$ ,  $\rho(r)$  est maximale dans une direction et minimale dans un plan ce qui correspond au point critique de cycle ;

- $\sigma = +3$ ,  $\rho(r)$  est minimale dans les trois directions ce qui correspond au point critique de cage.

Les calculs des propriétés topologiques peuvent être réalisés à l'aide des codes numériques tels que NEWPROP [45, 46] et MOPROViewer [47] écrits par Souhassou et Guillot respectivement. Dans le cadre de cette thèse, c'est le code NEWPROP qui est utilisé.

- Le point critique de liaison

Des quatre points critiques cités ci-dessus, celui correspondant à un point selle de type (3,-1) appelé point critique de liaison est situé entre deux atomes à l'échelle moléculaire ou cristalline. Le Laplacien peut être :

- Négatif, associé à une densité forte indiquant une concentration d'électron. Il s'agit donc d'une interaction à couches ouvertes qui correspond à une liaison covalente ;
- Positif, associé à une densité faible correspondant à une dilution d'électron. Il s'agit plutôt d'une interaction à couches fermées comme pour des liaisons ioniques.

A partir des grandeurs topologiques il est possible dans le cas d'interactions faibles de calculer l'énergie totale au point critique et de donner ainsi plus d'informations sur la nature de la liaison étudiée. Grace à la formule d'Abramov [48] reposant sur le théorème du Viriel local [49], les densités d'énergies cinétique  $G$  et potentielle  $V$  au point critique des liaisons faibles sont données par :

$$G = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} (\rho(r))^{5/3} + \frac{1}{6} \nabla^2 \rho(r) \quad (\text{I-38})$$

$$V = \frac{1}{4} \nabla^2 \rho(r) - 2G \quad (\text{I-39})$$

Pour les interactions à couches fermées, en particulier les liaisons hydrogènes, il a été montré que les valeurs des énergies cinétique et potentielle expérimentales calculées par cette méthode sont assez proches de celles obtenues par des méthodes Hartree-Fock de

type MP2 (Moller-Plesset Perturbation theory) [49]. Afin de faire des comparaisons directes entre les interactions en se basant sur la densité, son Laplacien, et les énergies cinétiques, potentielles et totales au point critique, une approche consiste à normaliser les énergies cinétique et potentielle par rapport à la densité au point critique, et d'apprécier le quotient entre les énergies ainsi obtenues :  $(|V|/G)$  [50]. Ce paramètre permet d'établir la classification entre les interactions et permet de faire la distinction entre les interactions à couches ouvertes pures ( $|V|/G < 2$ ), les interactions à couches fermées pures ( $|V|/G < 1$ ) et les interactions intermédiaires ( $1 < |V|/G < 2$ ). En plus de ces paramètres normalisés à la densité électronique, il faut ajouter le rapport entre la densité d'énergie totale  $H_c$  et la densité totale au point critique  $\rho$ ,  $H_c/\rho$ , qui représente le degré d'interaction dans la liaison. Si la condition ( $H_c/\rho < 0$ ), est satisfaite, c'est de la covalence qui est observée avec un degré dépendant du signe du Laplacien. Dans le cas contraire, il sera plutôt question d'interactions ioniques, de liaisons hydrogènes, des liaisons chalcogènes ou même halogènes [51].

## Références bibliographiques

- [1]. P. Fernandes, *Nouvelles Etudes structurales de cristaux liquides par réflectivité et diffraction résonante des rayons X*, PhD thesis, Université de Bordeaux I, 2007.
- [2]. S. Ravy, Structure de la matière condensée, Cours de Master « concepts fondamentaux de la physique » parcours « Physique de la matière condensée », 2008.
- [3]. M. Vijayan & S. Ramasesman, Isomorphous replacement and anomalous scattering, International Table For Crystallography, Volume B, Kluwer Academic Publishers, London, 1993.
- [4]. P. Coppens, X-ray Charge densities and Chemical bonding, IUCr Oxford Science Publication, University Press, 11—18.
- [5]. D. C. Creagh & W. J. McAuley, X-ray dispersion correction, International Table For Crystallography, Volume C, Kluwer Academic Publishers, London, 1992.
- [6]. W. F. Kuhs, Generalized atomic displacements in crystallographic structure analysis, *Acta Cryst.* A48, 80—98, 1992.
- [7]. J. R. Helliwell, Classification of experimental Techniques, International Table For Crystallography, Volume C, Kluwer Academic Publishers, London, 1992.
- [8]. S. Kuntzinger, Distribution et topologie de la densité électronique et potential électrostatique à partir de la diffraction X haute resolution dans trios Aluminosilicates modèles: natrolites, scolécite et spodumène, Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I, 1999.
- [9]. S. Pillet, Chemins d'interactions dans les composés magnétiques moléculaires à partir d'études de diffraction X haute résolution, Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I, 1999.
- [10]. R. Diamond, Profile analysis in single crystal diffractometry, *Acta Cryst* A25, 43—55, 1969; E. Wenger, Installation et mise en oeuvre d'un détecteur de rayons X à pixels hybrids sur un diffractomètre de laboratoire : applications aux études de densité électronique et aux expériences de cristallographies résolues en temps, Thèse de l'Université de Lorraine, Nancy, France, 2015.
- [11]. W. Kabsch, Evaluation of single crystal X-ray diffraction data from a positionsensitive detector, *J. Appl. Cryst.* Vol. 21, 916—924, 1988.
- [12]. J. R. Milch & T. C. Minor, The indexing of single crystal X-ray rotation photographs, *J. Appl. Cryst.* Vol. 7, 502—505, 1974.
- [13]. A. J. M. Duisenberg, Reflections on area detectors: ab initio calculation of single crystal X-ray reflections contours, Thèse de l'Université de Utrecht, 1998.
- [14]. L. Krause, R. Herbst-Irmer & D. Stalke, An empirical correction for the influence of low-energy contamination, *J. Appl. Cryst.* 48, 1907—1913, 2015.
- [15]. R. Bolotovskiy, M. A. White, A. Darovskiy & P. Coppens, The seed skewness method for integration of peaks on imaging plates, *J. Appl. Cryst.* Vol. 28, 86-95, 1995.
- [16]. D. C. Creagh & J. H. Hubbell, International Tables of Crystallography, Vol. C, édité par A. J. C. Wilson, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, Tableau 4.2.4.3; pp 200-206.
- [17]. G. T. Titta, ABSORB: An Absorption Correction Program for Crystal Enclosed in

- Capillaries with trapped mother liquor\*, *J. Appl. Cryst.* 18, 75—79, 1985.
- [18]. R. Hubert & G. Kopfmann, Experimental absorption correction : results, *Acta Cryst.* A25, 143—152, 1969.
- [19]. R. H. Blessing, An Empirical correction for Absorption anisotropy, *Acta Cryst.* A51, 33—38, 1995.
- [20]. C. Jelsch, B. Guillot, A. Lagoutte, & C. Lecomte, Advance in protein and small-molecule charge-density refinement methods using MoPro, *J. Appl. Cryst.* Vol. 38, 2005.
- [21]. N. K. Hansen & P. Coppens, Testing aspherical atom refinements on small molecule data-sets, *Acta Cryst.* A34, 909—921, 1978.
- [22]. P. J. Becker, P. Coppens, Extinction within the limit of validity of the Darwin transfer equation. I. General formalism of primary and secondary extinction and their application to spherical crystal, *Acta Cryst.* A30, 129—147, 1974a.
- [23]. P. J. Becker, P. Coppens, Extinction within the limit of validity of the Darwin Transfer equations. II. Refinement of Extinction in spherical crystal of SrF<sub>2</sub> and LiF, *Acta Cryst.* A30, 148—153, 1974b.
- [24]. P. J. Becker & P. Coppens, Extinction within the limit of the validity of the Darwin transfer equations. III. Non-Spherical Crystals and anisotropy of extinction, *Acta Cryst.* A31, 417, 1975.
- [25]. W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.* A23, 558—564, 1967.
- [26]. R. H. Blessing, Outlier treatment in data merging, *J. Appl. Cryst.* 30, 421—426, 1997.
- [27]. R. H. Blessing, Data reduction and error analysis for accurate single crystal diffraction intensities, *Cryst. Rev.* Vol 1, 3—58, 1987.
- [28]. R. H. Blessing, DREADD – Data reduction and error analysis for single-crystal diffractometer data, *J. Appl. Cryst.* 22, 396—397, 1989.
- [29]. B. Dowson, A general structure factor formalism for interpreting accurate X-ray and Neutron diffraction data, *Proceeding of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical sciences*, vol. 298, 255—269, 1967.
- [30]. J. J. DeMarco & R. J. Weiss, Absolute X-ray Scattering Factors of silicon and germanium, *Phys. Rev.* Vol 137, A1869—A1871, 1965.
- [31]. F. L. Hirshfeld, Difference densities by least-squares refinement: fumaric acid, *Acta Cryst.* B vol. 27, 769—781, 1971.
- [32]. R. F. Stewart, Electron population analysis with generalized x-ray scattering factors: Higher multipoles, *J. Chem. Phys.*, Vol. 58, No. 4, 1668—1676, 1973.
- [33]. Stewart, R. F., Generalized X-ray scattering factors, *J. Chem. Phys.* 51, 4569—4577, 1969.
- [34]. J. Bentley & R. F. Stewart, Core deformation Studies by coherent X-ray Scattering, *Acta Cryst.* A30, 60, 1974.
- [35]. N. Claiser, M. Souhassou & C. Lecomte, Problems in experimental charge density modelling of rare earth atom complexes : the case of gadolinium, *J. Phys. Chem Solid.* 65, 1927—1933, 2004.
- [36]. A. M. P. Volcov, L. J. Farrugia, C. Gatti, P. Mallinson, T. Richter & 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.
- [37]. M. Deutsch, N. Claiser, S. Pillet, Y. Chumakov, P. Becker, J-M. Gillet, B. Gillon, C. Lecomte & M. Souhassou, Experimental determination of spin-dependant electron density by joint refinement of X-ray and polarized neutron data, *Acta Cryst.* A68, 1—12, 2012.
- [38]. B. Rees, Assessment of Accuracy, *Isr. J. Chem.* 180—186, 19877.
- [39]. B. Rees, Variance and covariance in experimental electron density studies and the use of chemical equivalence, *Acta Cryst.* A32, 483—488, 1976.
- [40]. S. C. Abrahams & E. Keve, “Normal probability plot analysis of error in measured and derived quantities and standard deviations,” *Acta Cryst.* A27, 157—165, 1971. J. Henn & K. Meindl, Two common sources of systematic errors in charge density studies, *Int. J. Mat. Chem. and Phys.*, Vol. 1, No. 3, 417—430, 2015.
- [41]. V. V. Zhurov, E. A. Zhurova & A. A. Pinkerton, Optimization and evaluation of data quality for charge density studies, *J. Applied Cryst.* 41, 340—349, 2008.
- [42]. R. F. W. Bader, *Atoms in molecules: A quantum Theory*. Oxford University Press. 1990.
- [43]. R. F. W. Bader & T. T. Nguyen Dang, Quantum Theory of Atoms in Molecules—Dalton Revisited *Adv. Quantum Chem.* 14, p. 63.
- [44]. R. F. W. Bader & H. Essén, The characterization of atomic interactions, *J. Chem. Phys.* 80, 1943—1960, 1984.
- [45]. M. Souhassou & R. H. Blessing, Topological analysis of experimental electron densities, *J. Appl. Cryst.* 32, 210—217, 1999.
- [46]. C. Katan, P. Rabiller, C. Lecomte, M. Guezo, V. Oison & M. Souhassou, Numerical computation of critical properties and atomic basins from three-dimensional grid electron densities, *J. Appl. Cryst.*
- [47]. E. Guillot, E. Espinosa, L. Huder, & C. Jelsch, MS19. O01. *Acta Cryst.* 70, C279, 2014.
- [48]. Y. A. Abramov, On the possibility of the kinetic energy density evaluation from the experimental electron density distribution, *Acta Cryst.* A53, 264—272, 1997.
- [49]. E. Espinoza, I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero, E. Molins, About the evaluation of the local kinetic energy densities in closed-shell interactions, *Chem. Phys. Lett.* 336, 457—461, 2001.
- [50]. E. Espinoza, I. Alkorta, J. Elguero, E. Molins, From weak to strong interactions: A comprehensive analysis of topological and energetic properties of the electron density distribution involving, X—H, ..., F—Y systems, *J. Chem. Phys.* Vol. 117, No. 12, 5529—5542, 2002.
- [51]. I. Matta, I. Alkorta, E. Molins & E. Espinoza, Universal feature of electron density distribution in hydrogen bonding region: A comprehensive studies involving H—X (X=H,C,O,N,F,S,Cl,  $\pi$ ) interactions, *Chem. Eur. J.* 16, 2442—2452, 2010

## **Chapitre II : Diffraction des neutrons.**



## Introduction

Les rayons X interagissent avec le nuage électronique des atomes. De ce fait, pour tous les atomes, la diffraction des rayons X est sensible au barycentre des charges négatives et non au noyau. Pour une bonne détermination des paramètres de position et d'agitation thermique des atomes, surtout l'atome d'hydrogène, il est préférable de faire appel à la diffraction des neutrons. C'est une méthode qui est basée sur l'interaction élastique entre un neutron incident et le noyau de l'atome. Elle permet de distinguer les isotopes d'un élément chimique car le facteur de diffusion nucléaire dépend du nombre de nucléons constituant le noyau. Elle permet en outre d'établir une distinction entre deux atomes de numéros atomiques proches car les longueurs de diffusion ne dépendent pas du nombre d'électrons.

La diffraction des neutrons peut également conduire à la détermination de l'orientation des moments magnétiques dans un cristal et fournir par la suite sa structure magnétique. Elle permet dans des conditions expérimentales bien définies de déterminer la distribution des électrons célibataires. Cette méthode de diffraction n'est pas la seule à rendre compte de la distribution du spin ou du moment magnétique dans un aimant cristallin. En effet, la diffraction magnétique des rayons X permet de mesurer les pics de Bragg magnétiques comme en diffraction de neutrons [1] des cristaux inorganiques aux propriétés magnétiques ordonnées. Elle permet de séparer les contributions du spin et de moment orbital au moment magnétique atomique [2,3]. Cependant cette interaction est très faible et nécessite un recours aux sources de rayonnement synchrotron pour disposer du flux nécessaire.

Cette partie du manuscrit est dédiée à la diffraction des neutrons. Tout d'abord, il sera question de présenter les propriétés des neutrons, la technique de diffraction des neutrons non polarisés et des neutrons polarisés. Par la suite, pour clôturer, nous présenterons les moyens de modélisation de la densité d'aimantation.

### II-1- Propriétés des neutrons

Les neutrons ont été découverts par Chadwick en 1932 [4]. Un neutron est caractérisé par sa masse  $m = 1.67 \times 10^{-27} kg$ , son rayon  $r_0 = 6 \times 10^{-16} m$ , son spin  $1/2$  et son moment magnétique  $\mu = -1.9 \mu_N$  où  $\mu_N$  représente le magnéton Bohr nucléaire. Qu'il s'agisse d'une particule ou d'une onde, il vérifie les relations suivantes entre sa vitesse  $\vec{v}$ , son impulsion  $\vec{p}$ , son énergie cinétique  $E$ , sa longueur d'onde  $\lambda$  et son vecteur d'onde  $\vec{k}$ :

$$\hbar \vec{k} = m \vec{v} = \vec{p} \text{ et } |\vec{k}| = 2\pi/\lambda \quad (\text{II-1a})$$

et

$$E = \frac{1}{2} m \vec{v}^2 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (\text{II-1b})$$

Des égalités (II-1a) et (II-1b), nous reconnaissons les relations de Louis De Broglie sur la dualité onde-particule [5]. La nature ondulatoire a été démontrée lors des expériences d'interférométrie. Pour une expérience de diffraction, il est possible, quelque soit la source, d'avoir un faisceau de neutrons monochromatique et cela implique la fixation de sa longueur d'onde basée soit sur la vitesse grâce à un sélecteur mécanique de vitesse ou sur la diffraction grâce à un monochromateur (système périodique tel qu'un cristal) possédant des raies intenses.

Lorsque les neutrons sont en équilibre thermodynamique avec leur milieu à température ambiante, ceux-ci sont appelés neutrons thermiques. Ils ont une longueur d'onde comparable aux distances interatomiques. Lors d'une interaction avec le noyau des atomes d'un matériau cristallin les neutrons peuvent produire un phénomène de diffraction [6]. Dans ce cas l'interaction avec le noyau est élastique. Un aspect qui ne sera pas évoqué dans la suite, c'est la particularité des neutrons à émettre ou à absorber les quanta de vibration des atomes autour de leur position d'équilibre lors d'un processus d'interaction inélastique. Cette propriété des neutrons est utile pour donner des informations sur la dynamique d'un réseau d'atomes [7]. Grâce à leur moment magnétique intrinsèque, les neutrons thermiques permettent également de rendre compte de l'ordre de la structure magnétique d'un matériau cristallin [8].

## II-2- Production des neutrons pour une expérience de diffraction

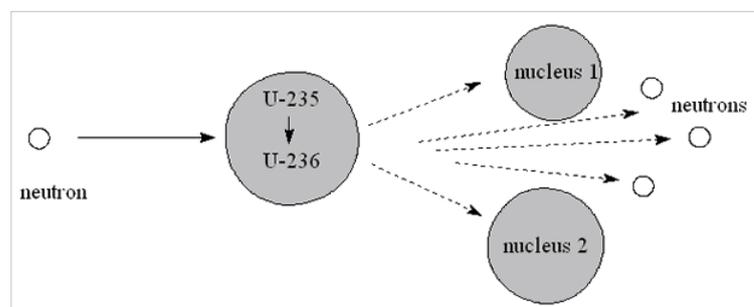


Figure II- 1 : Réaction de fission nucléaire de l'uranium 235 et production de neutrons.

Les neutrons peuvent être produits à l'intérieur des réacteurs nucléaires. Le principe de production repose sur le processus de fission nucléaire en bombardant une cible constituée

d'éléments chimiques lourds tels que l'uranium 235 hautement enrichi (voir Figure II- 1). La longueur d'onde du faisceau de neutrons dépend de la vitesse  $v$ . En effet elle est reliée à celle-ci par la loi de Broglie :

$$\lambda = h/mv \quad (\text{II-2})$$

Les neutrons ainsi créés sont trop énergétiques pour une expérience de diffraction. Pour cette raison ils sont refroidis dans un ralentisseur à l'aide d'un liquide assez froid tel que de l'eau lourde (oxyde de deuterium de formule  $D_2O$ ) ou de l'azote liquide. Comme conséquence leur énergie cinétique diminue à cause des collisions avec les nucléons du milieu qu'ils traversent. Pour ces neutrons devenus thermiques, leurs longueurs d'onde varient entre 0.6 et 2 Å. La distribution de leurs longueurs d'onde tout comme celle de leurs vitesses suit une statistique de Maxwell-Boltzmann. La longueur d'onde à l'issue de cette étape s'écrit comme suit :

$$\lambda = h/mv = \sqrt{\frac{h^2}{3mK_B T}} = \frac{25.14}{\sqrt{T}} \quad (\text{II-3})$$

dans laquelle  $K_B$  est la constante de Boltzmann tandis que  $T$  est la température. Pour une température égale 0 °C, la longueur d'onde est égale à 1.55 Å [7].

La seconde source de neutrons destinée aux expériences de diffraction est la source à spallation. Dans ce cas le principe de production de neutrons repose sur le bombardement d'un matériau cible (tungstène ou uranium) soit par des protons, des particules alpha ou une onde électromagnétique de très grande énergie (à partir de 50 MeV jusqu'à quelques GeV) [8-11]. Contrairement aux réacteurs nucléaires, ces sources sont moins couteuses et moins polluantes.

### II-3- Diffraction des neutrons non polarisés

La diffusion élastique par une cible d'un faisceau de neutrons incidents caractérisés par un état initial  $\vec{k}_i$  et  $\vec{\sigma}_i$  ( $\vec{k}$  et  $\vec{\sigma}$  représentent respectivement le vecteur d'onde et les opérateurs matriciels de Pauli du neutron) vers un nouvel état caractérisé par  $\vec{k}_f$  et  $\vec{\sigma}_f$  est donnée dans l'approximation de Born, par la section efficace différentielle [12]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \left| \langle \vec{k}_f \vec{\sigma}_f | V(\vec{r}) | \vec{k}_i \vec{\sigma}_i \rangle \right|^2 \quad (\text{II-4})$$

Dans l'équation (II-4),  $V(\vec{r})$  est le potentiel ressenti par un neutron à la position  $\vec{r}$  dans le champ de diffusion et  $m$  sa masse. Dans la pratique, on parle généralement de l'amplitude

de diffusion  $a(\vec{Q})$ . Supposons, les conditions d'une diffusion élastique satisfaites ( $|\vec{k}_f| = |\vec{k}_i|$ ), tandis que le vecteur de diffusion se définit comme,  $\vec{Q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ , on peut écrire :

$$\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right) \langle \vec{k}_f \vec{\sigma}_f | V(\vec{r}) | \vec{k}_i \vec{\sigma}_i \rangle = \langle \vec{\sigma}_f | V(\vec{r}) | \vec{\sigma}_i \rangle. \quad (\text{II-5})$$

L'équation (II-4) devient :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |\langle \vec{\sigma}_f | V(\vec{r}) | \vec{\sigma}_i \rangle|^2 \quad (\text{II-6})$$

### II-3-1- Amplitude de diffusion et facteur de structure nucléaire

Dans le noyau de l'atome, l'interaction nucléon-nucléon est de très courte portée par rapport à la longueur d'onde des neutrons thermiques. Dans ce cas l'amplitude de diffusion d'un élément chimique  $\nu$  est isotrope et peut être caractérisé par un paramètre unique  $b_\nu$ , appelé longueur de diffusion. L'expression du potentiel  $V_N(\vec{r})$  est :

$$V_N(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} b_\nu \delta(\vec{r} - \vec{R}_\nu) \quad (\text{II-7})$$

dans laquelle  $\vec{R}_\nu$  indique la position de l'élément  $\nu$ . Ce terme purement nucléaire du facteur de diffusion cohérent varie de manière non systématique à travers la classification périodique et peut prendre des valeurs positives ou négatives indépendamment de  $Z$  (voir Figure II- 2). Pour chaque élément chimique possédant des isotopes, il existe une longueur de diffusion spécifique associée à chacun d'entre eux. C'est pour cette raison que la diffusion des neutrons permet de différencier deux isotopes ou deux atomes proches dans la classification périodique et d'augmenter le contraste entre atome lourd et léger. L'expression générale de la longueur de diffusion  $b_\nu$  pour un élément chimique ou un isotope est donnée comme suit [5]:

$$b_\nu = A(I) + B(I) \vec{\sigma} \vec{I}. \quad (\text{II-8})$$

Dans l'équation (II-8) le premier terme  $A(I)$  dépend essentiellement du spin des nucléons tandis que le deuxième est corrélé au spin  $\vec{I}$  du nucléon et s'annule pour une valeur nulle de  $\vec{I}$ .

Lorsque la température est élevée à une valeur qui favorise la minimisation de la polarisation nucléaire, la dépendance de la longueur de diffusion à la polarisation nucléaire devient négligeable. L'amplitude de diffusion nucléaire  $a_N(\vec{Q})$  d'un isotope devient :

$$a_N(\vec{Q}) = b_\nu \quad (\text{II-9})$$

avec  $\vec{Q} = 2\pi\vec{H} = 2\pi(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*)$ . La section efficace différentielle  $\frac{d\sigma_N}{d\Omega}$  pour la diffusion cohérente d'un faisceau de neutrons non polarisés devient :

$$\frac{d\sigma_N}{d\Omega} = |\bar{b}_\nu|^2 \quad (\text{II-10})$$

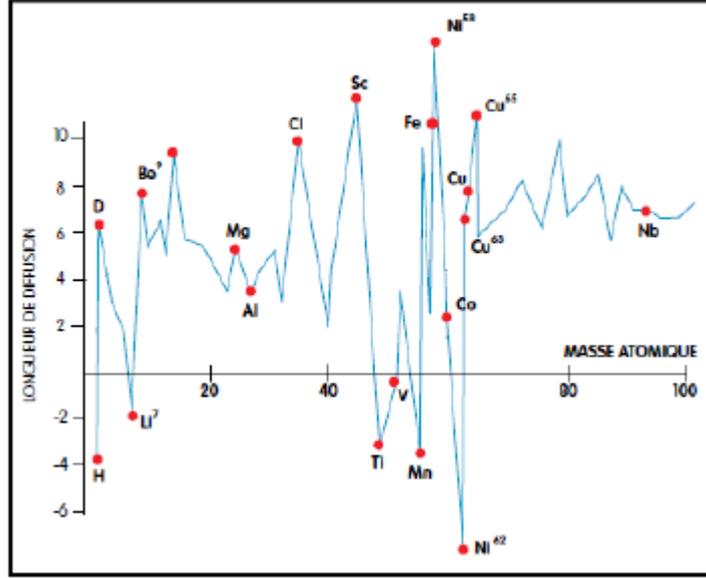


Figure II- 2 : Longueur de diffusion nucléaire (en fm) en fonction de la masse atomique

Si nous considérons un cristal, le potentiel d'interaction nucléaire  $V_N(\vec{r})$  s'obtiendra en considérant chaque position  $\vec{R}_{nv} = \vec{R}_n + \vec{R}_v$  d'un atome  $v$  dans la maille élémentaire  $n$  :

$$V_N(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_{n,v} b_v \delta(\vec{r} - \vec{R}_{nv}) \quad (\text{II-11})$$

tandis que la section efficace différentielle, dans l'approximation d'un processus élastique de diffusion deviendra :

$$\frac{d\sigma_N}{d\Omega}(\vec{Q}) = |\sum_{n,v} b_v \exp(i\vec{Q}\vec{R}_{nv})|^2 \quad (\text{II-12})$$

ou encore

$$\frac{d\sigma_N}{d\Omega}(\vec{Q}) = \frac{(2\pi)^3}{V} \aleph \sum_{\vec{Q}_i} |F_N(\vec{Q})|^2 \delta(\vec{Q} - \vec{Q}_i) \quad (\text{II-13})$$

dans laquelle  $\aleph$  est le nombre de mailles du cristal. Dans la même expression (II-13) la grandeur  $F_N(\vec{Q})$  représente le facteur de structure nucléaire défini comme suit :

$$F_N(\vec{Q}) = \sum_v b_v \exp(i\vec{Q}\vec{r}_v) \quad (\text{II-14})$$

De manière plus rigoureuse, tout comme le facteur de structure électronique, le facteur de structure nucléaire contient le facteur de Debye Waller  $T_v(\vec{Q})$  défini de la même manière qu'en diffraction des rayons X (voir chapitre I). En tenant compte de ce facteur, il prend la forme suivante :

$$F_N(\vec{Q}) = \sum_v b_v T_v(\vec{Q}) \exp(i\vec{Q}\vec{r}_v) \quad (\text{II-15})$$

Le facteur de structure nucléaire permet ainsi de déterminer les paramètres de position et d'agitation thermique harmonique des atomes de l'unité asymétrique. Il fait de la diffraction des neutrons non polarisés une méthode expérimentale recommandée pour

l'analyse structurale. Cette méthode expérimentale est particulièrement adéquate pour des composés possédant un nombre important d'atomes d'hydrogène et de ses isotopes car elle apporte plus de précision sur leurs positions. Par comparaison à la diffraction des rayons X qui permet d'avoir accès aux barycentres des nuages électroniques, la diffraction des neutrons non polarisés permet d'avoir accès au noyau situé cœur de l'atome. Ce qui est particulièrement intéressant dans le cas des liaisons covalentes X—H (X= C, O, N) car le barycentre électronique est déplacé vers l'atome auquel l'hydrogène est lié. Par ailleurs cette technique renseigne mieux sur la manière avec laquelle les atomes d'hydrogène vibrent autour de leur position d'équilibre et permet ainsi d'accéder à leurs paramètres d'agitation thermiques anisotropes [13-16].

### II-3-2- Inconvénients des neutrons en analyse structurale

Il importe de souligner qu'il n'est pas aisé d'avoir accès à des sources de neutrons du fait du coût des appareillages constituant ces réacteurs ainsi que les lignes de faisceau de neutrons. Il existe un moyen pour contourner cet obstacle.

Grace aux travaux de Madsen [17], il a été possible de mettre sur pied un moyen d'estimer les paramètres d'agitation thermique harmoniques et anisotropes des atomes d'hydrogène. Cela peut se faire à partir d'une résolution structurale par diffraction des rayons X, suivie d'une fixation des longueurs X—H aux distances neutrons telles que tabulées par Allen [18]. Rappelons le, la diffraction des rayons X n'est pas en mesure de déterminer avec une bonne précision les valeurs des distances X—H d'où l'importance de se servir des distances obtenues expérimentalement par diffraction des neutrons. Les paramètres structuraux ainsi obtenus sont soumis au code numérique SHADE. Ce dernier utilise le formalisme TLS (Translation Libration and Screw) [19] pour estimer les paramètres d'agitation thermiques des atomes d'hydrogène à partir de ceux des atomes du squelette de la molécule. Ce moyen d'estimation des paramètres d'agitation thermique harmoniques des atomes d'hydrogène a été testé avec succès sur un nombre important de composés organiques [20].

## II-4- Interactions magnétiques par diffraction des neutrons non polarisés [12]

Elle se fait lors de la diffusion élastique entre le spin du neutron et le moment magnétique des électrons célibataires. En effet, lors de son interaction avec un atome magnétique, le neutron incident est soumis à un potentiel d'interaction  $V_M(r)$  créé par le champ magnétique  $\vec{H}(\vec{r})$  des  $N$  électrons non appariés dont chaque électron  $i$  est situé à une position  $R_i$  :

$$V_M(r) = -\vec{\mu}_n \vec{H}(\vec{r}) = -\vec{\mu}_n \sum_{i=1}^N \left( \text{curl} \left( \frac{\vec{\mu}_i \times (\vec{r} - \vec{R}_i)}{|\vec{r} - \vec{R}_i|^3} \right) - \frac{2\mu_B \vec{p}_i (\vec{r} - \vec{R}_i)}{|\vec{r} - \vec{R}_i|^3} \right) \quad (\text{II-16})$$

dans laquelle  $\mu_n = \gamma \mu_N \sigma$  est le moment magnétique du neutron ( $\mu_N$  et  $\gamma$  étant respectivement le magnéton de Bohr nucléaire et le rapport gyromagnétique) et  $\mu_i = -2\mu_B s_i$ ,  $s_i$  est le spin de l'électron célibataire  $i$  et  $\vec{p}_i$  est le moment associé à son déplacement. Ce potentiel possède deux contributions : la première étant l'interaction dipolaire classique due au spin des électrons tandis que la seconde provient du mouvement orbital. Dans l'approximation d'un processus élastique, ce potentiel permet d'avoir l'opérateur amplitude de diffusion magnétique :

$$a_M(Q) = p \vec{\sigma} \cdot [\hat{Q} \times M(Q) \times \hat{Q}] \quad (\text{II-17})$$

Dans l'expression (II-17), la grandeur  $M(Q)$  est la transformé de Fourier de la densité totale d'aimantation  $M(r)$  prenant en compte les contributions liées au spin et au mouvement orbital :

$$M(r) = M_s(r) + M_L(r) \quad (\text{II-18})$$

L'expression de l'amplitude de diffusion de la formule (II-17) est plus complexe que celle de son équivalent nucléaire parce que les interactions dans ce cas sont à longue portée et non centrales. Dans cette même expression, le triple produit vectoriel  $\hat{Q} \times M(Q) \times \hat{Q}$  (avec  $\hat{Q} = \vec{Q}/|\vec{Q}|$ ) est la projection de  $M(Q)$  dans le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion  $\vec{Q}$  et elle est communément notée  $M_{\perp}(Q)$ . Cette dépendance angulaire de l'amplitude de diffusion permet de déterminer simultanément l'amplitude et la direction du moment magnétique. Toutefois, cette forme n'est pas adaptée pour appréhender le calcul de la structure magnétique. L'amplitude de diffusion magnétique de l'équation (II-17) devient:

$$a_M(Q) = p f(Q) \mu_{\perp} \cdot \sigma \quad (\text{II-19})$$

dans laquelle  $f(Q)$  est le facteur de forme magnétique d'un atome satisfaisant  $f(Q=0) = 1$   $f(Q=0)=1$ ,  $\mu$  est le moment magnétique porté par le même atome tandis que  $\mu_{\perp}$  est sa

projection dans le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion  $\vec{Q}$ . La constante  $p = (m/2\pi\hbar^2)4\pi\gamma\mu_N\mu_B = 0.2696 \times 10^{-12} \text{ cm}$  apparaissant dans les formules (II-17) et (II-19) représente l'amplitude de diffusion pour  $Q = 0$  pour un moment magnétique de  $1\mu_B$ . La section efficace différentielle associée à la diffusion magnétique d'un faisceau de neutrons non polarisés d'un atome magnétique est :

$$\frac{d\sigma_M}{d\Omega}(Q) = p^2(f(Q))^2 \mu_{\perp}^2 \quad (\text{II-20})$$

L'interaction des neutrons non polarisés avec un cristal possédant des atomes magnétiques est assez complexe à définir. Cette complexité est liée à la pluralité des atomes magnétiques et surtout à l'orientation de leurs différents moments dans des directions différentes les unes des autres. Cela engendre une périodicité magnétique qui est parfois différente de la structure nucléaire. Si nous considérons le cas où la maille magnétique est la même que la structure nucléaire nous simplifions considérablement la situation. C'est en général la situation favorable à la description du ferromagnétisme. Pour les autres ordres magnétiques coopératifs la situation est différente. De manière plus rigoureuse il existe un vecteur de propagation  $\vec{k}_{prog}$  qui de par sa direction est à l'origine de la différence entre les facteurs de structure nucléaire et magnétique. La présence de ce vecteur impose que la loi de Bragg s'applique si  $\vec{Q} = \vec{Q}_i + \vec{k}_{prog}$ . Les mailles magnétiques et nucléaires deviennent les mêmes lorsque  $\vec{k}_{prog} = \vec{0}$ , la section efficace différentielle magnétique devient :

$$\frac{d\sigma_M}{d\Omega}(Q) = \frac{(2\pi)^3}{V} \aleph \sum_{\vec{Q}_i} |F_{M\perp}(\vec{Q})|^2 \delta(\vec{Q} - \vec{Q}_i) \quad (\text{II-21a})$$

dans laquelle

$$F_{M\perp}(\vec{Q}) = p \sum_v f_v(Q) \mu_{v\perp} \exp(iQr_v) \quad (\text{II-21b})$$

représente la projection du facteur de structure magnétique  $F_M(\vec{Q})$  sur le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion  $\vec{Q}$ . Il vient qu'en diffraction des neutrons non polarisés, la section efficace différentielle a essentiellement deux contributions : une contribution nucléaire  $\frac{d\sigma_N}{d\Omega}(Q)$  et une autre magnétique  $\frac{d\sigma_M}{d\Omega}(Q)$ . La combinaison de ces deux contributions conduit à la relation :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q) = \frac{d\sigma_N}{d\Omega}(Q) + \frac{d\sigma_M}{d\Omega}(Q) \propto I(Q) = F_N^2 + F_{M\perp}^2(\vec{Q}) \quad (\text{II-22})$$

dans laquelle  $I(Q)$  est l'intensité mesurée dans l'espace réciproque lorsque  $\vec{Q} = \vec{Q}_i$ . La contribution du facteur de structure nucléaire est plus importante que celle du facteur de structure magnétique. La contribution de ce dernier peut être augmentée si le matériau magnétique étudié est soumis à un champ magnétique externe. Mais le signal au niveau du

détecteur serait encore meilleur si le faisceau de neutrons incident est lui aussi soumis à un champ magnétique externe. Ce faisceau sera polarisé. Cette approche est complètement différente de la précédente du point de vue technique et fondamental.

## II-5- Diffraction des neutrons polarisés [21].

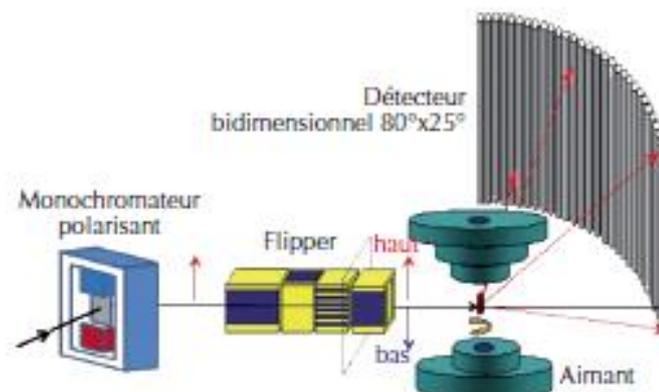


Figure II- 3 : Schéma de principe de l'expérience de diffraction de neutrons polarisés du spectromètre 5C1 du LLB (Laboratoire Léon Brillouin), Saclay [22].

Une expérience de diffraction de neutrons polarisés exige un appareillage particulier constituant la ligne de faisceau utilisée. De manière simplifiée, une ligne de faisceau de neutrons polarisés possède une source de neutrons, un monochromateur-polariseur, un cryoflipper, un goniomètre (qui portera l'échantillon) et un détecteur (voir Figure II- 3). Sur un diffractomètre à neutrons polarisés, un échantillon est monté de manière à ce que sa direction de facile aimantation soit parallèle au champ d'induction magnétique externe  $\vec{B}$  auquel il sera soumis. En général, cet axe est vertical ( $Oz$ ) et il sera le principal axe de rotation de l'échantillon tout au long de l'expérience (voir FigureII- 3). Pour optimiser le signal au niveau du détecteur, il faut un champ magnétique intense (au moins 5 T). En effet, pour un échantillon paramagnétique, le module de champ magnétique externe doit permettre d'assurer sa saturation magnétique. Quant aux neutrons incidents, ils vont tout d'abord être soumis à un système monochromateur et polariseur. La polarisation à ce niveau est périodiquement modifiée par un cryoflipper situé entre le monochromateur et l'échantillon. Cela permet d'avoir des neutrons de spin parallèles ou antiparallèles à la direction du champ magnétique appliqué à l'échantillon. Après leur passage dans le cristal, les neutrons vont être dirigés vers le détecteur qui mesurera pour chaque vecteur de diffusion  $\vec{Q}$  les intensités  $I^+$  et  $I^-$  pour les états spin up ( $\uparrow$ ) et spin down ( $\downarrow$ ).

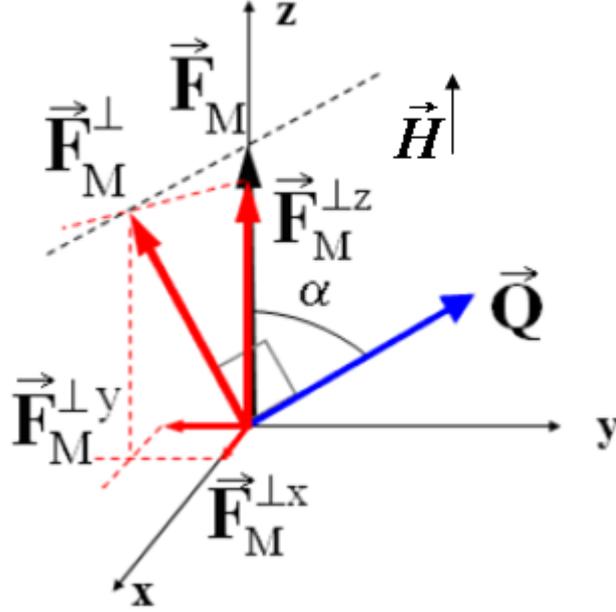


Figure II- 4 : Schéma de l'orientation du facteur de structure magnétique et de ses composantes pour un champ magnétique orienté suivant l'axe ( $Oz$ ) [23].

Il est important de se souvenir que les facteurs de structure nucléaires  $F_N(\vec{Q})$  et magnétique  $F_M(\vec{Q})$  sont des grandeurs complexes avec pour partie réelle  $F'_N(\vec{Q})$  et  $F'_M(\vec{Q})$  et pour partie imaginaire  $F''_N(\vec{Q})$  et  $F''_M(\vec{Q})$  respectivement. De manière spécifique au facteur de structure magnétique, seuls son module et sa composante transversale  $F_M^\perp(\vec{Q})$  (perpendiculaire au vecteur de diffusion  $\vec{Q}$ ) participent significativement au processus de diffusion. Les sections efficaces différentielles pour un faisceau de neutrons polarisés diffracté par une réflexion de Bragg s'écrivent en termes de facteurs de structure nucléaire et magnétique :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{\pm\pm} \propto |F_N(\vec{Q}) \pm F_M^{z\perp}(\vec{Q})|^2 \quad (\text{II-23})$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{\pm\mp} \propto |F_M^{x\perp}(\vec{Q}) \pm F_M^{y\perp}(\vec{Q})|^2 \quad (\text{II-23})$$

Dans les expressions (II-23) et (II-24), les grandeurs  $F_M^{x\perp}(\vec{Q})$ ,  $F_M^{y\perp}(\vec{Q})$  et  $F_M^{z\perp}(\vec{Q})$  sont les projections de  $F_M^\perp(\vec{Q})$  sur les axes  $x$ ,  $y$  et  $z$  comme indiqué sur la Figure II- 4.

Comme il n'y a pas d'analyse de la polarisation du faisceau diffracté, les intensités de ces faisceaux, pour les directions de polarisation incidentes up ( $\uparrow$ ) et down ( $\downarrow$ ) sont respectivement les sommes suivantes :

$$I^+(Q) \propto \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{++} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{-+} \quad (\text{II-25})$$

$$I^-(Q) \propto \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{--} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{-+} \quad (\text{II-26})$$

En supposant que le facteur de structure magnétique reste dans la même direction que celle du champ magnétique externe  $\vec{H}$ , l'expression de l'intensité se donne comme suit :

$$I^\pm(\vec{Q}) \propto |F_N(\vec{Q})|^2 \pm \left( F_N(\vec{Q})F_M^{z\perp*}(\vec{Q}) + F_N^*(\vec{Q})F_M^{z\perp}(\vec{Q}) \right) + |F_M^\perp(\vec{Q})|^2 \quad (\text{II-27})$$

dans laquelle  $F_M^{z\perp}(\vec{Q})$  est la projection de  $F_M^\perp(\vec{Q})$  dans la même direction de l'axe z, correspondant également à la direction d'application du champ magnétique externe  $\vec{H}$ . Le cas où ce dernier n'est pas orienté dans la même direction que  $F_M(\vec{Q})$  ne sera abordé.

Pour une expérience visant à déterminer la densité d'aimantation, ce sont les rapports de retournement (flipping ratio en anglais)  $R(\vec{Q})$  qui sont utilisés lors des calculs, ils correspondent au rapport entre les intensités  $I^+$  et  $I^-$  d'une même réflexion :

$$R(\vec{Q}) = \frac{I^+}{I^-} = \frac{|F_N(\vec{Q})|^2 + (F_N(\vec{Q})F_M^{z\perp*}(\vec{Q}) + F_N^*(\vec{Q})F_M^{z\perp}(\vec{Q})) + |F_M^\perp(\vec{Q})|^2}{|F_N(\vec{Q})|^2 - (F_N(\vec{Q})F_M^{z\perp*}(\vec{Q}) + F_N^*(\vec{Q})F_M^{z\perp}(\vec{Q})) + |F_M^\perp(\vec{Q})|^2} \quad (\text{II-28})$$

L'avantage qui existe à considérer le rapport de flipping est qu'on évite non seulement les problèmes liés à la remise à l'échelle entre deux expériences mais aussi ceux liés aux effets d'absorption. Pour chacune des polarisations incidentes, seule l'intensité mesurée au maximum de la réflexion est prise en compte après soustraction du bruit de fond. Pour chaque valeur du vecteur de diffusion  $\vec{Q}$ , seules les réflexions pour lesquelles le facteur de structure nucléaire est important sont prises en compte car le signal pour ces réflexions est particulièrement important. L'équation (II-28) contient des paramètres qui ne sont pas connus à savoir  $|F_M^\perp(\vec{Q})|^2$  et  $|F_M^{z\perp}(\vec{Q})|^2$ . Comme les cristaux sont décrits dans des groupes d'espace centro-symétriques ou non centro-symétriques, il existe deux possibilités pour le traitement du rapport de flipping :

- Cas des structures centro-symétriques

Pour une structure centro-symétrique les facteurs de structure nucléaire et magnétiques sont des grandeurs réelles. Si en plus comme le montre la Figure II- 4, nous exploitons l'angle  $\alpha$  entre les directions des grandeurs vectorielles  $\vec{Q}$  et  $\vec{F}_M(\vec{Q})$ , on obtient la relation suivante :

$$F_M^{z\perp}(\vec{Q}) = \sin(\alpha)F_M^\perp(\vec{Q}) = \sin^2(\alpha)F_M(\vec{Q}) = q^2F_M(\vec{Q}). \quad (\text{II-29})$$

Par ailleurs, si les imperfections liées à la nature du faisceau (polarisation imparfaite) sont prises en compte, des paramètres tels que le facteur de polarisation  $P$  et l'efficacité  $e$  du retournement doivent être introduits pour corriger les imperfections du faisceau de neutrons polarisé incident [24]. Le facteur de polarisation a pour expression :

$$P = \frac{n_{\uparrow} - n_{\downarrow}}{n_{\uparrow} + n_{\downarrow}} \quad (\text{II-30})$$

dans laquelle  $n_{\uparrow}$  et  $n_{\downarrow}$  sont respectivement les nombres de neutrons avec les spins  $\uparrow$  et  $\downarrow$ . De cette définition, le facteur de polarisation satisfait la condition suivante :

$$0 < P < 1 \quad (\text{II-31})$$

En plus, il ne faut pas perdre de vue que la contamination  $\lambda/2$  résiduelle du faisceau incident est très fréquente dans ce type d'expérience. Elle est prise en compte en ajoutant respectivement des termes correctifs  $C_+(\lambda/2)$  et  $C_-(\lambda/2)$  aux expressions des intensités  $I^+(\vec{Q})$  et  $I^-(\vec{Q})$  intervenants dans l'expressions de  $R(\vec{Q})$ .

Lors d'une expérience de diffraction de neutrons polarisés, des effets d'extinction peuvent affecter la qualité des données. L'extinction est en général due à une forte contribution des facteurs de structure nucléaire aux intensités  $I^{\pm}(\vec{Q})$ . Un moyen de les prendre en compte est d'introduire des facteurs de corrections  $y^{\pm}$  [24] dont l'efficacité dépendra du pouvoir de diffraction associés aux intensités  $I^{\pm}(\vec{Q})$ .

Un autre point à souligner est la contribution des moments magnétiques nucléaires contenus dans la longueur de diffusion nucléaire comme le montre l'équation (II-8). Même si elle est négligeable pour les cristaux possédant des atomes lourds, elle reste importante pour les composés moléculaires riches en atomes d'hydrogène. En effet, ces derniers ont un noyau de spin non nul. Celui-ci peut facilement subir l'influence d'un champ magnétique externe qui va l'orienter dans une direction bien précise et comme conséquence, il pourra interagir avec le spin des neutrons incidents. Pour  $N_H$  atomes d'hydrogène du composé, le facteur de structure de polarisation nucléaire  $F_{NP}(\vec{Q})$  lié à cette contribution à l'aimantation est donné comme suit :

$$F_{NP}(\vec{Q}) = \sum_i^{N_H} f_{NP}^i(\vec{Q}) T_i(\vec{Q}) \exp(2\pi i \vec{Q} \vec{r}_i) \quad (\text{II-32})$$

dans laquelle,  $f_{NP}^i$  est indépendante du vecteur de diffusion  $\vec{Q}$  tout en restant proportionnelle au champ magnétique  $\vec{H}$  et inversement proportionnelle à la température  $T$  d'après la relation :

$$f_{NP}^i(\vec{Q}) = 14.98 \times 10^{-4} \frac{|\vec{H}|}{T}. \quad (\text{II-33})$$

La considération de toutes ces corrections et interactions conduit à une expression du rapport de flipping bien plus complexe pour une structure centro-symétrique :

$$R(\vec{Q}) = \frac{F_N^2 + 2PF_N(q^2 F_M + F_{NP}) + q^2 F_M^2 + F_{NP}^2 + 2q^2 F_M F_{NP} + C_+}{F_N^2 - 2PF_N(q^2 F_M + F_{NP}) + q^2 F_M^2 + F_{NP}^2 + 2q^2 F_M F_{NP} + C_-} \quad (\text{II-34})$$

dans laquelle, à titre de rappel,  $q = \sin(\alpha)$ . A l'expression (II-34) du rapport de flipping est liée l'équation du second degré :

$$\gamma^2 + B\gamma + C = 0 \quad (\text{II-35a})$$

qui a pour inconnue  $\gamma = \frac{F_M}{F_N}$ . La solution de l'équation du second degré (II-35a) permettra d'obtenir la valeur expérimentale du facteur de structure magnétique  $F_M^{exp} = \gamma^{exp} F_N$ . Les coefficients  $B$  et  $C$  ont respectivement pour expression :

$$B = -2P \frac{R_{exp} e+1}{R_{exp}-1} + 2 \frac{F_{NP}}{F_N} \quad (\text{II-35b})$$

et

$$C = \frac{1}{2} + \frac{2P}{q^2} \left( \frac{R_{exp} e+1}{R_{exp}-1} \right) \frac{F_{NP}}{F_N} - \frac{1}{q^2} \left( \frac{F_{NP}}{F_N} \right)^2 \quad (\text{II-35c})$$

- Cas des structures non centro-symétriques

Par opposition au cas des structures centro-symétriques, les facteurs de structures nucléaire et magnétique, ainsi que de polarisation nucléaire sont des grandeurs complexes lorsqu'un cristal se définit dans un groupe d'espace non centro-symétrique. Par ailleurs, il existe une contribution supplémentaire au rapport de flipping liée à l'interaction entre le spin des neutrons incidents et le champ électrique créé par l'ensemble des électrons et des noyaux. Cet effet particulièrement visible dans les structures non centro-symétriques est connu sous le nom d'effet Schwinger et le facteur de structure qui lui est rattaché est une grandeur complexe  $F_S(\vec{Q}) = A_S(\vec{Q}) + iB_S(\vec{Q})$  calculée à partir du facteur de forme électronique. L'expression de  $R(\vec{Q})$  dans ce cas est:

$$R = \frac{A_N^2 + B_N^2(\vec{Q}) + 2PA + q^2 B + (A_{NP} - B_S)^2 + (B_{NP} + A_S)^2 + C_+}{A_N^2 + B_N^2(\vec{Q}) - 2PA + q^2 B + (A_{NP} - B_S)^2 + (B_{NP} + A_S)^2 + C_-} \quad (\text{II-36})$$

dans laquelle

$$A = A_N(q^2 A_M + A_{NP} - B_S) + B_N(q^2 B_M + B_{NP} - A_S) \quad (\text{II-37})$$

$$B = A_M^2 + B_M^2 + 2(A_M(A_{PN} - B_S) + B_M(B_{PN} - A_S)) \quad (\text{II-37})$$

De l'expression du rapport de flipping donnée par l'équation (II-36), les parties réelles et imaginaires du facteur de structure magnétique restent des inconnues et leur détermination directe à partir des rapports de flipping expérimentaux reste impossible. Il existe une méthode permettant de calculer le facteur de structure magnétique grâce à un modèle de densité d'aimantation dont les paramètres sont ajustés par moindres carrés. Cela permet, étape après étape, de calculer les rapports de flipping et de les comparer leurs valeurs à celles obtenues par l'expérience.

## II-6- La densité d'aimantation [21]

Rappelons que la densité d'aimantation qui va en découler est la résultante de deux contributions à savoir le moment magnétique intrinsèque de l'électron appelé spin  $m_s(\vec{r})$ , et la contribution liée au mouvement de l'électron sur une orbite, connue comme étant le moment orbital  $m_l(\vec{r})$ . Selon les composés, la seconde contribution peut être négligée. En effet, dans les radicaux organiques libres, les électrons à l'origine du magnétisme sont en général situés dans des orbitales atomiques  $np$  et leur degré de liberté orbital est éteint. En conséquence, l'aimantation ne prend en compte que la contribution de spin. Il en est de même pour les composés contenant des cations des éléments de transition dont les orbitales de la couche  $d$  sont partiellement remplies. C'est par exemple le cas des ions  $Mn^{2+}$  et  $Ti^{3+}$ . Pour ces ions, l'extinction de la contribution orbitale est liée à la présence d'un champ cristallin fort. Néanmoins pour les systèmes contenant des ions métalliques, il faut prendre en compte la contribution orbitale. Celle-ci peut être traitée comme une correction en utilisant l'approximation dipolaire [14] :

$$F_M^L(\vec{Q}) = m_s \frac{g-2}{g} (\langle j_0 \rangle + \langle j_2 \rangle) \quad (\text{II-39})$$

dans laquelle  $m_s$  est le moment magnétique associé au spin et  $g$  est le facteur de Landé.  $\langle j_0 \rangle$  et  $\langle j_2 \rangle$  sont les transformées de Fourier-Bessel des fonctions radiales d'ordre 0 et 2, respectivement [25]. La contribution du facteur de structure magnétique liée purement au spin se déduit du facteur de structure expérimental  $F_M^{exp}(\vec{Q})$ :

$$F_M^S(\vec{Q}) = F_M^{exp}(\vec{Q}) - F_M^L(\vec{Q}) \quad (\text{II-40})$$

Quelles que soient les différentes origines de l'aimantation, il existe deux méthodes permettant de construire la densité d'un système cristallin magnétique donné : la méthode de reconstruction directe qui ne contient aucun paramètre à ajuster et la méthode avec affinement d'un modèle paramétrique.

### II-6-1- Méthodes de reconstruction directe de la densité d'aimantation

#### II-6-1-1- Transformation de Fourier inverse

Cette méthode est dite directe dans la mesure où il suffit seulement d'avoir un ensemble de facteurs de structure magnétique  $F_M(\vec{Q})$  pour reconstruire la densité d'aimantation  $m(\vec{r})$  :

$$m(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{Q}} F_M(\vec{Q}) \exp(-i\vec{Q}\vec{r}) \quad (\text{II-41})$$

dans laquelle  $V$  est le volume de la maille élémentaire. Cette méthode est valable seulement pour les structures centro-symétriques. Dans la pratique, comme en diffraction des rayons X, la somme sur les réflexions  $\vec{Q}$  est limitée non seulement par la position maximale du détecteur mais aussi par un encombrement expérimental rendant difficile l'accès à certaines zones de l'espace réciproque. Il s'en suit une réduction de la résolution maximale dans cet espace. Par ailleurs, seules les réflexions pour lesquelles le facteur de structure nucléaire  $F_N$  est suffisant peuvent être mesurées quelle que soit la valeur du facteur de structure magnétique  $F_M$ . Aussi l'absence des réflexions correspondant aux faibles valeurs  $F_N$ , dans l'expression (II-41) peut entraîner des biais importants de la densité ainsi reconstruite.

#### II-6-1-2- Méthode par maximisation d'entropie

Cette méthode a été appliquée pour la première fois aux structures centro-symétriques par Papoular [26]. Elle a été généralisée à tous les systèmes comportant un ordre des moments magnétiques significatifs pour toutes les symétries par l'équipe de Schweizer [27]. Le calcul à proprement parler se fait en subdivisant la maille élémentaire du composé en  $M$  pixels tridimensionnels dans lesquels chaque fraction de la densité  $m_i(\vec{r})$  est considérée constante et associée à une probabilité  $p_i(\vec{r})$ . Chaque portion contenue dans un pixel contribuera au calcul de la densité d'aimantation  $m(\vec{r})$  qui maximise l'entropie  $S$  par la relation :

$$S = - \sum_{i=1}^{2M} p_i(x) \log(p_i(x)) \quad (\text{II-42})$$

avec

$$p_i(x) = \frac{m_i(x)}{\sum_{j=1}^{2M} m_j(x)} \quad (\text{II-43})$$

tout en remplissant la condition :

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \sum_{\vec{Q}} \frac{|F_M^{exp}(\vec{Q}) - F_M^{cal.m(\vec{r})}(\vec{Q})|^2}{\sigma^2(F_M^{exp}(\vec{Q}))} = 1 \quad (\text{II-44})$$

dans laquelle le facteur de structure  $F_M^{cal.m(\vec{r})}(\vec{Q})$  est calculé via un processus de moindres carrés.  $N$  est le nombre de réflexions mesurées et  $\sigma^2(F_M^{exp}(\vec{Q}))$  est l'erreur sur chacune d'elle. Cette méthode de reconstruction de la densité de spin fut proposée comme une approche alternative à la méthode par calcul de la transformée de Fourier inverse de l'équation (II-41) permettant une appréciation qualitative de la densité de spin. Son principal

intérêt réside dans son aisance à traiter un faible jeu de réflexions. Un des inconvénients de cette méthode est la difficulté à déterminer les barres d'erreur [28].

## II-6-2- Méthode par un modèle paramétrique

La densité d'aimantation s'obtient grâce à une méthode semi-empirique qui consiste à rapprocher des rapports de flipping expérimentaux ou des facteurs de structure magnétiques expérimentaux à ceux calculés à partir d'un modèle. Cette approche utilise un modèle analytique de densité constitué de paramètres à ajuster en confrontant les facteurs de structure expérimentaux à ceux calculés par un affinement par moindres carrés. En général, ces paramètres représentent des populations d'orbitales ou des multipôles utilisées pour le calcul de la densité. Dans le premier cas, c'est une approche qui est dite en fonction d'onde alors que dans le second cas c'est une approche multipolaire. Contrairement aux méthodes par maximisation d'entropie et de transformée de Fourier inverse, le modèle paramétrique permet d'avoir une estimation des populations de spin atomique avec des barres d'erreurs. Elle permet ainsi une détermination quantitative complète de la distribution de spin.

### II-6-2-1- La méthode par affinement en fonction d'onde

Pour les systèmes possédant un seul électron célibataire, la densité est établie en faisant le carré du module d'une fonction d'onde atomique  $\phi(\vec{r})$  d'après le formalisme Hartree-Fock :

$$m(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i(\vec{r})|^2. \quad (\text{II-45})$$

Cette fonction d'onde  $\phi_i(\vec{r})$  est une combinaison linéaire des orbitales atomiques  $\varphi_{ij}(\vec{r})$  centrées sur un atome  $i$  et à chacune desquelles est associé un coefficient  $\alpha_{ij}$ :

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N \alpha_{ij} \varphi_{ij}(\vec{r}) \quad (\text{II-46})$$

Chaque orbitale atomique  $\varphi_{ij}(\vec{r})$  est un produit des fonctions radiales  $R_l^i(\xi_l^i, r)$  de type Slater ou gaussien et d'une fonction angulaire constituée d'harmoniques sphériques  $Y_l^m$  :

$$\varphi_{ij}(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{n-1} R_l^j(\xi_l^j, r) \sum_{m=-l}^l a_{lm}^j Y_{lm}^j \quad (\text{II-47})$$

dans laquelle la fonction radiale est:

$$R_l^j(\xi_l^j, r) = N_j r^n \exp(-\xi_l^j r). \quad (\text{II-48})$$

Les coefficients d'orbitale  $a_{lm}^j$  de l'expression (II-47) remplissent la condition de normalisation:

$$\sum_{m=-l}^l (a_{lm}^j)^2 = 1 \quad (\text{II-49})$$

tandis que les entiers  $n$ ,  $l$  et  $m$  correspondent respectivement aux nombres quantiques principal, azimutal et magnétique.

L'expression de la densité donnée par l'équation (II-45), fait intervenir des contributions mono-centriques et bi-centriques. Pour la simplifier, on peut négliger les recouvrements d'orbitales entre atomes voisins, ce qui permet d'avoir une définition plus simple du facteur de structure magnétique  $F_M(\vec{Q})$ :

$$F_M(\vec{Q}) = \sum_{i=1}^{\text{atomes}} p_i f_M^i(\vec{Q}) T_{M,i}(\vec{Q}) \exp(i\vec{Q}\vec{r}) \quad (\text{II-50})$$

dans laquelle  $p_i$  est la population du spin sur l'atome  $i$ .

La grandeur  $T_{M,i}(\vec{Q})$  est le paramètre de Debye-Waller dont la meilleure estimation est obtenue à partir d'une expérience de diffraction des rayons X ou de neutrons à très basse température.

La grandeur  $f_M^i(\vec{Q})$  représente le facteur de forme magnétique centré sur l'atome  $i$  et calculé comme suit :

$$f_M^i(\vec{Q}) = \int_0^\infty \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \exp(i\vec{Q}\vec{r}) d\vec{r}. \quad (\text{II-51})$$

Le facteur de forme magnétique permettra de remonter au facteur de structure magnétique et de construire un modèle dans lequel les paramètres à affiner sont  $p_i$  et  $\alpha_i$ . Ce modèle tel qu'il est défini permet de traiter le cas d'un système ne possédant que des termes monocentriques.

#### II-6-2-2- Modèle des multipôles

Ce modèle est inspiré du modèle pseudo atomique de Hansen et Coppens [29] défini au chapitre 1. Comme ce dernier, le modèle des multipôles est centré sur l'atome et décrit la densité des électrons de valence. La densité de spin décrivant le système est la somme des contributions de tous les atomes:

$$m(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{\text{atomes}} m_i(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (\text{II-52})$$

dans laquelle la contribution d'un atome  $i$  est [30] :

$$m_i(\vec{r}) = P_v^i R_0^i(\kappa_i' r) + \sum_{l=1}^{l_{\max}=4} R_l^i(\kappa_i'' r) \sum_{m=-l}^l P_{lm}^i \mathcal{Y}_{lm} \left( \frac{\vec{r}}{r} \right). \quad (\text{II-53})$$

Cette expression de la densité contient une contribution sphérique portée par le premier terme et une contribution non sphérique qui sera décrite à l'aide du second terme grâce aux

harmoniques sphériques réelles. Comme dans le cas précédent, la fonction radiale  $R_l^i(\kappa''r)$  est également de type Slater.

Les paramètres affinés de ce modèle sont :

- Les populations de spin atomiques  $P_v^i$ ;
- Les populations des multipôles atomiques  $P_{lm}^i$  variant entre le dipôle ( $l = 1$ ) et l'hexadécapôle ( $l = 4$ ) ;
- Les paramètres atomiques de contraction/expansion  $\kappa_i'$  et  $\kappa_i''$  comptant pour les parties sphériques et non sphériques de la densité de spin.

## Références bibliographiques

- [1]. M. Blume, “Magnetic scattering of X-rays (invited),” *J. Appl. Phys.* 57, 3615—3618, 1985.
- [2]. L. Paolasini, “resonant and magnetic X-ray diffraction by polarized synchrotron radiation,” collection SFN 13, 03002, 2014.
- [3]. Th. Brückel, “Synchrotron radiation diffraction studies of magnetic materials”, *Acta Physica Polonica A*, Vol. 91, No 4, 669—679, 1997;
- [4]. J. Chadwick, possible existence of a neutron, *Nature Letters*, Vol. 129, No. 3252, 1932.
- [5]. M. Enderle, “Neutrons and magnetism,” Collection SFN 13, 01002, 2014
- [6]. G. E. Bacon, “Neutron diffraction,” Oxford University Press, New-York, 1975
- [7]. J.-J. Rousseau & A. Gibaud, « Cristallographie géométrique et radiocristallographie », DUNOD, Paris, 2000.
- [8]. M. R. Johnson, M. Zbiri, M. A. Gonzalez, E. Pellegrini, P. Calligari, L. Capogna, E. Farhi, A. Filhol, R. Ghosh & D. Richard « Diffusion inélastique des neutrons et simulations atomistiques,» Collection SFN 10, 427—447, 2010.
- [9]. G. J. McIntyre, M. H. Lemeë-Cailleau, C. Wilkinson, “High-speed Laue diffraction comes of age,” *Physica B condensed matter*, 385-86, p. 1055, 2006.
- [10]. M. H. Lemeë-Cailleau, G. J. McIntyre, C. Wilkinson, “Laue diffraction: The key to neutron crystallography from submillimetric volume-single crystals,” *Journal De Physique Iv* 131, p. 335, 2005.
- [11]. A. Goujon, B. Gillon, A. Bedede, A. Cousson, A. Gukasov, J. Jętic, G. J. McIntyre & F. Varret “Neutron Laue diffraction on the spin crossover crystal [Fe(1-n-propyltetrazole)(6)](BF<sub>4</sub>)(2) showing continuous photoinduced transformation,” *Physival Review B* 73 p. , 2006.
- [12]. E. Ressouche, “Reminder: magnetic structure description and determination by neutron diffraction”, collection SFN, 13, 02001, 2014.
- [13]. P. Coppens, “ X-ray charge densities and chemical bounding,” *International union of crystallography*, Oxford University Press: Chester, England, Oxford; New York, 1997.
- [14]. G. L. Squire, “Introduction to the theory of thermal neutron scattering,” Cambridge University Press: Cambridge; New York, 1978.

- [15]. A. J. Dianoux & G. H. Lander, Institut Laue-Langevin., Neutron data booklet. 2<sup>nd</sup> ed. Old City : Philadelphia, PA, 2003.
- [16]. M. R. V. Jorgensen, M. Christensen, M. S. Schmokel, B. B. Iversen, “Magnetic structure of Ni(DCOO)(2)(D2O)(2). *Inorganic Chemistry* 50, p. 1441, 2011.
- [17]. A. O. Madsen, “ SHADE web server for estimation of hydrogen anisotropic displacement parameters,” *J. Appl. Cryst.* 39, 757—758, 2006.
- [18]. F. H. Allen, “ A systematic pairwise comparison of geometric parameters obtained by X-ray and neutron diffraction,” *Acta Cryst.* B42, 515—522, 1986.
- [19]. V. Schomeker & K. N. Trueblood, “ On the rigid-body motion of molecules in crystals,” *Acta Cryst.* B24, 63—76, 1968.
- [20]. P. Munshi, A. O. Madsen, M. A. Spackman, S. Larsen & R. Destro, Estimated H-atom anisotropic displacement parameters: a comparison between different methods and with neutron diffraction results, *Acta Cryst.* A64, 465—475, 2008.
- [21]. B. Gillon, « La technique classique du rapport de flipping. Application aux aimants moléculaires et aux aimants photo-commutables, » Collection SFN 7, 13—40, 2007 ;
- [22]. M. Deutsch, N. Claiser, B. Gillon, C. Lecomte, M. Souhassou, D. Luneau & J.-M. Gillet, Les rayons X et les neutrons se combinent pour révéler la densité résolue en spin, *Reflets de la Physique*, 44-45, pp 62—67.
- [23]. E. Ressouche, “Polarized neutron diffraction,” collection SFN, 13, 02002, 2014.
- [24]. M. Bonnet, A. Delapalme, P. Becker & H. Fuesse, “Polarized neutron diffraction – a tool for testing extinction models: application to yttrium iron garnet,” *Acta Cryst.* A32, 945—953, 1976.
- [25]. P. J. Brown, Magnetic form factors, chapter 4.4.5, *International tables for crystallography* (1992) vol. C (A. J. C. Wilson, ed.), pp. 391—399.
- [26]. R. J. Papoular & B. Gillon, “ Maximum entropy reconstruction of spin density maps in crystals from polarized neutron diffraction data,” *Europhysics Letters*, Vol. 13, no. 5, p. 429, 1990.
- [27]. J. Schweizer, “ Structures magnétiques, densités d’aimantation et facteurs de forme magnétiques mesures par diffraction de neutrons polarizes,” Collection SFN 9, 87—110, 2008.
- [28]. P. Schleger, A. Puig-Molina, E. Ressouche, & J. Schweizer, *Acta Cryst.* A53, 426, 1997.

- [29]. P. Coppens and P. J. Becker, “ Analysis of charge and spin densities,” International Tables for Crystallography, Vol. C, Kluwer Academic Publishers Dordrecht / Boston / London, 1992.
- [30]. P. J. Brown, A. Capiomont, B. Gillon & J. Schweizer, “Spin density in free radicals, J. of Magnetism and Magnetic Materials, 14, 289—294, 1979.

## **Chapitre III : Modélisation de la densité électronique par combinaison de plusieurs expériences de diffraction.**



### III-1- Intérêt d'un affinement joint

Les données des expériences de diffraction de rayons-X, neutrons polarisés et non polarisés peuvent être utilisées simultanément pour affiner un modèle unique de densité de charge et de spin [1].

Historiquement, il faut signaler que la combinaison des expériences de diffraction des rayons X et de neutrons non polarisés remonte aux travaux de Duckworth en 1969 [2]. Il est le premier à avoir proposé une méthode permettant de combiner ces deux techniques expérimentales. Cette méthode consistant à combiner des expériences différentes s'est avérée efficace pour la détermination des structures cristallographiques. Elle a été développée pour la diffraction de poudres [3]. Mais plus tard, Coppens et al. proposa un modèle d'affinement joint combinant les mêmes expériences en vue d'étudier la densité électronique [4].

L'affinement joint à partir des expériences de diffraction des rayons X et de neutrons non polarisés n'a pas seulement servi à obtenir la structure de petites molécules. Il permet également de déterminer avec précision les positions des atomes d'hydrogène notamment dans les protéines. Il est reconnu que la diffraction des neutrons est un complément à la diffraction des rayons X [2, 3]. Cette complémentarité est liée au fait que l'interaction entre l'hydrogène et le neutron renseigne sur la position du noyau. Remplacer un hydrogène par un de ces isotopes réduit considérablement la diffusion incohérente et inverse la valeur de la longueur de diffusion  $b$  [5-8]. Cette complémentarité peut aboutir à la détermination d'une meilleure structure cristalline des protéines. C'est sur cette base que le code numérique d'affinement PHENIX [9] a vu le jour. Ce code est actuellement utilisé pour des déterminations structurales de macromolécules par affinement joint [10, 11]. La complémentarité existante entre les expériences de diffraction citées ci-dessus ne se limite pas seulement aux macromolécules comme nous allons le voir.

En 1976 Stewart souligna l'importance des paramètres d'agitation thermique des atomes légers, plus particulièrement les atomes d'hydrogène, lors de la détermination de la densité électronique [12]. Rappelons que la diffraction des rayons X permet d'avoir accès au barycentre des charges électroniques. Dans les liaisons X—H, ce barycentre est situé dans la liaison ce qui aura comme inconvénient de biaiser la position des atomes d'hydrogène. Pour cette raison, la meilleure méthode expérimentale permettant d'avoir non seulement les positions mais aussi les paramètres d'agitation thermique anisotrope de ces atomes demeure la

diffraction des neutrons non polarisés. Comme conséquence, il vient que la combinaison des expériences de diffraction de rayons X et de neutrons non polarisés permet d'obtenir une densité électronique plus précise.

Nous savons déjà que la diffraction des rayons X permet de déterminer la densité électronique d'un matériau cristallin tandis que celle des neutrons polarisés permet de déterminer la densité d'aimantation. Les premières tentatives de combiner les deux jeux de données ont été réalisées par P. Becker en 1981 [13] suivi de T. Koritzansky en 1986 [14]. Notons que cette complémentarité a été soulignée par Becker et Coppens en 1985 [15-17]. Durant ces dernières années, notre équipe a développé un modèle permettant de prendre en compte ces deux expériences de diffraction [1]. Ce modèle, testé avec succès sur des aimants moléculaires à base de complexes de coordination, va être décrit dans les lignes suivantes [18, 25].

### III-2- Principe du modèle de l'atome dédoublé [1, 18]

Pour une molécule présentant des propriétés magnétiques, la densité électronique totale  $\rho_{tot.}(\vec{r} - \vec{R}_{at})$  des atomes de la molécule ( $N_{non\ mag.} + N_{mag.}$ ) se décompose en une contribution venant de  $N_{non\ mag.}$  atomes non magnétiques avec une densité  $\rho_{at}(\vec{r} - \vec{R}_{at})$  et une contribution des  $N_{mag.}$  atomes porteurs de moments magnétiques avec pour densité  $\rho_{at\ mag.}(\vec{r} - \vec{R}_{at})$  :

$$\rho_{tot.}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) = \sum_{at=1}^{N_{non\ mag.}} \rho_{at.non\ mag.}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) + \sum_{at=1}^{N_{mag.}} \rho_{at.mag.}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) \quad (III-1)$$

Le premier terme de l'équation (III-1) correspond parfaitement au modèle classique de Hansen et Coppens (1978) [19, 20]. Quant au second terme, inspiré du premier terme de par sa forme, il est conçu pour modéliser la densité électronique d'un atome magnétique en additionnant les contributions  $\rho_{at}^{\uparrow}(\vec{r} - \vec{R}_{at})$  et  $\rho_{at}^{\downarrow}(\vec{r} - \vec{R}_{at})$  liées aux électrons portant respectivement un spin « up » ou « down » ( $\uparrow$  ou  $\downarrow$ ). La densité électronique d'un atome magnétique est donc:

$$\rho_{at,mag.}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) = \rho_{at}^{\uparrow}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) + \rho_{at}^{\downarrow}(\vec{r} - \vec{R}_{at})$$

ou encore

$$\begin{aligned}
\rho_{at,mag}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) &= \rho_{coeur}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) + P_v^\uparrow \kappa^{\uparrow 3} \rho_{val}(\kappa^\uparrow(\vec{r} - \vec{R}_{at})) + P_v^\downarrow \kappa^{\downarrow 3} \rho_{val}(\kappa^\downarrow(\vec{r} - \vec{R}_{at})) \\
&\quad + \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa'^{\uparrow 3} R_l(\kappa'^\uparrow(\vec{r} - \vec{R}_{at})) \sum_{m=0}^l P_{lm}^\uparrow y_{lm\pm}(\theta, \varphi) \\
&\quad + \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa'^{\downarrow 3} R_l(\kappa'^\downarrow(\vec{r} - \vec{R}_{at})) \sum_{m=0}^l P_{lm}^\downarrow y_{lm\pm}(\theta, \varphi). \tag{III-2}
\end{aligned}$$

D'ici, il devient évident que, pour ces atomes magnétiques, leur densité d'aimantation  $s(\vec{r} - \vec{R}_{at})$  s'obtient en faisant la différence entre les densités  $\uparrow$  et  $\downarrow$  :

$$s(\vec{r} - \vec{R}_{at}) = \rho_{at}^\uparrow(\vec{r} - \vec{R}_{at}) - \rho_{at}^\downarrow(\vec{r} - \vec{R}_{at})$$

Ou encore

$$\begin{aligned}
s(\vec{r} - \vec{R}_{at}) &= P_v^\uparrow \kappa^{\uparrow 3} \rho_{val}(\kappa^\uparrow(\vec{r} - \vec{R}_{at})) - P_v^\downarrow \kappa^{\downarrow 3} \rho_{val}(\kappa^\downarrow(\vec{r} - \vec{R}_{at})) \\
&\quad + \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa'^{\uparrow 3} R_l(\kappa'^\uparrow(\vec{r} - \vec{R}_{at})) \sum_{m=0}^l P_{lm}^\uparrow y_{lm\pm}(\theta, \varphi) \\
&\quad - \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa'^{\downarrow 3} R_l(\kappa'^\downarrow(\vec{r} - \vec{R}_{at})) \sum_{m=0}^l P_{lm}^\downarrow y_{lm\pm}(\theta, \varphi). \tag{III-3}
\end{aligned}$$

Les nouveaux paramètres du modèle sont :  $P_v^\uparrow/P_v^\downarrow$  et  $P_{lm}^\uparrow/P_{lm}^\downarrow$  qui représentent respectivement les populations de valence et de multipôles avec un spin  $\uparrow/\downarrow$  ainsi que les paramètres  $\kappa^\uparrow/\kappa^\downarrow$  et  $\kappa'^\uparrow/\kappa'^\downarrow$  décrivent respectivement les paramètres de contraction/expansion résolus en spin pour les fonctions radiales de valence et de déformation de valence.

### III-3- Les pondérations :

Lors d'un affinement joint, la fonction à minimiser qui prend en compte toutes les expériences est la fonction erreur  $C(\chi^2(\{x\}))$  dépendante des contributions des différentes expériences  $\chi_j^2(\{x\})$  :

$$\chi_j^2(\{x\}) = \sum_l \frac{(|F_{obs,l}^j| - |K^j F_{cal,l}^j(\{x\})|)^2}{\sigma_l^2(F_{obs,l}^j)} = \sum_l w(F_{obs,l}^j) (|F_{obs,l}^j| - |K^j F_{cal,l}^j(\{x\})|)^2. \tag{III-4}$$

Dans cette expression,  $F_{obs,l}^j$  est le  $l^{ième}$  facteur de structure expérimental de la  $j^{ième}$  expérience avec un écart type  $\sigma_l(F_{obs,l}^j)$  auquel est confronté un modèle  $F_{cal,l}^j(\{x\})$  construit

en affinant l'ensemble de paramètres  $\{x\}$ . Le paramètre  $K^j$  représente le facteur d'échelle de l'expérience  $j$ .

L'un des problèmes de cette méthode est la différence existant entre le nombre de données issues de chaque expérience, ayant comme conséquence la prédominance possible d'une expérience sur les autres. En général, les expériences de diffraction de rayons X sont celles qui donnent le plus grand nombre de réflexions suivies des expériences de neutrons non polarisés. Quant aux expériences de neutrons polarisés, le nombre de rapport de flipping n'est en général que de quelques centaines. Pour apprécier l'effet des poids relatifs des différentes expériences, trois types de pondération peuvent être expérimentées : « UNIT », « NLOG » et « LOG » dont les particularités vont être décrites dans les lignes suivantes.

### III-3-1-La pondération « UNIT »

Le principe de cette pondération est d'appliquer le même poids à toutes les expériences et la fonction à minimiser est :

$$C(\chi^2(\{x\})) = \sum_j \chi_j^2(\{x\}) \quad (\text{III-5})$$

La minimisation de la fonction  $C(\chi_j^2(\{x\}))$  conduit à l'équation normale :

$$B^j \hat{X}^j = A^{Tj} M_f^{-1j} F^j \quad (\text{III-6})$$

avec pour écriture matricielle :

$$A^j = \sum_j^{N_{exp}} \{A_{l,k}^j\} = \sum_j^{N_{exp}} \frac{\partial |K^j F_{cal,l}^j|}{\partial x_k} \quad (\text{III-7a})$$

$$F^j = \sum_j^{N_{exp}} \{F_l^j\} = \sum_j^{N_{exp}} w(F_{obs,l}^j) \left| |F_{obs,l}^j| - |K^j F_{cal,l}^j(\{x\})| \right| \quad (\text{III-7b})$$

$$X = \{x\} = \{x_k\} = \delta x_k \quad (\text{III-7c})$$

$$B^j = \sum_k^{N_{exp}} \{B_{n,k}^j\} = \sum_k^{N_{exp}} \frac{\partial^2 \chi_j^2(\{x\})}{\partial x_n \partial x_k} \quad (\text{III-7d})$$

Cette pondération a été utilisée lors des déterminations des paramètres structuraux par affinements joints des données de diffraction de rayons X et de neutrons non polarisés par Duckworth [3].

### III-3-2-La pondération « NLOG »

Le schéma de pondération NLOG a été introduit pour la première fois en 1996 par Bell [21]. Ce sont Gillet et Becker qui s'en sont servis pour la première fois lors d'une étude de la densité de charge sur MgO [22, 23]. Ce schéma de pondération est caractérisé par une fonction erreur :

$$C(\chi^2(\{x\})) = \sum_j N_j \log(\chi_j^2(\{x\})) \quad (\text{III-8})$$

dans laquelle  $N_j$  est le nombre d'observations de l'expérience  $j$ . Les expressions analytiques s'obtiennent de la même façon que précédemment. En effet, le développement limité de la dérivée première par rapport à un paramètre à affiner va se faire en calculant  $\partial C(\chi_j^2(\{x\}))/\partial x_k$  et les différentes expressions intervenant dans l'équation normale sont :

$$A^j = \sum_k^{N_{exp}} \{A_{l,k}^j\} = \sum_k^{N_{exp}} \frac{N_j}{\chi_j^2(\{x\})} \frac{\partial |K^{jF_{cal,l}}|}{\partial x_k} \quad (\text{III-9a})$$

$$B^j = \sum_k^{N_{exp}} \{B_{n,k}^j\} = \sum_k^{N_{exp}} \frac{\partial^2 \chi_j^2(\{x\})}{\partial x_n \partial x_k}$$

Ou encore :

$$B^j = \sum_j^{N_{exp}} N_j \sum_n \left( \frac{1}{\chi_j^2(\{x\})} \frac{\partial^2 \chi_j^2(\{x\})}{\partial x_n \partial x_k} - \frac{\partial \chi_j^2(\{x\})}{\partial x_n} \frac{\partial \chi_j^2(\{x\})}{\partial x_k} \left( \frac{1}{\chi_j^2(\{x\})} \right)^2 \right) \quad (\text{III-9b})$$

Les expressions matricielles de  $F^j$  et  $X$  resteront inchangées. Basé sur le logarithme de  $\chi^2$ , ce schéma de pondération présente deux avantages majeurs :

- Il permet de tenir compte de la différence de taille entre jeux de données issues de différentes expériences et de la réduire.
- Tout comme la pondération UNIT, elle a comme avantage la prise en compte des incertitudes des mesures, mais ceci suppose au préalable une bonne estimation de celles-ci.

### III-3-3- La pondération « LOG »

Cette pondération a été proposée par Souhassou en 2012 [18]. Tout comme la pondération NLOG, elle est basée sur un logarithme. La fonction erreur à minimiser est :

$$C(\chi^2(\{x\})) = \sum_j \log(\chi_j^2(\{x\})) \quad (\text{III-10})$$

Un calcul analogue à ceux pour la pondération NLOG conduit aux expressions suivantes :

$$A^j = \sum_k^{N_{exp}} \{A_{l,k}^j\} = \sum_k^{N_{exp}} \frac{1}{\chi_j^2(\{x\})} \frac{\partial |K^{jF_{cal,l}}|}{\partial x_k} \quad (\text{III-10a})$$

$$B^j = \sum_j^{N_{exp}} \sum_n \left( \frac{1}{\chi_j^2(\{x\})} \frac{\partial^2 \chi_j^2(\{x\})}{\partial x_n \partial x_k} - \frac{\partial \chi_j^2(\{x\})}{\partial x_n} \frac{\partial \chi_j^2(\{x\})}{\partial x_k} \left( \frac{1}{\chi_j^2(\{x\})} \right)^2 \right) \quad (\text{III-10b})$$

Cette pondération a la particularité de maximiser le poids de l'expérience présentant un faible nombre de données.

### III-4- Les contraintes appliquées entre les paramètres multipolaires

Les premiers tests du modèle de l'atome résolu en spin se sont portés sur un complexe bimétallique (MnCu(pba)) et ont révélé certains problèmes [1]. Ceci a permis de pousser la réflexion sur le moyen d'effectuer des affinements des paramètres de populations des multipôles résolus en spin de manière à ce qu'ils permettent de fournir des distributions réalistes. En effet, les paramètres de population multipolaires  $P_{lm}^\uparrow$  et  $P_{lm}^\downarrow$  résolus en spin devraient être liés par l'inégalité suivante :

$$|P_{lm}^\uparrow + P_{lm}^\downarrow| > |P_{lm}^\uparrow - P_{lm}^\downarrow|. \quad (\text{III-11})$$

La solution la mieux adaptée au maintien de cette contrainte est une fonction  $\cos \alpha$  qui se traduit par la relation :

$$(P_{lm}^\uparrow - P_{lm}^\downarrow) = \cos(\alpha_{lm})(P_{lm}^\uparrow + P_{lm}^\downarrow) \quad (\text{III-12})$$

L'équation (III-12) peut se re-écrire comme suit :

$$P_{lms} = \cos(\alpha_{lm})P_{lme}$$

dans laquelle on a  $P_{lme} = P_{lm}^\uparrow + P_{lm}^\downarrow$  et  $P_{lms} = P_{lm}^\uparrow - P_{lm}^\downarrow$  correspondent respectivement aux population de multipôles de densité électronique et de densité de spin. Les paramètres affinés, de manière implicite sont  $P_{lms}$  et  $\alpha_{lm}$  au lieu  $P_{lm}^\uparrow$  et  $P_{lm}^\downarrow$ . Comme les paramètres  $P_{lm}^\uparrow$  et  $P_{lm}^\downarrow$ , les facteurs de structure seront exprimés en fonction de ces nouveaux paramètres. Les incertitudes sur les paramètres  $P_{lm}^\uparrow$  et  $P_{lm}^\downarrow$  sont calculées à partir de celles obtenues sur  $P_{lms}$  et  $\alpha_{lm}$ :

$$\sigma(P_{lms}) = |\cos(\alpha_{lm})|\sigma(P_{lms}) + |P_{lme}\sin(\alpha_{lm})|\sigma(\alpha_{lm}) \quad (\text{III-14})$$

ce qui permet de faire la déduction suivante :

$$\begin{aligned} \sigma(P_{lm}^\uparrow) = \sigma(P_{lm}^\downarrow) &= \frac{1}{2}\sigma(P_{lme}) + \frac{1}{2}|\cos(\alpha_{lm})|\sigma(P_{lme}) \\ &+ \frac{1}{2}|P_{lme}\sin(\alpha_{lm})|\sigma(\alpha_{lm}) \end{aligned} \quad (\text{III-15})$$

### III-5- Stratégie d'affinement

Vu que ce modèle de densité permet de combiner les données issues de la diffraction des rayons X à haute résolution, des neutrons non polarisés et des neutrons polarisés, il va de soi que les paramètres du réseau doivent être les mêmes pour les trois types d'expériences. Le plus souvent ce sont ceux obtenus à partir de la diffraction des rayons X à haute résolution qui sont utilisés du fait de leur meilleure précision. Les paramètres du modèle sont affinés en fonction des expériences et en suivant une stratégie rigoureusement définie. La stratégie d'affinement consiste dans un premier temps à réaliser un affinement conventionnel de densité électronique avec les rayons X seuls. Cette étape permet de déterminer les paramètres initiaux pour la deuxième étape consistant à faire un affinement joint. Ce n'est qu'après ces deux étapes que la densité d'aimantation peut être obtenue. De manière explicite les paramètres à affiner sont :

- Pour la première étape :
  - Les facteurs d'échelle associés à chaque expérience ;
  - Les paramètres de position (les coordonnées  $x, y, z$ ) des atomes communs aux expériences rayons X et neutrons non polarisés ;
  - Deux jeux de paramètres d'agitation thermique harmoniques ( $U_{ij}^X$  et  $U_{ij}^N$ ) pour compenser les différences possibles entre les températures expérimentales, les différences de tailles et de formes des échantillons utilisés. Pour l'expérience des rayons X seuls ces affinements se font à haut angle pour déconvoluer la densité électronique de l'agitation thermique ;
  - Les paramètres d'agitation thermique anharmoniques (en cas de nécessité) ;
  - Les paramètres d'extinction associés à chaque expérience (en cas de nécessité) ;
  - Les paramètres de populations de valence ( $P_v$ ) et des multipôles ( $P_{lm}$ ) ainsi que des paramètres de contraction/expansion ( $\kappa/\kappa'$ ) de tous les atomes de la molécule considérée dans un premier temps comme non magnétiques. Ces paramètres sont préalablement affinés aux bas angles ( $\sin\theta/\lambda < 0.8\text{\AA}^{-1}$  ou  $0.9\text{\AA}^{-1}$ ). Après avoir vérifié la stabilité des paramètres estimés à grands angles et à bas angles, tous les paramètres peuvent être affinés avec l'ensemble des réflexions. Ensuite, la modélisation de la densité de spin peut se faire;
- Pour la deuxième étape ;
  - Les paramètres de population de valence en spin up/down ( $P_v^\uparrow/P_v^\downarrow$ );

- Les paramètres de populations des multipôles en spin up/down ( $P_{lm}^\uparrow/P_{lm}^\downarrow$ ) via les paramètres intermédiaires de populations de multipôles de densité électronique  $P_{lme}$  et le paramètre  $\cos(\alpha_{lm})$ . Cette partie étant très délicate, il est recommandé de ne considérer que les paramètres multipolaires significatifs, par exemple ceux pour lesquels  $P_{lm}^\uparrow \geq 5\sigma(P_{lm}^\downarrow)$ . Cette partie concerne particulièrement les atomes majoritairement porteurs de spin.
- Les paramètres de contraction/expansion en spin up/down pour la partie sphérique ( $\kappa^\uparrow/\kappa^\downarrow$ ) et la partie non sphérique ( $\kappa'^\uparrow/\kappa'^\downarrow$ ) de la densité électronique de valence des atomes magnétiques. Cette partie des affinements concerne particulièrement les atomes majoritairement porteurs.

## Références bibliographiques

- [1]. M. Deutsch, *Modélisation expérimentale des matériaux magnétiques moléculaires: études combinées par diffraction X, neutrons et neutrons polarisés*, Thèse de Ph. D., Université de Lorraine, France, 2012.
- [2]. J. A. K. Duckworth, B. T. M. Willis, & G. S. Pawley, Joint refinement of neutron and X-ray diffraction data, *Acta Cryst. A*, vol. 25, pp. 482—484, 1969.
- [3]. A. Williams, G. Kwei, R. Von Dreele, I. Raistrick, & D. Bish, “Joint x-ray and neutron refinement of the structure of superconducting YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> : Precision structure, anisotropic thermal parameters, strain, and cation disorder,” *Phys. Rev. B*, vol. 37, no. 13, pp. 7960—7962, 1988.
- [4]. P. Coppens, R. Boehme, P. F. Price & E. D. Stevens, Joint X-ray and neutron data refinement of structural and charge density parameters, *Acta Cryst. A*, vol. 37, pp. 857—863, 1981.
- [5]. V. T. Forsyth, A. Mahendrasingam, W. J. Pigram, R. J. Greenell, K. Bellamy, W. Fuller, & S. A. Mason, “Neutron fibre diffraction study of DNA hydration”, *Int. J. Bio. Macromol.* 11, 237—240, 1989.
- [6]. P. Langan, V. T. Forsyth, A. Mahendrasingam, W. J. Pigram, S. A. Mason, & W. Fuller, “ A high angle neutron fibre diffraction study of the hydration of the A conformation of the DNA double helix”, *J. Bio. Struct. Dyn.*, 10, 489—503, 1992.
- [7]. M. P. Blakely, “Neutron macromolecular crystallography”, *Cryst. Rev.* 15, 157—218, 2009.
- [8]. A. Y. Kovalevsky, L. Hanson, Z., S. Fisher, M. Mustyakimov, S. A. Mason, V. T. Forsyth, M. P. Blakely, D. A. Keen, T. Wagner, H. L. Carrell, A. K. Katz, J. P. Glusker & P. Langan, “Metal ion roles and the movements of hydrogen during reaction catalyzed by D-Xylose isomerase: A joint X-ray and Neutron diffraction study, *Structure*, 18, 688—699, 2010.
- [9]. Afonine P. V., Mustyakimov M., Grosse-Kunstleve R. W., Moriarty N. W., Langan P., & Adams P. D., “Joint X-ray and neutron refinement with phenix.refine,” *Acta Cryst. D*, vol. 66, pp. 1153—1163, 2010.
- [10]. Weber I. T., Waltmann M. J., Mustyakimov M., Blakely M. P., Keen D. A., Ghosh A. K., Langan P., & Kovalesky A. Y., “ *J. Med. Chem.* 56, 5631—5635, 2013.
- [11]. M. Haupt, M. P. Blakely, S. J. Fisher, S. A. Mason, J. B. Cooper, E. P. Mitchell & V. T. Forsyth, “Binding site asymmetry in human transthyretin: insights from a joint neutron and X-ray crystallographic analysis using perdeuterated protein, *IUCrJ*, 1, 429—438, 2014.
- [12]. R. F. Stewart, “Electron population analysis with rigid pseudo atoms,” *Acta Cryst. A* 32, 565—574, 1976.
- [13]. P. Becker, Electron and Magnetization densities in molecules and crystals, *Lecture, Crystal Research and Technology*, pp 1452, 1981.
- [14]. T. Koritsansky & P. Coppens in *ACA Annual Reports*, Vol. 14, p. 56, 1986.
- [15]. P. Becker & P. Coppens “ About the simultaneous interpretation of charge and spin density data,” *Acta Cryst. A*, 41, 177—182, 1985.
- [16]. P. Coppens, Z. Su & P. Becker, “*Int. Tables for crystallography*, volume C, ch. Analysis of charge and spin densities,” 706—727. Kluwer Academic Publishers, Dodrecht / Boston / London, 1999.
- [17]. T. Koritsanszky and P. Coppens, Combined Refinement of X-ray and Polarized Neutron Data, *ACA Annual Reports*, 1985, Vol. 13, 49.
- [18]. M. Deutsch, N. Claiser, S. Pillet, Y. Chumakov, P. Becker, J.-M. Gillet, B. Gillon, C. Lecomte & M. Souhassou, experimental determination of spin-dependent electron

- density by joint refinement of X-ray and polarized neutron diffraction data,” *Acta Cryst.* A68, 2012.
- [19].N. K. Hansen & P. Coppens, *Testing aspherical atom refinements on small molecules data-sets*, *Acta Cryst.* A34, 909—921, 1978.
- [20].P. Coppens, “X-ray charge densities and chemical bonding (International Union of crystallography texts on crystallography, No 4). OxfordUniversity Press, 1997.
- [21].B. Bell, J. Burke & Schumitzky, “ A relative weighting method for estimating parameters and variances in multiple data sets,” *Comp. Stat. And Data Anal*, Vol. 22 no 2, 119—135, 1996.
- [22]. J.-M. Gillet, P. J. Becker, & P. Cortona, “Joint refinement of a local wave function model from Compton and Bragg scattering data,” *Phys. Rev.* B63, p. 235115, 2001.
- [23].J.-M. Gillet & P. J. Becker, “Position and momentum densities. Complementary at work: refining a quantum model from different data sets” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 65, no 12, 2017—2023, 2004.
- [24]. M. Deutsch, B. Gillon, N. Claiser, J.-M.Gillet, C. Lecomte & M. Souhassou “First spin-resolved electron distributions in crystals from combined polarized neutron and X-ray diffraction experiments,” *IUCrJ*, 194—199, 2014.

## **Chapitre IV : Etude des Interactions Magnétiques d'un Radical Organique Nitronyle-Nitroxyde**



## Introduction

La fonction nitronyle-nitroxyde (NN) [1] suscite un intérêt particulier pour la conception de nouveaux composés moléculaires aux propriétés magnétiques intéressantes. En effet, les propriétés magnétiques qu'elle confère à un matériau donné sont liées à l'existence d'un électron célibataire décrit par une orbitale moléculaire SOMO (Singly Occupied Molecular Orbital)  $\pi^*$  délocalisée sur les groupements O—N de la fonction nitronyle-nitroxyde. Une de ses formes mésomères est représentée sur la Figure IV- 1. La fonction R attachée au carbone C hybridé en  $sp^2$  peut être un substituant favorisant des interactions magnétiques entre molécules adjacentes ou se comportant comme un pont pour des interactions intramoléculaires entre deux ou plusieurs groupements magnétiques.

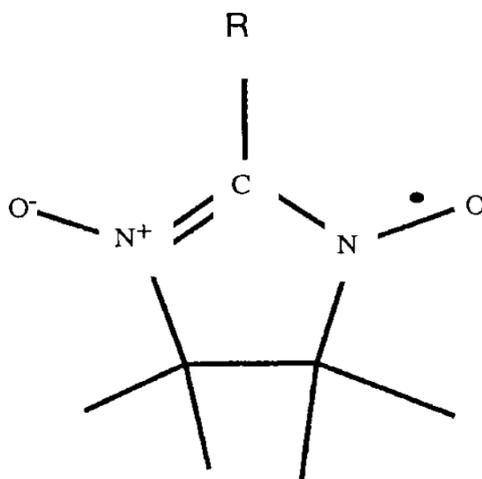


Figure IV- 1 : Une représentation mésomère de la fonction nitronyle -nitroxyde (NN) [1].

L'utilisation de cette fonction pour la conception de nouveaux matériaux ouvre un champ d'application avec un spectre assez large. Elle est présente dans de nombreux radicaux libres organiques stables [1-3]. Par ailleurs, cette fonction NN a permis de fabriquer des aimants moléculaires de dimension 0, 1 ou 2 dans lesquels les oxygènes de la fonction nitroxyde sont des ligands participant à la coordination octaédrique d'un élément de transition [4-8] ou de terre rare [9-10]. Les composés de la famille des NN sont également utiles pour la fabrication :

- De matériaux paramagnétiques aux propriétés de thermo-striction géantes [10] ;
- D'agents de contraste dédiés à la tomographie par résonance magnétiques [12] ;
- De molécules à transition de spin photoinduite [13] ;
- De matériaux aux propriétés électrochimiques avec des donneurs par polarisation de spin [14, 15].

Ces radicaux libres organiques à l'état solide présentent une large variété de propriétés magnétiques à très basse température : paramagnétisme [16], ferromagnétisme ou antiferromagnétisme [17-26]. Par ailleurs la présence des interactions qui sont mises en jeu est fortement corrélée à la manière avec laquelle les atomes sont ordonnés les uns par rapport aux autres. En fait, à partir de la connaissance de la structure cristallographique du composé, il est possible d'émettre des hypothèses sur l'origine du magnétisme à l'échelle moléculaire.

Des études [27] montrent que les systèmes magnétiques organiques possédant la fonction NN sont décrits par des interactions de type Heisenberg dont l'hamiltonien  $H_{AB}$  a la forme suivante :

$$H_{AB} = -S^A S^B \sum_{i,j} J_{ij}^{AB} \rho_i^A \rho_j^B \quad (\text{IV-1})$$

dans laquelle  $\rho_i^A$  et  $\rho_j^B$  sont les densités de spin sur les atomes  $i$  et  $j$  des molécules  $A$  et  $B$ . Le paramètre  $J_{ij}^{AB}$  est le paramètre d'échange. Lorsqu'il prend une valeur négative, il indique un couplage ferromagnétique. Dans le cas où le paramètre d'échange est positif c'est un couplage antiferromagnétique qui est observé. Cette approche fut proposée pour la première fois par McConnell en 1963 [27]. Elle est basée sur un mécanisme de polarisation de spin, ainsi que sur un recouvrement entre densités de spin de signes opposés dans les régions situées entre les entités magnétiques en interaction.

Quelques années plus tard, McConnell proposa une seconde approche (McConnell II) [28] qui prend toute sa source dans un mécanisme de transfert de charges entre orbitales moléculaires de deux radicaux voisins. Ceci est particulièrement intéressant si l'électron non apparié à l'origine du magnétisme est décrit par une orbitale SOMO délocalisée. Cette orbitale SOMO pourra interagir avec une autre orbitale frontière de la molécule voisine. Cette dernière peut également être une orbitale SOMO ou une orbitale HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) de plus faible énergie ou encore une orbitale LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) de plus forte énergie. Ce mécanisme met en exergue trois schémas de transfert de charge bien précis :

- D'une SOMO vers une autre SOMO en respectant le principe d'exclusion de Pauli,
- D'une HOMO vers une SOMO en respectant les règles de Hund ;
- D'une SOMO vers une LUMO en respectant les règles de Hund.

Ces trois types de transfert de charge entre molécules voisines constituent le socle d'interactions entre molécules donneur-accepteur  $D^+A^-$  dont l'état électronique fondamental de chacune des molécules est un triplet. Dans ce cas une chaîne d'interactions  $D^+A^- D^+A^-$

$D^+A^-$  ... conduirait à une interaction ferromagnétique [28]. Toutefois ces théories de McConnell sur les propriétés magnétiques des radicaux libres organiques se sont avérées être insuffisantes.

Le premier mécanisme de McConnell tire ses insuffisances de plusieurs sources :

- Une exploitation incomplète de l'hamiltonien modèle de Heisenberg. Ce mécanisme fonctionne si l'hamiltonien modèle de Heisenberg est exploité en utilisant des termes de compensation [29] ;
- Le modèle hamiltonien est utilisé sous sa forme la plus simplifiée car seuls les contacts les plus courts sont considérés. Cela induit l'annulation des facteurs de couplage magnétique pour les distances jugées longues.
- Ce mécanisme ne prédit pas toujours la nature de l'interaction magnétique dans une configuration structurale donnée. En effet, des calculs *ab initio* sur un dimère de la famille des nitronyles-nitroxydes furent réalisés en orientant le contact O...O dans plusieurs directions différentes tout en maintenant la distance du contact fixe. Ils permirent de faire des prédictions sur l'existence d'interactions ferromagnétiques contrairement au mécanisme de McConnell I qui ne prévoyait que des interactions antiferromagnétiques [30].

Quant au mécanisme de McConnell II, ses limites furent montrées lors des études sur des systèmes favorisant des interactions intermoléculaires par transfert de charge [31]. Il fut montré qu'un transfert de charge peut se faire en favorisant un état singulet. Le mécanisme de McConnell II est un cas limite qui ne s'accorde pas toujours avec les méthodes purement quantiques.

Aux mécanismes de McConnell, une interprétation orbitale a été proposée par Yoshizawa et Hoffman [32]. Elle est basée sur le recouvrement fort ou faible entre orbitales SOMO délocalisées le long des groupes O—N—C—N—O de deux molécules adjacentes selon que ces orbitales soient respectivement parallèles ou perpendiculaires. Un recouvrement faible caractérisé par des orbitales SOMO perpendiculaires est le signe d'une interaction ferromagnétique tandis qu'un recouvrement fort avec des orbitales SOMO parallèles est plutôt le signe d'interactions antiferromagnétiques. Cette représentation des interactions magnétiques au sein d'un aimant moléculaire donné est une extension de la règle de Hund aux orbitales moléculaires. Toutefois, elle montre également des insuffisances dont les origines sont de deux natures :

- L'implication des orbitales de cœur dans le calcul des constantes de couplage  $J_{ij}$  entraînant dans certains cas plus de stabilité pour un état singulet par comparaison à un état triplet ; [33] ;
- La nécessité de plusieurs déterminants et l'inclusion des corrélations dynamiques pour la description du magnétisme d'un système donné [33].

Aux mécanismes de McConnell et à l'interprétation orbitale ci-dessus, il fut ajouté des études statistiques menées par Deumal et al [34] sur la base des structures recensées dans la CCDC (Cambridge Crystallography Data Centre). Basée spécialement sur le mécanisme de McConnell I, son objectif fut l'établissement d'une relation magnéto-structurale à partir des longueurs et orientations des différents contacts intermoléculaires rencontrés dans les composés de la famille des NN. Des études expérimentales montrent que les radicaux libres de la famille des NN n'échappent pas aux phénomènes de polymorphisme très répandu dans les composés organiques [35, 36]. A partir de 47 structures cristallines, il fut observé une forte différence entre les distances intermoléculaires O...O quoique tous les radicaux étudiés possèdent des interactions ferromagnétiques ou antiferromagnétiques. Par ailleurs les distances des contacts ne semblent pas  $C(sp^3)-H...O-N$  et  $C(sp^2)-H...O-N$  semble favoriser ces interactions quoique la présence des liaisons hydrogène y contribuerait [37-41].

A ces études expérimentales s'ajoutent des investigations à partir d'une méthode « bottom-up ». Celle-ci a pour principe d'établir la topologie magnétique au sein des aimants moléculaires à partir de leurs structures cristallographiques à une température bien précise. Le principe consiste à calculer les valeurs du couplage magnétique entre les groupements d'atomes magnétiques en interaction dans le cristal. Grâce à cette topologie magnétique, la méthode théorique permet à partir des interactions à l'échelle moléculaire, de déterminer les propriétés magnétiques (la susceptibilité magnétique  $\chi T(T)$  ou la capacité calorifique  $C_p(T)$ ) à l'échelle macroscopique [42-44]. Toutefois, il faut signaler que cette technique reproduit le même comportement de la susceptibilité magnétique aux températures d'ordre paramagnétique et ferromagnétique ce qui constitue en soi une limite [42].

Il vient de ces études la difficulté d'établir une relation magnéto-structurale claire à partir des distances interatomiques entre molécules adjacentes. Mais cette difficulté ne remet pas en cause l'implication de l'empilement cristallin dans les couplages magnétiques au sein des radicaux de la famille des NN. Il s'avère donc important pour ces radicaux de mener une étude expérimentale poussée sur la structure électronique de ces aimants moléculaires. Un exemple d'aimant moléculaire organique de la famille des NN ayant un comportement

ferromagnétique est le radical 2-(4-thiométhylphényle)-4,4,5,5-tétraméthylimidazoline-1-oxyl-3-oxyle simplement appelé Nit(SMe)Ph. Il fera l'objet de notre étude dans ce chapitre.

Nit(SMe)Ph a été synthétisé pour la première fois par Caneschi et al. et sa structure fut déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal [45-46]. Sa structure moléculaire est constituée d'un cycle à cinq chaînons nitronyle-nitroxyde lié au niveau du carbone  $sp^2$  central à un noyau benzénique sur lequel est greffé en position para une fonction S—CH<sub>3</sub>. Deux de ses formes mésomères sont représentées par la Figure IV- 2 [50]. L'étude de ces propriétés magnétiques à l'échelle macroscopique révèle l'existence d'un ordre ferromagnétique global à très basse température ( $T_c \sim 0.2$  K) [47, 48]. L'origine de cet ordre magnétique coopératif fut reliée à un transfert de charge intermoléculaire de l'électron non apparié de l'orbitale SOMO localisée sur le groupe O—N—C—N—O vers l'orbitale LUMO qui s'étend du groupe thiométhyle jusqu'aux liaisons C—N du groupe de la molécule adjacente tel que décrit par le mécanisme de McConnell II [28, 30].

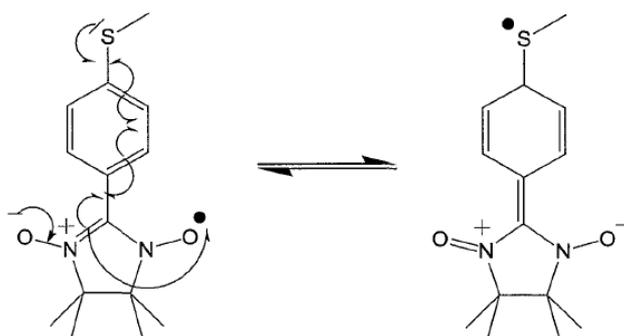


Figure IV- 2 : Représentations des deux formes mésomères du Nit(SMe)Ph [50]

Afin d'étudier le magnétisme de ce composé, l'équipe de Pontillon [47-48] a modélisé la densité de spin à partir d'une expérience de diffraction de neutrons polarisés (DNP). Cette étude, en partiel accord avec des calculs *ab initio*, montre que la densité de spin est délocalisée sur l'ensemble de la molécule tout en occupant prioritairement les atomes du groupe O—N—C—N—O de la fonction NN. Ensuite Pillet et al. [50] proposèrent une étude des chemins d'interactions à travers le cristal en analysant la densité électronique expérimentale par modélisation multipolaire à partir de la diffraction des rayons X (DRX) à haute résolution. Ce travail a permis de mettre en évidence un mécanisme de transfert de charge intermoléculaire correspondant au mécanisme de McConnell II au sein du cristal. Ces deux études de densités de charge et de spin ont été réalisées séparément. Dans cette partie du manuscrit, nous nous proposons, pour la première fois avec un radical organique, de déterminer conjointement les densités de charge et de spin grâce au modèle de densité

électronique résolue en spin (voir Chapitre III de la partie I). Ce modèle permettra de mener une analyse de ces densités électroniques sur les atomes porteurs de spin et d'avoir des informations supplémentaires sur la compréhension de la nature des interactions conduisant au ferromagnétisme dans ce composé. Ce travail a fait l'objet d'une publication invitée dans une « special issue » de Acta Crystallographica B dédiée au professeur Phillip Coppens [51] (voir Figure IV- 3).

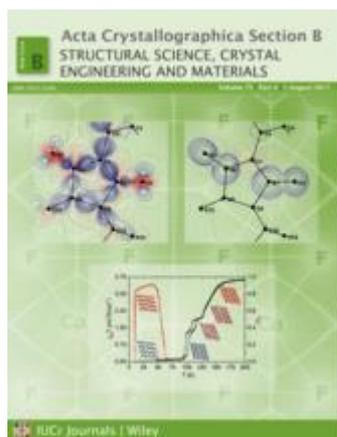


Figure IV- 3 : Photo de couverture du volume 73 « special issue » dédiée à Phillip Coppens.

#### IV-1- Diffraction de rayons X et densité électronique.

L'expérience de diffraction de rayons X (DRX) sur monocristal a été réalisée au laboratoire de cristallographie, résonance magnétique et modélisation (CRM2) à Nancy par Pillet en utilisant une source au molybdène ( $\lambda=0.71074 \text{ \AA}$ ) à une température de 114 K (voir Tableau IV- 1). Après correction empirique d'absorption à l'aide du programme SORTAV [52-54], 8800 réflexions uniques ont été obtenues avec des indices statistiques ( $R_{int}=1.8 \%$  et  $R_w=3.9 \%$ ) montrant une bonne qualité des données expérimentales [50].

Formule chimique	SO <sub>2</sub> N <sub>2</sub> C <sub>14</sub> H <sub>19</sub>	
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /a	
a/b/c (Å)	9.340(2)/19.482(4)/8.634(1)	
$\beta$ (°)/V (Å <sup>3</sup> )	115.13(1)/1422.3(9)	
Expériences	DRX	DNP [47]
Température (K)	114	5.3
Longueur d'onde (Å)	0.71073	1.205
( $\text{Sin}(\theta)/\lambda$ ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )	0.91	0.55
Champ magnétique (T)	-	8.0
No. Total de réflexions	8800 (I>0)	357

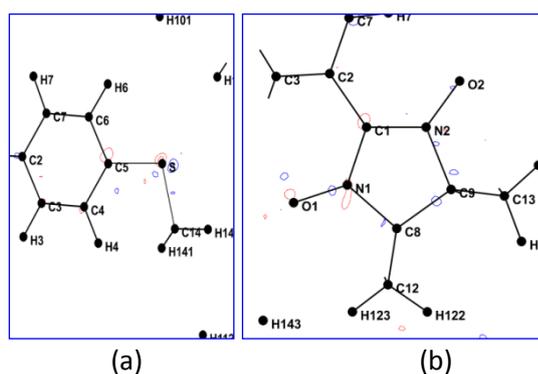
Tableau IV- 1 : Conditions expérimentales des expériences de diffraction des rayons X et des neutrons polarisés

#### IV-1-1- Analyse structurale du radical Nit(SMe)Ph

La structure de ce cristal était déjà connue. Nous avons dans un premier temps effectué un affinement structural avec toutes les données (voir Tableau IV- 2). Par la suite, un affinement de type IAM (Independent Atomic Model) des paramètres structuraux des atomes lourds (non hydrogène) a été réalisé à grands angles ( $\sin\theta/\lambda > 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ ; 1760 réflexions ( $I > 3\sigma$ ); 172 paramètres). Les cartes de densité électronique résiduelles à grands angles (voir Figure IV- 4) à l'issue de cet affinement n'ont montré aucun signe compromettant sur la qualité des données : les maxima et minima de densité étant de  $0.05 \text{ e\AA}^{-3}$  et  $0.1 \text{ e\AA}^{-3}$  respectivement. Cela nous a mis en confiance pour faire une modélisation multipolaire. Nous donnerons les étapes de l'affinement des paramètres des multipôles dans la partie dédiée à la stratégie de modélisation de la densité électronique de ce radical. A l'issue de cette étape les atomes d'hydrogène étaient affectés d'une agitation thermique harmonique et isotrope tandis que celle des atomes du squelette de la molécule étaient anisotropes. Les valeurs des coefficients  $U_{ij}$  des tenseurs d'agitation harmonique sont proches de celles obtenues par Pillet. La modélisation multipolaire dont les résultats seront décrits ultérieurement fut de très bonne qualité (voir Tableau IV- 2 notamment les paramètres :  $R = 2.00\%$  ;  $R_w = 2.65\%$  et  $\text{GoF} = 0.93$ ) et les paramètres structuraux, notamment des atomes lourds, sont donc très précis. Pour améliorer ce modèle dont la faiblesse est l'agitation thermique isotrope des atomes d'hydrogène, nous avons utilisé le logiciel SHADE [55, 56] pour estimer les paramètres d'agitation thermique anisotrope des atomes d'hydrogène. Ce programme est basé sur le formalisme TLS (Translation Libration and Screw) [57] et permet d'estimer les paramètres d'agitation thermique anisotrope des atomes d'hydrogène à partir de ceux des atomes lourds de la molécule obtenus lors de la modélisation précédente. Les distances  $\text{C}(sp^2)\text{—H}$  et  $\text{C}(sp^3)\text{—H}$  ont été contraintes à la valeur de  $1.080 \text{ \AA}$ , valeurs comparables à celles tabulées par Allen et al. [58]. Les valeurs des paramètres d'agitation thermique harmoniques anisotropes des atomes d'hydrogène ainsi obtenues sont données dans le Tableau AI-1 (voir annexe 3 sur Nit(SMe)ph). Par ailleurs la liste des liaisons interatomiques constituant le squelette de la molécule est donnée dans le Tableau IV- 3. Au sigma près, les longueurs de liaisons ainsi obtenues sont comparables à celles obtenues lors des travaux de Pillet [50] après diffraction de neutrons non polarisés.

Modèles	R(F) (%)	R <sub>w</sub> (F) (%)	GoF	Nom. Par.	No. Réfl.
IAM	3.11	4.65	1.613	248	6861 ( $I > 3\sigma$ ; $\sin\theta/\lambda \geq 0.91 \text{ \AA}^{-1}$ )
Hauts Angles	3.39	4.02	0.824	172	1760 ( $I > 3\sigma$ ; $\sin\theta/\lambda \geq 0.80 \text{ \AA}^{-1}$ )
Model. Mult.	2.00	2.65	0.930	531	6744 ( $I > 3\sigma$ ; $\sin\theta/\lambda \leq 0.90 \text{ \AA}^{-1}$ )

Tableau IV- 2 : Paramètres d'accord statistique lors de la détermination des paramètres structuraux dans le cadre de ce travail du radical Nit(SMe)Ph.



Liaison	distance (Å)	Liaison	distance (Å)
O2—N2	1.2793(6)	C3—H3	1.0813(6)
N1—O1	1.2811(6)	C4—H4	1.0795(8)
C1—N2	1.3515(6)	C6—H6	1.0788(10)
C1—N1	1.3562(6)	C7—H7	1.0797(6)
C2—C1	1.4567(6)	C10—H101	1.0789(14)
C8—N1	1.5009(6)	C10—H102	1.0808(16)
C8—C9	1.5573(6)	C10—H103	1.0809(15)
C9—N2	1.5021(6)	C11—H111	1.0847(7)
C4—C5	1.3975(6)	C11—H112	1.0842(12)
C2—C3	1.4029(7)	C11—H113	1.0741(17)
C6—C5	1.4049(7)	C12—H121	1.0745(5)
C2—C7	1.4053(6)	C12—H122	1.0791(8)
C3—C4	1.3920(7)	C12—H123	1.0866(11)
C6—C7	1.3869(6)	C13—H131	1.0816(19)
C11—C9	1.5312(7)	C13—H132	1.0828(15)
C13—C9	1.5196(5)	C13—H133	1.0760(10)
C10—C8	1.5280(6)	C14—H141	1.0823(5)
C12—C8	1.5214(6)	C14—H142	1.0802(7)
C5—S	1.7579(12)	C14—H143	1.0789(19)
S—C14	1.8017(14)		

Tableau IV- 3 : Liste des distances de liaisons intramoléculaires<sup>1</sup>.

L'analyse structurale a permis de mettre en évidence la présence des contacts intermoléculaires et intramoléculaires au sein de ce cristal. Dans le plan (001), un contact H142...O2<sup>i</sup> d'une distance de 2.6984(6) Å entre l'atome d'hydrogène H142 de la fonction thio-méthyle et un atome d'oxygène d'une molécule adjacente obtenue par translation d'une unité suivant l'axe *c* a été observé (voir Figure IV-6a). Le long de l'axe *a*, les contacts H141...O1<sup>ii</sup> et H103...O2<sup>ii</sup> de distances respectives 2.5154(6) Å et 2.333(1) Å sont visibles (voir Figure IV-6b) après application de la transformation de symétrie ( $\frac{1}{2}+x$ ,  $\frac{1}{2}-y$ , *z*). Ces deux contacts intermoléculaires sont à l'origine du dimère de plus forte interaction au sein de ce cristal. Le long de l'axe *b*, l'application de la transformation de symétrie ( $\frac{1}{2}-x$ ,  $-\frac{1}{2}+y$ ,  $1-z$ ) permet de reconnaître le contact H143...O1<sup>iii</sup> (2.830(3) Å). Ce contact entre atomes d'hydrogène et d'oxygène est le plus long des contacts intermoléculaires. Quant aux contacts intramoléculaires, il s'agit de H3...O1 et H7...O2 de distances respectives 2.4410(8) Å et 2.3617(6) Å (voir Figure IV-6d). Comme nous le verrons par la suite, ces contacts représentent des liaisons hydrogènes et certains parmi eux influencent les interactions magnétiques aux échelles cristallines et moléculaires.

<sup>1</sup> Les incertitudes sont estimées uniquement à partir de celles des atomes lourds. Toutes les positions des atomes d'hydrogène sont fixées.

Exceptée la liaison hydrogène la plus longue H143...O1<sup>iii</sup>, ces liaisons avaient déjà été mises en évidence par Pillet lors de son étude sur ce composé. Par comparaison aux travaux actuels, les distances de ces liaisons hydrogène sont légèrement différentes de celles obtenues antérieurement. Cela s'explique par le fait qu'une expérience de diffraction de neutrons non polarisés a été utilisée par Pillet pour la détermination structurale du composé à 114 K tandis que les positions des atomes d'hydrogène ont été fixées aux positions neutrons lors de notre étude.

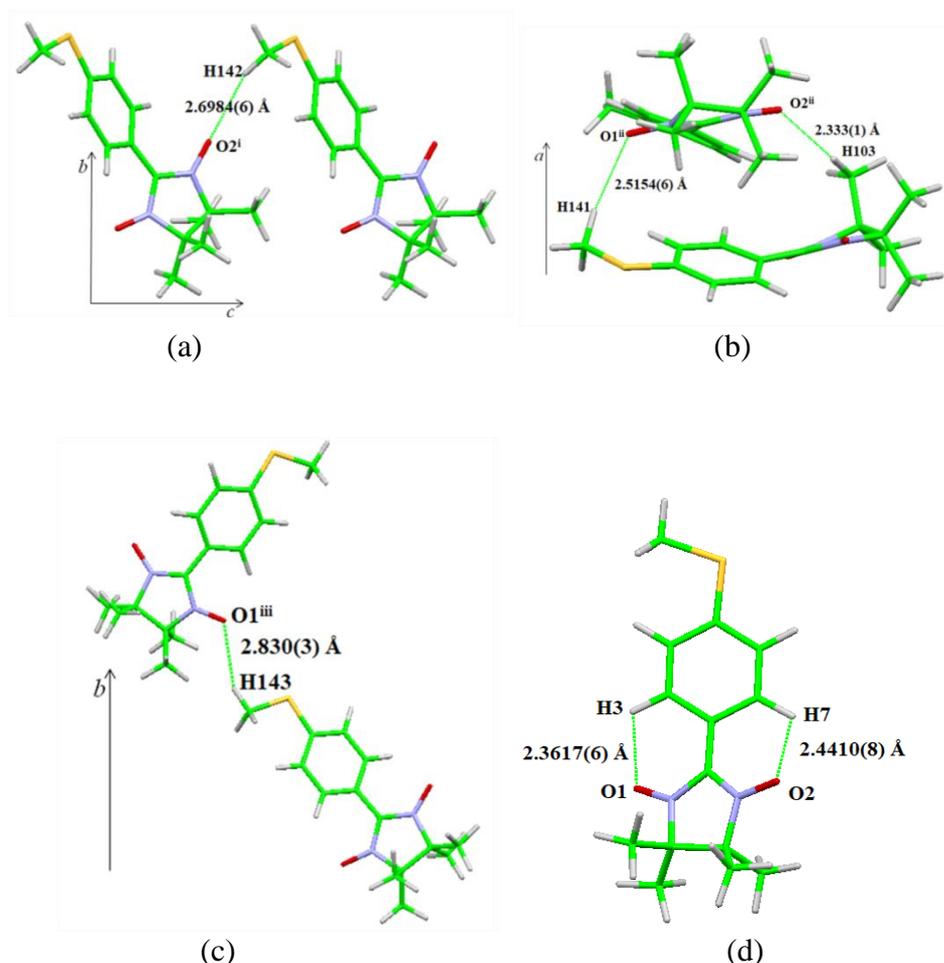


Figure IV- 6 : Représentation des contacts intermoléculaires (a, b et c) au sein de la structure du radical Nit(SMe)Ph dans le plan (001), le long des axes *a* et *b* respectivement, et des contacts intramoléculaires (d). (<sup>i</sup>*x,y,z-1* ; <sup>ii</sup>  $1/2+x, 1/2-y, z$  ; <sup>iii</sup>  $1/2-x, -1/2+y, 1-z$ ).

Atome	$n_i$	$\zeta_i(\text{bohr}^{-1})$
S	4, 4, 4, 4, 4	6.000
O	2, 2, 2, 3, 4	4.4660
N	2, 2, 2, 3, 4	3.8394
C	2, 2, 2, 3, 4	3.1762
H	1, 1	2.000

Tableau IV- 4 : Liste des paramètres  $n_i$  et  $\zeta_i$  pour les atomes S, O, N, C et H pour l'affinement multipolaire.

#### IV-1-2- Stratégie d'affinement de la densité électronique

La détermination de la densité de charge a été réalisée en utilisant le modèle de Hansen et Coppens [59]. Les fonctions d'onde permettant de calculer les facteurs de diffusion des atomes IAM pour la densité des électrons de cœur et de valence sont celles de Clementi et Roetti [60] alors que les paramètres  $n_l$  et  $\zeta_l$  pour le calcul de la fonction radiale de la partie non sphérique de la densité sont donnés dans le Tableau VI- 4. Pour les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène, ces paramètres sont les mêmes que ceux des bibliothèques des codes numériques MOLLY [59] et MOPRO [61]. Quant à l'atome de soufre, ces paramètres ont été choisis de manière à prendre en compte le maximum d'informations contenues dans les données par affinement des paramètres  $P_{lm}$  jusqu'à l'ordre des hexadécapôles. Les paramètres du modèle multipolaire à savoir,  $P_v$ ,  $P_{lm}$ ,  $\kappa$  et  $\kappa'$ , ont été affinés avec des réflexions dans une gamme de résolution inférieure à  $0.9 \text{ \AA}^{-1}$ . En ne prenant en compte que les intensités significatives ( $I > 3\sigma$ ), 6744 réflexions ont été considérées pour ces affinements.

L'affinement des paramètres du modèle pseudo atomique a été réalisé dans un premier temps en prenant en compte les différents environnements chimiques et les types d'atomes. Au début, les populations de valence et de multipôles des atomes d'oxygène, de carbone et d'azote furent contraintes en fonction de leur nature. Ces contraintes ne peuvent être appliquées sur les paramètres des multipôles qu'à la condition d'un choix adapté du système d'axes local de chaque atome comme l'indique la Figure IV- 7. Sur le groupement O—N—C—N—O le système d'axes local a été choisi pour pouvoir, au départ de l'affinement, respecter l'équivalence entre atomes d'azote et atomes d'oxygène. Ainsi, pour ce même groupement une orientation de l'axe  $z$  dans une direction perpendiculaire au plan moyen de la fonction NN a été choisie. Quant aux atomes d'hydrogène, ces paramètres furent contraints par groupe selon qu'ils appartiennent à la fonction S—CH<sub>3</sub>, à la fonction phényle ou aux autres fonctions méthyle. Les paramètres  $\kappa$  furent strictement contraints selon la nature de l'élément chimique. Pour les atomes d'hydrogène, ce paramètre fut fixé à 1.16 (Stewart [62]). Les contraintes sur les paramètres de population de valence et de multipôles des atomes lourds furent progressivement levées au cours des affinements notamment entre les atomes O1 et O2, N1 et N2, et entre les atomes de carbone du cycle phényle. Les contraintes sur les paramètres multipolaires furent maintenues pour les atomes C8 et C9 ainsi que les atomes C10, C11, C12 et C13. Les contraintes sur les populations des atomes d'hydrogène restèrent les mêmes jusqu'à la fin du modèle. Quant aux paramètres  $\kappa$ , ils restèrent contraints jusqu'à la fin des affinements.

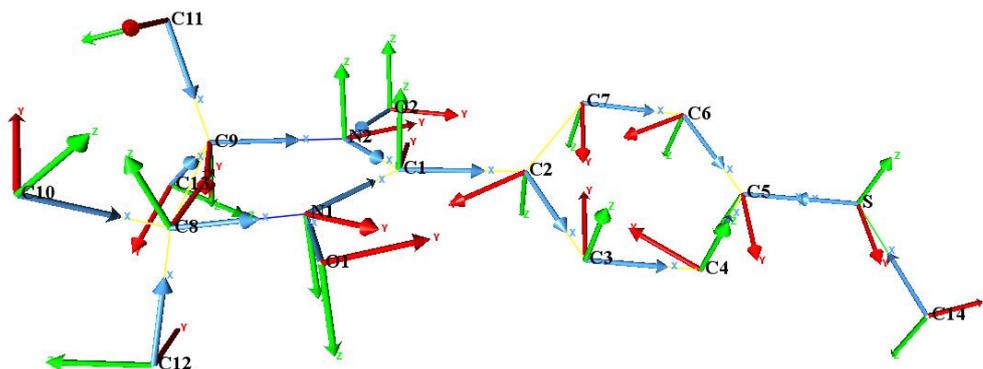


Figure IV- 7 : Systèmes d'axes locaux pour chaque atome de la molécule du radical Nit(SMe)Ph. Les axes **bleu**, **rouge** et **vert** indiquent respectivement les directions **x**, **y** et **z**. Les atomes d'hydrogène sont omis pour clarifier la Figure.

Le choix de l'ordre de l'expansion multipolaire dépend du type d'atome (voir Tableau IV- 4). En effet, pour les atomes d'oxygène, d'azote et de carbone, l'ordre maximal fut  $l=3$  (octupôles). Quant à l'atome de soufre, l'élément chimique le plus lourd du composé, l'ordre des multipôles fut  $l=4$  correspondant à un nombre quantique orbital égal à 2. Pour les atomes d'hydrogène, seul le dipôle orienté dans la direction de la liaison fut affiné. Tout au long de ces affinements, la contrainte d'électronneutralité fut appliquée permettant le maintien du nombre total d'électrons de valence de la molécule à 103 électrons.

## IV-2- Diffraction de neutrons polarisés et densité de spin

L'expérience de diffraction des neutrons polarisés (DNP) sur un échantillon de dimensions  $3.5 \times 2.5 \times 1.5 \text{ mm}^3$  a été réalisée par Pontillon et al. [47, 48] en utilisant la ligne DN2 du réacteur SILOE de l'institut Laue Langevin (ILL) à Grenoble. Tout au long de l'expérience, l'échantillon a été soumis à une température de 5.3 K et un champ magnétique externe de 8 T (voir Tableau IV- 1). Après traitement, cette expérience a permis d'avoir un jeu moyenné de 357 rapports de flipping pour une résolution maximale de  $0.55 \text{ \AA}^{-1}$ . La difficulté d'atteindre une résolution supérieure dans l'espace réciproque est liée aux limites imposées par l'appareillage utilisé et au caractère diffus de l'électron célibataire.

La première modélisation de la densité de spin sur ce radical (voir Figure IV- 8a et 8c) a été réalisée grâce à la méthode par maximisation d'entropie [47]. Ce n'est que deux ans plus tard qu'une modélisation a été réalisée en utilisant un modèle d'affinement en fonction d'onde (voir Figure IV- 8b et 8d) [48]. Dans ce modèle, la densité de spin est construite à partir d'une combinaison linéaire des orbitales atomiques  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  et  $2p_z$  des atomes C, N et O du

groupement NN, tandis que la densité de spin des autres atomes du squelette de la molécule a été considérée sphérique. Ce modèle fixe l'orientation de l'orbitale  $2p_z$  dans la direction perpendiculaire au plan moyen de la fonction NN.

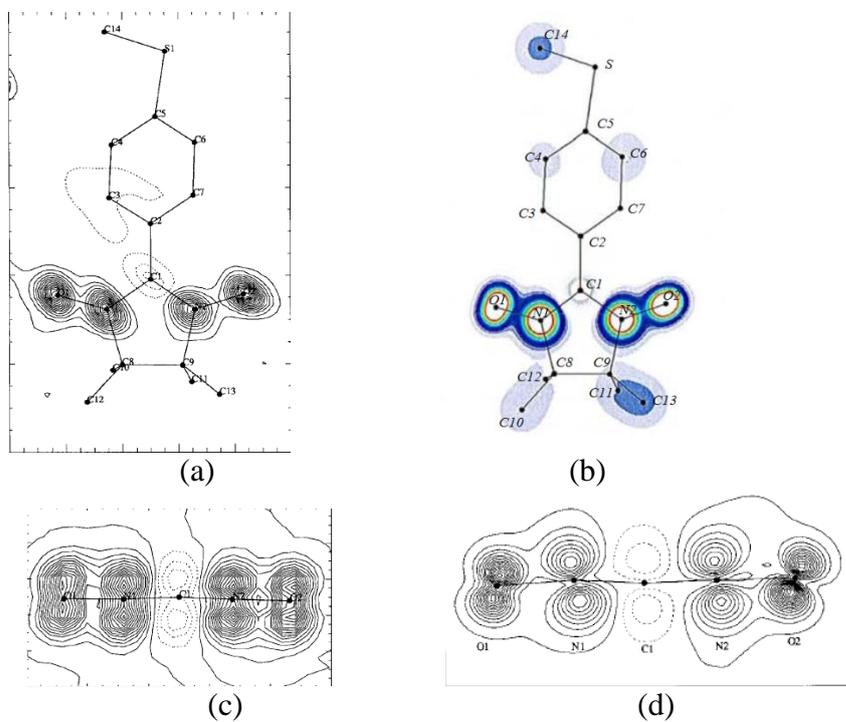


Figure IV- 8 : Projection de la densité de spin dans le plan moyen de la molécule Nit(SMe)Ph et obtenue : (a) par la méthode par maximisation d'entropie et (b) par affinement en fonction d'onde. Projection de la densité de spin dans le plan perpendiculaire à la molécule et contenant le groupement O—N—C—N—O et obtenue : (c) par la méthode par maximisation d'entropie et (d) par affinement en fonctions d'onde d'après Pontillon et al. [47, 48, 50], contours à  $0.04 \mu_B \text{Å}^{-2}$ .

La projection de la densité de spin dans le plan moyen perpendiculaire au plan de la fonction NN est représentée sur les Figures IV- 8c et 8d. Ces travaux montrent que la densité de spin sur les atomes d'azote et d'oxygène est perpendiculaire aux liaisons d'après la méthode par maximisation d'entropie. Cela traduit la délocalisation d'une même orbitale moléculaire sur les deux fragments N—O. Nous voyons que sur la fonction NN, seul l'atome de carbone hybridé en  $sp^2$  porte un spin négatif (voir Figure IV- 8). Ces résultats montrent également qu'il existe aussi des atomes qui portent de faibles valeurs mais significatives de spin dans les fonctions méthyles, thio-méthyle et phényle.

### IV-3- Déterminations expérimentales et théoriques des densités de charge et de spin

IV-3-1- Modélisations expérimentales des densités de charge et de spin par affinement joint

IV-3-1-1- Stratégie d'affinement

Le but de l'affinement joint est de déterminer les paramètres structuraux et multipolaires décrivant simultanément les densités électroniques et de spin. Il faut d'abord identifier et sélectionner les principaux atomes porteurs de spin et leurs paramètres (population et de contraction/expansion) à affiner en charge et en spin. Pour ce radical, ce sont les atomes du groupement O—N—C—N—O de la fonction NN qui sont les porteurs de spin comme cela a été discuté ci-dessus. La valeur initiale du spin sur chaque atome d'oxygène et d'azote a été fixée à  $0.25\mu_B$ , soit un spin total fixé à  $1\mu_B$  sur un monomère en appliquant l'hypothèse de la saturation du spin. Dans le cadre de cet affinement, les paramètres multipolaires dont la valeur absolue était cinq fois supérieure ou égale à celle de leur écart-type ( $P_{lm} \geq 5\sigma(P_{lm})$ ) ont été dédoublés jusqu'à l'ordre des quadrupôles. Ainsi les paramètres multipolaires dédoublés pour les atomes d'oxygène sont  $P_x, P_z, P_{z2}, P_{x2-y2}$  tandis que pour les atomes d'azote ce sont les paramètres  $P_{z2}, P_{x2-y2}$  et  $P_{xy}$ . Quant au carbone  $sp^2$  situé entre les groupements N—O, les multipôles dédoublés sont :  $P_x, P_z, P_{z2}, P_{x2-y2}$  et  $P_{zy}$ . Ce choix est établi à partir du système d'axes locaux de la Figure IV-7.

Afin de mieux modéliser les données de la DNP à 5.3 K, les paramètres d'agitation thermique des atomes de soufre, d'azote, d'oxygène et de carbone obtenus par diffraction de neutrons non polarisés ( $U_{ijN}$ ) à 10 K par l'équipe de Pontillon [47] lors de l'étude précédente de densité de spin ont été repris.

Les paramètres de contraction/expansion de la densité de valence des atomes d'oxygène et d'azote ont également été dédoublés. Ceux du carbone C1 sont restés contraints aux autres atomes de carbone.

Une fois la convergence atteinte, tous les atomes restants du squelette de la molécule ont successivement été dédoublés et leurs différentes populations monopolaires ont été affinées. Certains atomes d'hydrogène impliqués dans des contacts inter/intramoléculaires ont également été dédoublés. A l'issue de cette procédure, les atomes d'hydrogène dont les

populations de spin sont significatives par rapport à l'écart-type sont ceux participants aux liaisons hydrogène H3...O1, H103...O2 et H143...O1. Tous les atomes dont les paramètres de populations de valence ont été dédoublés étaient indépendants. Au cours de cet affinement joint, l'ordre des multipôles de tous les atomes d'hydrogène a été élevé à celui des quadrupôles. En plus, les levées de contrainte sur les paramètres de population de valence entraînent une différence entre les modélisations avant et après affinement joint. L'ensemble des paramètres explicitement affinés tout au long de l'affinement joint est récapitulé dans le Tableau IV- 5.

	Fact. Ech.		XYZ	U <sub>ijX</sub>	U <sub>ijN</sub>	κ	κ'	κ <sup>↑↓</sup>	P <sub>v</sub>	P <sub>lm</sub>	P <sub>v</sub> <sup>↑↓</sup>	P <sub>lm</sub> <sup>↑↓</sup>
R. X	×		×	×		×	×	×	×	×	×	×
N. P.		×			[47]			×			×	×

Tableau IV- 5 : Liste des paramètres explicitement affinés à la fin de la modélisation

R <sub>X</sub> (%)	wR <sub>X</sub> (%)	GoF <sub>X</sub>	R <sub>NP</sub> (%)	wR <sub>NP</sub> (%)	1-R  (%)	GoF <sub>NP</sub>	No. Obs <sub>X</sub>	No. Obs <sub>NP</sub>	No. Par. <sub>X</sub>	No. Par. <sub>NP</sub>	Pondération
1.96	2.62	0.917	/	/	/	/	6744 (I>3σ)	/	265	/	R. X seuls
1.85	2.39	0.846	7.03	0.61	0.15	1.724	6744 (I>3σ)	352	405	70	NLOG
1.87	2.42	0.861	6.89	0.60	0.15	1.711	6744 (I>3σ)	352	405	70	LOG

Tableau IV- 6 : Paramètres d'accord statistique à la fin de l'affinement avec les données de l'expérience rayons X seuls et affinements joints

### VI-3-1-2- Evaluation du modèle

L'affinement a été réalisé en appliquant parallèlement les pondérations NLOG et LOG. Dans les deux cas et à chaque étape, nous nous sommes assurés que la convergence était atteinte. Les paramètres d'accord statistique sont donnés dans le Tableau VI- 6. Quoique le modèle obtenu en utilisant uniquement les données de la DRX ne soit pas comparable à ceux obtenus en utilisant les pondérations NLOG et LOG, nous notons que l'affinement joint à travers ces pondérations améliore le modèle. La différence entre les pondérations LOG et NLOG de 0.02% pour le paramètre R<sub>X</sub> et 0.03% pour le paramètre wR<sub>X</sub> est peu significative. Quant au goodness of fit (GoF<sub>X</sub>) la différence sur ce paramètre statistique est de 0.01 même si ces différences plaident pour une modélisation optimale de la densité électronique avec la pondération NLOG. 405 paramètres ont été utilisés au lieu de 265 pour l'affinement contre les données de la DRX uniquement. Cette différence entre les nombres de paramètres affinés est

liée à la levée des contraintes entre les paramètres de population de valence et à l'accroissement de l'ordre du développement en multipôles des atomes d'hydrogène.

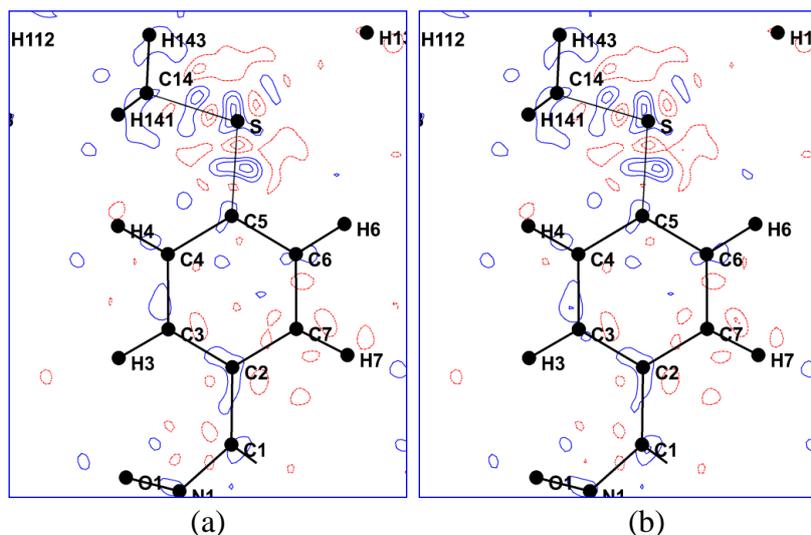


Figure IV- 9 : Cartes résiduelles tracées ( $\sin\theta/\lambda \leq 0.9 \text{ \AA}^{-1}$ ;  $(I > 3\sigma)$  6744 réflexions) dans le plan C3-C7-C5 avec les pondérations (a) NLOG (b) LOG. Contours à intervalles de  $0.05 \text{ e. \AA}^{-3}$ , positifs : bleu et négatifs : rouge.

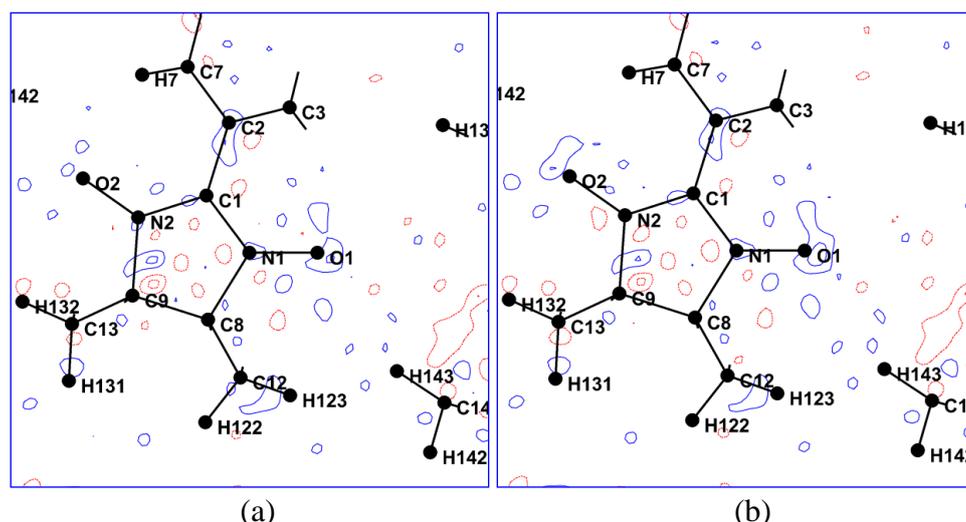


Figure IV- 10 : Cartes résiduelles tracées ( $\sin\theta/\lambda \leq 0.9 \text{ \AA}^{-1}$ ;  $(I > 3\sigma)$  6744 réflexions) à la fin de l'affinement joint dans le plan de la fonction NN avec les pondérations (a) NLOG et (b) LOG. mêmes contours que Figure IV- 8.

Les cartes de densité électronique résiduelles à la fin de cette modélisation par affinement joint sont données par les Figures IV- 9 et 10. Elles sont calculées avec des données dans une gamme de résolution inférieure à  $0.9 \text{ \AA}^{-1}$ . Sur ces cartes, quelque soit la pondération, il reste des pics positifs de densité dont la valeur maximale s'élève à  $0.15 \text{ e \AA}^{-3}$  dans la partie S—CH<sub>3</sub> et plus particulièrement autour de l'atome de soufre. Dans la partie NN, quelques faibles résidus sont observés autour de l'atome O1 ( $0.10 \text{ e \AA}^{-3}$ ). Il est important de noter que les cartes résiduelles sont quasiment identiques quelle que soit la pondération, en accord avec la proximité des valeurs des paramètres d'accords statistiques. Ces cartes résiduelles, notamment autour de l'atome O1, sont en légère faveur de la pondération NLOG.

Dans le Tableau VI-6, les paramètres d'accord statistique obtenus pour l'expérience de DNP sont données après avoir affiné 70 paramètres avec 352 rapports de flipping. Pour cette modélisation de densité de spin, après utilisation des pondérations NLOG et LOG, les paramètres  $R_{NP}$ ,  $wR_{NP}$  et  $GoF_{NP}$  diffèrent respectivement de 0.14%, 0.01% et 0.013. Quant au paramètre  $|1 - R|$ , sa valeur reste la même, montrant la même prise en compte par les deux pondérations des informations contenues dans les facteurs de structure magnétique. Pour les deux pondérations le paramètre  $wR_{NP}$  prend des valeurs particulièrement faibles, indiquant une bonne estimation des incertitudes sur les rapports de flipping. Dans l'ensemble, ces paramètres sont plus faibles pour la pondération LOG qui privilégie l'expérience DNP. De cette modélisation de densité de spin par affinement joint il ressort que, pour cette expérience, la pondération LOG offre une meilleure statistique comparée à la pondération NLOG. Ce résultat est lié à la particularité de la pondération LOG à augmenter le poids de l'expérience avec un faible nombre de données. Pour cette raison nous choisirons la pondération LOG pour les résultats à commenter.

#### IV-3-2- Les méthodes théoriques

Pour une description complémentaire de notre radical, nous nous sommes tournés vers les méthodes théoriques, plus particulièrement les méthodes DFT (Density Functional Theory) et les calculs CASSCF (Complete Active Space Self-Consistent Field). Un des objectifs de l'utilisation de ces méthodes *ab initio* consistait à déterminer quel niveau de calcul était nécessaire pour reproduire la réalité expérimentale. Tous les calculs ont été faits à partir de la géométrie expérimentale. L'exploitation théorique consista à utiliser soit un monomère (une molécule) soit un dimère (deux monomères). Ce dernier est constitué de deux molécules liées par les liaisons hydrogène (H141...O1<sup>ii</sup> et H103...O2<sup>ii</sup> précédemment décrites (Figure IV- 6b)).

Les calculs DFT de deux types ont été réalisés par Zéyin Yan dans le cadre de sa thèse de doctorat [63] (CentraleSupélec, France). Le premier type de calculs DFT est purement moléculaire et il a été effectué à l'aide du code GAUSSIAN09 [64], en utilisant les fonctionnelles hybrides M06-2X [65], CAM-B3LYP [66, 67] et B3LYP [68] couplée à la base de fonctions de type cc-pVDZ. Quant au deuxième type, il permet de prendre en compte les effets liés au cristal via le CODE CRYSTAL14 [69] et ont servi de compléments aux calculs moléculaires.

Des calculs CASSCF ont été réalisés par A. Genoni et M. Marazzi (Institut Jean-Barriol, Université de Lorraine, France) à l'aide du code numérique MOLCAS [70]. Lors de

ces calculs, les bases de fonctions cc-pVDZ et ANO-L-DZVP ainsi que les espaces actifs à deux dimensions (7,8) et (10,10) ont respectivement été utilisées.

## IV-4- Résultats et Discussions

### IV-4-1- Densité électronique expérimentale et de ses propriétés topologiques

#### IV-4-1-1- Populations de valence et de contraction/expansion

La modélisation multipolaire permet une estimation directe des charges atomiques via les populations de valence  $P_v$ . Les Tableaux IV-7, 8 et 9 contiennent respectivement les valeurs des paramètres  $P_v$  et  $\kappa$  obtenues après affinement joint.

Atome	$P_v(e)$	Atome	$P_v(e)$	Atome	$P_v(e)$
S	6.69(3)	C6	3.93(2)	H4	0.91(1)
O1	6.05(1)	C7	4.23(2)	H6	0.93(1)
O2	6.01(1)	C8	4.14(2)	H7	0.86(1)
N1	4.98(1)	C9	4.09(2)	H103	0.87(1)
N2	4.99(1)	C10	4.06(2)	H141	0.94(1)
C1	4.16(2)	C11	4.07(2)	H142	0.94(1)
C2	3.94(2)	C12	4.01(2)	H143	0.86(1)
C3	4.21(2)	C13	4.14(2)	H restants	0.89(1)
C4	4.01(2)	C14	4.12(2)		
C5	4.23(2)	H3	0.83(1)		

Tableau IV- 7 : Populations de valence ( $P_v$ ) à l'issue des affinements joints

A l'exception des atomes C2 et C6, les atomes de carbone et de soufre ont des populations de valence supérieures à leurs valeurs nominales. Nous remarquons qu'en moyenne tous les atomes du squelette de la molécule expriment une expansion des parties radiales des contributions sphériques et anisotropes à la densité électronique de valence. Les populations de valence des atomes d'hydrogène varient entre 0.83(1)  $e$  et 0.94(1)  $e$  pour un paramètre  $\kappa$  fixé à 1.16. Toutefois, il faut rappeler que la charge n'est pas une quantité physique mesurable contrairement au potentiel et au champ électrostatique et que les paramètres  $P_v$  donnent une information de la charge de l'atome. La charge atomique dépend de sa définition. Dans le cas du paramètre  $P_v$ , il existe un recouvrement entre les densités des deux atomes formant une liaison chimique biaisant la définition de celle-ci. Un meilleur moyen de définir la charge d'un atome est de calculer sa valeur dans son bassin atomique par la méthode AIM (Atoms In Molecule).

Atome	$\kappa$	$\kappa'$
S	0.956(2)	1.00(2)
O	0.980(2)	0.81(1)
N	0.993(1)	0.879(9)
C	0.9752(8)	0.914(3)

Tableau IV- 8 : Valeurs des paramètres de  $\kappa$  et  $\kappa'$  à la fin de l'affinement joint

Atome	$\kappa^\uparrow$	$\kappa^\downarrow$	$P_v^\uparrow (e)$	$P_v^\downarrow (e)$
O1	0.9989(8)	0.959(1)	3.155(5)	2.911(5)
O2			3.114(6)	2.891(6)
N1	1.006(1)	0.976(1)	2.659(7)	2.324(7)
N2			2.649(7)	2.354(7)
C1	0.9752(8)		2.008(9)	2.152(9)

Tableau IV- 9 : Population de valence et paramètre  $\kappa$  en spin

De la modélisation résolue en spin, il a été possible de dédoubler les paramètres  $\kappa$  des atomes d'azote et d'oxygène (voir Tableau IV- 9). Les atomes d'oxygène O1 et O2 ont les paramètres  $P_v^\uparrow/P_v^\downarrow$  de valeurs 3.155(5) e / 2.911(5) e et 3.114(6) e / 2.891(6) e tandis que les atomes d'azote N1 et N2 ont des  $P_v^\uparrow/P_v^\downarrow$  de 2.659(7) e / 2.324(7) e et 2.649(7) e / 2.354(7) e. A ces valeurs sont associés les valeurs 0.9989(8)/0.959(1) et 1.006(1)/0.976(1) des paramètres  $\kappa^\uparrow/\kappa^\downarrow$  des atomes d'oxygène et d'azote respectivement. Pour ces deux atomes les résultats indiquent que les paramètres en spin up sont systématiquement supérieurs à ceux en spin down. Quant à l'atome C1, c'est l'inverse qui est observé sur les paramètres  $P_v$  pour un paramètre  $\kappa$  non dédoublé et contraint à celui des autres atomes de carbone de la molécule. Il en résulte que les paramètres des électrons en spin up majoritaires ont une contraction plus importante que celle des électrons en spin down. Ce résultat semble indiquer que les prédictions de Becker [71] sur les éléments de transition magnétiques dans un champ de ligand pourraient s'étendre aux atomes légers [70].

#### IV-4-1-2- Analyse des cartes de déformation statique

Les cartes de densité électronique de déformation statique obtenues à l'issue de ces affinements sont données dans la Figure IV- 11. De part et d'autre de chacun des atomes d'oxygène (Figure IV- 11a et 11b), il est aisé de reconnaître les pics de densité électronique caractérisant leurs paires libres. En accord avec les études expérimentales de densité de charge faites antérieurement par Pillet, celles-ci sont quasiment perpendiculaires aux liaisons

N—O. En effet, dans leur plan du tracé (C—N—O), l'angle formé entre chaque paire libre et la liaison N—O est égal à 100°. Cette valeur est particulière par comparaison aux paires libres de l'atome d'oxygène d'une liaison double C=O du groupe carbonyle, formant une ouverture angulaire sensiblement égale à 120° [73-74]. En fait, l'atome d'oxygène dans le groupe carbonyle est hybridé en  $sp^2$  et l'orbitale hybride formée contient une importante contribution de l'orbitale  $s$ . Dans le cas actuel où nous avons à faire une liaison N—O, la contribution de l'orbitale  $s$  est faible et c'est une spécificité de la fonction NN. En effet, ce constat avait été fait pour la première fois sur le *p*-nitropyridine N-oxide par Coppens et al. [75] en 1976, de Kubicki et al. sur le 1-phényl-4-nitroimidazole (qui n'est pas un radical) en 2002 [76] et de Ziessel et al. sur le radical bis nitronyle-nitroxyde (appelé par la suite D-Nit2) en 2004 [77].

Par ailleurs, la densité électronique le long de la liaison N—O est atypique. Dans les liaisons N—O (Figures IV- 11a et 11b), il y a une importante polarisation de la densité. Elle s'accompagne d'une concentration de charge vers les atomes d'azote accompagnée d'une déplétion à proximité des atomes d'oxygène. Dans le cas de notre radical, le pic de concentration (entre 0.30 et 0.35  $e\text{Å}^{-3}$ ) orienté vers l'azote est semblable à ceux du radical *m*-(éthynyl)pyridyl NN [78], mais reste faible comparé aux pics dans le 1-Phényl-4-nitroimidazole [76] (entre 0.50 et 0.85  $e\text{Å}^{-3}$ ). Cela montre que dans les liaisons N—O des fonctions NN, il y a une déplétion qui caractérise l'orbitale moléculaire anti-liante  $\pi^*$  délocalisée sur les deux groupes N—O de la fonction NN (voir Figure IV- 12).

Un point important à souligner en observant ces cartes expérimentales est le caractère dissymétrique des densités électroniques dans les liaisons N—O. Nous voyons que le long de la liaison N1—O1 il y a moins de contours de densité électronique positive proche de N1 qu'il y en a à proximité de N2 dans la liaison N2—O2. En fait le maxima de densité orienté vers l'atome d'azote est de 0.30  $e\text{Å}^{-3}$  près de N1 tandis qu'il est 0.45  $e\text{Å}^{-3}$  vers l'atome N2. Par ailleurs, les maxima de densité décrivant les paires libres des atomes O1 et O2 sont très différents. On note autour de l'atome O2 une dissymétrie significative des maxima (0.10  $e\text{Å}^{-3}$  et 0.30  $e\text{Å}^{-3}$ ) tandis qu'autour de l'atome O1 les valeurs des maxima sont proches (0.25  $e\text{Å}^{-3}$  et 0.3  $e\text{Å}^{-3}$ ). Cette dissymétrie entre ces groupes N—O dans le plan principal de la fonction NN pourrait être liée aux effets des différents environnements cristallins de chacun des atomes d'oxygène.

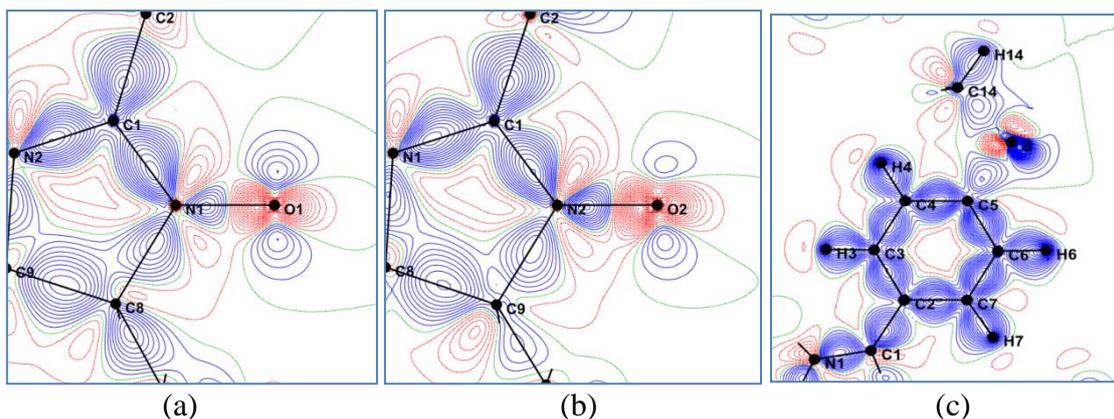


Figure IV- 11 : Cartes de densité électronique de déformation statique à la fin de l'affinement joint dans les plans (a) N1-O1-C1, (b) N2-O2-C1 et (c) phényle. Contours au pas de  $0.05 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$  positifs : bleu continu, négatifs : rouge pointillés et neutre : vert.

Sur la Figure IV- 11c est représentée la carte de densité électronique de déformation statique dans le plan phényle de la molécule après affinement joint. Les maxima de densité dans les liaisons C—C varient entre  $0.55$  et  $0.65 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ . La résonance électronique entre les liaisons du cycle aromatique se caractérise par des liaisons C—C quasi égales (entre  $1.3869(6) \text{ \AA}$  et  $1.4053(6) \text{ \AA}$ ) et plus courtes que celle correspondante à une simple liaison C—C ( $1.54 \text{ \AA}$ ). Elles indiquent un caractère  $\sigma$ - $\pi$  assez prononcé comme attendu. Dans la partie NN, les distances des liaisons C1—N1 ( $1.3562(6) \text{ \AA}$ ) et C1—N2 ( $1.3515(6) \text{ \AA}$ ) sont plus courtes que celle d'une liaison simple C—N ( $1.47 \text{ \AA}$ ) avec une densité de déformation égale à  $0.6 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ . La liaison C1—C2 ( $1.4567(6) \text{ \AA}$ ) est également plus courte qu'une simple liaison C—C indiquant aussi un caractère  $\sigma$ - $\pi$  mais moins important que celui des liaisons C—C du cycle phényle ; cette résonance semble s'étendre du cycle aromatique aux liaisons C—N et N—O du groupement NN. Ces observations sur le cycle phényle et dans les liaisons C1—C2, C1—N1 et C2—N2 mettent en évidence le caractère conjugué de ce système. Cette analyse, est en accord avec les résultats antérieurs [49, 50].

Les résultats expérimentaux sur la fonction NN ont été confrontés à ceux obtenus par des méthodes théoriques de type DFT (voir Figures IV-12 et 13). Les densités de charge théoriques après calculs moléculaires à l'aide du code GAUSSIAN09 (voir Figure IV-12) le long des deux groupements N—O ainsi que celles des paires libres sont identiques contrairement à l'expérience. Par ailleurs, l'apport du CODE Crystal14 (voir Figure IV-13), qui contrairement au code GAUSSIAN, prend en compte les effets cristallins (car il exploite la symétrie du cristal étudié) n'apporte aucune évolution des modèles des calculs DFT malgré les différents environnements chimiques des atomes O1 (O1...H141, O1...H3 et O1...H143) et O2 (O2...H142, O2...H7, O2...H103). Cette méthode de calcul, semble donc être

complètement indifférente aux effets des environnements de chaque groupe N—O. Par ailleurs elles reproduisent mal la densité électronique dans la liaison N—O si une comparaison entre la Figure IV-11 et les Figures IV-12 et IV-13 est faite.

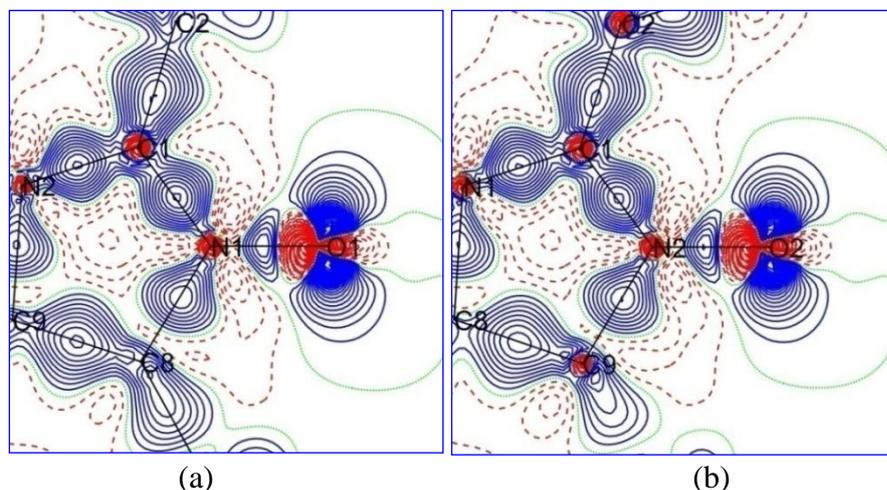


Figure IV- 12 : Cartes de densité électronique de déformation statiques obtenues par calculs DFT à l'aide du code Gaussian09 dans les plans (a) N1-O1-C1 et (b) N2-O2-C2. Mêmes contours que pour la Figure IV-11.

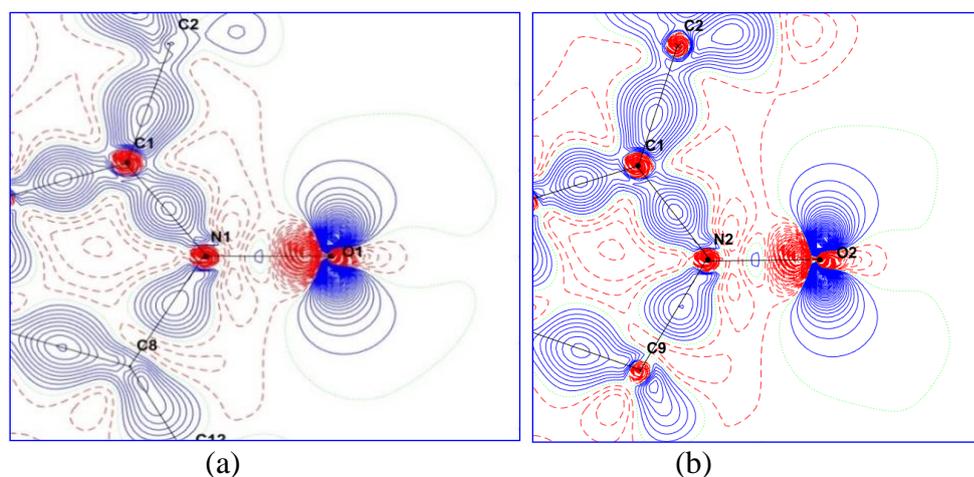


Figure IV- 13 : Cartes de densité électronique de déformation statique obtenues par calculs DFT à l'aide du code CRYSTAL14 dans les plans (a) N1-O1-C1 et (b) N2-O2-C2. Mêmes contours que pour la Figure IV-11.

#### IV-4-1-3- Propriétés topologiques de la densité électronique

##### IV-4-1-3-1- Analyse des charges nettes par la méthode AIM

Aux populations de valence, il est judicieux d'associer les charges nettes (Ch. N.) calculées par intégration dans les bassins atomiques après partitionnement selon la théorie AIM (Atom In Molecule) élaborée par Bader (Tableau IV- 10). Ces charges permettront d'identifier les mécanismes de transfert de charge au sein de la molécule. L'incertitude sur chaque charge nette après intégration numérique dans les bassins atomiques est estimée à 0.04

$e$  pour un atome soit  $1.6 e$  sur l'unité asymétrique. Sur l'ensemble de la molécule, excepté les atomes C1, C8 et C9, tous les atomes non hydrogène du squelette de la molécule portent des charges négatives. La particularité de ces 3 atomes chargés positivement est leur environnement chimique. En effet, le carbone C1, porte la charge la plus positive de la molécule ( $0.55 e$ ) et il possède un faible volume par comparaison aux autres atomes de carbone hybridés en  $sp^2$ . Cette particularité est liée à l'influence sur ce dernier de l'électronégativité des atomes d'azote N1 ( $-0.37 e$ ) et N2 ( $-0.38 e$ ). Quant aux atomes C8 ( $0.03 e$ ) et C9 ( $0.10 e$ ), ils sont quasiment neutres car ils ne subissent que faiblement les effets de l'électronégativité des atomes d'azote auxquels ils sont liés.

Dans la partie phényle, chaque atome de carbone présente en moyenne une charge nette négative ( $-0.22 e$ ) associée à la charge positive des atomes d'hydrogène auxquels ils sont liés (entre  $0.08 e$  et  $0.17 e$ ). Ceux des groupements méthyles ont également des valeurs positives variant entre  $0.05 e$  et  $0.12 e$ . Il en résulte que la somme des charges nettes au sein de la fonction thiométhylephényle est négative ( $-1.86 e$ ) tandis que celle de la fonction tétraméthyle de la fonction NN est positive ( $0.60 e$ ). Dans la partie NN, les groupements N1—O1 ( $-0.64 e$ ) et N2—O2 ( $-0.62 e$ ) sont négatifs tandis que le carbone C1 ( $0.55 e$ ) est positif. Il vient que le groupement O—N—C—N—O porte une charge globale négative ( $-0.71 e$ ). Cette configuration des charges est en accord avec les travaux antérieurs [50].

Les atomes d'hydrogène sont tous chargés positivement et constituent des régions de potentiel électrostatique positif autour de la molécule principalement autour des groupements phényle et tétraméthyle de la fonction NN. Ces zones de l'espace de potentiel positif favoriseront des attractions électrostatiques avec les atomes d'oxygène des molécules voisines malgré les distances relativement importantes (entre  $2.33\text{\AA}$  et  $2.83\text{\AA}$ ).

La charge nette de l'atome O1 ( $-0.27 e$ ) est très légèrement supérieure à celle de l'atome O2 ( $-0.24 e$ ). A cette différence, est associé un écart entre les volumes des bassins atomiques de ces deux atomes. Ces résultats traduisent les différences qui existent entre les environnements intra et intermoléculaires des deux atomes d'oxygène de la molécule. Ces différences pourraient expliquer l'existence de la dissymétrie entre les groupements N—O.

Atome	Ch. N. (e)	Vol. (Å <sup>3</sup> )	Atome	Ch. N. (e)	Vol. (Å <sup>3</sup> )	Atome	Ch.N. (e)	Vol. (Å <sup>3</sup> )
S	-0.50	32.4	C9	0.10	6.1	H111	0.14	5.1
O1	-0.27	19.9	C10	-0.17	11.6	H112	0.07	7.0
O2	-0.24	18.1	C11	-0.22	11.70	H113	0.13	7.3
N1	-0.37	9.1	C12	-0.16	11.0	H121	0.14	5.5
N2	-0.38	9.4	C13	-0.25	11.3	H122	0.08	6.2
C1	0.55	8.5	C14	-0.33	11.6	H123	0.12	7.3
C2	-0.03	10.9	H3	0.17	6.7	H131	0.08	7.0
C3	-0.35	15.0	H4	0.11	6.8	H132	0.10	7.4
C4	-0.20	13.7	H6	0.08	7.7	H133	0.12	7.0
C5	-0.36	10.9	H7	0.12	6.6	H141	0.12	5.5
C6	-0.06	12.6	H101	0.05	6.0	H142	0.05	6.6
C7	-0.30	13.5	H102	0.11	8.9	H143	0.10	6.5
C8	0.03	6.2	H103	0.13	5.9			

Tableau IV- 10 : Charges nettes (e) et volumes (Å<sup>3</sup>) expérimentaux des bassins atomiques après intégration

#### IV-4-1-3-2- Analyse des propriétés topologiques aux points critiques de liaison

##### IV-4-1-3-2-1- Analyse au sein de la molécule

Les valeurs expérimentales de la densité, du Laplacien et de l'ellipticité aux différents points critiques de liaisons de la molécule sont données dans le Tableau IV-11. Les caractéristiques topologiques aux points critiques des liaisons C—C du cycle phényle en moyenne ( $\nabla^2 \rho_{cp} = -17.6 \text{ e.Å}^{-5}$ ;  $\rho_{cp} = 2.1 \text{ eÅ}^{-3}$  et  $\varepsilon = 0.2$ ) correspondent à celles d'un cycle aromatique. Au sein du groupement O—N—C—N—O, les liaisons C—N ont en moyenne des caractéristiques topologiques ( $\nabla^2 \rho_{cp} = -19 \text{ e Å}^{-5}$ ;  $\rho_{cp} = 2.2 \text{ e Å}^{-3}$  et  $\varepsilon = 0.3$ ) en accord avec des distances plus courtes que celle d'une liaison C—N simple (1.50Å). Quant à la liaison C5—S dont la longueur est de 1.7579(12) Å ( $\nabla^2 \rho_{cp} = -3.8 \text{ e Å}^{-5}$ ,  $\rho_{cp} = 1.3 \text{ e Å}^{-3}$  et  $\varepsilon = 0.2$ ), ses propriétés topologiques sont comparables à celles obtenues pour la liaison S2—C3 (1.7 Å,  $\nabla^2 \rho_{cp} = -3.1 \text{ e Å}^{-5}$ ,  $\rho_{cp} = 1.3 \text{ e Å}^{-3}$  et  $\varepsilon = 0.2$ ) dans le bis(thiométhylène tétrathiafulvalence) [81] ou aux liaisons S—C de l'iododithiolone (1.7 Å,  $\nabla^2 \rho_{cp} = -6.1 \text{ e Å}^{-5}$ ,  $\rho_{cp} = 1.4 \text{ e Å}^{-3}$  et  $\varepsilon = 0.1$ ) [73]. Dans notre radical, cette liaison est plus courte que la liaison simple S—C14 (1.8017 (14) Å) aux caractéristiques topologiques moins importantes ( $\nabla^2 \rho_{cp} = -2.8 \text{ e Å}^{-5}$ ,  $\rho_{cp} = 1.2 \text{ e Å}^{-3}$  et  $\varepsilon = 0.1$ ). La liaison C1—C2 (1.4567(6) Å) servant de pont entre le cycle aromatique et la fonction NN, possède une distance légèrement inférieure à la moyenne des liaisons simples C—C (1.5251(6) Å) de la partie tétraméthyle. Ses caractéristiques topologiques ( $\nabla^2 \rho_{cp} = -13.1 \text{ e Å}^{-5}$ ,  $\rho_{cp} = 1.8 \text{ e Å}^{-3}$  et  $\varepsilon = 0.1$ ) sont plus importantes que celles des liaisons C—C ( $\nabla^2 \rho_{cp} = -10.0 \text{ e Å}^{-5}$ ,  $\rho_{cp} = 1.6 \text{ e Å}^{-3}$  et  $\varepsilon = 0.1$ ) du groupement tétraméthyle. Cette liaison possède donc un caractère  $\sigma$ - $\pi$  moins important que celui des liaisons C—C du cycle aromatique mais

suffisant pour participer au mécanisme de délocalisation issu des oxygènes engageant les liaisons S—C5, C—C du cycle aromatique, C1—N1, C1—N2.

Les caractéristiques topologiques des liaisons, C8—N1 ( $\nabla^2 \rho_{cp} = -7.00 \text{ e } \text{Å}^{-5}$ ,  $\rho_{cp} = 1.59 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ ) et C9—N2 ( $\nabla^2 \rho_{cp} = -6.98 \text{ e } \text{Å}^{-5}$ ,  $\rho_{cp} = 1.59 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ ) avec pour distances respectives 1.5009(6) Å et 1.5021(6) Å, sont en accord avec celle d'une liaison simple  $\sigma$ . Pour cette raison, ces liaisons ne participent pas au phénomène de résonance auxquelles sont impliquées les liaisons C1—N1 et C1—N2 qui se comportent comme des liaisons semi-doubles.

Dans la partie NN, la densité au point critique dans la liaison N2—O2 ( $\rho_{cp} = 2.69 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ ) est légèrement plus faible que celle de la liaison N1—O1 ( $\nabla^2 \rho_{cp} = 2.59 \text{ e } \text{Å}^{-5}$ ). La valeur du Laplacien de cette dernière ( $\nabla^2 \rho_{cp} = 6.22 \text{ e } \text{Å}^{-5}$ ) est inversement plus grande que celle de la liaison N1—O2 ( $\nabla^2 \rho_{cp} = 4.48 \text{ e } \text{Å}^{-5}$ ). La moyenne de l'ellipticité des liaisons N—O est de 0.2 indiquant un caractère covalent qui semble être mis en défaut par les valeurs positives du Laplacien au point critique. La positivité de leur Laplacien est due au fait que, en valeurs absolues, les courbures  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  dans les directions perpendiculaires sont inférieures à la courbure  $\lambda_3$  dans la direction longitudinale des liaisons N—O. La positivité du Laplacien au sein de ces liaisons de notre radical est due à la forte polarisation de la densité électronique en accord avec les études de Pillet. A cela s'ajoute le peuplement de l'orbitale délocalisée anti-liante SOMO.

Il faut noter que nos résultats sur les groupements N—O sont de même nature que ceux obtenus sur le radical *m*-(ethynyl)pyridyl nitronyle -nitroxyde ( $\nabla^2 \rho_{cp} = 1.1 \text{ e } \text{Å}^{-5}$ ,  $\rho_{cp} = 2.7 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ , et  $\nabla^2 \rho_{cp} = 2.8 \text{ e } \text{Å}^{-5}$ ,  $\rho_{cp} = 2.8 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ ) [77] car les valeurs du Laplacien au point critique restent positives accompagnées d'une densité importante. Ils restent cependant différents de ceux du di-nitronyle -nitroxyde (D-Nit2) ( $\nabla^2 \rho_{cp} = -2.5 \text{ e } \text{Å}^{-5}$ ,  $\rho_{cp} = 2.7 \text{ e } \text{Å}^{-3}$  et  $\nabla^2 \rho_{cp} = -3.4 \text{ e } \text{Å}^{-5}$ ,  $\nabla^2 \rho_{cp} = 2.7 \text{ e } \text{Å}^{-5}$ ). La différence entre ces trois radicaux de la même famille s'explique par la particularité du radical D-Nit2 à présenter une délocalisation électronique importante entre deux fonctions NN liée par une double liaison. Cette délocalisation atténue l'effet des orbitales anti-liantes dans les liaisons N—O du radical D-Nit2. Par ailleurs, dans ce dernier il existe une faible participation des atomes d'oxygène aux interactions intermoléculaires ce qui n'est pas le cas des autres radicaux de la même famille [77b, 78].

Liaison	$d_{(X-Y)}$ (Å)	$d_{(X-CP)}$ (Å)	$d_{(CP-Y)}$ (Å)	$\rho$ (e Å <sup>-3</sup> )	$\nabla^2 \rho$ (e Å <sup>-5</sup> )	$\varepsilon$	$\lambda_1$ (e Å <sup>-5</sup> )	$\lambda_2$ (e Å <sup>-5</sup> )	$\lambda_3$ (e Å <sup>-5</sup> )
N2—O2	1.2793(6)	0.652	0.626	2.69	4.48	0.19	-23.5	-19.7	47.6
N1—O1	1.2811(6)	0.642	0.640	2.59	6.22	0.14	-21.4	-18.8	46.5
C1—N2	1.3515(6)	0.539	0.814	2.19	-19.25	0.26	-18.2	-14.2	13.3
C1—N1	1.3562(6)	0.547	0.810	2.22	-18.94	0.27	-18.3	-14.3	13.3
C2—C1	1.4567(6)	0.657	0.800	1.78	-13.14	0.10	-12.0	-11.0	9.9
C8—N1	1.5009(6)	0.644	0.857	1.59	-7.00	0.08	-10.6	-9.8	13.34
C8—C9	1.5573(6)	0.781	0.776	1.58	-10.15	0.08	-10.4	-9.6	9.8
C9—N2	1.5021(6)	0.656	0.847	1.59	-6.98	0.07	-10.6	-9.9	13.3
C4—C5	1.3975(6)	0.682	0.717	2.10	-19.71	0.17	-15.8	-13.6	9.7
C2—C3	1.4029(7)	0.667	0.736	2.03	-16.78	0.20	-14.6	-12.2	9.9
C6—C5	1.4049(7)	0.642	0.763	2.07	-18.47	0.21	-15.4	-12.5	9.7
C2—C7	1.4053(6)	0.685	0.721	2.06	-17.65	0.20	-15.0	-12.5	9.9
C3—C4	1.3920(7)	0.704	0.689	2.02	-17.24	0.24	-14.9	-12.0	9.6
C6—C7	1.3869(6)	0.679	0.709	2.13	-19.54	0.23	-16.1	-13.1	9.6
C11—C9	1.5312(7)	0.739	0.793	1.59	-9.40	0.10	-10.2	-9.3	10.0
C13—C9	1.5196(5)	0.743	0.776	1.58	-9.92	0.08	-10.2	-9.4	9.6
C10—C8	1.5280(6)	0.752	0.776	1.62	-11.06	0.05	-10.6	-10.1	9.7
C12—C8	1.5214(6)	0.703	0.818	1.58	-9.58	0.13	-10.2	-9.1	9.7
C5—S	1.7579(12)	0.853	0.905	1.26	-3.73	0.17	-6.6	-5.6	8.5
S—C14	1.8017(14)	0.911	0.891	1.16	-2.82	0.05	-5.1	-4.9	7.2
C3—H3	1.0813(6)	0.730	0.350	1.82	-19.30	0.04	-17.6	-16.9	15.2
C4—H4	1.0795(8)	0.700	0.379	1.81	-17.69	0.07	-16.7	-15.6	14.6
C6—H6	1.0788(10)	0.701	0.378	1.87	-20.00	0.01	-17.3	-17.1	14.4
C7—H7	1.0797(6)	0.734	0.347	1.88	-19.60	0.01	-17.9	-17.7	16.1
C10—H101	1.0789(14)	0.703	0.376	1.76	-16.16	0.06	-15.8	-15.0	14.6
C10—H102	1.0808(16)	0.699	0.383	1.62	-14.29	0.01	-14.5	-14.3	14.6
C10—H103	1.0809(15)	0.704	0.378	1.73	-16.55	0.03	-15.6	-15.1	14.1
C11—H111	1.0847(7)	0.683	0.401	1.56	-11.63	0.10	-13.3	-12.1	13.8
C11—H112	1.0842(12)	0.693	0.389	1.67	-14.74	0.03	-14.5	-14.1	13.9
C11—H113	1.0741(17)	0.712	0.366	1.76	-14.41	0.09	-15.8	-14.5	15.9
C12—H121	1.0745(5)	0.708	0.369	1.77	-15.61	0.08	-16.1	-14.9	15.4
C12—H122	1.0791(8)	0.696	0.384	1.70	-15.25	0.05	-15.1	-14.4	14.2
C12—H123	1.0866(11)	0.692	0.395	1.59	-12.06	0.05	-13.4	-12.8	14.2
C13—H131	1.0816(19)	0.701	0.382	1.69	-14.60	0.02	-14.7	-14.4	14.5
C13—H132	1.0828(15)	0.692	0.390	1.65	-14.10	0.01	-14.1	-14.0	14.0
C13—H133	1.0760(10)	0.725	0.353	1.90	-18.72	0.03	-17.7	-17.2	16.2
C14—H141	1.0823(5)	0.669	0.416	1.83	-19.32	0.10	-16.5	-15.0	12.2
C14—H142	1.0802(7)	0.699	0.381	1.78	-15.53	0.07	-15.9	-14.8	15.2
C14—H143	1.0789(19)	0.708	0.371	1.75	-15.4	0.01	-15.2	-15.1	14.9

Tableau IV- 11 : Valeurs de la densité et du Laplacien aux points critiques de liaison.

#### IV-4-1-3-2-2- Analyse des interactions faibles au sein du cristal

L'étude des propriétés topologiques a également permis de mettre en évidence des interactions à l'échelle cristalline. Ces interactions sont portées par des liaisons hydrogène dont les caractéristiques topologiques sont représentées dans le Tableau IV- 12. En leur point critique, les faibles valeurs positives du Laplacien, de la densité et de l'énergie totale H correspondent à ce qui est attendu pour ce type de liaison. On peut identifier quatre liaisons hydrogène intermoléculaires (C10—H103...O2, C14—H141...O1, C14—H142...O2 et C14—H143...O1) et deux liaisons hydrogène intramoléculaires (C7—H7...O2 et C3—H3...O1). Les liaisons hydrogène intramoléculaires sont les plus fortes ( $\nabla^2 \rho_{cp} = 1.35 \text{ e } \text{Å}^{-5}$ ,  $\rho_{cp} = 0.09 \text{ eÅ}^{-3}$  et  $\nabla^2 \rho_{cp} = 1.42 \text{ eÅ}^{-5}$ ,  $\rho_{cp} = 0.09 \text{ eÅ}^{-3}$  respectivement). La liaison intermoléculaire la plus forte est C10—H103...O2 ( $\nabla^2 \rho_{cp} = 0.91 \text{ eÅ}^{-5}$ ,  $\rho_{cp} = 0.06 \text{ eÅ}^{-3}$ ) en accord avec les distances interatomiques. Cette liaison hydrogène avait déjà été caractérisée par Pillet [50] qui avait proposé l'existence d'un chemin d'interactions expliquant les propriétés magnétiques. A ces interactions s'ajoute la liaison hydrogène C14—H143...O1 dont les grandeurs topologiques sont les plus faibles ( $\nabla^2 \rho_{cp} = 0.26 \text{ eÅ}^{-5}$ ,  $\rho_{cp} = 0.03 \text{ eÅ}^{-3}$ ).

De l'analyse des charges nettes dans la molécule et des propriétés topologiques au sein du cristal, deux chemins d'interactions de transfert de charge peuvent être établis. Le premier prend en compte une configuration structurale qui met en jeu le dimère de la Figure IV- 6b. Cette configuration implique des liaisons hydrogène O2...H103 et O1...H141 dans un processus de transfert de charge intermoléculaire entre les orbitales SOMO des groupements N—O et des orbitales LUMO de haute énergie de la fonction thio-méthyle. A ce schéma nous ajoutons un autre qui est moléculaire et s'appuie sur un phénomène de résonance électronique entre les groupements S—CH<sub>3</sub> et O—N—C—N—O de la fonction NN, le cycle aromatique servant de pont entre ces deux groupements.

Liaison	$d(x-y)$ (Å)	$d(x-cp)$ (Å)	$d(y-cp)$ (Å)	$\nabla^2 \rho$ (e Å <sup>-5</sup> )	$\rho$ (e Å <sup>-3</sup> )	V(ua)	G(ua)	H(ua)	V /G(ua)	H/ $\rho$ (ua)
H3...O1	2.362	1.052	1.359	1.42	0.09	-0.22	0.29	0.07	0.77	0.74
H7...O2	2.442	1.159	1.353	1.35	0.09	-0.22	0.28	0.06	0.78	0.67
H103...O2	2.334	0.965	1.413	0.91	0.06	-0.13	0.18	0.05	0.72	0.82
H141...O1	2.515	1.040	1.511	0.27	0.04	-0.05	0.06	0.01	0.84	0.25
H142...O2	2.699	1.174	1.554	0.47	0.03	-0.06	0.09	0.03	0.64	1.03
H143...O1	2.831	1.198	1.634	0.26	0.03	-0.04	0.05	0.01	0.74	0.45

Tableau IV- 12 : Propriétés topologiques aux points critiques des liaisons hydrogène.

#### IV-4-2- Analyse des densités de spin expérimentales et théoriques

Les cartes de densité de spin à l'issue de l'affinement joint sont données sur les Figures IV-14 et 15 tandis que les populations atomiques de spin apparaissent dans le Tableau IV-13. Les valeurs des écarts types sur les populations de spin semblent importantes comparées à celles obtenues par affinement en fonction d'onde. Cela est lié au fait qu'en affinement joint l'incertitude sur chacun de ces paramètres est calculée en faisant la somme des incertitudes absolues des populations de valence en spin  $\uparrow$  et spin  $\downarrow$  d'où l'accroissement des valeurs des incertitudes sur les populations de spin atomique.

Comme attendu, la portion O—N—C—N—O est la partie la plus magnétique de notre système puisqu'elle contient à elle seule un spin de  $0.91(6) \mu_B$  lié à la présence de l'électron non apparié décrit par une orbitale SOMO anti-liante (voir Figure IV- 16) et délocalisée sur les groupes N—O. La répartition du spin sur les atomes de cette partie de la molécule montre une dissymétrie entre les deux groupes N—O. Remarquons que le modèle multipolaire a en commun avec celui en fonction d'onde, une valeur supérieure de spin de l'atome d'azote par rapport à celui de l'atome d'oxygène. Le groupe N1—O1 porte un spin légèrement supérieur, soit  $0.56(2) \mu_B$  comparée à  $0.50(2) \mu_B$  pour le groupe N2—O2 (voir Tableau VI- 13). Cette dissymétrie était déjà observée par Pontillon [48] mais avec une plus faible amplitude : le groupe N1—O1 portait un spin de  $0.50(2) \mu_B$  tandis que le groupe N2—O2 avait un spin de  $0.47(2) \mu_B$ .

Les atomes des groupes N—O portent un spin positif tandis que celui de l'atome de carbone C1 est négatif par effet de polarisation. Dans le plan de la fonction NN, cette distribution de spin autour des atomes des groupes N—O a une forte contribution sphérique (voir Figures IV- 14a, 14b). La modélisation par affinement joint fait apparaître autour de l'atome O1 une forme elliptique dont le grand axe est orienté dans la direction perpendiculaire à la liaison tandis qu'autour de l'atome O2, le grand axe est orienté dans la direction de la liaison N—O. Les densités de spin représentées sur la Figure IV- 14 sont en accord avec les résultats par affinement en fonction d'onde de Pontillon [48] et sa représentation de la densité du spin dans le plan moyen de la molécule (voir Figure IV- 8b). Il vient que la différence de répartition des populations de spin s'accompagne de la dissymétrie sur la densité de spin entre les groupements N—O. D'après la Figure IV- 14, la densité de spin autour du carbone C1 est orientée perpendiculairement à la liaison C1—C2 dû à la contribution du quadripôle  $P_{x^2-y^2}$  ( $0.012(3)$ ). Les affinements en fonction d'onde avaient conduit à une distribution de moments de spin sphérique.

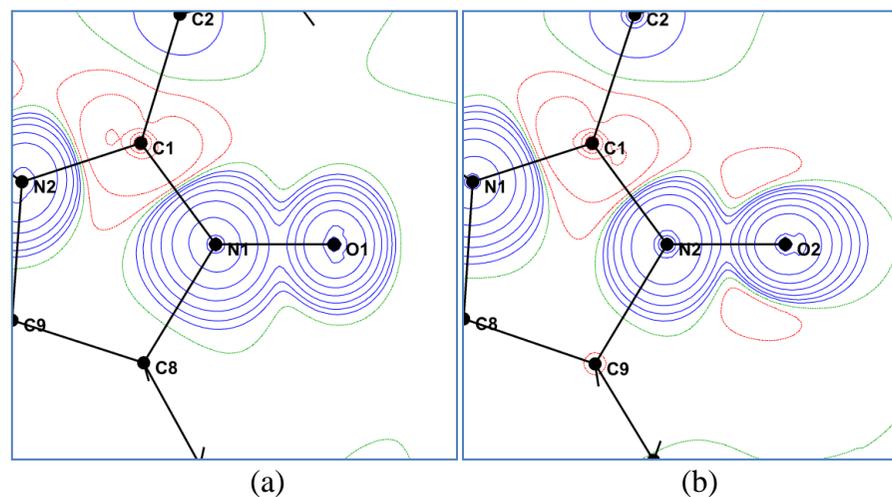


Figure IV- 14 : Densité de spin à la fin de l'affinement joint dans les plans : (a) N1—O1—C1 : (b) N2—O2—C1. Contours à  $0.01 \cdot 2^n$  ( $n=0, \dots, 12$ ). Positifs :bleu, négatifs :rouge et neutre :vert.

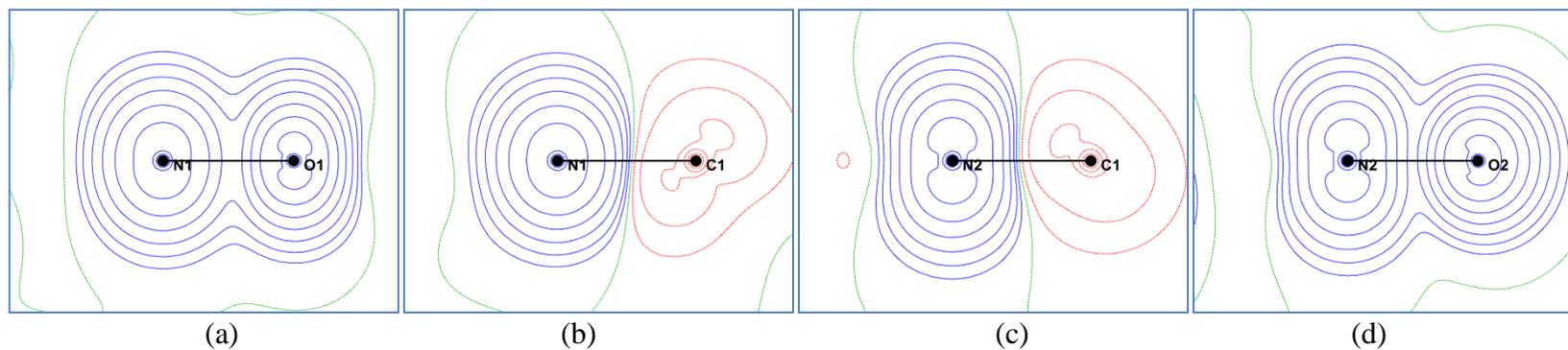


Figure IV- 15 :Densité de spin à la fin de l'affinement joint dans les plans perpendiculaires au plan de la fonction NN et contenant la liaison (a) N1—O1, (b) N1—C1, (c) N2—C1, (d) N2—O2. Mêmes contours que Figure IV-14.

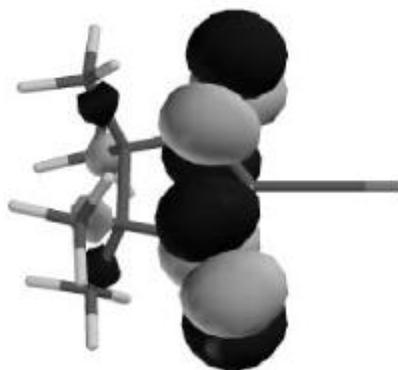


Figure IV- 16 : Représentation d’orbitales SOMO anti-liantes sur les groupements N—O de la fonction nitronyle-nitroxyde.

Atome	N. P. [48]	Aff. Joint	Atome	N. P. [48]	Aff. Joint	Atome	N. P. [48]	Aff. Joint
S	0.001(7)	-0.02(3)	C6	0.031(7)	0.04(2)	H4	/	/
O1	0.226(8)	0.23(1)	C7	0.001(7)	-0.00(2)	H6	/	/
O2	0.226(7)	0.21(1)	C8	-0.016(8)	-0.01(2)	H7	/	0.01(1)
N1	0.272(9)	0.33(1)	C9	0.001(9)	-0.02(2)	H103	/	-0.04(1)
N2	0.247(9)	0.29(1)	C10	0.022(6)	0.06(2)	H141	/	/
C1	-0.099(8)	-0.15(2)	C11	0.021(7)	0.01(2)	H142	/	-0.01(1)
C2	-0.024(9)	0.04(2)	C12	0.026(7)	0.00(2)	H143	/	-0.02(1)
C3	0.003(9)	-0.05(2)	C13	0.033(8)	0.01(2)	H restants	/	/
C4	0.019(7)	0.04(2)	C14	0.031(7)	0.03(2)			
C5	-0.021(8)	-0.01(2)	H3	/	0.03(1)			

Tableau IV- 13 : Population expérimentale atomique de spin du radical Nit(SMe)Ph.

La Figure IV- 15 montre que la distribution du spin des groupes N—O tend à s’orienter dans la direction perpendiculaire au plan de la fonction NN. Cette orientation est moins prononcée autour de l’atome O2. La densité de spin autour de chaque atome des liaisons N—O possède une importante contribution du quadripôle ( $P_{z2}$  (N1) = 0.023(2),  $P_{z2}$  (N2) = 0.059(7),  $P_{z2}$  (O1) = 0.042(2),  $P_{z2}$  (O2) = 0.034(1)). De la Figure IV-15c, l’affinement joint montre que la distribution du spin autour du carbone C1 s’oriente de manière à former un angle d’environ 45° avec la liaison N2—C1. Cette orientation de la densité du spin autour de l’atome C1 est liée à la contribution du quadripôle  $P_{yz}$  (0.012(2)). Les densités de spin autour des atomes d’azote et d’oxygène rappellent et justifient l’hybridation *sp* imposée par Pontillon [48]. Il est important de rappeler que dans notre étude, sur les atomes d’oxygène et d’azote, ce sont des multipôles ( $P_x$ ,  $P_z$ ,  $P_{z2}$ ,  $P_{x2-y2}$  pour les atomes d’oxygène et  $P_{z2}$ ,  $P_{x2-y2}$  et  $P_{xy}$  pour les atomes d’azote) qui ont été dédoublés et conservés ( $P_{lm} > 5\sigma(P_{lm})$ ). Par comparaison avec le modèle en fonction d’onde, le modèle de l’atome dédoublé permet de faire une modélisation sans a priori et d’obtenir en outre une modélisation de densité de spin avec plus de degrés de liberté le prix à payer étant des incertitudes plus grandes. Cette densité

de spin orientée dans la direction de l'orbitale  $P_z$  perpendiculaire au plan de la fonction NN reflète l'orbitale SOMO de la Figure IV-16 délocalisée entre les groupements N—O et décrivant l'électron célibataire.

Dans les parties S—CH<sub>3</sub> et phényle (voir Tableau IV-13), de faibles valeurs de spin sont observées. En ne considérant que le spin pour lequel la valeur est supérieure ou égale à deux écarts type ( $2\sigma$ ), seuls les atomes C2 (0.04(2)  $\mu_B$ ), C3 (-0.05(2)  $\mu_B$ ), C4 (0.04(2)  $\mu_B$ ) et C6 (0.04(2)  $\mu_B$ ) dans la partie phényle et l'atome C10 (0.06(2)  $\mu_B$ ) dans la partie tétraméthyle sont considérés comme magnétiques. Des résultats par affinement en fonction d'onde, seuls les atomes C3 (0.003(9)  $\mu_B$ ), C7 (0.001(7)  $\mu_B$ ) et C9 (0.001(9)  $\mu_B$ ) ne portent pas de spin significatif. De notre modèle de densité de spin, rappelons qu'il a été possible de dénombrer les atomes d'hydrogène susceptibles de porter du spin. Parmi les atomes retenus, seuls les atomes H3 (0.03(1)  $\mu_B$ ), H103 (-0.04(1)  $\mu_B$ ) et H143 (-0.02(1)  $\mu_B$ ) sont porteurs de spin « significatifs ». Grâce à l'affinement joint, la présence du spin sur ces atomes d'hydrogène montre l'impact des liaisons hydrogène intramoléculaires (C3—H3...O1) et intermoléculaires (C10—H103...O2 et C14—H143...O1) sur les mécanismes d'interaction magnétique.

Au sein des groupements méthyle attachés à la fonction NN, le spin de chacun des atomes est particulièrement faible excepté celui de l'atome C10 (0.06(2)  $\mu_B$ ). Son spin permet une interaction par polarisation de spin avec le spin de l'hydrogène H103 (-0.04(1)  $\mu_B$ ). Dans la fonction phényle une interaction magnétique par polarisation de spin est aussi visible entre les atomes C3 (-0.05(2)  $\mu_B$ ) et H3 (0.03(1)  $\mu_B$ ). Par comparaison aux résultats de Pontillon et al, [48] nous précisons la distribution de spin au sein des fonctions phényles, des groupements tétra-méthyle et thio-méthyle suite à la prise en compte dans l'affinement joint des atomes d'hydrogène. Dans la liaison hydrogène C3—H3...O1, une délocalisation par transfert de spin est observée tandis que des délocalisations par polarisation de spin s'effectuent dans les liaisons C10—H103...O2 et C14—H143...O1. Ce type de délocalisation impliquant les liaisons hydrogène avait déjà été observé par des méthodes DFT sur le radical 2-(dihydroxyphényl)-4,4,5,5-tetraméthyl-4,5-dihydro-imidazolyl-1-1oxy-3-oxide [82].

Ces distributions expérimentales de spin ne sont qu'en partiel accord avec celles obtenues par les méthodes DFT. Rappelons que ces dernières ont été calculées en utilisant les codes numériques GAUSSIAN09 (Figures IV-17a, 17b, 18a et 18b) et CRYSTAL14 (Figure IV- 17c, 17d, 18c et 18d). Ces calculs s'accordent avec l'expérience non seulement sur le signe de la densité de spin autour de chaque atome du groupe O—N—C—N—O mais aussi sur leur orientation dans le plan perpendiculaire au plan NN dans les groupe N—O (voir Figure IV- 18). En revanche ces méthodes théoriques ne montrent aucune dissymétrie notable

dans cette portion de la molécule. De plus, l'ajout de la périodicité cristalline (CRYSTAL14), ne met pas en évidence un quelconque effet cristallin sur la distribution dans les deux groupements N—O. Par ailleurs, dans le plan de la fonction NN, les calculs DFT montrent une densité de spin, autour des atomes des groupes N—O plutôt perpendiculaire aux liaisons (voir Figure IV- 17) alors que le modèle expérimental y indique une distribution elliptique de la densité du spin (voir Figure IV-14).

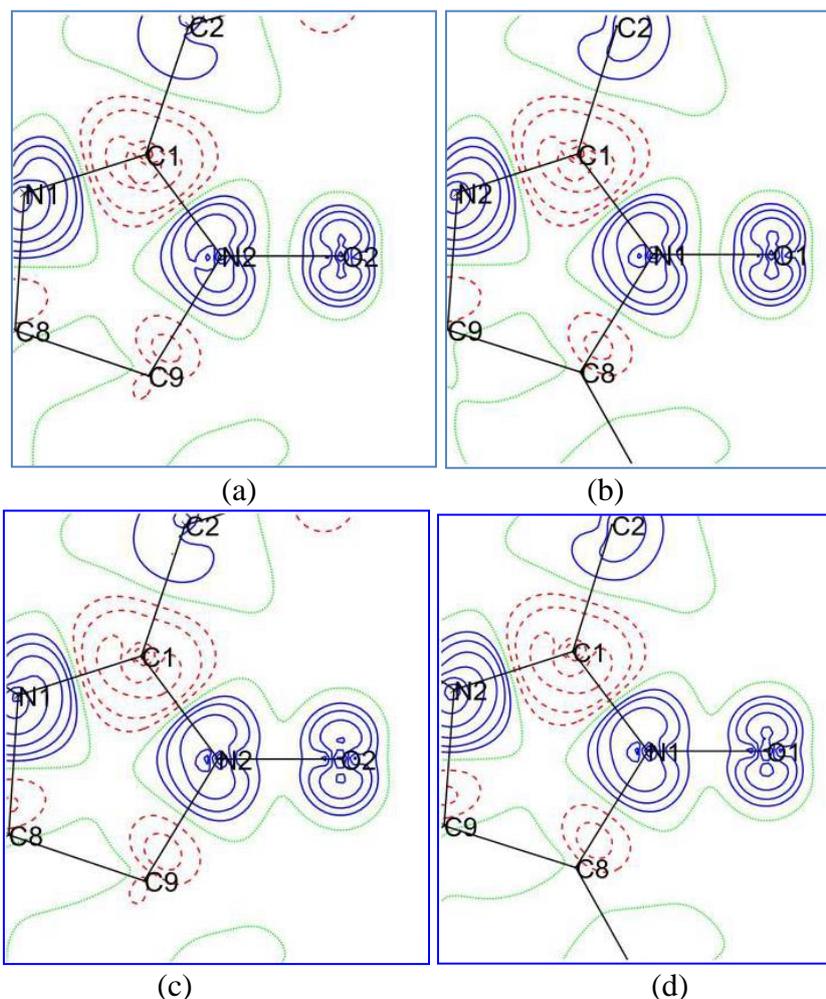


Figure IV- 17 : Densité de spin dans les plans N1-O1-C1 (a) à l'aide du code GAUSSIAN09, (c) à l'aide du code CRYSTAL14 et dans le plan N2-O2-C2 (b) à l'aide du code GAUSSIAN09, (d) à l'aide du code CRYSTAL14. Mêmes contours que Figure IV-14.

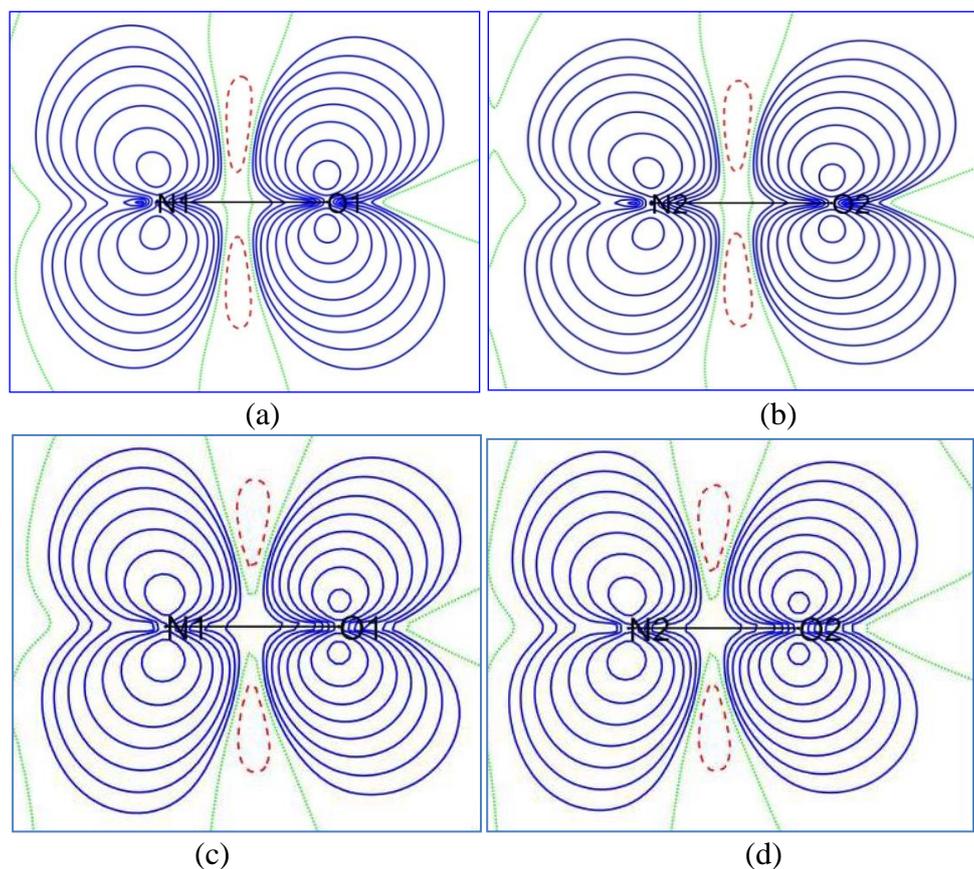


Figure IV- 18 : Densité de spin dans les plans perpendiculaires au plan NN contenant les liaisons N1-O1 à l'aide du code (a) Gaussien, (c) du code CRYSTAL14 et N2-O2 (b) à l'aide du code GAUSSIAN09, (d) à l'aide du code CRYSTAL14. Mêmes contours que Figure IV-14.

Les populations de Mulliken obtenues dans le cadre de cette étude en utilisant les fonctionnelles hybrides M06-2X couplée à la base de fonctions de type cc-pVDZ sur un monomère sont données dans le Tableau VI- 14. Elles indiquent les mêmes tendances que celles obtenues avec les fonctions du type DZVP (Pontillon) sur les spins des atomes d'azote et d'oxygène [48]. Ces calculs donnent l'information selon laquelle les atomes d'oxygène sont plus peuplés en spin que les atomes d'azote à l'inverse des résultats expérimentaux. Les calculs moléculaires et cristallins par méthode DFT présentent donc des limites sur la reproductibilité des observations expérimentales.

Afin de voir s'il est possible de repousser les limites des approches théoriques dans le cadre de cette étude nous avons eu recours à une autre méthode de calcul : nous nous sommes tournés vers une méthode de calcul *ab initio* plus élaborée de type CASSCF (Complet Active-Space Self-Consistent Field). Les calculs CASSCF ont été effectués sur un monomère et un dimère constitué de la molécule principale et d'une autre obtenue en appliquant l'opération de symétrie  $(1/2+x, 1/2-y, z)$  comme le montre la Figure IV- 6b.

Atome	Affinement Joint $\Delta P^{val}$	population de Mulliken	
		DFT/M06-2X	CASSCF (7,8) cc-pVDZ
O1	0.24(1)	0.37	0.30
N1	0.33(1)	0.28	0.30
C1	-0.15(2)	-0.27	-0.17
N2	0.29(1)	0.27	0.27
O2	0.21(1)	0.36	0.29
N1+O1	0.56(2)	0.66	0.60
N2+O2	0.50(2)	0.63	0.56

Tableau IV- 14 : Populations atomiques de spin de Mulliken dans le groupement O—N—C—N—O après les calculs théoriques sur un monomère et comparaison avec les populations expérimentales  $P_v$  de spin.

D'après le Tableau IV- 14, les calculs CASSCF sur le monomère indiquent une différence entre les valeurs de Mulliken de spin des groupes N—O qui est légèrement importante que celle obtenu par les calculs DFT. Cette différence entre les groupes N—O se compare mieux au modèle expérimental que celle par les calculs DFT. Le spin sur l'atome C1 (-0.17 $\mu_B$ ) est similaire au modèle expérimental (-0.15(2)  $\mu_B$ ) indiquant une surestimation de cette grandeur par les calculs DFT (-0.27  $\mu_B$ ).

Atome	population de spin de Bader ( $\mu_B$ )			
	Affinement Joint	DFT/M06-2X	CASSCF (7,8) cc-pVDZ	CASSCF (7,8) ANO-L-DZVP
O1	0.27	0.35	0.29	0.28
N1	0.27	0.26	0.28	0.30
C1	-0.08	-0.19	-0.12	-0.13
N2	0.25	0.25	0.25	0.28
O2	0.23	0.34	0.28	0.24
N1+O1	0.54	0.61	0.57	0.58
N2+O2	0.48	0.59	0.53	0.52
$\Delta(N + O)$	0.06	0.02	0.04	0.06

Tableau IV- 15 : Populations expérimentales et théoriques de spin de Bader (DFT et CASSCF) pour un monomère

Après intégration dans les bassins atomiques en ne considérant qu'un monomère (voir Tableau IV- 15) avec la base de fonctions cc-VDZ, les populations de spin obtenues par les calculs CASSCF se rapprochent des valeurs expérimentales plus particulièrement en utilisant la base de fonctions de type ANO-L-DZVP. Ce résultat s'accorde donc parfaitement aux résultats expérimentaux contrairement aux méthodes DFT. En effet, nous remarquons que la différence entre les populations de spins des groupements N—O est moins sensible avec ces

calculs DFT ( $0.02\mu_B$ ) contrairement aux calculs CASSCF ( $0.06\mu_B$ ) qui reproduisent les résultats expérimentaux par affinement joint ( $0.06\mu_B$ ) [51].

Afin de tenir partiellement compte de l'environnement cristallin, le calcul du spin de chaque atome dans son bassin atomique d'après Bader a été réalisé en considérant le dimère précédemment défini. En observant les populations de spin de l'atome de carbone hybridé en  $sp^2$  du groupement O—N—C—N—O, selon les méthodes, nous remarquons une fois de plus, que les valeurs des spins sont plus importantes par les méthodes DFT ( $-0.18\mu_B$ ) comparées à celles obtenues par les calculs CASSCF ( $-0.12\mu_B$ ) plus proche de l'expérience. Les populations de spin sur les atomes d'azote ne diffèrent pas considérablement entre les calculs CASSCF et DFT tandis que les populations de spin des atomes d'oxygène par les calculs DFT sont plus importantes que ceux obtenus par les calculs CASSCF. La différence de populations de spin entre les groupes N—O est plus importante avec les calculs CASSCF notamment avec la fonction ANO-L-DZVP ( $0.1 \mu_B$  pour le monomère 1 et  $0.08 \mu_B$  pour le monomère 2) comparée aux méthodes DFT ( $0.04 \mu_B$  pour le monomère 1 et  $0.02 \mu_B$  pour le monomère 2). Les calculs CASSCF permettent ainsi de confirmer la dissymétrie qui existe entre les groupements N—O sur la répartition des populations de spin. Ces résultats CASSCF moléculaire et cristallin semblent indiquer que cette dissymétrie proviendrait des effets intermoléculaires.

Population de spin de Bader ( $\mu_B$ )						
	DFT M06-2X/cc-pVDZ		CASSCF/cc-pVDZ		CASSCF/ANO-L-DZVP	
Atome	Molécule 1	Molécule 2	Molécule 1	Molécule 2	Molécule 1	Molécule 2
O1	0.36	0.34	0.32	0.29	0.31	0.29
N1	0.27	0.27	0.28	0.29	0.29	0.30
C1	-0.18	-0.18	-0.12	-0.12	-0.12	-0.12
N2	0.26	0.26	0.28	0.29	0.29	0.30
O2	0.33	0.33	0.23	0.23	0.21	0.21
N1+O1	0.63	0.61	0.60	0.58	0.60	0.59
N2+O2	0.59	0.59	0.51	0.52	0.50	0.51
$\Delta(N+O)$	0.04	0.02	0.09	0.06	0.10	0.08

Tableau IV- 16 : Populations théoriques (DFT et CASSCF) de spin de Bader pour le dimère de la Figure IV- 6b.

Une étude des interactions intermoléculaires au sein de ce radical a été réalisée par Deumal et al. dans le cadre des calculs ab initio via l'approche « bottom-up method » [42]. Cette méthode consiste en l'obtention des propriétés magnétiques à l'échelle macroscopique à partir des paramètres d'échange calculés à l'échelle microscopique. L'application de cette méthode à ce radical de la famille des NN, à partir d'une structure cristallographique à 10 K, a montré que le paramètre de couplage magnétique J entre deux groupements moléculaires

proches-voisins aurait des valeurs significatives ( $J > |0.05| \text{ cm}^{-1}$ ) dans les trois directions du cristal. Le contact dans lequel le paramètre de couplage magnétique est le plus important est contenu dans le dimère de la Figure IV- 6b indiquant une interaction ferromagnétique dans le plan (010) [42]. A ce dimère s'ajoutent ceux des figures IV-6a et IV-6c pour lesquels les valeurs du paramètre de couplage sont significatives. Il en ressort qu'un réseau tridimensionnel d'interactions magnétiques serait à l'origine de l'ordre ferromagnétique au sein de ce cristal. Nos résultats expérimentaux montrent qu'il existe un couplage magnétique par polarisation de spin via le contact intermoléculaire O2...H103 dû à la présence d'une population de spin significative sur l'atome H103. En ce sens, nous sommes en accord avec les méthodes bottom-up sur l'existence d'un important couplage magnétique au sein de ce dimère.

L'affinement joint montre qu'il n'y a pas de spin sur l'atome H141 en contact avec l'atome O1 (liaison hydrogène H141...O1 la plus longue) dans le dimère de la Figure IV-6b. Au sein de ce dernier, les groupements N1—O1 et N2—O2 interagissent électriquement et magnétiquement de façon différente avec leur environnement respectif. L'absence et la présence de couplage magnétique au sein des contacts H141...O1 et H103...O2 respectifs participeraient à la répartition dissymétrique des populations de spin entre les groupements N—O. L'absence de spin sur l'atome H141 semble remettre en question le mécanisme de transfert de charge intermoléculaire entre orbitales LUMO et SOMO au sein du même dimère en accord avec le mécanisme de McConnell II proposé par Pillet [50] et Pontillon [47] comme principale origine du ferromagnétisme.

Au sein des dimères des Figures IV-6a et 6c, l'affinement joint indique qu'une interaction magnétique intermoléculaire est également visible dans le contact H143...O1. Elle reste assez faible suite au faible spin sur les atomes d'hydrogène interagissant avec les spins des atomes d'oxygène.

Dans la molécule, les résultats expérimentaux indiquent la présence non négligeable de spin sur l'atome H3 induisant un couplage magnétique intramoléculaire par transfert de spin via le contact O1...H3 d'après la Figure IV- 6d. L'importance de ce couplage par comparaison à celui présent dans la liaison H7...O2 contribuerait également à la dissymétrie entre les groupes N—O d'une molécule. Sauf que cette fois-ci, la cause serait un effet intramoléculaire. La possibilité d'avoir ce couplage intramoléculaire n'est pas pris en compte par la méthode bottom-up.

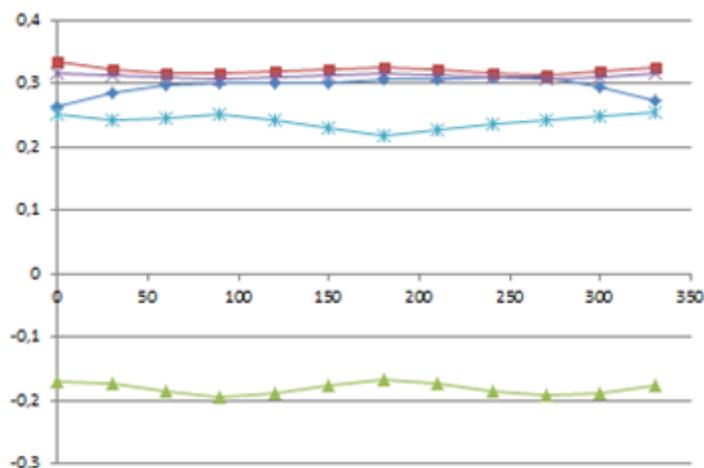


Figure IV- 19 : Populations de spin atomique en fonction des angles de rotation autour de la liaison C1—C2.

Afin d'explorer le rôle des interactions intramoléculaires et ainsi que celui des effets de la conjugaison électronique entre les cycles phényle et nitronyle-nitroxyde au sein de la molécule, nous avons procédé à une série de calculs de populations de spin pour différentes géométries hypothétiques de ce radical basées sur une rotation autour de l'axe C1—C2. La Figure IV- 19 et le Tableau VI- 17 représentent respectivement les courbes de variations du spin des atomes O1, N1, O2, N2 et C1 obtenues à l'aide des calculs CASSCF sur un monomère et les distances O...H intramoléculaires en fonction de l'angle de rotation autour de la liaison C1—C2. Les valeurs des populations de spin des atomes O1 et O2 sont sensibles à la rotation autour de la liaison C1—C2. En effet, lorsque l'angle de torsion varie entre 0° et 330°, le spin de l'atome O1, croît de 0.26  $\mu_B$  et atteint une valeur maximale 0.31 $\mu_B$  correspondant à un angle de 180°. Ensuite, il décroît et atteint une valeur de 0.25 $\mu_B$ . Celui de l'atome O2 a un comportement complètement opposé et décroît dans un premier temps vers sa valeur minimale de 0.22  $\mu_B$  et ensuite croît et atteint sa valeur initiale. Les courbes de variation des populations de spin des atomes N1 et N2 varient faiblement par comparaison à celles des atomes d'oxygène. Il est possible de voir que la courbe correspondante à l'atome N1 est en tout point du graphique, légèrement supérieure à celle de la courbe de l'atome N2. Aussi, les valeurs des populations de spin pour ces deux atomes se situent entre 0.31 et 0.33 $\mu_B$  pour l'atome N1 tandis que celles de l'atome N2 varient entre 0.30 et 0.32 $\mu_B$ . Cette remarque conforte les résultats expérimentaux sur la dissymétrie entre les groupements N—O. Cette dissymétrie est maximale à 180° lorsque les distances entre les atomes d'oxygène et d'hydrogène ( $d(O2...H3)=1.990 \text{ \AA}$  et  $d(O1...H7) = 2.146 \text{ \AA}$ ) sont plus courtes. Elles sont

accompagnées d'une maximization de la conjugaison entre les plans des fonctions phényle et NN.

En observant de plus près les valeurs des populations de spin pour chaque angle de torsion entre les plans phényle et NN, nous observons que pour un angle de 90° il y a :

- Une diminution de l'effet de conjugaison entre les plans des fonctions phényle et NN ;
- Une diminution des interactions intramoléculaires visibles à travers les liaisons hydrogène H3...O1 et H7...O2. Pourtant la dissymétrie demeure entre les groupes N—O ;

Pour un angle de torsion de 0° induisant une forte conjugaison électronique, les valeurs de populations des atomes O1 et O2 sont quasiment identiques. La même observation peut être faite en observant les populations de spin des atomes N1 et N2. Pour cet angle de torsion la dissymétrie est quasiment absente. Cette observation est en contradiction avec l'angle de torsion à 180° car la dissymétrie est la plus importante alors que la conjugaison électronique est la même que pour un angle de torsion de 0°. Cet effet antagoniste entre ces deux positions angulaires reste inexplicé.

Ces changements observés sur la dissymétrie en fonction de l'angle de torsion entre les plans phényle et NN, impliquent donc un effet intramoléculaire lié à la conjugaison électronique et à la force de la liaison hydrogène intramoléculaire contribuant à la dissymétrie entre les groupes N—O.

Angle	At. 1	At. 2	Distance(Å <sup>-1</sup> )
0°	O2	H7	2.098
	O1	H3	2.038
30°	O2	H7	2.441
	O1	H3	2.362
90°	O2	H7	3.858
	O1	H3	3.682
150°	O1	H7	3.801
	O2	H3	3.782
180°	O2	H3	1.990
	O1	H7	2.146
210°	O2	H3	2.340
	O1	H7	2.464

Tableau IV- 17 : Distances O...H des interactions intramoléculaires en fonction de l'angle de rotation autour de l'axe C1—C2.

La population de spin de l'atome C1 se comporte comme une sinusoïde et sa valeur dans l'intervalle angulaire  $[0^\circ ; 180^\circ]$  décroît à partir de  $-0.17 \mu_B$  et atteint une valeur minimale de  $-0.20 \mu_B$  correspondant à un angle de rotation de  $90^\circ$ . Elle croît ensuite et atteint  $-0.17 \mu_B$  à  $180^\circ$ . Cette observation montre qu'il existe une polarisation de spin maximale entre les groupements N—O et l'atome de carbone C1 lorsque la distance O1...H3 est la plus importante ( $3.858 \text{ \AA}$ ). Il ressort de cette analyse l'existence au sein de la molécule des effets stériques liés à l'angle de torsion sur la répartition des populations atomiques de spin du groupement O—N—C—N—O de la fonction NN, et que cette répartition favorise une accumulation du spin sur le groupement N1—O1. En définitive, grâce aux calculs CASSCF, nous montrons que la dissymétrie précédemment observée sur la répartition des spins atomiques dans la partie la plus magnétique de la molécule a deux origines :

- Une contribution moléculaire portée par l'angle de torsion et la conjugaison électronique entre les fonctions phényle et NN conduisant à un effet stérique entre les groupements phényle et O—N—C—N—O;
- Une origine cristalline présente dans un dimère (voir Figure IV- 6b) visible le long de l'axe *a*.

## Conclusion

Il était question dans cette partie du manuscrit de tester pour la première fois, le modèle pseudo atomique résolu en spin sur une molécule organique. Notre choix s'est porté sur un radical de la famille des radicaux libres nitronyle -nitroxyde (NN), plus précisément le radical Nit(SMe)Ph. Ce composé organique pur présente un ordre ferromagnétique à très basse température ( $0.2 \text{ K}$ ). Pour analyser ses densités de charge et de spin, nous avons combiné les données issues de la diffraction de rayons X à haute résolution et de la diffraction de neutrons polarisés dans le cadre d'un affinement joint. En l'absence des données de la diffraction de neutrons non polarisés, les paramètres d'agitation thermique harmonique et anisotrope des atomes d'hydrogène ont été obtenus en utilisant le code numérique SHADE. Cela nous a permis de déterminer une structure cristallographique pour une modélisation de densité électronique dans le cadre d'un affinement joint. Cet affinement a abouti à la détermination d'un modèle commun de densité de charge et de spin. Il a également permis de déterminer, sans a priori, la distribution de la densité de spin dans le plan de la fonction NN en accord avec les travaux de Pontillon. La stratégie d'affinement a permis d'aller plus loin sur la répartition du spin sur la molécule en indiquant la présence de spin sur certains atomes d'hydrogène H3, H103 et H143. L'analyse des propriétés topologiques au sein du cristal a

permis de caractériser les liaisons hydrogène intramoléculaires (H3...O1, et H7...O2) et intermoléculaires (H103...O1, H142...O2 et H143...O1) résultats en accord avec les études réalisées par Pillet. La présence des points critiques a permis d'expliquer le transfert de spin et la polarisation de spin respectivement visible dans les liaisons hydrogène H3...O1 et H103...O2. Par ailleurs, les propriétés topologiques de la densité électronique au sein des liaisons N—O montrent une valeur positive du laplacien au point critique accompagnée d'une forte polarisation de la densité électronique le long des liaisons N—O. Ces signes sont en accord sur la présence de l'orbitale SOMO anti-liante. L'analyse de la densité de spin sur les atomes d'oxygène et d'azote, met en évidence une distribution de spin rappelant les orbitales moléculaires anti-liantes SOMO délocalisées sur les groupements N—O et décrivant l'électron non apparié.

Sur la fonction NN, la répartition dissymétrique de la population du spin sur les groupes N—O d'une molécule a fait l'objet d'une étude approfondie. Cette dissymétrie est visible par modélisation expérimentale en fonction d'onde et multipolaire. A l'aide des calculs de type CASSCF, il a été possible pour la première fois de reproduire cette dissymétrie observée uniquement par le modèle expérimental. La base ANO-L-DZVP amplifie cette dissymétrie. D'après les résultats issus de l'affinement joint, cette dissymétrie peut s'expliquer par la présence et l'absence de couplage magnétique dans les contacts H103...O2 et H141...O1 respectivement. Des calculs CASSCF ont été réalisés en considérant les molécules du dimère contenant ces liaisons hydrogène et ils ont permis de montrer qu'il y a une origine intermoléculaire à la dissymétrie entre les groupes N—O.

D'après l'expérience, la différence de spin des atomes H3 et H7 impliqués dans les liaisons hydrogène H3...O1 et H7...O2 participerait aussi à cette dissymétrie mais en faisant intervenir la conjugaison électronique entre les fonctions phényle et NN au sein de la molécule. Pour s'en convaincre une analyse des populations des atomes du groupement O—N—C—N—O en fonction de l'angle de rotation autour de la liaison C1—C2 a été réalisée à l'aide des calculs CASSCF. Elle indique une variation de la dissymétrie en fonction de l'angle de torsion entre les deux groupements phényle et NN ce qui conduit à penser qu'il y'a aussi une origine intramoléculaire à cette dissymétrie.

## Références bibliographiques

- [1] J. H. Osiecki & E. F. Ullman, Studies of free radicals. I.  $\alpha$ -nitronyl -nitroxydes, a new class of stable radicals, *J. Am. Chem. Soc.*, 1078-1079, 1968.
- [2] E. F. Ullman, L. Call & J. H. Osiecky, Stable free radicals VIII. New amino, Amidino and carmaboyl -nitroxyde. *J. org. Chem. Vol. 35*, 3623—3631, 1970.
- [3] E. F. Ullman, J. H. Osiecky D. G. Boocock & R. J. Darcy, Stable free radicals. X. Nitronyl -nitroxyde monoradicals and biradicals as possible small molecule spin labels, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 7049—7059, 1972.
- [4] D. Gatteschi, F. Ferraro & R. Sessoli, Magnetic resonance of low dimensional magnetic solids, *J. Chim Phys.*, 91, 761-775, 1994.
- [5] C. Rajadurai, K. Falk, S. Ostrovsky, V. Enkelmann, W. Haase & M. Baumgarten, 1-D coordination chains of Cu(hfac)<sub>2</sub> and Mn(hfac)<sub>2</sub> bridged by phenyl nitronyl -nitroxyde derivatives, *Inorganic Chimica Acta* 358, 3391—3397, 2005.
- [6] B. Yao, Z. Guo, X. Zhang, Y. Ma, Z. Yang, Q. Wang, L. Li, & P. Cheng, A New nitronyle -nitroxyde radical as building blocks for a rare S=13/2 High Spin Ground State 2p-3d Complex and a 2p-3d-4f chain, *Cryst. Growth Des.*, 17, 95—99, 2017.
- [7] V. I. Ovcharenko, K. Yu. Maryunina, S. V. Fokin, E. V. Tretyakov, G. V. Romanenko, & V. N. Ikorskii, Spin transitions in non\_classical systems, *Russ.Chem.Bull., Int.Ed., Vol. 53, No. 11, November, 2004*.
- [8] O.V. Koreneva, G.V. Romanenko, Y. G. Shvedenkov, V.N. Ikorskii, & V.I. Ovcharenko, molecular magnets based on M(hfac)<sub>2</sub> and spin-labeled nitrile, *Polyhedron*, 22, 2487—2497, 2003.
- [9] M. Zhu, Y.-G. Li, Y. Ma, L.-C. Li, & D.-Z. Liao, Inprecendented nitronyl -nitroxyde bridged 3d—4f Complexes : Structure and magnetic properties, *Inorg. Chem.*, 52, 12326—12328, 2013.
- [10] V. I. Ovcharenko, E. Yu. Fursova, T. G. Tolstikova, K.N. Sorokina, A. Yu. Letyagin & A. A. Savelov, Imidazol-4-yl 2-Imidazoline -nitroxyde radicals a new class of promising contrast agents for magnetic resonance imaging, *Doklady Chemistry*, Vol. 404, part 1 , 171—173, 2005.
- [11] M. V. Fedin, V. Ovcharenko, R. Sagdeev, E. Reijerse, W. Lubtz & E. Bagryanskaya, Light-induced excited spin state trapping in an exchange-coupled -nitroxyde-copper(II)--nitroxyde cluster, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 6897—6899, 2009.
- [12] M. V. Fedin, S. L. Veber, R. Z. Sagdeev, V. I. Ovcharenko, & E. G. Bagryanskaya, EPR spectroscopy of thermally induced and light\_induced spin transitions in heterospin exchange clusters of compounds Cu(hfac)<sub>2</sub>L, *Russ.Chem.Bull., Int.Ed., Vol. 59, No. 6, 1065-1079, 2010*.
- [13] H. Douib, M. Puget, Y. Suffren, F. Pointillart, K. Bernot, B. Le Guennic, O. Cador, A. Gouasmia, L ; Ouahab, Photo-induced properties of donor-acceptor-radical triad on functionalized tetrathiafulvalence and nitronyle -nitroxyde radical, *Dyes and Pigments*, 145, 285—293, 2017.
- [14] M. M. Masushita, H., Kawakami, E., Okabe, H., Kouka, Y., Kawada & T. Sugawara, A field effect transistor consists of spin-polarized TTF-based donors, *Polyhedron*, Vol. 24, 2870—2875, 2005.
- [15] H. Komatsu, R. Mogi, M. M. Matsushita, T. Miyagi & Y. Kawada, Synthesis and properties of TSF-based spin-polarized donor, *Polyhedron*, Vol. 28, 1996—2000, 2009.
- [16] J. H. Osiecky & E. F. Ullman, Studies of free radicals. I.  $\alpha$ -Nitronyl -nitroxydes, a new class of stable radicals, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 1078—1079, 1968.
- [17] K. Awaga, T. Inabe, T. Yokoyama & Y. Maruyama, Crystal Structure and Electronic State of the Organic Ferromagnet, Nitrophenyl  $\alpha$ -Nitronyl -nitroxyde Radical, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 232, 79, 1993.
- [18] K. Awaga, T. Inabe, & Y. Maruyama, Ferromagnetic intermolecular interaction and crystal structure of the *p*-pyridyl nitronyl -nitroxyde radical, *Chem. Phys. Lett.*, 190, 349, 1992.

- [19] K. Awaga, T. Inabe, Y. Maruyama, T. Nakamura & M. Matsumoto, Ferromagnetic and antiferromagnetic intermolecular interactions in the two-dimensional triangular lattice of the *m*-N-methylpyridinium nitronyl -nitroxyde cation radical, *Chem. Phys. Lett.* 195, 21, 1992.
- [20] P. Turek, K. Nozawa, D. Shiomi, K. Awaga, T. Inabe, Y. Maruyama & M. Kinoshita, Ferromagnetic coupling in a new phase of the *p*-nitrophenyl nitronyl -nitroxyde radical, *Chem. Phys. Lett.*, 180, 327, 1991.
- [21] Y. Hosokoshi, M. Tamura & M. Kinoshita, Magnetic Properties of Phenyl Nitronyl -nitroxydes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 232, 45—52, 1993.
- [22] K. Awaga & Y. Maruyama, Ferromagnetic intermolecular interaction of the organic radical, 2-(4-nitrophenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1h-imidazolyl-1-oxy 3-oxide, *Chem. Phys. Lett.*, 158, 556—558, 1989.
- [23] K. Awaga, T. Inabe, U. Nagashima & Y. Maruyama, Two-dimensional network of the ferromagnetic organic radical 2-(4-Nitrophenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1 H-imidazol-1-oxyl 3-N-Oxide, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1617, 1989.
- [24] Y. Nakazawa, M. Tamura, N. Shirakawa, D. Shiomi, M. Kinoshita & M. Ishikawa, Low-temperature magnetic properties of the ferromagnetic radical, *p*-nitrophenyl nitronyl -nitroxyde, *Phys. Rev. B* 46, No. 14, 8906—8914, 1992.
- [25] R. Akabane, M. Tanaka, K. Matsuo & N. Koga, Crystal structure and magnetic properties of *m*-phenylenebis(imidazole) derivatives having two nitronyl -nitroxyde or Iminyl -nitroxyde radicals. The two kinds of antiferromagnetic interaction alternating along one-dimensional chains, *J. Org. Chem.*, 62, 8854—8861, 1997.
- [26] T. Sugano, M. Tamura, M. Kinoshita, Y. Sakai & Y. Ohashi, Ferromagnetic intermolecular interaction in an organic radical *e*-quinolyl nitronyl -nitroxyde (3-QNNN), *Chem. Phys. Lett.*, 200, 235, 1992.
- [27] H. M. McConnell, Ferromagnetic in solid free radicals, *J. Chem. Phys.*, 39, 1910, 1936.
- [28] H. M. McConnell, *Proc. R. A. Welch Found. Conf. Chem. Res.*, 11, 144, 1967.
- [29] M. Deumal, J. J. Novoa, M. J. Bearpark, P. Celani, M. Olivucci & M. A. Robb, On the validity of the McConnell-I Model of ferromagnetic interactions : The [2.2]Paracyclophane example, *J. Phys. Chem. A*, 102, 8404—8412, 1998.
- [30] J. J. Novoa, M. Deumal, P. Lafuente & M. A. Robb, Does the McConnell-I Model really work ? An ab Initio study of the magnetic character of some intermolecular contacts, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Section A, 335, 603—612, 1999.
- [31] C. Kollmar & O. Kahn, Ferromagnetic spin alignment in molecular systems: An orbital approach, *Acc. Chem. Res.*, 26, 259—265, 1993.
- [32] K. Yoshizawa & R. Hoffmann, The role of the orbital interactions in determining ferromagnetic coupling in organic molecular assemblies, *J. Am. Chem. Soc.* 117, 6921—6926, 1995.
- [33] P. De Loth, P. Cassoux, J. P. Daudey & J. P. Malrieu, Ab initio direct calculation of the singlet-triplet separation in cupric acetate hydrate dimer, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 4007—4016, 1981.
- [34] M. Deumal, J. Cirujeda, J. Veciana & J. J. Novoa, Structure-magnetism relationships in *a*-nitronyl -nitroxyde radicals, *Chem. Eur. J.*, 5, 1631—1642, 1999.
- [35] M. Kinoshita, Ferromagnetism of organic radical crystals, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 33, part 1, No. 10, 1994.
- [36] M. Kinoshita, *Handbook of organic conductive molecules and polymers*, ed. By H. S. Nalwa (John Wiley, New York, 1997), Vol. 1.
- [37] M. M. Matsushita, A. Izuoka, T. Sugawara, T. Kobayashi, N. Wada, N. Takeda & M. Ishikawa, Hydrogen-bonded organic ferromagnet, *J. Am. Chem. Soc.* 119, 4369—4379, 1996.
- [38] T. Kawakami, S. Takeda, W. Mori & K. Yamaguchi, Theoretical study of the effective exchange interactions between -nitroxydes via hydrogen bonds, *Chem. Phys. Lett.*, 261, 129—137, 1996.
- [39] G. Filippini, A. Gavezzotti & J. J. Novoa, Modelling the crystal structure of the 2-hydronitronyl-nitroxyde radical (HNN): observed and computer-generated polymorphs, *Acta Cryst. B* 55, 543—553, 1999.

- [40] J. Cirujeda, E. Hernandez-Gasio, C. Rovira, J. L. Stanger, P. Turek & J. Veciana, Role of the hydrogen bonds in the propagation of ferromagnetic interactions in organic molecular solid. Part1. The p-hydroxyphenyl a-nitronyl aminophyl radical case, *J. Mater. Chem.*, 5, 243—252, 1995.
- [41] M. Minguet, D. B. Amabilino, I. Mata, E. Molins & J. Veciana, Crystal engineering and magnetism of hydrogen-bonded phenyl nitronyl -nitroxydes, *Synth. Metal.*, 103, 2253—2256, 1999.
- [42] M. Deumal, M. J. Bearpark, M. A. Robb, Y. Pontillon, & J. J. Novoa, The mechanism of magnetic interactions in the bulk ferromagnet para-(methylthio)Phenyl nitronyle -nitroxyde (YUJNEW): A first principles bottom-up, theoretical study, *Chem. Eur. J. Vol. 10*, 6422—6432, 2004.
- [43] M. Deumal, F. Mota, M. J. Bearpark, M. A. Robb & J. J. Novoa, Bulk ferromagnetism in nitronyl -nitroxyde crystals : afirst principles bottom-up comparative study of four bulk nitronyle -nitroxyde ferromagnets (KAXHAS, YOMYII, LICMIT and YUJNEW), *Mol. Phys.*, Vol 104, 857—873, 2006.
- [44] J. J. Novoa, M. Deumal & J. Jornet-Somaza, Calculation of microscopic exchange interactions and modelling of macroscopic magnetic properties in molecule-based magnets, *Chem. Soc. Rev.*, 40, 3182—3212, 2011.
- [45] A. Caneschi, F. Ferraro, D. Gatteschi, A. le Lirzin & E. Rentschler, Ferromagnetic intermolecular coupling in the nitronyl -nitroxyde radical 2-(4-thiomethylphenyl)-4,4,5,5-tetramethylimidazoline-1-oxyl-3-oxide, NIT(SMe)Ph, *Inorganica Chimica Acta*, 235, 159—164, 1995.
- [46] A. Caneschi, F. Ferraro, D. Gatteschi, A. le Lirzin, M. A. Novak, E. Rentschler & R. Sessoli, Ferromagnetic order in the sulfur-containing nitronyl -nitroxyde radical, 2-(4-thiomethyl)-phenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazoline-1-oxyl-3-oxide, NIT(SMe)Ph, *Advanced Materials*, Vol 7, 475—478, 1995.
- [47] Y. Pontillon, A. Caneschi, D. Gatteschi, E. Ressouche, J. Schweizer & R. Sessoli, Spin density in a ferromagnetic nitronyl -nitroxyde free radical, *Physica B*, Vol. 267-268, 51-55, 1999. Y. Pontillon, Thèse de l'Université Joseph Fourier, Grenoble, 1997.
- [48] Y. Pontillon, A. Caneschi, D. Gatteschi, A. Grand, E. Ressouche, R. Sessoli & J. Schweizer, Experimental spin density in a purely organic free radical : Visualisation of the ferromagnetic exchange pathway in p-(Methylthio)phenyl nitronyl -nitroxyde, Nit(SMe)Ph, *Chem. Eur. J.*, 5, No. 12, 3616—3624, 1999.
- [49] S. Pillet, M. Souhassou, Y. Pontillon, A. Caneschi, D. Gatteschi & C. Lecomte, Investigation of magnetic interaction pathways by experimental electron density measurements : application to an organic free radical, p-(methylthio)phenyl nitronyle -nitroxyde, *New J. Chem.* 25, 131—143, 2001.
- [50] S. Pillet, Chemins d'interactions dans les composés magnétiques moléculaires à partir d'études de diffraction X haute résolution, Thèse de PhD, Univer. Henri Poincaré, Nancy I, France, 2001.
- [51] A. B. Voufack, N. Claiser, C. Lecomte, S. Pillet, Y. Pontillon, B. Gillon, Z. Yan, J.-M. Gillet, M. Marazzi, A. Genoni & M. Souhassou, When combined X-ray and polarized neutron diffraction data challenge high-level calculation: spin-resolved electron density of an organic radical, *Acta Cryst. B*, 73, 544—549, 2017.
- [52] R. H. Blessing, *Cryst. Rev.*, vol. 1, 3—58, 1987.
- [53] R. H. Blessing, DREADD — data reduction and error analysis for single-crystal diffractometer data, *J. Appl. Cryst.*, vol. 22, 396—397, 1989.
- [54] R. H. Blessing, Outlier Treatment in Data Merging, *J. Appl. Cryst.*, vol. 30, 421—426, 1997.
- [55] A. O. Madsen, SHADE web server for estimation of hydrogen anisotropic displacement parameters, *J. Appl. Cryst.* 39, 757—758, 2006.
- [56] F. H. Allen & I. J. Bruno, Bond length in organic and metal-organic compounds revisited : X—H bond length from neutron diffraction data, *Acta Cryst. B*66, No. 3, 380—386, 2010.
- [57] P. Munshi, A. O. Madsen, M. A. Spackman, S. Larsen & R. Destro, Estimated H-atom anisotropic displacement parameters: a comparison between different methods and with neutron diffraction results, *Acta Cryst. A*64, 465—475, 2008.

- [58] N. K. Hansen & P. Coppens, Testing aspherical atom refinements on small molecules datasets, *Acta Cryst. A*34, 909—921, 1978.
- [59] E. Clementi & C. Roetti, “Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions”, *Atomic data and nuclear data tables*, 14, 177—478, 1974.
- [60] A. M. P. Volcov, L. J. Farrugia, C. Gatti, P. Mallinson, T. Richter & 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.
- [61] C. Jelsch, B. Guillot, A. Lagoutte, & C. Lecomte, Advance in protein and small-molecule charge-density refinement methods using MoPro, *J. Appl. Cryst. Vol. 38*, 2005.
- [62] R. Stewart, E. Davidson & W. Simpson, Coherent X-ray scattering for the hydrogen atom in the hydrogen molecule, *J. Chem. Phys.*, Vol. 42, No. 9, 3175—3187, 1965.
- [63] M. J. Frisch et al.(2009). GAUSSIAN09, revisions D. 07. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA.
- [64] Y. Zhao & D. Truhlar, Density functionals with broad applicability in chemistry, *Acc. Chem. Res.* 41, 157—167, 2008.
- [65] R. O. Jones, Density functional theory: its origins, rise to prominence and future, *Rev. Mod. Phys.*, 87, 897—924, 2015.
- [66] Y. Yanai, D. P. Tew & N. C. Handy, A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP), *Chem. Phys. Lett.*, 393, 51—57, 2004.
- [67] A. D. Becke, A new mixing of Hartree-Fock and density-functional theories, *J. Chem. Phys.*, 98, 1372—1377, 1993.
- [68] R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, S. Casassa, L. Maschio, M. Ferrabone, M. De La Pierre, P. D’Arco, Y. Noel, M. Causà, M. Rérat & B. Kirtman, Crystal14 : A Program for the Ab Initio Investigation of Crystalline Solids, *International Journal of Quantum Chemistry*, 114, 1287—1317.
- [69] F. Aquilante, J. Autschbach, R. K. Carlson, L. F. Chibotaru, M. G. Delcey, et al., New capabilities for multiconfigurational quantum chemical calculations across the periodic table, *J. Comp. Chem.*, 35, 506—541, 2016.
- [70] P. Becker & P. Coppens, About the simultaneous interpretation of charge and spin density data, *Acta Cryst. A*41, 177—182, 1985.
- [71] M. Deutsch, B. Gillon, N. Claiser, J.-M. Gillet, C. Lecomte & M. Souhassou, First spin-resolved electron distributions in crystals from combined polarized neutron and X-ray diffraction experiments, *IUCrJ*, 1, 194—199, 2014.
- [72] V. Pichon-Pesme, H. Lachekar, M. Souhassou & C. Lecomte, Electron density and electrostatic properties of two peptide molecules: tyrosyl-glycyl-glycine monohydrate and glycyl-aspartic acid dihydrate, *Acta Cryst. B*, 56, 728—737, 2000.
- [73] M. Brezgunova, Charge Density Analysis and Topological Properties of Weak Intermolecular Interactions – Halogen and Chalcogen Bonding –and their Comparison with Hydrogen Bonding, Ph.D. Thesis, Université de Lorraine, Nancy, 2013.
- [74] A. Nassour, M. Kubicki, J. Wright, T. Borowiak, G. Dutkiewicz, C. Lecomte & C. Jelsch, Charge-density analysis using multipolar atom and spherical charge models: 2-methyl-1,3-cyclopentanedione, a compound displaying a resonance-assisted hydrogen bond, *Acta Cryst. B*70, 197—211, 2014.
- [75] P. Coppens & M. S. Lehmann, Charge density studies below liquid nitrogen temperature. II. Neutrons analysis of p-nitropyridine N-oxide at 30K and comparison with X-ray results, *Acta Cryst. B*32, 1777—1784, 1976.
- [76] M. Kubicki, T. Borowiak, G. Dutkiewicz, M. Souhassou, C. Jelsch & C. Lecomte, Experimental electron density of 1-phenyl-4-nitroimidazole and topological analysis of C—H...O and C—H...N hydrogen bonds, *J. Phys. Chem. B Vol. 106*, 3706—3714, 2002.
- [77] (a) R. Ziessel, C. Stroh, H. Heise, F. H. Köhler, P. Turek, N. Claiser, M. Souhassou & C. Lecomte, Strong exchange interactions between two radicals attached to nonaromatic spacers deduced from magnetic, EPR, NMR and electron density measurements, *J. Am. Chem. Soc.*

- Vol. 126, 12604—12613, 2004 ; (b) N. Claiser, densités électroniques et densités de spin dans les matériaux magnétiques et moléculaires, Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I, France, 2003.
- [78] N. Claiser, M. Souhassou, C. Lecomte, Y. Pontillon, F. Romero & R. Ziessel, Understanding magnetic interaction pathways : an experimental determination of electron density in an alkyl-substituted nitronyle -nitroxyde radical, *J. Phys. Chem. B*, 106, 12896—12907, 2002.
- [79] M. Deutsch, N. Claiser, S. Pillet, Y. Chumakov, P. Becker, J.-M. Gillet, B. Gillon, C. Lecomte & M. Souhassou, Experimental determination of spin-dependent electron density by joint refinement of X-ray and polarized neutron diffraction data, *Acta Cryst. A* 68, 1—12, 2012.
- [80] R. Beaulac, Analyse spectroscopique des interactions metal-ligand sur la structure électronique détaillée des complexes des métaux de transition, Thèse de Doctorat, Université de Montréal, 2006.
- [81] E. Espinosa, E. Molins & C. Lecomte, electron density study of the one-dimensional organic metal bis(thiomethylene)-tetrathiafulvalence tetracyanoquinodimethane, *Phy. Rev. B* 56, 1820—1833, 1997.
- [82] Y. S. Zhang, K. L. Yao, Z. L., Liu, L. H. Yu, & X. L. Wang, . *J. Chem. Phys.* 124, 144712, 2006.

**Chapitre V : Etude des Couplages Magnétiques dans un  
Radical de la Famille des Dithiadiazolyles**



## Introduction

Les radicaux organiques possédant le fragment  $-NS$ , constitués d'atomes d'azote et de soufre, sont appelés thiazyles [1]. Les composés de cette famille sont très prisés à cause de leur bonne stabilité chimique. Ils possèdent des électrons célibataires qui leur confèrent des propriétés électriques ou magnétiques intéressantes [2]. En effet, les composés organiques à base de cette fonction chimique ont un grand potentiel d'utilisation pour la fabrication des interrupteurs moléculaires, des soupapes de spin, des appareils de stockage d'information et des ordinateurs quantiques [3-6]. L'un des avantages des composés moléculaires à base de thiazyles est la particularité de leurs propriétés physiques à être modifiées par greffage d'une autre fonction chimique [6, 7, 8].

Le début de la chimie des thiazyles remonte à l'année 1835 avec la découverte du groupement binaire tétra sulfure tétranitride ( $S_4N_4$ ) [9]. Pendant une longue période, la chimie des composés à base de fragments  $-NS$  présentait un défi qui consistait en l'élaboration d'un protocole de synthèse fiable capable de fournir un produit à base d'azote et de soufre thermiquement stable et insensible aux chocs mécaniques [1]. Bien que le tout premier radical de la famille des thiazyles, le cation  $S_3N_2^+$ , fut synthétisé en 1880 par Demarçay [2], il a fallu attendre près d'un siècle pour assister à l'émergence de cette partie de la chimie. Par ailleurs, la détermination des mécanismes de réaction des composés contenant les fragments  $-NS$  relevait d'un challenge de haut niveau. En 1970, la synthèse du polythiazyle, dont la structure polymérique constituée de plusieurs unités de fragments  $-NS$ , présentant des propriétés métalliques et supraconductrices [1], a été réalisée.

De la découverte des polythiazyles, les travaux visant le développement de la chimie des thiazyles ont évolué pour donner naissance à des produits dérivés tels que les radicaux de la famille des dithiazolyles ( $-SSN$  ou  $-NNS$ ) et ceux de la famille des dithiadiazolyles auxquels nous porterons un intérêt particulier. Ces derniers se distinguent des dithiazolyles par la fonction hétérocyclique  $-CNSSN$  dithiadiazolyle (DTDA) dont une représentation mésomère est donnée sur la Figure V- 1. Dans cette représentation, R peut être un groupement constitué soit d'un halogène soit d'un atome d'hydrogène [1] ou une fonction chimique telle que le groupement phényle [11] ou une entité encore plus complexe [12-14]. Les dithiadiazolyles constituent une classe importante de la famille des thiazyles du fait de leur stabilité et leur synthèse aisée. Elles ont été découvertes pour la première fois en 1970 lors de la recherche de composés moléculaires à base de thiazyles aux propriétés électriques

révolutionnaires à l'instar du  $(SN)_x$  [15, 16] ou des dérivés de l'oxobenzène bis-dithiazolyles [17]. De ces travaux, deux fonctions furent retenues : 1,2,3,5-dithiadiazolyde (voir Figure V-1a) et 1,3,2,4-dithiadiazolyde (voir Figure V-1b). Ce dernier est très reconnu du fait de son arrangement au sein de l'ensemble hétérocyclique. A partir de la fonction  $-CNSNS$ , il est possible d'obtenir la fonction  $-CNSSN$  en forçant un réarrangement des atomes au sein du cycle par induction thermique ou photochimique [1, 10]. Il importe de savoir que l'une des motivations des chimistes à synthétiser des radicaux libres à base d'éléments tels que le soufre ou le sélénium contenant dans leurs couches électroniques des orbitales  $p$  insaturées, est d'accroître leur température de transition d'ordre magnétique. Le principal objectif de ces synthèses est d'avoir des aimants moléculaires facilement utilisables pour des applications technologiques diverses.

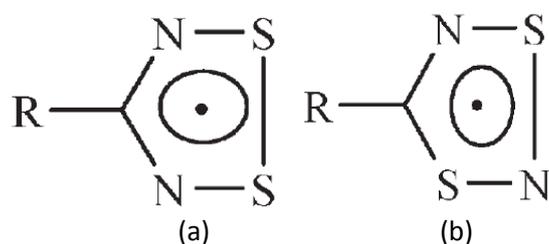


Figure V- 1 : Une représentation mésomère des fonctions (a) 1,2,3,5-dithiadiazolyde et (b) et 1,3,2,4-dithiadiazolyde[10].

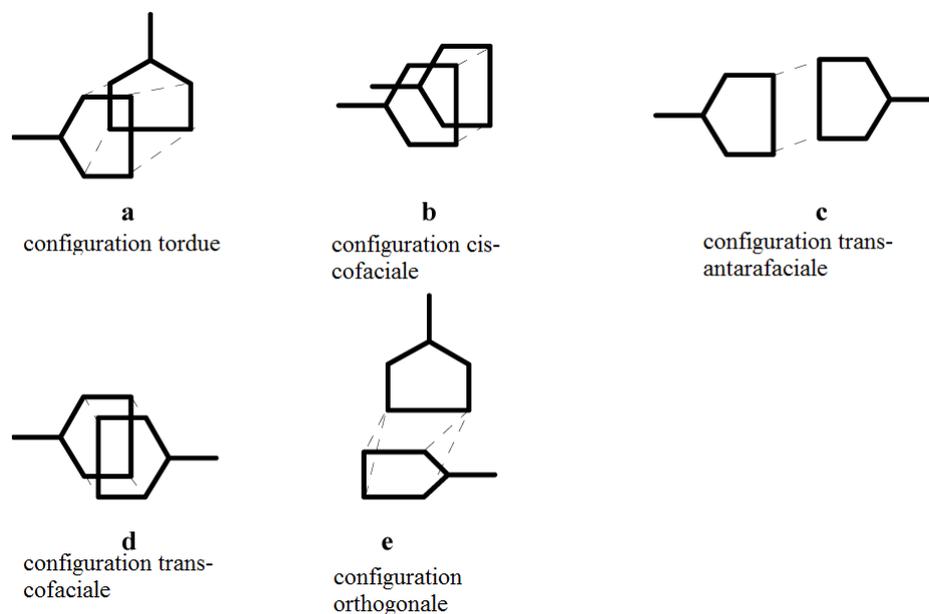


Figure V- 2 : Les configurations des dimères des composés de la famille des dithiadiazolydes [15]

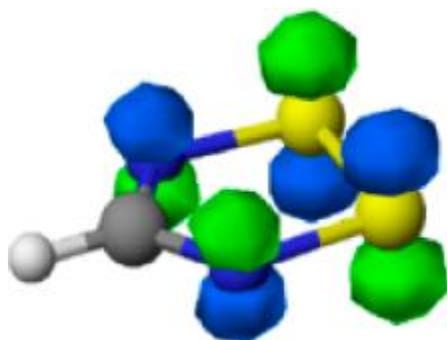


Figure V- 3 : Représentation de l'orbitale SOMO sur les atomes de soufre (jaune) et d'azote (bleu) de la fonction dithiadiazolye [15].

Un problème pour les applications est que les composés à base de la fonction –CNSSN sont généralement diamagnétiques dû à la dimérisation à l'état solide. Il existe à nos jours cinq configurations de dimères répertoriées (voir Figure V- 2) [15] à savoir les configurations tordue (*twisted* en anglais), *cis-cofaciale*, *trans-antarafaciale*, *trans-cofaciale* et *orthogonale*. A l'origine, les travaux de recherches sur ces molécules constituées en dimères étaient focalisés sur la compréhension des causes de la dimérisation fréquemment observée à l'état solide. Le principal objectif de ces études était de modifier ces radicaux pour obtenir une phase paramagnétique ou un ordre magnétique coopératif. En effet, assemblés en dimères, ces composés deviennent diamagnétiques alors que chaque monomère porte un électron célibataire décrit par une orbitale SOMO (Singly Occupied Molecular Orbital) délocalisée sur les fragments N—S de la fonction DTDA (voir Figure V- 3).

Il est supposé que la nature diamagnétique des radicaux à base de DTDA implique que ceux-ci constituent un ensemble à couches fermées entre les atomes de soufre de deux molécules adjacentes. Cependant, des états triplets thermiquement accessibles sont observés dans un certain nombre de composés organiques à base de DTDA [15, 18-19]. Ces observations sont appuyées théoriquement par une étude sur certains radicaux de type 1,2,3,5-dithiadiazolye et 1,2,3,5-diselenadiazolyle et de leurs dérivés [19]. En accord avec les travaux expérimentaux, il est observé que l'état fondamental des composés organiques à base des DTDA à l'état solide est partiellement déradicaloïde par nature. Un objectif supplémentaire des études menées sur ces radicaux fut de comprendre les phénomènes mis en jeu lors de l'empilement cristallin et d'accroître leur potentiel déradicaloïde. L'enjeu primordial était d'en faire des matériaux organiques avec les propriétés caractéristiques du magnétisme coopératif. C'est dans cette optique qu'un nombre important de radicaux à base de la fonction DTDA tels que les co-cristaux  $[\text{PhCN}_2\text{S}_2][\text{C}_6\text{F}_5\text{CN}_2\text{S}_2]$  constitués en dimères, ont fait l'objet d'études par analyse structurale et de densité de électronique [15]. Cette

dernière étude [15] révèle que, contrairement aux autres liaisons de la fonction dithiadiazolyte, il y a une concentration relativement faible de la densité électronique au sein de la liaison S—S (voir Figure V- 4). Cette faible densité peut se justifier par la présence de l'orbitale SOMO antiliante.

Au sein de ces radicaux assemblés en dimères, l'analyse des propriétés topologiques de la densité électronique révèle la présence de points critiques de liaison au sein des contacts intermoléculaires S...S due au recouvrement entre les orbitales SOMO des atomes en interaction [15]. Des calculs périodiques pour les liaisons faibles intermoléculaires N...N et S...S, ont révélé des attractions entre spin positif et spin négatif au sein d'un dimère. Ces interactions à l'échelle cristalline constitueraient les principales causes de la dimérisation et du diamagnétisme dans les radicaux de la famille des dithiadiazolytes [15, 22].

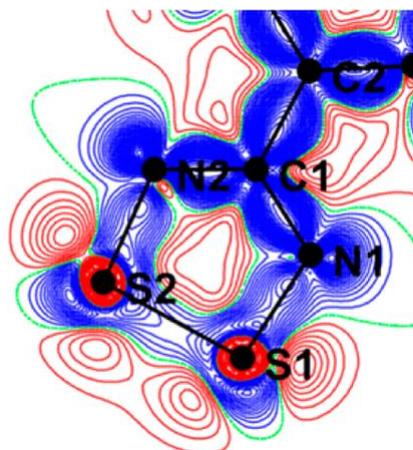


Figure V- 4 : Carte de densité électronique de déformation statique dans le plan de la fonction dithiadiazolyte des radicaux  $C_6H_5CNSSN$ ,  $C_6F_5CNSSN$  et  $[C_6H_5CNSSN][C_6F_5CNSSN]$ ; contours à  $0.025 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  : bleu : positifs, rouge : négatifs et vert : neutres [15].

La quête de radicaux organiques de la famille des dithiadiazolytes aux propriétés magnétiques coopératives a abouti à la synthèse des composés ne présentant aucune tendance à former des dimères. Il existe un nombre réduit de radicaux de la famille des dithiadiazolytes dans lesquels il n'y a que des monomères à l'état solide. Ces composés organiques constituent la petite famille des radicaux de type  $p\text{-XC}_6\text{F}_4\text{CNSSN}$ . Dans ce type de radicaux, la fonction R (voir FigureV- 1) attachée à la partie hétérocyclique  $\text{-CNSSN}$  est une fonction perfluorophényle à laquelle est greffé en position para un groupement chimique X. Ce dernier peut être un élément halogène tel que le brome [20] ou un groupement fonctionnel tel que le cyanure ( $\text{-CN}$ ) [21-24], un groupement nitro dioxyde ( $\text{-NO}_2$ ) [25, 26] ou un groupement cyanophényle ( $\text{-NCC}_6\text{F}_4$ ) [27,28]. Dans ce dernier cas, ainsi que celui pour lequel  $X = \text{Br}$ , des propriétés paramagnétiques ont respectivement été observées à 1 K et 1.8 K. Les

radicaux pour lesquels X= -CN et -NO<sub>2</sub> présentent un ordre ferromagnétique [21, 25]. Le radical à base de cyanure, dans sa phase  $\alpha$ , est celui qui possède la température de transition ferromagnétique T<sub>c</sub> la plus élevée à pression atmosphérique (37 K) [29].

Dans les composés de la famille *p*-XC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CN<sub>2</sub>SSN des dithiadiazolyles, chaque molécule est constituée d'un groupement ortho fluoré. La présence de ces substituants induit un angle de torsion entre le cycle constitué des atomes de soufre, d'azote et de carbone hybridé de type *sp*<sup>2</sup> et le cycle aryle, ce qui contribue à l'entrave de la dimérisation. Cela est suivi d'une orientation de l'empilement cristallin qui favorise une interaction intermoléculaire entre l'unité électropositive S—S et le substituant en position para du cycle aryle [15].

Tout comme la fonction nitronyle nitroxyde, la fonction dithiadiazolyle (DTDA) a également été utilisée comme ligands coordonnant des métaux de transition, des éléments de terres rares ou d'actinides. L'objectif fut de concevoir des aimants moléculaires avec de meilleures propriétés magnétiques. Dans certains cas, les atomes de soufre de la fonction -CN<sub>2</sub>SSN interagissent directement avec l'élément de transition. C'est par exemple le cas des complexes à base de 1,2,3,5-dithiadiazolyle et de Fe, de Ni, de Pt ou de Pd [30-33]. Des quatre cas cités, la liaison covalente entre les atomes de soufre de la fonction DTDA est rompue en faveur de la formation des liaisons de coordination entre le soufre et le métal. La distance S—S de la fonction dithiadiazolyle varie de 2.1 Å à 2.9 Å. D'après les études spectroscopiques par résonance paramagnétique électronique (RPE), dans les complexes à base de fer et de nickel, les fonctions DTDA se comportent comme des donneurs d'électron célibataire ce qui conduit à une forte localisation de spin sur le métal de transition suivi des atomes de soufre et d'azote. La spectroscopie RPE a montré que les complexes à base de Pt et de Pd sont paramagnétiques [33].

Des complexes coordonnés par des atomes d'azote de la fonction DTDA existent. En raison de leur forte électronégativité, les atomes d'azote, grâce à leur paire libre, se comportent comme des donneurs de liaisons  $\sigma$  vis-à-vis du métal de transition [34], permettant, contrairement aux atomes de soufre, de former des liaisons covalentes assez fortes avec le métal. Comme conséquence, il n'existe pas, dans ces cas, de dissociation de liaisons du cycle DTDA. Il s'ensuit en général, comparées aux interactions entre atomes de soufre et de métal des complexes précédents, des interactions ferromagnétiques ou antiferromagnétiques importantes entre les atomes d'azote et le métal coordonné. C'est par exemple le cas des complexes à base de Co, Cu, Mn et de la fonction 4-(2'-pyridyle)-1,2,3,5-DTDA [34-36]. Ces complexes ne sont pas toujours à l'abri des effets de la dimérisation comme c'est le cas des complexes à base de Cu et de Mn [35] ce qui n'est pas sans

conséquence sur la qualité de leurs propriétés magnétiques en particulier la température de transition antiferromagnétique (environ 2.5 K).

Dans certains cas des complexations, l'absence de dimérisation favorise une température de transition magnétique plus importante (150 K). C'est par exemple le cas du complexe 4-(2'-pyrimidyle)-1,2,3,5-dithiadiazolyle bi-manganèse qui devient ferrimagnétique [8, 36] à 150 K. Fort de ces constatations, la fonction DTDA offre beaucoup de perspectives pour la synthèse d'aimants moléculaires et constitue un grand potentiel pour des applications technologiques multiples et variées.

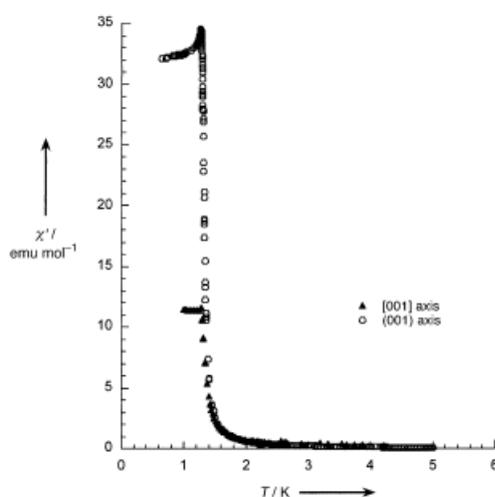


Figure V- 5 : Courbe de la susceptibilité magnétique en fonction de la température du radical  $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{F}_4\text{CNSSN}$  [26]

Dans le cas particulier de la famille  $p\text{-XC}_6\text{F}_4\text{CNSSN}$ , l'étude des liaisons chimiques et magnétiques aux échelles cristalline et moléculaire au sein de chacun de ces radicaux organiques pourrait donner suite à une meilleure compréhension des propriétés magnétiques observées à l'échelle macroscopique. Considérons par exemple le radical  $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{F}_4\text{CNSSN}$  aux propriétés ferromagnétiques en dessous de 1.3 K [29] comme le montre la courbe de susceptibilité magnétique de la Figure V- 5. Une représentation de sa structure chimique est donnée par la Figure V- 6. Ce radical qui fera l'objet de notre étude dans ce chapitre possède des contacts intermoléculaires de faible amplitude dûs à des liaisons halogène et chalcogène [26, 28].

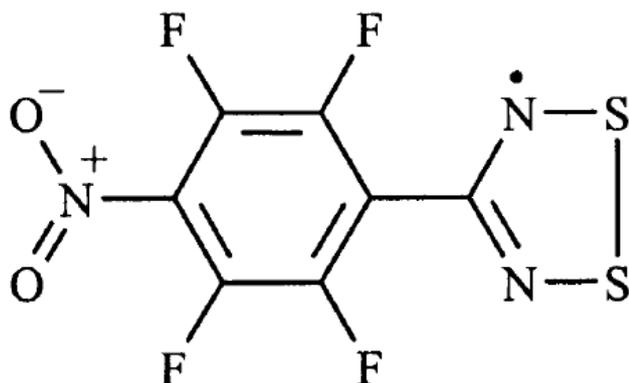


Figure V- 6 : Une représentation mésomère du radical  $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{F}_4\text{CNSSN}$ .

## V-1- Les liaisons halogène et chalcogène

### V-1-1- Liaisons halogène

La compréhension des liaisons halogènes constitue un domaine à part entier de recherche en ingénierie cristalline. C'est l'un des objectifs que s'est fixé le groupe IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) il y a près de six ans [37-39] : ce groupe a pour tâche de les définir et les classer. Signalons qu'une liaison halogène est une interaction noncovalente formée entre un atome d'halogène et un accepteur ou un donneur d'électrons. Ces liaisons sont constituées de systèmes  $\text{R}_i\text{---X1...X2}$  dans lequel  $\text{R}_i$ ,  $\text{X1}$  et  $\text{X2}$  sont respectivement l'atome donneur, l'élément halogène et l'atome accepteur. A cet effet, plusieurs workshops et conférences internationales sur ces liaisons ont été organisés avec pour principal but de trouver un moyen d'établir un concept unifié qui leur est propre.

Si on considère qu'un élément halogène est partiellement chargé négativement, l'existence d'une liaison halogène est à première vue contre-intuitive. Comme il a été montré par l'équipe de Dahaoui du laboratoire CRM2 [43], celle-ci est liée à la distribution anisotrope de la densité de charge autour du noyau d'un halogène. Cette anisotropie se caractérise par [39-42] (voir Figure V- 7):

- Un élargissement du rayon de l'atome dû à une accumulation de la densité au niveau équatorial;
- Un aplanissement de la zone polaire suite à une déplétion de la densité électronique.

Comme conséquence, ces régions de forte et faible densité vont respectivement engendrer des potentiels électrostatiques négatifs et positifs. Les halogènes engagés dans la liaison se comporteront chacun comme des nucléophiles dans la région équatoriale et comme des électrophiles dans la direction de la région polaire. La distribution anisotrope de la densité

électronique des halogènes est ainsi appelée aplatissement polaire. Cette forme est étroitement liée aux types d'atomes engagés dans l'interaction ainsi qu'à leurs positions relatives. Selon le type d'atomes engagés dans l'interaction, les liaisons halogènes peuvent être symétriques, et dans ce cas les atomes sont de même nature, mais aussi impliquer deux halogènes de natures différentes ou une base de Lewis (O, N ou S).

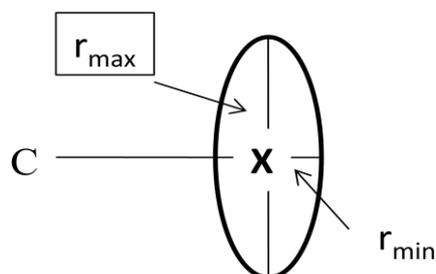


Figure V- 7 : Représentation de l'aplatissement polaire d'un halogène X

Pour les contacts symétriques, deux configurations géométriques existent:

- Un arrangement de type I: dans ce cas les angles  $\theta_1$  et  $\theta_2$  (respectivement les ouvertures C—X1...X2 et X1...X2—C) sont égaux (voir Figure V-8a). Dans le chlorobenzène (Figure V-9a) le rapprochement entre les zones de déplétion et de concentration de densité électronique des atomes de chlore lors de la formation des interactions Cl3...Cl3 et Cl2...Cl2, est remarquable [43].
- Un arrangement de type II : dans ce cas, l'un des angles  $\theta$  est égal à  $90^\circ$  tandis que l'autre est égal à  $180^\circ$  (voir Figure V-8b). Contrairement au Type I cette configuration rapproche systématiquement la région électrophile de l'élément X1 de la région nucléophile de l'élément X2. Un exemple illustratif de ce type d'interaction est donné par la densité électronique de déformation statique du  $C_6Cl_6$  (voir Figure V-9b) [43].

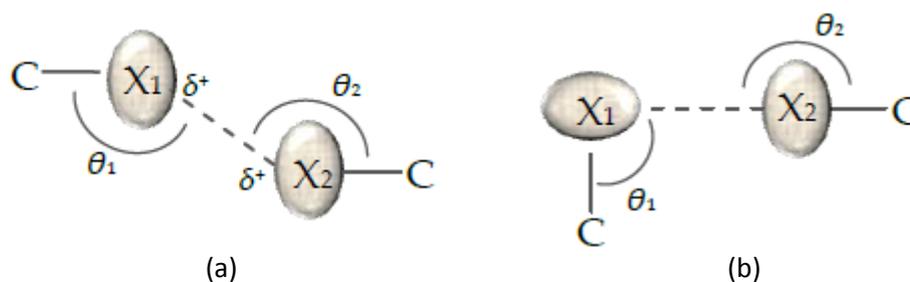


Figure V- 8 :(a) Interactions halogène de type I ; (b) Interaction halogène de type II [43]

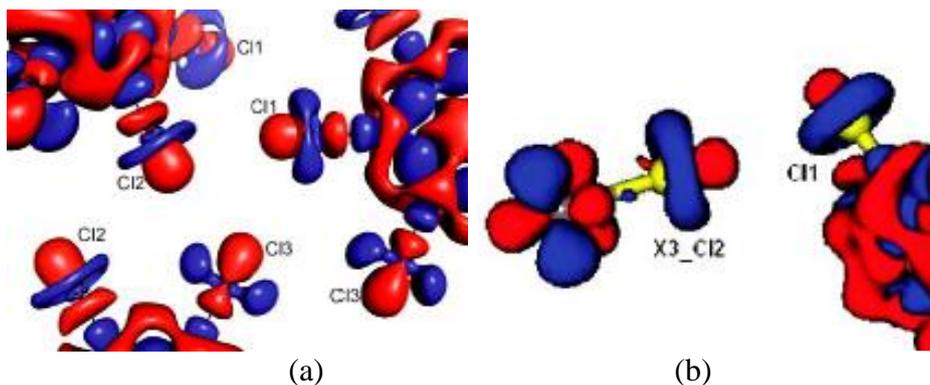


Figure V- 9 : Densité électronique de déformation statique entre atomes lors : (a) d'une interaction halogène de type I entre les atomes Cl3; (b) d'une interaction halogène de type II entre atomes Cl2 et Cl1 [43b].

La liaison halogène non symétrique peut être assimilée à la configuration de type II parce qu'elle fait intervenir une interaction directe entre éléments électro-négatifs et électropositifs. Dans la littérature [37], les contacts  $I \dots Br$ ,  $I \dots Cl$ ,  $I \dots N$ ,  $I \dots O$ ,  $Br \dots O$ ,  $Cl \dots N$  sont répertoriés et rangés dans cette catégorie. Il faut ajouter qu'une interaction de type I ou de type II ne peut être considérée comme une liaison halogène au sens strict que si elle met en contact des régions identiquement chargées. Si l'une de ces configurations géométriques (type I ou II) présente une polarisation induite stabilisée par des forces électrostatiques, la liaison halogène formée est connue comme une liaison halogène authentique [44].

Une liaison halogène  $R_i-X_1 \dots X_2$  fait intervenir une interaction attractive entre la région électrophile d'un halogène appartenant à une molécule ou un fragment moléculaire  $R_i-X_1$  et la région nucléophile d'un élément  $X_2$  d'une molécule ou d'un fragment  $X_2-R_j$ . Dans la liaison halogène,  $X_2$  peut être un élément halogène ou une base de Lewis. La liaison halogène doit satisfaire les critères suivants [39]:

- La distance entre les deux atomes interagissant doit être inférieure à la somme des rayons de van der Waals ;
- Les interactions devraient représenter une géométrie linéaire c'est-à-dire que l'angle de liaison doit être de  $180^\circ$ .

Par ailleurs, un autre point important à souligner est la caractéristique de la liaison covalente  $R_i-X_1$ . En effet, des études montrent que cette liaison doit former une interaction dites «  $\sigma$ -hole ». C'est un concept émis pour la première fois par Politzer et col. [39, 40, 45]. Il est basé sur une distribution de la densité électronique des trois paires libres autour de la liaison covalente  $R_i-X_1$ . Un exemple assez illustratif de liaisons covalentes de ce type est visible à travers les liaisons  $C-Cl$  de la Figure V- 9. Un  $\sigma$ -hole est observé s'il existe un potentiel électrostatique négatif formant une ceinture au niveau central de la liaison tout en laissant une zone de potentiel électrostatique positive dans les autres parties externes de la liaison. Cette

partie positive du potentiel électrostatique peut interagir avec les régions négatives d'un autre halogène ou d'une base de Lewis pour former une liaison halogène.

Le composé moléculaire étudié dans cette partie contient quatre atomes de fluor. Ces atomes ont une forte électronégativité, une faible polarisabilité et une taille relativement petite comparée aux autres halogènes. Les premières études du potentiel électrostatique ont montré que ces atomes ne présentent pas de potentiel électrostatique positif important dans leurs régions externes, notamment dans la région polaire. Comme conséquence, en accord avec des études théoriques et expérimentales, il est aisé pour un atome de fluor de former une liaison hydrogène [37, 49—51] lorsqu'il forme une liaison covalente C—F. Ces atomes n'interagissent pas seulement avec des atomes d'hydrogène. En effet, des études de densité électronique expérimentale montrent que la distribution des charges autour des atomes de fluor peut favoriser un potentiel électrostatique positif dans leur région polaire et permettre par la suite une interaction avec la paire d'une base de Lewis telle que l'azote [18]. De plus, la présence de point critique de liaison dans l'espace intermoléculaire entre atomes de fluor et de soufre dans le radical Ph-CNSSN montre que la possibilité pour un atome de fluor de former une liaison halogène n'est pas négligeable [15].

#### V-1-2- Les liaisons chalcogène

Le concept du  $\sigma$ -hole, a été étendu aux liaisons covalentes entre atomes du groupe VI de la classification périodique. De façon similaire aux halogènes, les chalcogènes (O, S, Se, Te) possèdent une région électropositive dans leurs zones les plus externes. Le potentiel électrostatique qui en découle est généralement plus important comparé aux halogènes car chaque chalcogène ne possède que deux paires libres. Cela explique comment les chalcogènes interagissent avec les donneurs d'électrons pour former des liaisons non covalentes comparables aux liaisons halogène. En empruntant les définitions aux liaisons halogène et hydrogène, il est possible de donner une définition aux liaisons chalcogène [52].

Les liaisons chalcogène ont longtemps été vues comme des interactions qui permettent la cohésion entre les molécules au sein d'un cristal. L'intérêt porté sur des molécules contenant des chalcogènes vient de la découverte de propriétés supraconductrices dans les complexes tetrathiafulvalene (TTF) et tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) [53, 54]. Lors des premières études, des analyses statistiques des structures cristallines contenant des contacts de type van der Waals engageant les atomes de soufre et de sélénium ont été réalisées [55-57]. L'objectif principal fut de montrer qu'il existe une orientation préférentielle de ces interactions faibles. C'est par exemple le cas d'interaction de contacts entre deux cations

divalents (S...S), indiquant des directions préférentielles liées aux zones nucléophiles et électrophiles des atomes de soufre en interaction. Par ailleurs, il fut montré que des contacts assez proches entre chalcogènes, tout comme les contacts C—H...S, C—H... $\pi$  et les empilements  $\pi$ — $\pi$ , jouent un rôle important dans la formation d'un réseau bidimensionnel ou tridimensionnel à l'état solide [58]. Des interactions entre chalcogènes et base de Lewis ont également été observées. C'est par exemple le cas des interactions Se...N non covalentes dans l'édification des nano feuilles à base d'azacalixarène [57]. Par ailleurs, à l'aide des propriétés topologiques de la densité électronique, les interactions chalcogène ont été identifiées en observant les orientations de la concentration et de la déplétion de la densité électronique dans l'espace interatomique. Un exemple d'application de cette approche a été faite avec succès sur l'heptasulfure imide ( $S_7NH$ ) [58]. Dans ce composé, il a été mis en évidence des interactions intermoléculaires de type acide-base de Lewis entre atomes de soufre et d'azote, ainsi que des interactions intermoléculaires homogènes entre chalcogènes.

Dans cette partie du manuscrit, il sera question de déterminer et d'étudier la densité électronique expérimentale du radical  $p\text{-NO}_2C_6F_4CNSSN$ . Par la suite nous analyserons les interactions possibles tant à l'échelle moléculaire que cristalline. Ensuite, par affinement joint, nous procéderons à une analyse de la densité de spin et des couplages magnétiques à l'échelle cristalline. Nous essayerons, dans la mesure du possible, d'établir une relation entre ces interactions et les propriétés magnétiques au sein de cet aimant moléculaire.

## V-2- Diffraction des rayons X et densité électronique

### V-2-1- Expérience de diffraction des rayons X

Pour cette expérience, nous avons utilisé un échantillon de  $p\text{-O}_2NC_6F_4CNSSN$  synthétisé par l'équipe de D. Haynes de l'Université de Stellenbosch (Afrique du Sud). L'expérience de diffraction des rayons X a été réalisée au laboratoire de cristallographie, résonance magnétique et modélisation (CRM<sup>2</sup>) à Nancy. A l'aide d'un diffractomètre D8 Venture (Bruker) équipé d'un détecteur de type CMOS (Complementary Metal Oxyde Semiconductor) [59] de première génération (PHOTON 100) cet échantillon de taille  $0.05 \times 0.06 \times 0.09 \text{ mm}^3$  a été irradié par un faisceau de rayons X issu d'une microsource au molybdène ( $\lambda = 0.71074 \text{ \AA}^{-1}$ ). Pour éviter toute interaction avec l'air sans pour autant utiliser un capillaire, l'échantillon sélectionné par N. Claiser et B. B. Dippenaara été recouvert d'huile dans une boîte à gants avant d'être monté à l'extrémité d'une tige de silice collée sur la tête

goniométrique et tout de suite mis sous flux d'azote à 100 K. La stratégie de collecte des intensités a permis de mesurer 8002 images en effectuant 17 rotations en  $\omega$  et 3 rotations en  $\varphi$  avec des pas de rotations de  $0.3^\circ$ . Durant toute la mesure, le temps d'exposition était de 30 s par image en utilisant 3 positions du détecteur :  $47.84^\circ$ ,  $-94.41^\circ$  et  $32.84^\circ$ . Cela permet d'atteindre une résolution maximale de  $\sin\theta/\lambda = 1.02 \text{ \AA}^{-1}$ . Après la détermination de la matrice d'orientation et des paramètres de maille, l'ensemble des images collectées a été intégré à l'aide du logiciel SAINT<sup>+</sup> incorporé dans la suite du code APEX 3. Les intensités des réflexions obtenues ont été remises à l'échelle et corrigées des effets de l'absorption et d'erreurs systématiques par la méthode empirique initialement proposée par Blessing [61, 62] et utilisée avec le logiciel SADABS (incorporé dans APEX3). Le coefficient d'absorption linéaire avait une valeur de  $0.61 \text{ mm}^{-1}$ . La taille de l'échantillon utilisé permit l'immersion dans le faisceau de rayons X sortant de la microsource ( $\varnothing = 100 \text{ microns}$ ) ce qui a contribué à la minimisation des problèmes d'absorption. Pour cette raison les corrections d'absorption ont été réalisées en utilisant les méthodes empiriques [63].

Ensuite, l'ensemble des réflexions obtenues a été traité à l'aide du programme SORTAV [62, 63] pour le calcul de la moyenne des réflexions équivalentes dans le groupe d'espace  $P4_12_12$ . Au terme de cette étape, les valeurs d'accords statistiques sont  $R_{\text{int}} = 3.25\%$  et  $R_w = 3.52\%$  pour un jeu de 112456 réflexions donnant 4375 réflexions uniques avec une redondance moyenne de 25.7 comme le montre le Tableau V-1. Les équivalences entre les intensités observées et les extinctions systématiques, en accord avec les études précédentes [64] confirment le groupe d'espace  $P4_12_12$ . Les paramètres de maille ( $a=b=8.1075(1) \text{ \AA}$ ,  $c=14.8393(1) \text{ \AA}$ ) obtenus lors de cette expérience sont légèrement supérieurs aux résultats antérieurs, ( $a = b = 8.1052(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.7616(6) \text{ \AA}$ ) [64] par diffraction de neutrons non polarisés à 20 K, dû à la différence de température.

Formule chimique:	<i>p</i> -O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> CNSSN
Taille du cristal (mm <sup>3</sup> )	0.05×0.06×0.09
a, c (Å) / V (Å <sup>-3</sup> )	8.1075(1),14.8393(1)/ 975.4103(9)
Groupe d'espace	P4 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2
Température (K)	100
Longueur d'onde (Å)	0.71073
Coef. Abs. lin. (mm <sup>-1</sup> )	0.61
T <sub>min</sub> /T <sub>max</sub>	0.71 /0.77
Nom. de réfl. Total /unique	112456 / 4354
R <sub>int</sub> (%)	3.25
R <sub>w</sub> (%)	3.52
Redondance moyenne	25.7
(Sin(θ)/λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )	1.02
Affinements sphériques avec SHELXL	
R(%)	2.34
Nombre de réflexions	
Paramètre de Flack [66]	0.05(4)
GoF	1.093

Tableau V- 1 : Détails de la mesure de diffraction de rayons X et résolution structurale à l'aide de SHELX.

#### V-2-2- Affinement structural

La détermination de la structure et l'affinement des paramètres structuraux ont été réalisés à l'aide du logiciel SHELXL97 [65, 66]. Ces affinements IAM (Independent Atomic Model) permirent de déterminer les coordonnées et les paramètres d'agitation thermique harmoniques de tous les atomes en considérant toutes les réflexions (84 paramètres affinés). Lors de ces affinements, 4 atomes situés sur l'axe de symétrie  $(x,x,0)$   $[110]_2$ , constituant la diagonale du plan (001) de la maille élémentaire, ont leurs coordonnées x et y contraintes à être identiques. Quant à leurs paramètres d'agitation thermiques, les contraintes  $U_{11} = U_{22}$  et  $U_{23} = -U_{13}$  ont été appliquées. La structure moléculaire de ce radical après affinement IAM (SHELXL) est représentée sur la Figure V- 10. Les paramètres d'accord statistique sont  $R = 2.34\%$  et  $GoF = 1.093$  (voir Tableau V- 1) après affinement sur l'ensemble des données. Les données sont donc de qualité suffisante pour une étude expérimentale de la densité électronique.

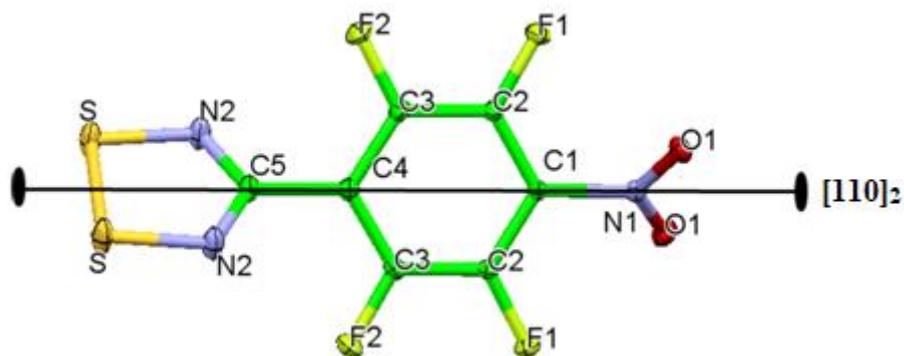


Figure V- 10 : Représentation de la structure moléculaire du  $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{F}_4\text{CNSSN}$ . Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont représentés à 50% de leur probabilité.

### V-2-3- Analyse structurale

Le radical étudié dans ce chapitre avait déjà fait l'objet d'une analyse structurale par diffraction des rayons X et des neutrons [64]. Cette molécule est constituée d'un cycle hétérocyclique 1,2,3,5-dithiadiazolyle (-CNSSN) lié par un carbone hybridé en  $sp^2$  à un cycle perfluorophényle auquel est attaché en position para une fonction di-nitroxyde. Ces trois fonctions sont chacune logées dans des plans bien distincts le long de la molécule (voir Figure V-10). L'angle de torsion entre les cycles dithiadiazolyle et phényle vaut  $56.71(3)^\circ$  (liaison C5—C4) tandis que l'angle entre les plans phényle et  $\text{NO}_2$  vaut  $43.24(3)^\circ$  (liaison C1—N1) comme le montre la Figure V-11. Ces mesures d'angles sont en accord avec les résultats des travaux réalisés dans la référence [64] à la même température.

Par ailleurs, l'analyse des distances (voir Tableau V-2) dans la partie -CNSSN indique un commun accord entre l'étude actuelle et celle de l'équipe de Campo [64]. Les distances C5—N2, S—N2 et S—S obtenues après affinement sont respectivement égales à  $1.3301(4)$  Å,  $1.6374(4)$  Å et  $2.0884(2)$  Å, comparés à  $1.3308(6)$  Å,  $1.6379(5)$  Å et  $2.0894(3)$  Å d'après l'équipe de Campo à 100 K. La distance C—N du cycle -CNSSN est intermédiaire entre celle correspondante à une liaison simple plus longue C—N ( $1.47$  Å) et une liaison double plus courte C=N ( $1.27$  Å). La distance de la liaison S—N2 ( $1.6373(5)$  Å) est intermédiaire entre la distance d'une liaison double S=N ( $1.530(5)$  Å) [76b,c] et une liaison S—N simple S—N ( $1.76(2)$  Å) [76a]. Elle demeure comparable à celle des autres liaisons S—N du cycle -CNSSN des composés de la famille des dithiadiazolyles [15, 18, 64]. La longueur de la liaison S—S est légèrement inférieure à celle du radical  $\text{C}_7\text{F}_5\text{N}_2\text{S}_2$  ( $2.0931(1)$  Å) ou du co-cristal  $[\text{PhCN}_2\text{S}_2][\text{C}_6\text{F}_5\text{CN}_2\text{S}_2]$  ( $2.0855(1)$  Å,  $2.0978(1)$  Å) [15] mais elle est par contre légèrement supérieure à celle du  $p\text{-BrC}_6\text{F}_4\text{CNSSN}$  ( $2.070(4)$  Å) aux propriétés paramagnétiques [20]. Dans la partie perfluorophényle, les distances des liaisons C—C varient entre  $1.3875(4)$  Å

(C2—C3) et 1.3919(4) Å (C1—C2) correspondant à des liaisons de cycle aromatique. La liaison N1—C1 (1.4544(3) Å) est proche d'une liaison semi-double car sa longueur est légèrement inférieure à celle d'une liaison C—N simple. La distance N1—O (1.2220(3) Å) est légèrement plus courte par comparaison à celles des liaisons N—O (1.2272(5) Å et 1.2361(6) Å) du nitro-imidazole [74] ce qui induit une conjugaison un peu plus stable dans notre radical. Quant aux liaisons C—F (1.3264(6) Å, 1.3298(6) Å) leurs longueurs évoquent de la covalence simple.

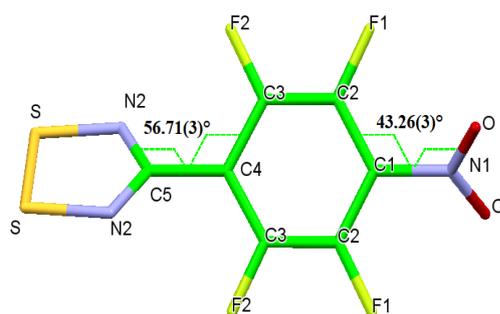


Figure V- 11 : Représentation des angles de torsion entre les plans —CNSSN et perfluorophényle (à gauche de la molécule) et entre le plan du NO<sub>2</sub> et celui du perfluorophényle (à droite de la molécule).

Liaison	d <sub>(x-y)</sub> (Å)	Angle	Mesure (°)
O—N1	1.2220(3)	O—N1—O	125.08(3)
N1—C1	1.4544(3)	O—N1—C1	117.46(3)
C1—C2	1.3919(4)	C2—C1—C2	119.74(3)
C2—F1	1.3272(3)	C1—C2—C3	119.53(3)
C3—F2	1.3308(3)	C1—C2—F1	121.54(3)
C2—C3	1.3875(4)	C2—C3—F2	117.96(3)
C3—C4	1.3908(3)	C3—C4—C3	117.65(3)
C4—C5	1.4866(3)	C3—C4—C5	121.17(3)
C5—N2	1.3301(4)	C4—C5—N2	118.07(2)
N2—S	1.6374(4)	C5—N2—S	113.53(3)
S—S	2.0884(2)	N2—S—S	94.53(1)

Tableau V- 2 : Liste des distances interatomiques et des angles de liaison de la molécule

D'après le Tableau V- 2, les ouvertures angulaires montrent qu'à l'exception de l'atome de soufre, tous les autres atomes ont une structure électronique hybridée en  $sp^2$ . La valeur de l'angle N2—S—S (94.53(1)°) montre une configuration structurale qui ne favorise pas une hybridation  $sp^3$  des orbitales des couches électroniques externes de l'atome de soufre. Cette ouverture angulaire est faible comparée à 109,28° pour la structure d'un tétraèdre régulier. Une remarque analogue peut être faite sur l'angle S—N2—C5 (113.53(3)°) et dans

ce cas l'ouverture angulaire correspondante est inférieure de  $6.5^\circ$  par rapport à la valeur nominale pour une hybridation  $sp^2$  de l'atome N2.

La distribution des molécules dans les trois directions de l'espace se fait en appliquant les opérations de symétrie du groupe d'espace  $P4_12_12$ . Une analyse montre qu'il existe une proximité spatiale entre un atome d'oxygène et un atome de carbone du cycle aromatique ( $O\dots C3^{vii}$ , 3.0535(5) Å) le long de l'axe  $c$  comme le montre la Figure V-12a. Dans la même direction, un contact intermoléculaire entre l'atome d'azote N2 de la fonction –CNSSN et celui de la fonction  $NO_2$  est également visible ( $N1\dots N2^{vii}$ , 3.0364(4) Å). Il faut également ajouter le contact entre les atomes de soufre et de fluor  $F1$  ( $S^{vii} \dots F1$ , 3.1598(3) Å).

Dans le plan (001) (voir Figure V- 12b), nous trouvons un contact entre atomes d'oxygène et de fluor ( $F2^v \dots O$ , 2.7108(7) Å). Dans le même plan, plus précisément le long de l'axe  $[110]_2$ , nous notons l'existence de deux contacts entre les atomes de soufre et d'oxygène ( $S^{vi} \dots O$ , 3.1917(3) Å et 3.3369(3) Å) tous visibles dans les plans  $S\dots O\dots O$  et  $O\dots S-S$ . Ces contacts avaient déjà été mis en évidence par les équipes d'Alberola [26] et de Campo [64] lors de leur analyse structurale. A ceux-là, il faut ajouter des contacts intermoléculaires dans les trois directions de l'espace entre l'atome d'azote de la fonction –CNSSN et celui de soufre d'un groupement équivalent dont la distance entre les atomes concernés est de 3.6567(4) Å. Cette distance est similaire à celle (3.6569(5) Å) obtenue dans les mêmes conditions expérimentales lors des études antérieures [64]. Nous voyons également qu'entre les fonctions –CNSSN planaires de deux molécules adjacentes il existe un angle d'environ  $90^\circ$  ( $S\hat{S}S^i = 96.881(4)^\circ$  et  $N2^{ii}\widehat{N2^{ii}}S = 95.58(2)^\circ$ ) comme le montre la Figure V- 12c). Cet angle entre cycles équivalents suggère une orthogonalité entre orbitales moléculaires périphériques des groupements en contacts.

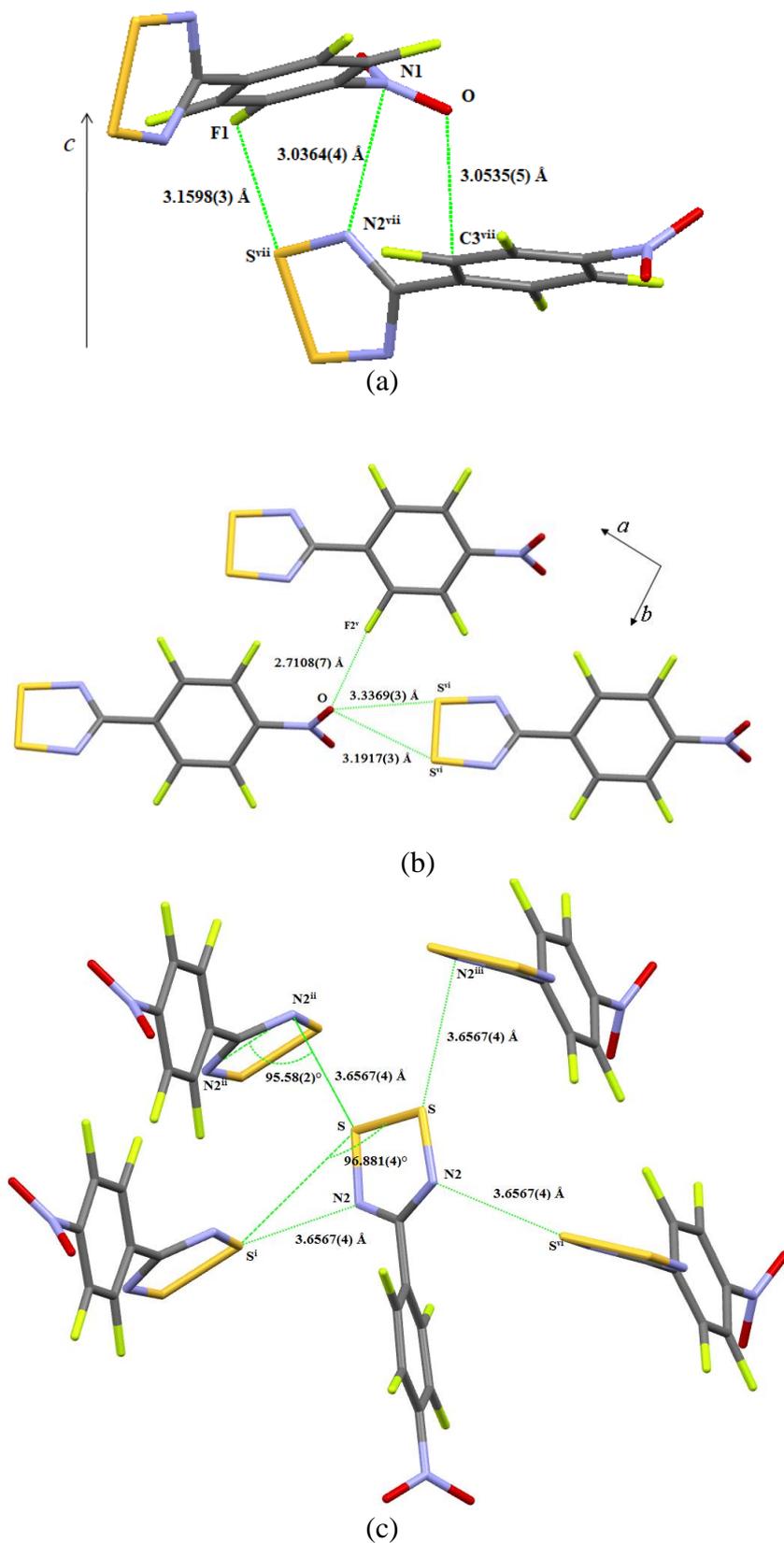


Figure V- 12 : Contacts intermoléculaires dans le cristal : (a) dans la direction  $c$  ; (b) dans la direction  $[110]$  et (c) au sein du réseau de tétraèdres dans les trois directions de l'espace.

#### V-2-4- Modélisation de la densité électronique

A partir des paramètres structuraux ainsi obtenus avec SHELX, un affinement IAM aux grands angles de Bragg a été réalisé dans une gamme de résolution comprise entre  $0.8 \text{ \AA}^{-1}$  et  $1.02 \text{ \AA}^{-1}$  contenant 2250 réflexions ( $I > 0$ ). Les valeurs des paramètres statistiques à la fin de cette étape sont :  $R_X = 2.69\%$ ,  $wR_X = 2.61\%$  et  $GoF_X = 1.36$ . Ces paramètres d'accord statistique sont associés aux cartes de densité électronique résiduelles données par la Figure V- 13. De ces cartes résiduelles, un faible nombre de résidus sont visibles autour des atomes de soufre. Cette faible quantité de résidus autour des atomes S indique la bonne qualité des mesures aux grands angles et l'absence de l'anharmonicité par opposition aux études réalisées sur d'autres radicaux de la même famille (Domagala et al. [15]). Les valeurs des coordonnées et d'agitation thermique harmonique obtenues à l'issue de cette étape ont servi de modèle initial pour les affinements multipolaires.

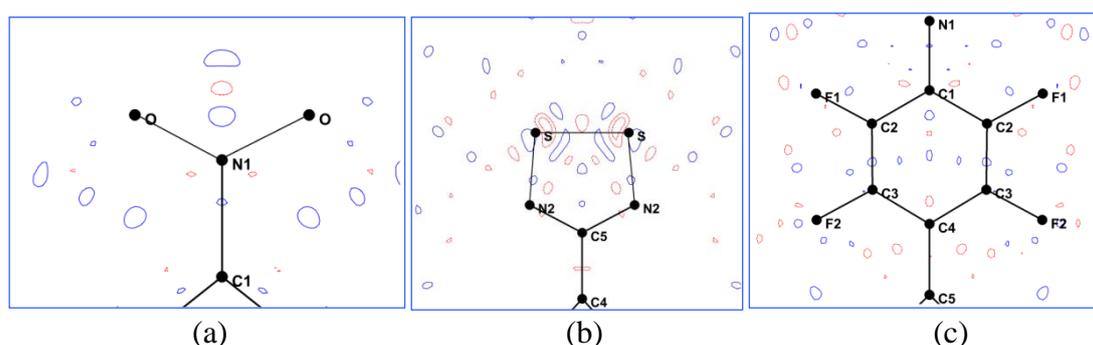


Figure V- 13 : Cartes de densité électronique résiduelle après affinement sphérique à grand angle (2250 réflexions ;  $I > 0$  ;  $0.8 < \sin(\theta)/\lambda < 1.02 \text{ \AA}^{-1}$ ), (a) dans le plan de la fonction  $\text{NO}_2$ , (b) dans le plan  $-\text{CNSSN}$  et (c) dans le perfluorophényle. Contours à  $0.05 \text{ e \AA}^{-3}$ , positifs : bleu et négatifs : rouge.

Le modèle utilisé pour l'affinement aux hauts angles est un modèle sphérique. Le calcul de la densité de déformation expérimentale représente la différence entre la densité électronique totale de la molécule et celle de la pro molécule. La Figure V- 14 montre cette déformation dans les trois plans de la molécule. Cette représentation de la densité électronique expérimentale reste qualitative car les phases des facteurs de structure observés sont calculées avec un modèle sphérique de densité électronique. Cependant, l'allure de ces cartes est en soi un indicateur sur la bonne qualité des données et indique les informations que le modèle multipolaire va devoir prendre en compte.

Ainsi, dans le plan contenant la fonction  $\text{NO}_2$  (voir Figure V-14a), la densité électronique autour des atomes d'oxygène est moins concentrée dans la région interne entre les deux atomes d'oxygène. Cette observation fut faite par Poulain et al. [68] en scrutant la

densité électronique de déformation expérimentale dans le plan de la fonction NO<sub>2</sub> du 4-nitroimidazolé obtenue à 100 K. En accord avec cette dernière une forte dissymétrie entre les maximas situés autour des atomes d'oxygène et constituant leurs paires libres est observée dans la partie NO<sub>2</sub> de notre radical. Dans le plan de la fonction phényle, autour des atomes de fluor, la densité change en fonction des atomes et c'est l'atome F2 en position ortho qui semble porter les paires libres les plus marquées comparé à l'atome F1 en position méta. Le long des liaisons C—F, il existe très peu de contours de densités (voir Figure V- 14c). Dans les liaisons C—C du cycle phényle, les maximas de densité électronique sont similaires et plus importants que celui de la liaison C4—C5. Dans le plan de la partie —CNSSN, la liaison C5—N2 possède des maximas de densité électronique plus importants que celui de la liaison C1—N1. Les maximas de densité électronique dans les liaisons S—N2 sont de faible amplitude avec un pic particulièrement rapproché de l'atome de soufre. Dans la direction diagonale du plan C5—N2—S, un important pic de densité indique la présence de la paire libre. Par contre autour de l'atome S seul un faible contour est visible dans la direction diagonale au plan. Dans la liaison S—S, des minima de densité électronique sont particulièrement visibles autour des atomes de soufre tandis qu'un courtour positif apparaît dans la liaison.

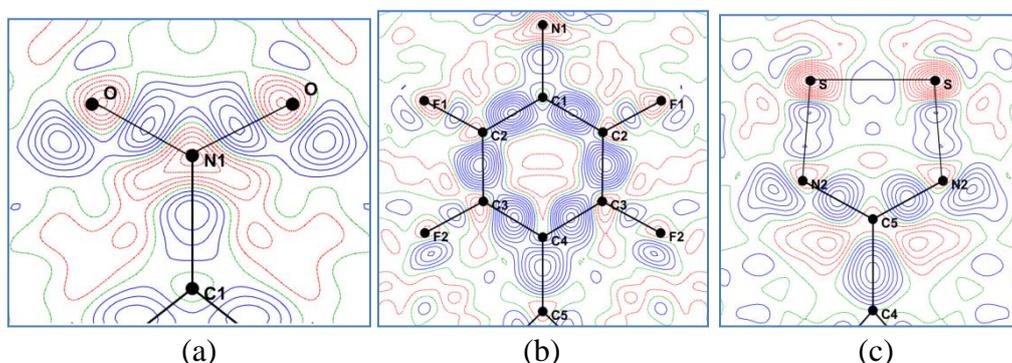


Figure V- 14 : Cartes de densité électronique de déformation expérimentale (2996 réflexions ;  $I > 0$ ;  $\sin(\theta)/\lambda < 0.9 \text{ \AA}^{-1}$ ) dans les plans (a) NO<sub>2</sub>, (b)perfluorophényle, (c)—CNSSN. Contours à 0.05 e  $\text{\AA}^{-3}$  bleu :positifs , rouge : négatifs et vert : neutres

Suite à ces observations sur la densité électronique de déformation expérimentale, nous devons procéder à la modélisation de la densité électronique avec le modèle de Hansen & Coppens [69]. Cela nous a conduit à affiner les paramètres de population de valence et de multipôles ainsi que ceux de contraction/expansion, cette fois-ci aux bas-angles de Bragg ( $\sin\theta/\lambda \leq 0.9 \text{ \AA}^{-1}$  avec 2996 réflexions,  $I > 0$ ). Pour la modélisation de la densité électronique les fonctions d'onde de Clementi et Roetti [70] ont été utilisées pour le calcul du facteur de

diffusion de la partie sphérique. Quant à la partie non sphérique les paramètres  $n_l$  et  $\zeta_l$  utilisés sont donnés dans le Tableau V- 3. Pour les atomes de carbone, d'azote, de fluor et d'oxygène, nous avons utilisé les mêmes paramètres que ceux contenus dans la librairie du code numérique MOPRO [71, 72]. Quant à l'atome de soufre, après minimisation de la dérivée première par rapport à  $\vec{r}$  de la fonction radiale  $R_l(\vec{r})$  nous avons obtenu une valeur optimale de  $\zeta_l$  permettant de construire la densité électronique dans la liaison S—S et autour de chaque atome de soufre après avoir pris en compte les informations contenues dans les données. Les paramètres multipolaires des atomes de soufre, d'oxygène, de l'atome d'azote N1 et des atomes de carbone C1, C4 et C5 ont été affinés jusqu'aux hexadécapôles tandis que l'ordre maximal des atomes des liaisons C—F fut fixé à celui des octupôles. Les atomes situés sur l'axe binaire  $[110]_2$  constituant la diagonale du plan (100) ont été traités différemment. Leurs paramètres de multipôles à affiner ont été sélectionnés de manière à satisfaire la symétrie cristallographique en accord avec le choix du repère local (voir Figure V- 15). Pour tous les atomes situés sur cet axe, la direction  $x$  est orientée le long de l'axe  $[110]_2$  et comme conséquence il s'en suivra une inversion du signe des axes  $y$  et  $z$  lors d'une rotation de  $180^\circ$  autour de cet axe. Par conséquent, pour ces atomes, les seuls paramètres pouvant être affinés sont le dipôle  $x$ , les quadrupôles  $z^2$ ,  $yz$ ,  $x^2-y^2$ , les octupôles  $xz^2$ ,  $xyz$ ,  $x^3$  et les hexadécapôles  $z^4$ ,  $yz^3$ ,  $z^2(x^2-y^2)$ ,  $yz^3$ ,  $x^4+y^4$ .

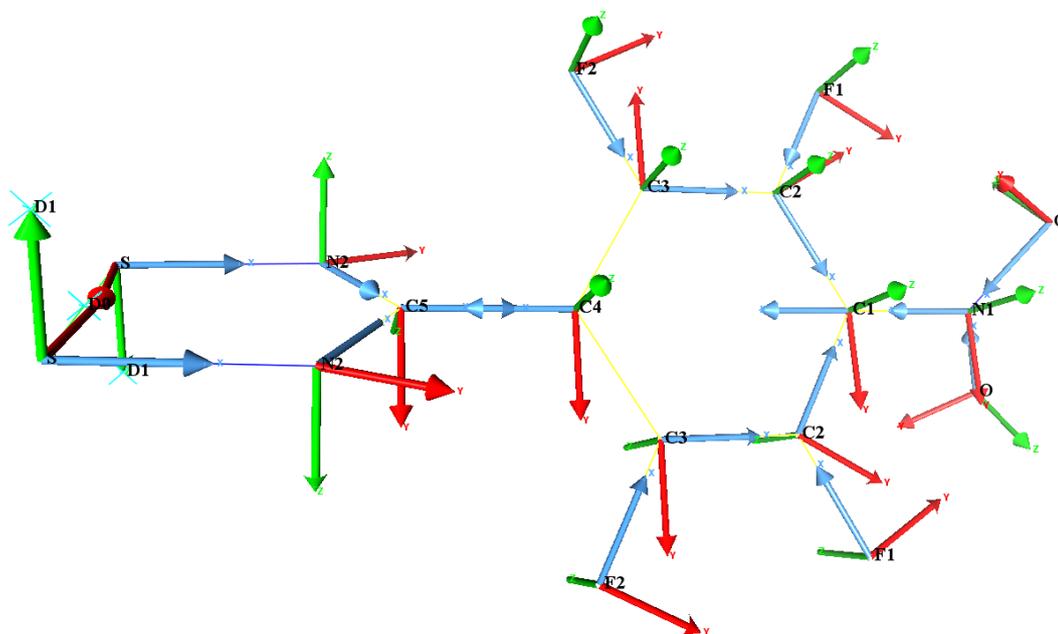


Figure V- 15 : Représentation des repères locaux sur chaque atome de la molécule. Les directions  $x$ ,  $y$  et  $z$  sont respectivement représentées par les flèches de couleur **bleu**, **rouge** et **vert**.

Au début des affinements, des contraintes sur les populations de valence et les populations des multipôles ont été appliquées en fonction du type d'atome, de l'environnement chimique et de la symétrie. Ces contraintes ont été progressivement levées pendant les affinements et à la fin seuls les paramètres de population des atomes C2 et C3 restèrent contraints. Ce traitement particulier est lié à une différence de 0.2  $e$  entre les populations de valence de ces deux atomes de carbone du groupement phényle. Quant aux paramètres de contraction/expansion les contraintes furent appliquées selon la nature de l'atome. En fait, les atomes de carbone eurent les mêmes paramètres de contraction/expansion. Du fait de la différence qui existe entre leurs environnements chimiques, les paramètres des atomes N1 et N2 ont été affinés séparément. Toutes ces contraintes furent maintenues jusqu'à la fin des affinements.

Atome	$\zeta_l$ (bohr <sup>-1</sup> )	$n_l$ (l=1)	$n_l$ (l=2)	$n_l$ (l=3)	$n_l$ (l=4)
S	4.9999	6	7	8	8
O	4.4660	2	2	3	4
F	5.1079	2	2	3	
N	3.8394	2	2	3	4
C1, C4, C5	3.1762	2	2	3	4
C2, C3	3.1762	2	2	3	

Tableau V- 3 : Valeurs des paramètres  $n_l$  et  $\zeta_l$  pour la modélisation multipolaire

Après plusieurs cycles d'affinements entre paramètres structuraux à grands angles et paramètres multipolaires à bas angles, l'ensemble des paramètres permettant de déterminer la densité électronique de la molécule fut affiné avec toutes les réflexions ( $I > 0$ ). Les paramètres d'accord statistiques après affinement sont donnés dans le Tableau V-4.

No. de par.	271
No. de réfl.	4329 ( $I > 0\sigma$ )
$R_X$ (%)	1.58
$wR_X$ (%)	2.01
GoF <sub>X</sub>	1.36

Tableau V- 4 : Paramètres d'accords statistiques à l'issue de l'affinement avec les données de diffraction des rayons X.

Les paramètres  $R_X$  (1.58%),  $wR_X$  (2.01%) et GoF<sub>X</sub> (1.36) confirment la qualité des données et de la modélisation correspondante. Nous remarquons la nette amélioration de ces paramètres par comparaison avec le modèle IAM. Les cartes résiduelles aux bas angles (2996

réflexions,  $I > 0\sigma$ ,  $\sin\theta/\lambda \leq 0.9 \text{ \AA}^{-1}$ ) à l'issue de cette modélisation de la densité électronique sont données par la Figure V- 16. Nous remarquons qu'il reste un nombre considérablement réduit de résidus notamment dans la liaison S—S. En effet, il reste au maximum trois contours négatifs de forme sphérique à proximité de chaque atome de soufre. Des contours positifs situés au centre de la liaison et orientés dans la direction perpendiculaire à la liaison sont également visibles. La présence de ces contours négatifs et positifs indique la difficulté à trouver des paramètres  $n_l$  et  $\zeta_l$  pour une prise en compte exhaustive des informations contenues dans les données expérimentales autour des atomes de soufre et dans les liaisons S—S. En corollaire, les cartes de densité électronique de déformation statique (voir Figure V- 20) permettent de voir que les principales informations que montre la densité électronique expérimentale de la Figure V-14 sont prises en compte par le modèle.

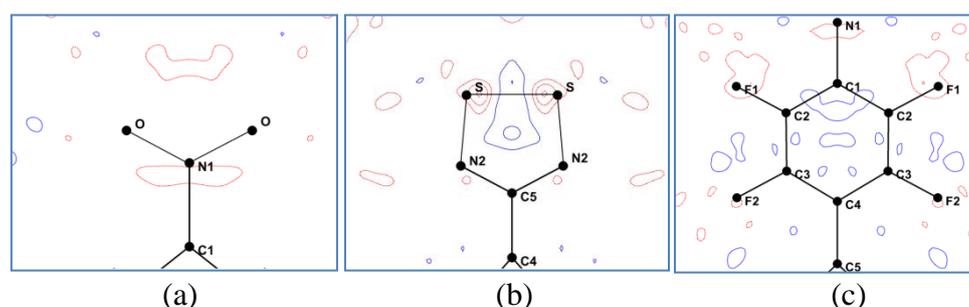


Figure V- 16 : Cartes de densité électroniques résiduelles à la fin de la modélisation (2996 réflexions,  $I > 0\sigma(I)$  ;  $\sin\theta/\lambda \leq 0.9 \text{ \AA}^{-1}$ ) (a) le plan NO<sub>2</sub>; (b) le plan -CNSSN et (c) le plan perfluorophényle. Mêmes contours que la Figure V-14.

Formule chimique:	<i>p</i> -O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> CNSSN
Taille du cristal (mm <sup>3</sup> )	1×1×1
a , c (Å) / V (Å <sup>-3</sup> )	8.1075(1) , 14.8393(1) / 975.4103(9)
Température (K) / Champ magnétique	1.5 / 9
Longueur d'onde (Å) / facteur de polarisation	0.843 / 0.93
( $\sin(\theta)/\lambda$ ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )	0.72
Nombre de rapport de flipping	296

Tableau V- 5 : Condition de réalisation l'expérience de diffraction des neutrons polarisés [73, 74]

### V-3- Diffraction des neutrons polarisés et densité de spin

#### V-3-1- Expérience de diffraction de neutrons polarisés

L'expérience de diffraction de neutrons polarisé (DNP) a été réalisée par l'équipe de Campo sur le diffractomètre à bras-levant D3 de l'Institut Laue Langevin (ILL) sur un cristal de dimension  $1 \times 1 \times 1 \text{ mm}^3$  [64, 73, 74]. Soumis à une température externe de 1.5 K, l'échantillon a été irradié par un faisceau de neutrons polarisés monochromatique d'une longueur d'onde de 0.843 Å et un facteur de polarisation de 0.93 (voir Tableau VI- 5). Le système de cryoflipper avec une efficacité de 1.00 permet de changer l'orientation du spin de chaque neutron entre les directions parallèle et anti parallèle au champ magnétique externe dont le module était fixé à 9T. Le champ magnétique externe auquel était soumis l'échantillon était orienté perpendiculairement à l'axe de symétrie cristallographique 4. Cette orientation du cristal, correspondant à celle de facile aimantation est celle qui a permis de mesurer un jeu non moyenné de 296 rapports de flipping.

#### V-3-2- Modélisation de la densité de spin

Le radical étudié dans ce chapitre avait déjà fait l'objet d'une analyse de densité de spin [64, 73, 74]. Par des modèles en fonction d'ondes (Figure V- 17c et 17d) et multipolaire (Figures V- 17a, 17b, 18a et 18b), il fut précédemment montré que la partie -CNSSN de la molécule porte la majorité de spin. Signalons que le modèle de spin obtenu ne prend en compte que cette partie de la molécule. Le modèle multipolaire fut obtenu en affinant les paramètres de multipôles des atomes de soufre, d'azote et de carbone de la partie magnétique jusqu'aux quadrupôles. Quant au modèle en fonction d'onde, la densité de spin autour de l'atome de soufre a été obtenue en affinant les populations des fonctions d'onde  $p_x$ ,  $p_y$ , et  $p_z$  tandis qu'autour de l'atome d'azote, il fut ajouté la population de l'orbitale  $2s$ . La densité de spin autour de l'atome de carbone a été obtenue en contraignant la population du dipôle  $p_z$  à l'unité. Les atomes de soufre et d'azote de cette partie sont porteurs de spins positifs tandis que l'atome C est porteur de spin négatif. La modélisation multipolaire montre que les densités positives sur les atomes S et N sont étendues dans les plans perpendiculaires et contenant les liaisons S—N et que les atomes des fonctions perfluorophényle et  $\text{NO}_2$  ne contribueraient pas aux interactions magnétiques intramoléculaires et intermoléculaires. Le modèle en fonction d'onde indique une inclinaison d'environ  $30^\circ$  de la densité en forme

d'orbitale  $p_z$ . Dans les deux plans de tracé, les modèles en fonction d'onde et multipolaire ont des différences significatives.

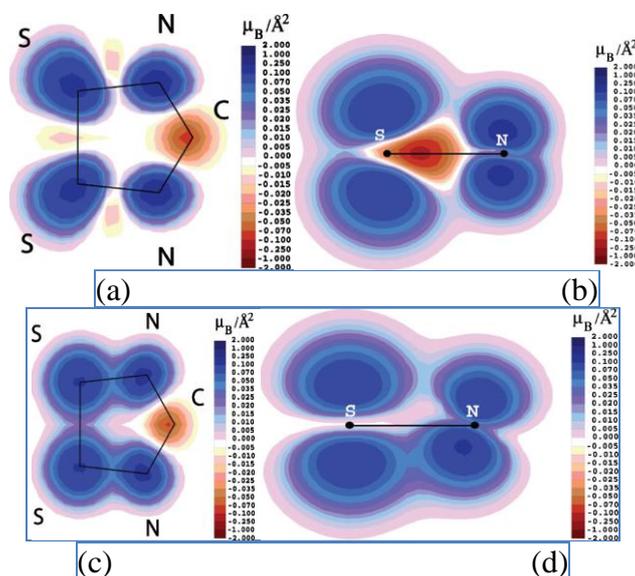


Figure V- 17 : Projection de la densité de spin dans la partie –CNSSN obtenues (a) par affinement de multipôles ; (c) par affinement en fonctions d'ondes et dans le plan perpendiculaire au plan CNSSN et contenant la liaison S—N (b) par affinement multipolaire ; (d) par affinement en fonctions d'ondes [64].

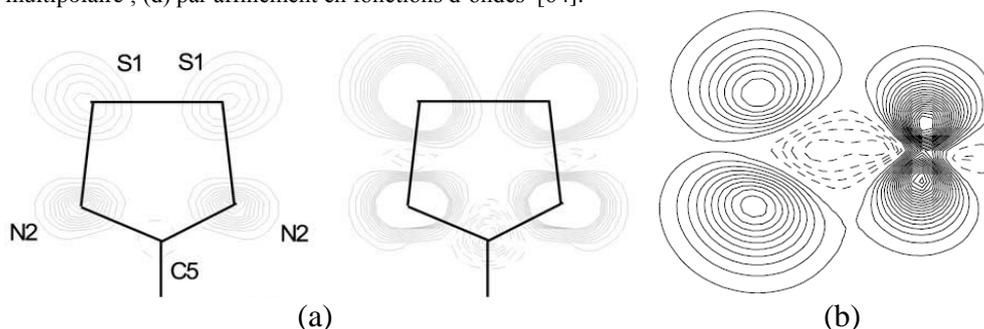


Figure V- 18 : Projection de la densité de spin après affinement des multipôles (a) dans le plan de la fonction –CNSSN et (b) dans le plan perpendiculaire au plan –CNSSN et contenant la liaison N—S ; contours à  $0.02 \mu_B \text{Å}^{-3}$  [73, 74].

Ces deux modélisations antérieures de densité de spin ont été réalisées à partir du jeu de réflexions indépendantes obtenu après traitement des données de cette même expérience de diffraction de neutrons polarisés. Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes proposé d'utiliser le jeu de données constitué de 296 rapports de flipping non moyennés pour déterminer une densité de spin dans le cadre d'un affinement des multipôles. Les paramètres  $n_l$  et  $\zeta_l$  utilisés pour cette modélisation sont ceux donnés dans le Tableau V-3. Pour cette modélisation, les populations de valence de tous les atomes de la molécule ont au moins été affinées sphériquement en spin. L'objectif étant de voir s'ils sont chacun impliqués dans les interactions conduisant au ferromagnétisme. En considérant l'unité asymétrique, le spin total

a été initialisé à  $0.50 \mu_B$  réparti équitablement entre les atomes d'azote et de soufre de la partie dithiadiazolyle. Quant aux autres atomes leurs spins initiaux étaient nuls.

Lors des affinements des paramètres multipolaires, les repères locaux de la Figure V-14 ont été utilisés. Pour les atomes S et N2, les paramètres multipolaires affinés sont les dipôles et les quadropôles et seulement un monopole pour les autres atomes. Les paramètres d'accord statistique contenus dans le Tableau V-8 ( $R_{NP}=1.19\%$ ,  $wR_{NP}=0.96\%$ ,  $|1-R|=10.46\%$  et  $GoF_{NP}=1.45$ ) prennent en compte 31 paramètres affinés indiquant une bonne confiance pour cette modélisation.

## **V-4- Détermination de la densité de spin par affinement joint**

### V-4-1- stratégie d'affinement

La première étape consiste à déterminer les atomes magnétiques à partir du modèle de densité de charge précédemment obtenu. Nous avons profité de la stabilité du modèle de densité électronique pour utiliser toute la gamme de résolution des données de l'expérience de la diffraction des rayons X ( $I > 0$ ). Les pondérations LOG et NLOG ont été utilisées en parallèle avec une stratégie d'affinement identique. Rappelons que, dans le cas actuel, ce sont les atomes de soufre et d'azote de la partie hétérocyclique qui sont les principaux porteurs de spin. Les populations de spin sur chacun des atomes S et N2 ont donc été initialisées à  $0.25 \mu_B$  tandis que l'atome de carbone C5 portait un spin initial nul. Cette étape est suivie du choix des multipôles à dédoubler. La meilleure stratégie qui a été retenue est celle qui consista à dédoubler les populations des multipôles jusqu'à l'ordre des quadropoles pour les atomes de soufre, d'azote N2 et du carbone C5. Pour ces deux pondérations, nous avons utilisé la contrainte  $\cos(\alpha)$  pour déterminer les paramètres de multipôles en spin de ces atomes (voir chapitre III).

Au cours de cette détermination du modèle commun de densité de charge par affinement joint il a été possible d'affiner les paramètres  $\kappa^\uparrow$  et  $\kappa^\downarrow$  des atomes de soufre et de l'azote N2 (Tableau V- 6). Nous remarquons que la pondération LOG se démarque un peu de la pondération NLOG en indiquant pour ces deux atomes un paramètre  $\kappa^\uparrow$  légèrement supérieur au paramètre  $\kappa^\downarrow$ . Cette différence est sans doute liée à la particularité de la pondération LOG à donner du poids à l'expérience de neutrons polarisés. Cela montre une fois de plus que les prédictions de Becker et Coppens [89] sur les paramètres de contraction résolu en spin d'un élément de transition magnétique dans un champ de ligand peut également

s'appliquer à n'importe quel atome magnétique. Tous les paramètres ayant explicitement été affinés sont récapitulés dans le Tableau V-7.

Atome	$\kappa^\uparrow$		$\kappa^\downarrow$	
	NLOG	LOG	NLOG	LOG
S	1.055(5)	1.060(4)	1.065(5)	1.055(4)
N2	1.002(4)	0.994(2)	0.985(5)	0.989(3)

Tableau V- 6 : Paramètres  $\kappa$  résolus en spin

Exp.	Fact. Éch.	XYZ	U <sub>ij</sub>	$\kappa$	$\kappa^\uparrow$ et $\kappa^\downarrow$	$\kappa'$	P <sub>v</sub>	P <sub>v</sub> <sup>↑</sup> et P <sub>v</sub> <sup>↓</sup>	P <sub>lm</sub>	P <sub>lm</sub> <sup>↑</sup> et P <sub>lm</sub> <sup>↓</sup>
DRX	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
DNP	×				×			×		×

Tableau V- 7 : Liste des paramètres explicitement affinés lors de la modélisation résolue en spin de la densité électronique du radical *p*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CN<sub>2</sub>SSN.

Expériences	Affinements séparés		Affinements joints			
	DRX	DNP	NLOG		LOG	
No. De par.	271	31	273	38	273	38
No. De refl.	4329 (I>0)	296	4329 (I>0)	296	4329 (I>0)	296
R <sub>X</sub> (F)(%)	1.58	-	1.59	-	1.61	-
R <sub>NP</sub> (%)	-	1.19	-	1.40	-	1.34
wR <sub>X</sub> (F) (%)	2.01	-	2.02	-	2.05	-
wR <sub>NP</sub> (%)	-	0.96	-	1.09	-	1.06
1-R  (%)	-	10.46	-	11.87	-	11.54
GoF <sub>X</sub> (F)	1.36	-	1.33	-	1.34	-
GoF <sub>NP</sub>	-	1.45	-	1.70	-	1.65

Tableau V- 8 : Paramètres d'accord statistique à la fin des affinements : avec les données rayons X uniquement, avec les données de neutrons polarisés uniquement et affinements joints.

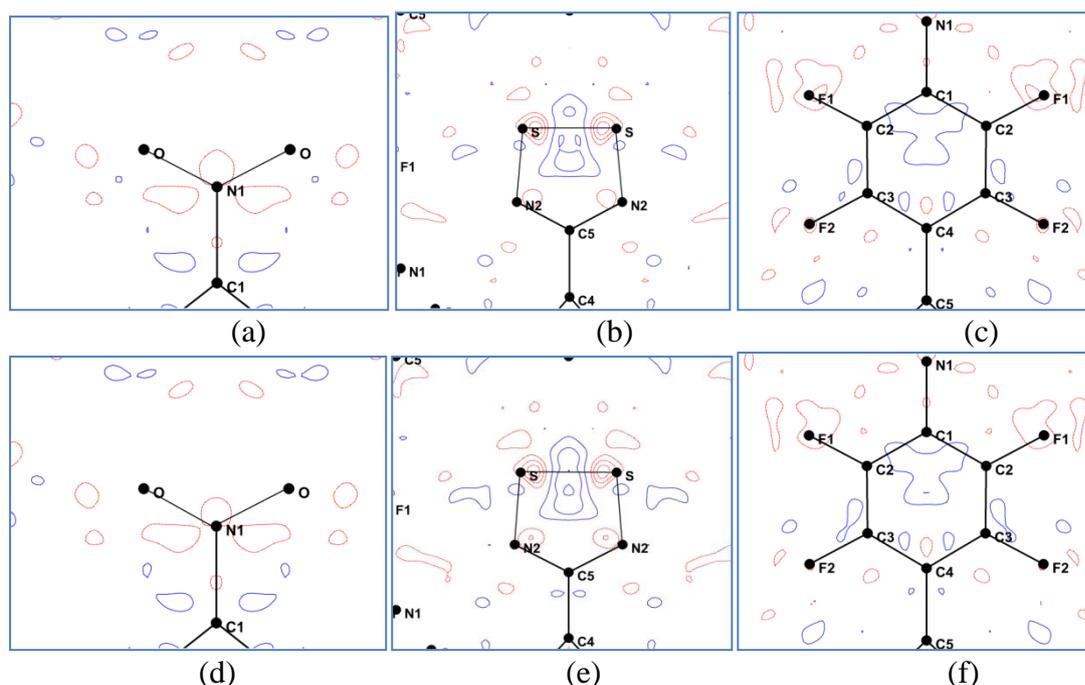


Figure V- 19 :Cartes de densité électronique résiduelle à la fin de l'affinement joint (2996 réflexions,  $I > 0$  ;  $\sin\theta/\lambda \leq 0.9 \text{ \AA}^{-1}$ ) dans le plan  $\text{NO}_2$  : (a) NLOG ( $\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}} = -0.08/0.08 \text{ e.\AA}^{-3}$ ); (d) LOG ( $\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}} = -0.09/0.09 \text{ e.\AA}^{-3}$ ); le plan  $\text{CNSSN}$  : (b) NLOG ( $\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}} = -0.19/0.13 \text{ e.\AA}^{-3}$ ) et (e) LOG ( $\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}} = -0.19/0.13 \text{ e.\AA}^{-3}$ ) et le plan phényle : (c) NLOG ( $\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}} = -0.11/0.09 \text{ e.\AA}^{-3}$ ) (f) LOG ( $\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}} = -0.10/0.1 \text{ e.\AA}^{-3}$ ). Contours à  $0.05 \text{ e.\AA}^{-3}$ , bleu : positifs et rouge : négatifs.

#### V-4-2- Evaluation du modèle après affinement joint

Les paramètres d'accord statistiques à la fin de toutes les modélisations réalisées dans le cadre de cette étude expérimentale sont résumés dans le Tableau V- 8. Pour la modélisation des densités électronique et de spin par affinement joint, il a fallu affiner 302 paramètres parmi lesquels 273 contre 4329 ( $I > 0$ ) réflexions issues de l'expérience de la DRX et 38 sur 296 rapports de flipping issus de l'expérience de la DNP. Les valeurs des facteurs d'accord  $R_X$  et  $wR_X$  pour l'expérience DRX restent quasiment inchangées après affinement joint (Tableau V- 8). Pour les pondérations NLOG et LOG, les facteurs  $R_X$  diffèrent respectivement de 0.01% et 0.03% par rapport à celui relevé après affinements avec les données rayons X uniquement. Pour le facteur  $wR_X$  cette différence est de 0.01% et 0.04% pour les pondérations NLOG et LOG respectivement. Ces différences indiquent une très légère dégradation du modèle après affinement joint. Entre les deux pondérations, les différences des facteurs  $R_X$  et  $wR_X$  sont respectivement de 0.02% et 0.03% en faveur de la pondération NLOG. Comme ces différences sont faibles nous pouvons conclure que ces modèles de densité électronique sont équivalents. A bas angles ( $\sin\theta/\lambda \leq 0.9 \text{ \AA}^{-1}$ ), il y a une forte similitude entre les minima et maxima de densité électronique résiduelle après

affinement joint (voir Figure V- 19) et ceux observées après affinement avec les rayons X seuls (voir Figure V- 16).

Dans nos modèles, c'est le voisinage de la liaison S—S qui concentre les pics résiduels les plus importants. Dans les plans contenant les fonctions NO<sub>2</sub> et perfluorophényle, les cartes résiduelles sont très propres. Quant au GoF<sub>X</sub> de cette expérience, dont la valeur est relativement proche de l'unité dans les deux cas, il montre la qualité de la modélisation avec un excellent choix de la pondération liée à une bonne estimation des incertitudes sur les données.

Concernant l'expérience de la DNP, nous obtenons après affinement joint de très bons paramètres d'accord statistiques ( $R_{NP} = 1.34 \%$ ,  $wR_{NP} = 1.06 \%$ ,  $|1-R| = 11.54(\%)$  en LOG et  $R_{NP} = 1.40 \%$ ,  $wR_{NP} = 1.09 \%$ ,  $|1-R| = 11.87\%$  en NLOG). Ce résultat conforte notre modélisation de densité de spin surtout que les paramètres  $|1-R|$  ont des valeurs faibles. Les différences entre les facteurs  $R_{NP}$ ,  $wR_{NP}$  et  $|1-R|$  des deux pondérations utilisées sont respectivement de 0.06%, 0.03% et 0.33% en faveur de la pondération LOG. La valeur du GoF<sub>NP</sub> (1.75 en NLOG et 1.74 en LOG) que nous obtenons montre la bonne qualité du jeu de rapports de flipping bien qu'il s'agisse d'un jeu de données non moyennées. Nous remarquons également que la statistique à l'issue de l'affinement joint est moins bonne par comparaison à celle de notre modèle reposant uniquement sur les données de la DNP ( $R_{NP} = 1.19 \%$ ,  $wR_{NP} = 0.96 \%$ ,  $|1-R| = 10.46 (\%)$ ). Cette différence est liée aux corrélations entre les paramètres de population de valence et ceux des multipôles des atomes magnétiques. Lors des affinements joints, ces corrélations ont contribué à des instabilités. Elles n'ont pas été observées lors des affinements utilisant uniquement les données de la DNP. Il importe de noter qu'il n'a pas été observé de rapport de flipping discordant (rapport de flipping pour lequel  $|\Delta R/R_{obs}| \geq 0.09$ ). Vue que les différences entre les accords statistiques de l'expérience DRX sont faibles entre les pondérations NLOG et LOG tandis que de l'expérience DNP les accords statistiques sont meilleurs pour la pondération LOG, nos commentaires se feront en s'appuyant sur cette dernière.

## V-5- Résultats et discussions

### V-5-1 Analyse de la densité de charge et de ses propriétés topologiques

#### V-5-1-1-Populations de valence et paramètres de contraction/expansion

Les populations de valence après affinements rayons X seuls et joint sont données dans le Tableau V-9. Elles sont associées aux paramètres  $\kappa$  contenus dans le Tableau V-10. Ces deux Tableaux permettent de faire une comparaison rapide entre les modèles d'affinement joint et ceux utilisant uniquement les données de la DRX. Les incertitudes sur les paramètres  $P_v$ , sont meilleures pour ce dernier. La différence est liée au fait qu'en affinement joint les incertitudes sur ces paramètres sont obtenues en effectuant la somme des incertitudes sur les paramètres  $P_v^\uparrow$  et  $P_v^\downarrow$ . Les atomes de soufre et de carbone ont une densité de valence très légèrement contractée ( $\kappa > 1$ ) à l'opposé des atomes d'oxygène, de fluor et d'azote. A l'inverse de l'atome d'oxygène, les atomes de fluor et d'azote sont chargés négativement avec des populations de valence supérieures à leurs valeurs nominales respectives.

atome	$P_v$		atome	$P_v$	
	Aff. Joint	DRX uniq.		Aff. Joint	DRX uniq.
S	5.59(2)	5.63(1)	C1	4.01(4)	4.01(3)
F1	7.17(2)	7.19(1)	C2	3.88(2)	3.87(1)
F2	7.21(2)	7.24(1)	C3	3.88(2)	3.87(1)
O	6.02(2)	6.01(1)	C4	3.95(4)	3.92(2)
N1	5.09(4)	5.13(2)	C5	4.15(4)	4.12(3)
N2	5.13(2)	5.10(1)			

Tableau V- 9 : Paramètres de population de valence ( $P_v$ ) après affinement joint

Atome	$\kappa$		$\kappa'$	
	Aff. Joint	DRX uniq.	Aff. Joint	DRX uniq.
S	1.058(4)	1.060(5)	1.08(1)	1.08(1)
F	0.992(1)	0.992 (2)	1.03(2)	1.01(3)
O	0.997(2)	0.997(3)	1.02(2)	1.02(2)
N1	0.989(4)	0.985(7)	1.01(2)	1.01(2)
N2	0.992(3)	0.995(5)	0.91(2)	1.03(3)
C	1.012(3)	1.011(5)	0.84(1)	0.84(1)

Tableau V- 10 : Paramètres de contraction / expansion après affinement joint

### V-5-1-2- Analyse des cartes de densité électronique de déformation statique

Les cartes de densité électronique de déformation statique à l'issue de l'affinement joint sont représentées sur la Figure V- 20a, 20b, 20c. Elles sont comparées à celles obtenues par affinement en utilisant uniquement les données de la DRX (voir Figure V- 20d, 20e et 20f). Il existe de faibles dissemblances entre les deux types de modélisation. Elles sont surtout sensibles autour des atomes de soufre. Cet effet est prévisible puisque c'est sur ces atomes que l'apport des informations portées par la DNP doit être le plus marqué. La densité électronique ainsi reconstruite dans l'espace direct à l'aide du modèle multipolaire est proche de la densité électronique de déformation expérimentale de la Figure V- 14.

La densité électronique autour des atomes d'oxygène de la fonction NO<sub>2</sub> est proche de celle fréquemment rencontrée dans la littérature (voir Figures V- 20a et 20d). Les maxima de densité des paires libres de l'atome d'oxygène sont très dissymétriques. Cette dissymétrie entre les paires libres a déjà été observée par le passé lors d'une étude de densité de charge sur le nitro-imidazole [68]. En accord avec ces études les lobes internes possèdent de faibles maxima de densité. Cette différence est liée d'une part à la présence des répulsions électrostatiques entre les paires libres internes des atomes d'oxygène. D'autre part ces paires libres pourraient être impliquées dans des interactions intermoléculaires engageants les atomes d'oxygène et de soufre le long de l'axe [110]<sub>2</sub> et celle avec l'atome F2.

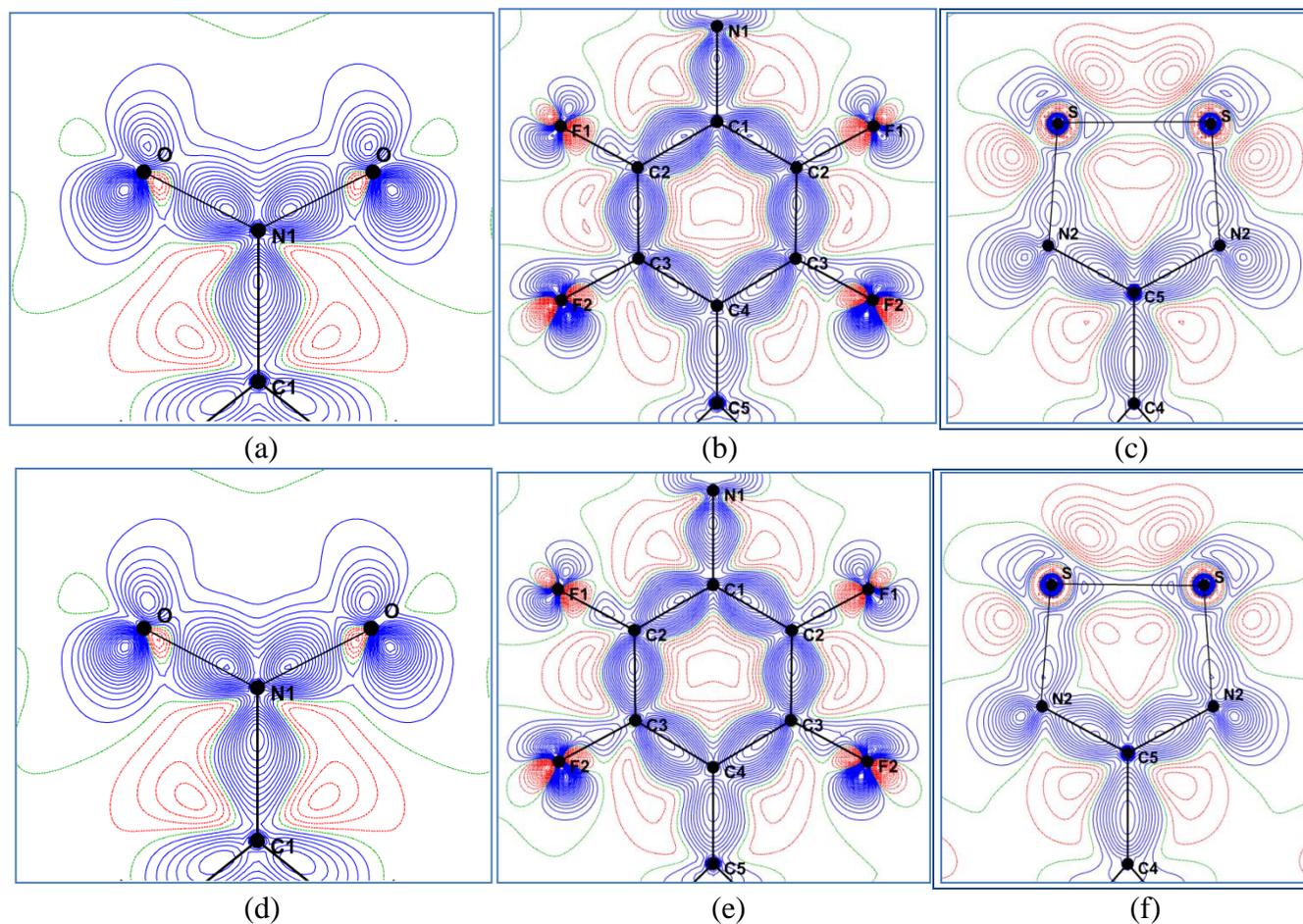


Figure V- 20 : Cartes expérimentales de densité électronique de déformation statique après affinement joint (ligne supérieure) et après affinements rayons X uniquement, dans les plans (a et d) NO<sub>2</sub> (b et e) perfluorophényle et (c et f) -CNSSN. Contours à 0.05 e<sup>Å</sup><sup>-3</sup>, bleu : positifs, rouge : négatifs et vert : neutres.

Le long de la liaison N—O, nous observons une polarisation de la densité orientée vers l'atome d'azote N1. Cette polarisation de la densité électronique est visible dans toutes les liaisons N—O des fonctions nitronyle-nitroxyde [78-80], d'une fonction nitrate [81]. Toutefois, suite à l'importance du maxima de densité ( $0.70 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) dans le cas actuel, comparée à celle des liaisons N—O des fonctions nitronyle-nitroxyde ( $0.35 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) et nitrate ( $0.40 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ), la liaison N—O possède le caractère d'une double liaison plus stable. De cette analyse de la densité électronique de déformation statique dans le groupement  $\text{NO}_2$ , l'autre point commun avec les groupements N—O cités est l'orientation des pics de densité formant les paires libres dans une direction quasi perpendiculaire aux liaisons N—O. Cette orientation à caractère d'orbitale  $p$  est différente de celle du groupement carbonyle dans lequel les paires libres forment un angle de  $120^\circ$  avec la liaison [82].

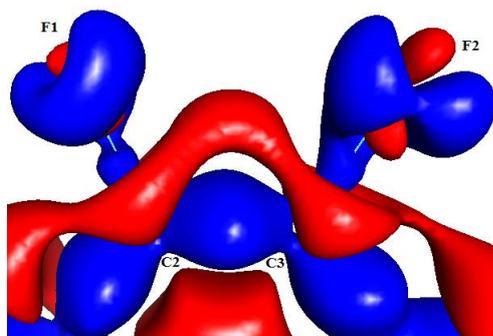


Figure V- 21 : Représentation tridimensionnelle de la densité électronique de déformation statique autour des atomes F1 et F2. Contours à  $0.1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  bleu : positifs et rouge : négatifs

Dans la partie perfluorophényle, les maxima de densité sur les liaisons C2—C1, C2—C3 et C3—C4 sont très proches et égaux en moyenne à  $0.70 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . Ce résultat traduit une résonance uniforme dans le cycle aromatique. Cette résonance ne s'étend pas au niveau des liaisons C—F car il y existe une polarisation de la densité électronique vers les atomes de carbone avec un maximum de  $0.2 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  et une forte déplétion au niveau des atomes de fluor. Les valeurs des maxima de densité des liaisons C—F sont assez proches de celles obtenues sur le  $\text{C}_6\text{F}_5\text{CN}_2\text{S}_2$  ( $0.15 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) [15, 77]. La densité électronique de déformation statique autour des atomes de fluor, plus particulièrement l'atome F2, indique un aplanissement polaire rappelant le « $\sigma$ -hole» [41, 45, 46]. Autour des atomes de fluor un minimum de densité est visible le long des liaisons C—F (voir Figures V-20b, V-20e et V-21). L'accumulation de la densité électronique est orientée dans une direction quasi perpendiculaire à la liaison avec des maxima répartis de manière dissymétrique. Nous remarquons qu'autour des atomes de fluor, les maxima de densité sont dissymétriques et que ceux autour de l'atome F2 sont plus

importants que ceux de l'atome F1. Ces répartitions dissymétriques de la densité électronique autour des atomes de fluor F1 et F2 indiquent une différence entre leurs modes d'interactions avec leurs environnements respectifs. Quant à l'extrême majorité de ces électrons de valence, elle contribuerait à la formation d'une ceinture constituée des trois paires libres, perpendiculaire à la liaison C—F.

Les maxima de densité de liaison entre les atomes C4 et C5 ( $0.50 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) et celui de la paire libre de l'atome N2 ( $0.65 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) sont inchangés entre les deux types d'affinement. Il en est de même des liaisons N2—C5 ( $0.6 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) et N2—S ( $0.35 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ). Le long de cette dernière, la densité électronique est particulièrement concentrée au voisinage de l'atome N2 en accord avec Domagala et Haynes sur le radical 4-perfluoropyridyle-1,2,3,5-dithiadiazolyle [76]. Cette représentation de la densité électronique reflète une hybridation  $sp^2$  malgré une ouverture angulaire C5—N2—S inférieure de  $7^\circ$  par rapport à la valeur angulaire nominale. La déformation de la densité électronique n'est pas sensible à la différence entre les valeurs du paramètre  $\kappa'$  avant et après affinement joint, liée aux effets de la prise en compte de la DNP. Autour de l'atome de soufre, la densité électronique est contractée. Il y est également visible un anneau de déplétion de densité électronique indiquant la particularité de cet atome dans les molécules de cette famille à perdre des électrons ce qui est en conformité avec la valeur du paramètre  $P_v$ . Ce comportement de la densité électronique de déformation statique autour de l'atome de soufre dans ce radical est comparable à celui de la Figure V-4. Par ailleurs, ce résultat est prédit par analyse de la densité électronique expérimentale de la Figure V- 14c. Le long de la liaison S—S, les pics de densité électronique les plus importants le long de cette liaison sont concentrés autour de l'atome de soufre et ils varient entre  $0.20$  et  $0.25 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . En conclusion, la distribution de la densité électronique le long de la liaison S—S est proche de celle des radicaux  $\text{C}_6\text{F}_5\text{CNSSN}$  et  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CNSSN}$  [15] tandis qu'elle reste moins importante que celle du radical  $\text{C}_5\text{NF}_4\text{CNSSN}$  [77].

### V-5-1-3- Propriétés topologiques de la densité électronique

#### V-5-1-3-1- Analyse des charges topologiques

Le Tableau V- 11 contient les charges nettes atomiques obtenues après intégration dans les différents bassins atomiques de la molécule d'après Bader. L'incertitude sur chacune de ces charges nette après intégration numérique dans les bassins atomiques est estimée à  $0.01 |e|$  pour un atome. De cette information, une indication sur le caractère ionique d'un atome

dans son environnement nous est donnée. Cette méthode est plus adaptée que l'analyse des populations de valence car ces derniers sont biaisées par le recouvrement de la densité électronique au sein des liaisons moléculaires. Les résultats par affinement joint diffèrent très peu de ceux obtenus en utilisant uniquement les données DRX. Les différences les plus importantes sont visibles pour les atomes C5 (0.05 |e|), S et F2 (0.03|e|).

Dans la partie –CNSSN, nous observons une alternance du signe de la charge nette atomique de l'atome de soufre (0.71 |e|) à l'atome de carbone C5 (0.60 |e|) via l'atome d'azote N2 (-0.82 |e|). L'électronégativité de l'atome d'azote N2 contribuerait considérablement à l'augmentation de sa charge au détriment de ceux des atomes C5 et S dans la partie –CNSSN. La charge globale de cette portion de la molécule est positive (0.40 |e|).

Atome	Charge nette ( e )		Volume (Å <sup>3</sup> )	
	Aff. Joint	Rayons X uniq.	Aff. Joint	Rayons X uniq.
S	0.71	0.67	25.1	25.2
F1	-0.60	-0.61	16.9	17.0
F2	-0.67	-0.70	16.5	16.5
O	-0.22	-0.22	14.9	14.9
N1	0.04	0.00	7.3	7.4
N2	-0.82	-0.80	15.6	15.6
C1	0.19	0.19	9.5	9.5
C2	0.54	0.56	8.6	8.6
C3	0.59	0.60	8.4	8.3
C4	-0.05	-0.03	8.8	8.8
C5	0.61	0.70	7.5	7.1

Tableau V- 11 : Charges nettes et volumes des bassins atomiques du radical *p*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CNSSN.

Dans la partie perfluorophényle, excepté l'atome de carbone C4 (-0.02 |e|) qui est quasiment neutre, les autres atomes du cycle aromatique C1 (0.10 |e|), C2 (0.54 |e|), et C3 (0.59 |e|) possèdent chacune une charge positive. Dans la même partie de la molécule, les atomes de fluor F1 (-0.60 |e|) et F2 (-0.67 |e|) possèdent chacune une charge négative importante à l'opposé de celles des atomes de carbone C2 et C3 auxquels ils sont respectivement liés. Les liaisons C—F se comportent comme des dipôles électriques dans lesquels l'électronégativité des atomes de fluor est systématiquement importante. Contrairement à un cycle phényle dans lequel les atomes de carbone sont liés à des atomes d'hydrogène, la charge nette des 6 atomes de carbone est positive (2.35 |e|) tandis que la portion perfluorophényle porte une charge faible et négative (-0.19 |e|).

Dans la troisième partie de la molécule, l'atome d'oxygène O ( $-0.22 |e|$ ) se révèle électronégatif tandis que l'atome d'azote N1 est neutre ( $0.04 |e|$ ) contrairement à l'azote N2. La résultante des charges nettes dans la partie NO<sub>2</sub> molécule est négative ( $-0.40 |e|$ ). Il vient de cette analyse, d'après l'affinement joint, en accord avec le modèle en utilisant uniquement les données DRX que les extrémités de la molécule possèdent des charges importantes et de signes opposés. La molécule subit donc un phénomène de polarité qui induit un phénomène de transfert de charge de la partie hétérocyclique –CNSSN vers la partie NO<sub>2</sub>.

Le Tableau V- 11 contient également les valeurs des volumes des bassins atomiques. Ces grandeurs reflètent l'implication de chaque atome dans des interactions avec leur environnement. L'atome de soufre dans ce système a un volume de  $25.1 \text{ \AA}^3$  et cette valeur est comparable à celle du même atome dans le C<sub>5</sub>F<sub>5</sub>CNSSN ( $23.8 \text{ \AA}^3$  et  $24.4 \text{ \AA}^3$ ) avec des charges nettes ( $0.45 |e|$  et  $0.52 |e|$ ) moins électropositives. Par comparaison à celle de l'atome de soufre du radical NitSMe(Ph) (voir chapitre 1, partie 1) dont le volume est plus important avec une charge nette indiquant un caractère électronégatif, nous pouvons dire que dans les deux cas cet élément chimique joue des rôles diamétralement opposés. Dans le cas présent, cette valeur relativement faible du volume du bassin atomique est liée à la particularité que possède cet élément chimique dans cette famille de radicaux à perdre des électrons. A l'autre extrémité de la molécule, l'atome d'oxygène possède un bassin atomique dont le volume ( $14.9 \text{ \AA}^3$ ) est moins important que ceux des atomes d'oxygène ( $17.6 \text{ \AA}^3$  et  $17.0 \text{ \AA}^3$ ) du 1-Phényle-4-nitroimidazolé dont les charges nettes sont plus grandes ( $-0.35 |e|$  et  $-0.48 |e|$ ) [78]. Les atomes de fluor F1 ( $16.9 \text{ \AA}^3$ ) et F2 ( $16.5 \text{ \AA}^3$ ) ont des volumes atomiques proches de ceux des radicaux C<sub>5</sub>F<sub>5</sub>CNSSN et NC<sub>5</sub>F<sub>4</sub>CNSSN (volume variant entre  $14.9 \text{ \AA}^3$  et  $17.7 \text{ \AA}^3$ ) [77]. Ces résultats indiquent qu'il existe un bon accord avec les travaux sur les radicaux de la même famille aux propriétés diamagnétiques.

Liaison	$d_{(X-Y)} (\text{Å})$	$d_{(X-CP)} (\text{Å})$		$d_{(CP-Y)} (\text{Å})$		$\rho_{CP} (e\text{Å}^{-3})$		$\nabla^2 \rho_{CP} (e\text{Å}^{-5})$		$\varepsilon$	
		Aff. Joint	DRX uniq.	Aff. Joint	DRX uniq.	Aff. Joint	DRX uniq.	Aff. Joint	DRX uniq.	Aff. Joint	DRX uniq.
O—N1	1.2220(3)	0.627	0.626	0.595	0.596	3.39	3.40	-8.1	-8.4	0.06	0.07
N1—C1	1.4544(3)	0.846	0.848	0.609	0.606	1.85	1.87	-16.0	-16.7	0.22	0.22
C1—C2	1.3919(4)	0.729	0.731	0.664	0.662	2.14	2.15	-20.2	-20.6	0.24	0.24
C2—C3	1.3875(4)	0.729	0.730	0.659	0.658	2.12	2.13	-19.3	-19.7	0.37	0.37
C3—C4	1.3908(3)	0.716	0.718	0.676	0.675	2.08	2.08	-16.4	-16.7	0.27	0.27
C2—F1	1.3272(3)	0.537	0.536	0.791	0.792	1.94	1.94	-7.4	-7.7	0.06	0.07
C3—F2	1.3308(3)	0.531	0.530	0.800	0.802	1.94	1.94	-8.0	-8.4	0.06	0.06
C4—C5	1.4866(3)	0.772	0.758	0.714	0.728	1.62	1.69	-10.8	-11.9	0.35	0.32
C5—N2	1.3301(4)	0.584	0.578	0.746	0.752	2.31	2.31	-16.9	-17.8	0.29	0.26
N2—S	1.6374(4)	0.868	0.856	0.771	0.783	1.49	1.53	-6.6	-6.4	0.16	0.12
S—S	2.0884(2)	1.044	1.044	1.044	1.044	0.75	0.78	0.5	0.1	0.91	0.82

Tableau V- 12 : Propriétés topologiques aux points critiques de liaisons du radical  $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{F}_4\text{CNSSN}$

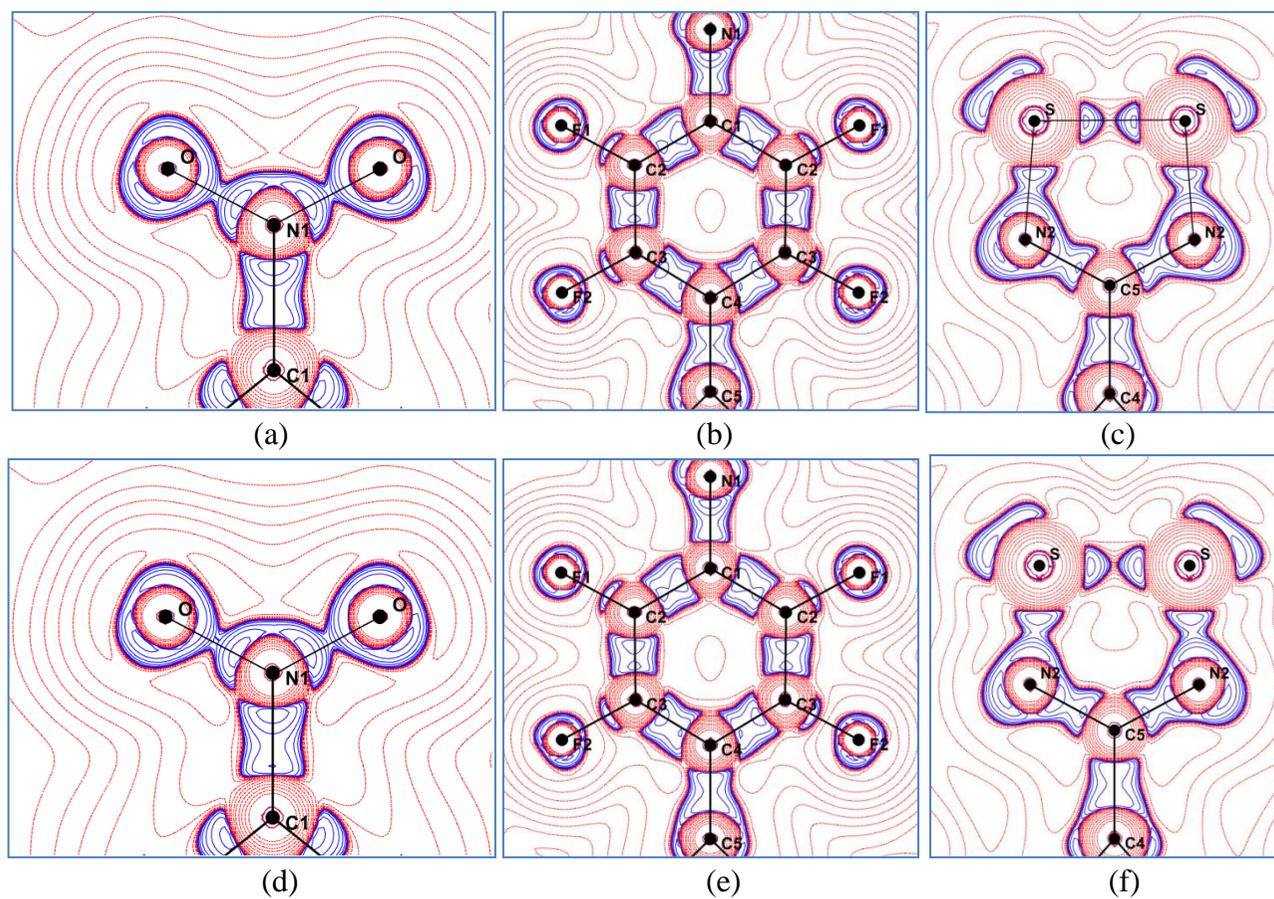


Figure V- 22 : Cartes du Laplacien après affinement joint (ligne supérieure) et après affinements avec les données DRX (ligne inférieure) dans le plan NO<sub>2</sub> (a et d); le plan perfluorophényle (b, e) le plan -CNSSN (c et f). Contours à  $0.01 \times 2^n$  ( $n=0, \dots, 12$ ), bleu : positifs (zone d'accumulation de la densité) et : rouge, négatifs (zone de déplétion de la densité).

### V-5-1-3-2- Analyse des propriétés topologiques aux points critiques

#### V-5-1-3-2-1- Interactions intramoléculaires

L'analyse des propriétés topologiques permet aussi de renseigner sur la nature des interactions interatomiques au sein d'une molécule. Elle se fait en scrutant les valeurs du Laplacien, de la densité et de l'ellipticité en chaque point où s'annule le gradient de la densité électronique appelé point critique. Le Tableau V- 12 contient les caractéristiques des points critiques de liaison au sein de la molécule, tandis que la Figure V- 22 montre les cartes de Laplacien dans ses différents plans. A l'exception de la liaison S—S, ces cartes sont similaires entre les deux affinements. Toutefois, les propriétés topologiques au sein des liaisons engageant les atomes C5, N2 et S diffèrent entre les deux modélisations. Dans les liaisons C4—C5, N2—C5 et N2—S la position du point critique n'est pas la même entre les deux modèles. Par ailleurs, dans le plan -CNSN, les valeurs des densités au point critique de liaison après affinement rayons X seuls sont supérieures à celles après affinement joint. Les différences entre ces valeurs des densités  $\rho_{cp}$  entre les deux modèles des liaisons C4—C5, N2—S et S—S sont respectivement égales à  $0.09 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ,  $0.04 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  et  $0.03 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ , différences liées à l'incorporation de l'expérience DNP. Ces différences particulièrement visibles sur la partie magnétique de la molécule, ne change pas les informations sur la nature de chacune de ces liaisons.

Dans la partie NO<sub>2</sub> (voir Figures V-22a 22d), les liaisons N—O sont spéciales non seulement à cause de leurs distances assez courtes mais aussi à cause des fortes densités en leurs points critiques ( $\rho_{cp} = 3.40 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ). La valeur du Laplacien est de  $-8.38 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$  avec une ellipticité de 0.06. Ces valeurs sont comparables à celles du complexe de lithium bis tétraméthyleamonium hexanitrocobalte(III) ( $\rho_{cp} = 3.36 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ;  $\nabla^2 \rho_{cp} = -9.7 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ ) [83] ou encore à celles des liaisons N—O de 1-(4'-chlorophényle)-4-nitro-5-méthylimidazole ( $\rho_{cp} = 3.29 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ;  $\nabla^2 \rho_{cp} = -8.6 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$  et  $\rho_{cp} = 3.34 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ;  $\nabla^2 \rho_{cp} = -8.9 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ ) [68]. Elles indiquent une interaction covalente correspondante à une liaison quasi double et une résonance sur les deux liaisons N—O.

Dans la partie perfluorophényle (voir Tableau V- 12 et Figures V- 22b et 22e), on observe statistiquement la même densité au point critique dans les liaisons C—C ( $\rho_{cp} = 2.08$  et  $\rho_{cp} = 2.14 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ), le même Laplacien variant entre  $\nabla^2 \rho_{cp} = -20.2$  et  $\nabla^2 \rho_{cp} = -16.04 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ . Ces valeurs sont comparables à celles obtenues dans d'autres composés tels que : pentafluorophényle ( $\rho_{cp} = 2.21 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ;  $\nabla^2 \rho_{cp} = -20.45 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ ) du co-cristal

[PhCN<sub>2</sub>S<sub>2</sub>][C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>CN<sub>2</sub>S<sub>2</sub>], C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>CN<sub>2</sub>SSN [15], le radical pentafluorophényle dithiadiazolyle ( $\rho_{cp} = 2.17 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ;  $\nabla^2 \rho_{cp} = -20.29 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ ) [15], le *4,4'-dipyridyl-N,N'-dioxide* et *1,4-diiidotetrafluorobenzène* ( $\rho_{cp} = 2.22 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ;  $\nabla^2 \rho_{cp} = -24.5 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ ) [84] et du complexe *1,4-dibromotetrafluorobenzène* ( $\rho_{cp} = 2.10 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ;  $\nabla^2 \rho_{cp} = -17.65 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ ) [85]. Ces valeurs topologiques sont celles attendues pour des liaisons covalentes C—C d'un cycle aromatique.

La distribution du Laplacien autour des atomes de fluor (voir Figure V- 22d-f) nous rappelle l'aplanissement polaire pouvant favoriser le  $\sigma$ -hole. Elle se caractérise par une faible accumulation de la densité électronique dans la direction des liaisons C—F. Si les valeurs de la densité  $\rho_{cp}$  de ces liaisons C—F ( $\rho_{cp} = 1.96 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ;  $\nabla^2 \rho_{cp} = -9.88 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ ) dans notre cas sont assez proches de celles du complexe *1,4-dibromotetrafluorobenzène* ( $\rho_{cp} = 1.92 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ;  $\nabla^2 \rho_{cp} = -16.1 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$  et  $\rho_{cp} = 1.92 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ;  $\nabla^2 \rho_{cp} = -14.8 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ ) [84] et de celles du *pentafluorophényle dithiadiazolyle* ( $\rho_{cp} = 2.06 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ;  $\nabla^2 \rho_{cp} = -21.07 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ ) [15], en revanche celles du Laplacien sont différentes. Des études menées par l'équipe de Guru Row sur *1-(4-fluorophenyl)-3,6,6-triméthyl-2-phenyl-1,5,6,7-tetrahydro-4H-inodol-4-one* et *1-(4-Fluorophenyl)-6-méthoxy-2-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline* donnent deux valeurs assez différentes du Laplacien (respectivement  $-23.05 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$  et  $-7.21 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ ) au point critique des liaisons C—F de ces deux différents composés chimiques [86]. Par ailleurs, les travaux menés par l'équipe d'Overgaard sur le tétrafluorophthalonitrile (les valeurs de  $\nabla^2 \rho_{cp}$  de la liaison C—F varient entre de  $-21.4(3) \text{ e}\text{\AA}^{-5}$  et  $-6.9(3) \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ ) et le tétrafluoroisophthalonitrile (les valeurs de  $\nabla^2 \rho_{cp}$  des liaisons C—F varient entre de  $-24.9(2) \text{ e}\text{\AA}^{-5}$  et  $-1.9(3) \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ ), il est difficile de trouver des valeurs de référence pour le Laplacien des liaisons C—F [87]. La variation de la valeur du Laplacien au point critique d'une liaison C—F à l'autre au sein de chacun de ces composés isomères, est importante. Cette observation entraîne la conséquence selon laquelle il est difficile de définir une gamme de valeurs du Laplacien de la densité électronique au point critique afin de caractériser la liaison covalente C—F. Cette versatilité de Laplacien au point critique pourrait être liée aux environnements des atomes de fluor à l'échelle cristalline. La difficulté à estimer le Laplacien au point critique des liaisons C—F peut s'expliquer en observant sa distribution. Le long de ces liaisons il existe une discontinuité assez remarquable, ce qui n'est pas le cas des autres liaisons. Cette discontinuité de la distribution du Laplacien pourrait être à l'origine de la difficulté à estimer la valeur de cette grandeur topologique au point critique. Elle peut aussi être un indicateur sur l'insuffisance du modèle à restituer l'intégralité de la nature de cette liaison. Malgré les différences observées sur le Laplacien au point critique de ces

liaisons nous voyons que les valeurs de l'ellipticité de ces liaisons varient entre 0.06 et 0.07 et sont comparables à celles obtenues par l'équipe de Domagala sur C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>CN<sub>2</sub>SSN [15].

La liaison C4—C5 présente une distance (1.4866(3) Å) plus courte que celle d'une liaison C—C (1.55 Å) simple [88]. Par comparaison aux liaisons C—C du cycle phényle dont les longueurs des liaisons sont nettement plus faibles, les valeurs des paramètres  $\rho_{cp}$  et  $\nabla^2 \rho_{cp}$  de la liaison C4—C5 sont moins importants indiquant des caractères doubles moins marqués.

Dans la partie dithiadiazolyle, la liaison C5—N2 (1.3301(4) Å) est plus courte que la liaison C1—N1 (1.4544(3) Å). Les valeurs de la densité et du Laplacien aux points critiques de ces différentes liaisons montrent que la liaison C1—N1 est plus proche d'une liaison simple tandis que la C5—N2 est plus proche d'une liaison semi-double [88].

La liaison N2—S ( $\rho_{cp}$  et  $\nabla^2 \rho_{cp}$  de valeurs respectives  $\rho_{cp} = 1.49 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ;  $\nabla^2 \rho_{cp} = -6.6 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ ) a des propriétés topologiques assez proches de celles du pentafluorophényle dithiadiazolyle ( $\rho_{cp} = 1.59 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ;  $\nabla^2 \rho_{cp} = -4.47 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ ) [15]. Cette liaison est plus longue que celles apparaissant dans les composés de la famille des sulfures diimidés (1.530(5)Å) [76*b*, *c*] mais elle est plus courte qu'une liaison simple (1.72 Å) [76*a*]. Elle a le caractère d'une liaison partiellement double moins importante que celles des composées de la famille des sulfures diimidés. Les propriétés topologiques de la liaison S—S restent proches de celles de la famille des dithiadiazolyles [15, 77]. La valeur du Laplacien au point critique est positive et faible, pouvant induire une interaction à couche fermée. Cependant la densité non négligeable au point critique de cette liaison indique malgré tout un caractère covalent.

Nous observons dans cette molécule, la présence d'un phénomène de résonance électronique localisée dans les liaisons N—O, dans les liaisons C—C du cycle aromatique et entre les liaisons C5—N2 et N2—S du cycle —CN<sub>2</sub>SSN. Il se pose la question de savoir si la résonance peut se répandre d'un bout à l'autre de la molécule dans la direction de l'axe de symétrie [110]<sub>2</sub>.

De l'analyse structurale, il a été mis en évidence des angles de torsion entre les plans contenant les fonctions de la molécule. L'angle de torsion entre les plans des fonctions NO<sub>2</sub> et phényle induit un décalage angulaire de 43.24° entre les orbitales  $\pi$  des atomes de carbone C1 et N1. L'angle de torsion de 56.71° entre les plans des fonctions phényle et —CN<sub>2</sub>SSN jouera le même rôle entre les orbitales  $\pi$  des atomes C4 et C5. Les valeurs de l'ellipticité des liaisons covalentes C1—N1 ( $\varepsilon = 0.22$ ) et C4—C5 ( $\varepsilon = 0.35$ ) sont importantes tandis que les distances de ces liaisons sont légèrement inférieures à celles correspondantes à leurs liaisons simples respectives. Il vient que ces liaisons ont chacune un caractère semi-double pouvant favoriser

un mécanisme de résonance électronique entre les trois parties de la molécule. Par ailleurs, l'analyse des charges nettes atomiques montre un transfert de charge de la partie –CNSSN vers la partie NO<sub>2</sub>. Cela n'est possible que si les décalages angulaires entre les orbitales  $\pi$  le long de l'axe de symétrie [110]<sub>2</sub> n'empêchent pas une délocalisation de la résonance entre les groupements NO<sub>2</sub> et –CNSSN via la fonction phényle. Ce mécanisme de résonance à l'échelle moléculaire serait suffisamment important pour être à l'origine d'un transfert de charge entre les deux extrémités de la molécule.

Interactions	$d_{(X-Y)}$ (Å)	Somme des rayons de Van der Waals (Å) [42a, 88]	$\omega_{XY}$ (%)	$d_{(X-cp)}$ (Å)		$\rho_{cp}$ (eÅ <sup>-3</sup> )		$\nabla^2 \rho_{cp}$ (eÅ <sup>-5</sup> )	
				Aff. Joint	DRX seuls	Aff. Joint	DRX seuls	Aff. Joint	DRX seuls
F2 <sup>v</sup> ...O	2.7108(3)	3.00	90.3	1.333	1.333	0.07	0.07	1.11	1.11
N1 <sup>vii</sup> ...N2	3.0364(4)	3.10	97.9	1.593	1.609	0.06	0.06	0.70	0.70
O...C3 <sup>vii</sup>	3.0535(5)	3.27	93.4	1.494	1.471	0.05	0.05	0.63	0.63
F1 <sup>vii</sup> ...S	3.1598(3)	3.33	94.9	1.433	1.431	0.04	0.05	0.59	0.68
O—O...S <sup>vi</sup>	3.1917(3)	3.33	95.8	1.669	1.670	0.06	0.06	0.25	0.24
Ou S—S...O	3.3369(3)		104.6	1.669	1.668	0.06	0.06	0.24	0.24
N2...S <sup>ii</sup>	3.6567(4)	3.38	108.2	1.778	1.764	0.03	0.03	0.33	0.33

Tableau V- 13 : Propriétés topologiques des interactions intermoléculaires.

Interactions	$d_{(X-Y)}$ (Å)	$G_{cp}$ (u.a.)		$V_{cp}$ (u.a.)		$H_{cp}$ (u.a.)		$V_{cp} / G_{cp}$	
		Aff. Joint	Rayons X. seuls	Aff. Joint	Rayons X. seuls	Aff. Joint	Rayons X. seuls	Aff. Joint	Rayons X. seuls
F2 <sup>v</sup> ...O	2.7108(3)	0.22	0.21	-0.16	-0.15	0.06	0.07	0.73	0.69
N1 <sup>vii</sup> ...N2	3.0364(4)	0.14	0.14	-0.11	-0.10	0.03	0.04	0.78	0.71
O...C3 <sup>vii</sup>	3.0535(5)	0.12	0.12	-0.09	-0.09	0.03	0.03	0.73	0.73
F1 <sup>vii</sup> ...S	3.1598(3)	0.11	0.13	-0.08	-0.10	0.04	0.04	0.68	0.72
O...O...S <sup>vi</sup>	3.1917(3)	0.07	0.07	-0.07	-0.07	-0.01	-0.01	1.08	1.09
Ou S—S...O	3.3369(3)	0.07	0.07	-0.07	-0.07	-0.01	-0.01	1.09	1.09
N2...S <sup>ii</sup>	3.6567(4)	0.06	0.06	-0.04	-0.04	0.02	0.02	0.70	0.70

Tableau V- 14 : Densités d'énergies cinétique, potentielle et totale aux points critiques des interactions intermoléculaires.

### V-5-1-3-2-2- Analyse des interactions intermoléculaires

L'analyse structurale a permis de mettre en évidence plusieurs contacts intermoléculaires. Grâce à l'analyse des propriétés topologiques, nous allons caractériser ces contacts intermoléculaires au sein du cristal. Les Tableaux V- 13 et 14 contiennent les caractéristiques des points critiques dans l'espace intermoléculaire. A l'exception des contacts F2...O, F1...S, S...O, les positions des points critiques de chacune de ces interactions varient légèrement suivant les affinements réalisés. Pour chacune de ces interactions, les valeurs de  $\rho_{cp}$  et  $\nabla^2\rho_{cp}$  sont faibles et positives avec des valeurs comparables à celles que nous rencontrons dans la littérature sur les liaisons hydrogène. A ces remarques, il faut ajouter les valeurs faibles et positives de la densité d'énergie totale  $H_{cp}$  auxquelles est associé un rapport  $|V_{cp}|/G_{cp}$  systématiquement inférieur à l'unité excepté les contacts S...O. Pour chacun des contacts intermoléculaires de ce radical, les caractéristiques topologiques de ces interactions intermoléculaires indiquent qu'il est question d'interactions à couches fermées. La différence entre ces liaisons faibles pourra s'établir en analysant certaines caractéristiques (rayons de Van der Waals, orientation de la densité électronique) des atomes interagissant du radical.

Les contacts intermoléculaires répertoriés ont permis de mettre en évidence des interactions halogène, chalcogène et  $\pi$ . La force d'interaction au sein de ces liaisons dépend du pourcentage de pénétration  $\omega_{XY}$  des sphères de Van der Waals calculée à l'aide de formule [37, 43a]:

$$\omega_{XY} = \frac{d_{(X-Y)}}{r_w(X) + r_w(Y)} \times 100 \%$$

dans laquelle  $d_{(X-Y)}$  est la distance entre les atomes X et Y en contact tandis que  $r_w(X)$  et  $r_w(Y)$  sont leurs différents rayons de Van der Waals. Plus la valeur du paramètre  $\omega_{XY}$  est inférieure à 100%, plus les atomes formant le contact intermoléculaire sont proches l'un de l'autre et mieux ils interagissent. A ce paramètre, ainsi qu'aux caractéristiques topologiques, il faut également ajouter l'analyse de l'anisotropie de la densité électronique autour de chaque atome pour étudier la nature de ces interactions.

- Interactions halogène

Le contact intermoléculaire le plus court est observé entre les atomes de fluor et d'oxygène (F2<sup>v</sup>...O) dans la direction de l'axe binaire  $[110]_2$  du plan (001) de la structure. La valeur du paramètre  $\omega_{XY}$  (90.3%) suggère une importante interaction entre ces deux atomes. Les ouvertures angulaires C3—F2...O (169.60°) et N1—O...F2 (145.93°) semblent

indiquer une tendance des deux atomes à se rapprocher l'un de l'autre. Les propriétés topologiques de cette liaison en font la plus importante des interactions intermoléculaires relevées dans ce composé. La distribution de la densité électronique autour de l'atome F2 favoriserait la présence d'un «  $\sigma$ -hole » qui à son tour permettrait une interaction avec l'accumulation de la densité électronique de l'atome d'oxygène (voir Figure V- 23).

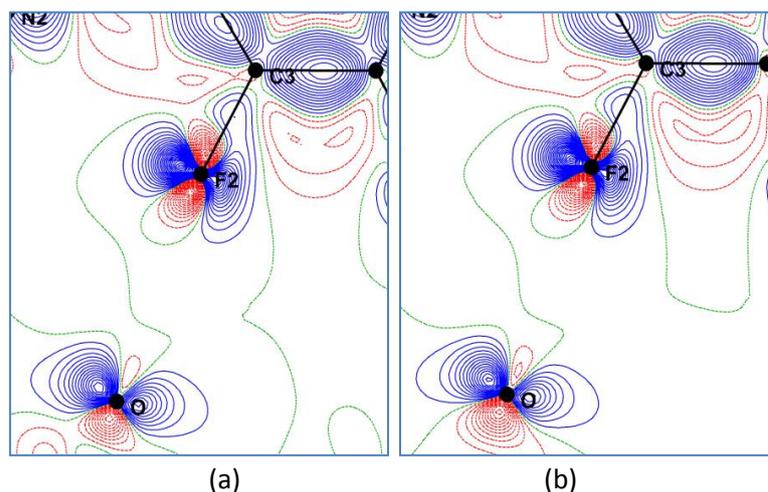


Figure V- 23 : Représentation de l'anisotropie de la densité électronique de déformation statique au sein du contact F2...O (a) après l'affinement joint et (b) l'affinement avec données DRX uniquement. Mêmes contours que Figure V-20.

La deuxième interaction halogène de ce cristal est visible à travers le contact S...F1 dans la direction  $c$ . Contrairement à la précédente, les atomes engagés dans ce contact intermoléculaire portent des charges nettes de signes opposés et globalement, subissent donc une force d'attraction électrostatique. Le paramètre de pénétration  $\omega_{XY}$  (94.9%) indique un recouvrement entre les sphères de Van der Waals des deux atomes. La distribution de la densité électronique autour de l'atome F1 contient une accumulation majoritaire de la densité électronique liée à son faible rayon atomique (voir Figure V-24). Autour de l'atome de soufre, une zone de déplétion d'amplitude importante caractérise un  $\sigma$ -hole orienté. A l'interaction électrostatique s'associe l'orientation de la zone de déplétion autour de l'atome de soufre vers la zone d'accumulation autour de l'atome de fluor F1.

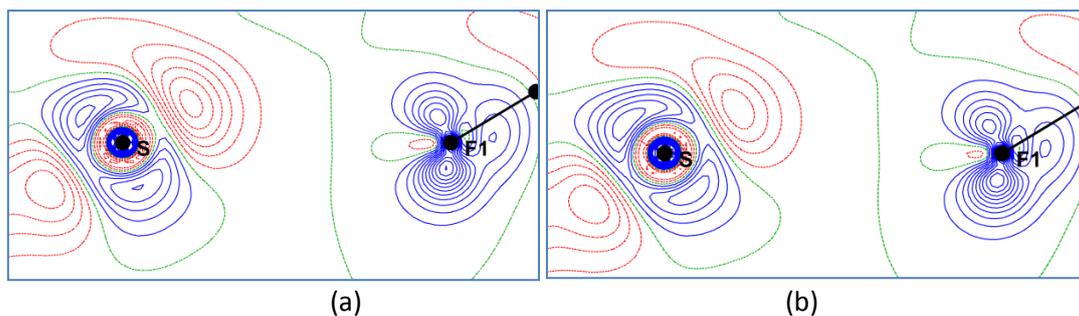


Figure V- 24 : Représentation de la densité électronique de déformation statique au sein du contact F1...S(a) après l'affinement joint et (b) l'affinement avec les données de la DRX uniquement. Mêmes contours que Figure V-20.

- Liaisons chalcogène

Il existe deux liaisons chalcogène dans ce cristal. La première est l'interaction S...O dans la direction de l'axe binaire  $[110]_2$ . Cette interaction est particulièrement visible dans les plans O...S—S et S...O—O. Elles ont les mêmes valeurs de la densité et du Laplacien au point critique de liaison bien qu'elles soient observées à des distances légèrement différentes avec des paramètres de pénétration différents. Les atomes apparaissant dans ces deux plans sont soumis à une attraction électrostatique d'après leurs charges nettes (S (0.71 |e|) et O (-0.22 |e|)). Dans le plan O...S—S l'une des paires libres de l'atome d'oxygène (Figure V-25) est orientée vers une zone de déplétion de densité électronique autour de la liaison S—S. Dans le plan S...O...O, l'une des paires libres de chacun des atomes d'oxygène est orientée vers l'une des zones de dilution de la densité électronique autour de l'atome de soufre (voir Figure V- 26). De cette analyse, les contacts dans les plans O...S—S et S...O—O proviendraient de l'interaction entre les paires libres de chacun des atomes d'oxygène et la zone de déplétion de densité électronique autour des atomes de soufre ainsi que le long de la liaison S—S.

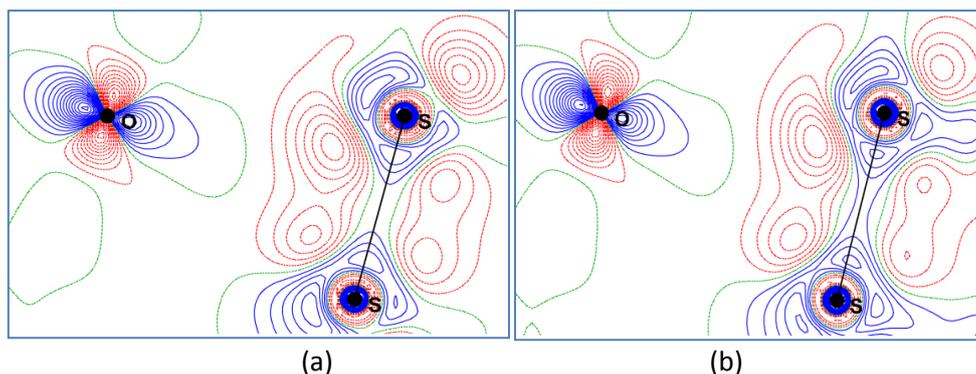


Figure V- 25 : Représentation de la densité électronique de déformation statique au sein du contact S...O dans le plan O...S—S (a) après l’affinement joint et (b) l’affinement avec les données de la DRX uniquement. Mêmes contours que Figure V-20.

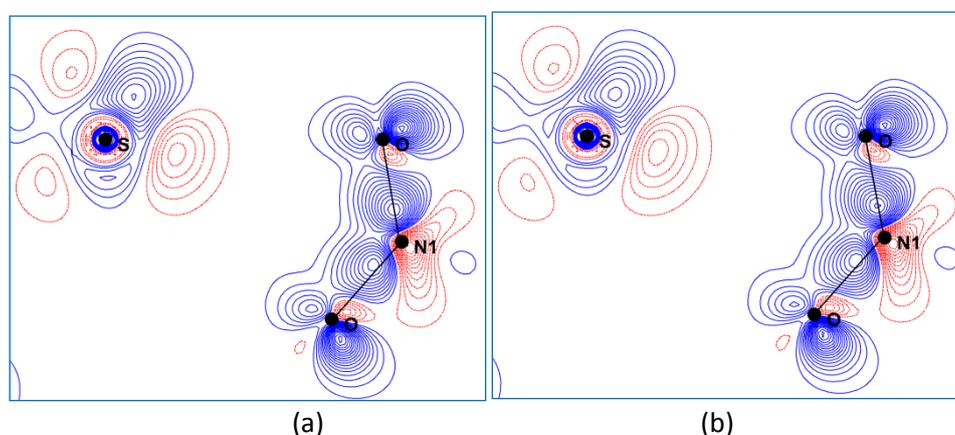


Figure V- 26 : Représentation de la densité électronique de déformation statique au sein du contact S...O dans le plan S...O—O (a) après l’affinement joint et (b) l’affinement avec les données de la DRX. uniquement. Mêmes contours que Figure V-20.

La seconde liaison chalcogène répertoriée dans ce cristal est la liaison S...N2 avec une distance de 3.6567(5) Å, la plus longue de toutes et avec les caractéristiques topologiques les moins importantes. Sa distance est légèrement supérieure à la somme des rayons de van der Waals ( $\omega_{XY} = 108.2\%$ ). Les atomes en contact possèdent les charges topologiques les plus importantes du Tableau V-11 favorisant une attraction électrostatique. Sur les cartes bidimensionnelles de déformation statique (voir Figure V-27a et 27b), la zone de déplétion le long de la liaison S—S se comportant comme un «  $\sigma$ -hole » favoriserait aussi une interaction avec la paire libre de l’atome N2. Il importe de souligner que cette interaction est la seule qui mette en contact des atomes appartenant chacun aux parties les plus magnétiques de chaque molécule de ce radical. La représentation tridimensionnelle de la Figure V-27c montre que les densités électroniques positives et négatives respectives des atomes S et N2 en contact sont chacune orientées dans la direction de l’axe z du repère local orthogonal au plan –CNSSN (voir système d’axes locaux de la Figure V-15). Rappelons que les parties en contact forment entre elles, un angle quasiment droit (voir Figure V-12c). Cela favorise un faible

recouvrement entre les densités électroniques de ces deux atomes. Ce recouvrement sera d'autant plus faible alors que la température avoisinera celle de la phase ferromagnétique. Cette interaction est moins importante que celle de radicaux de la même famille constitués en dimère.

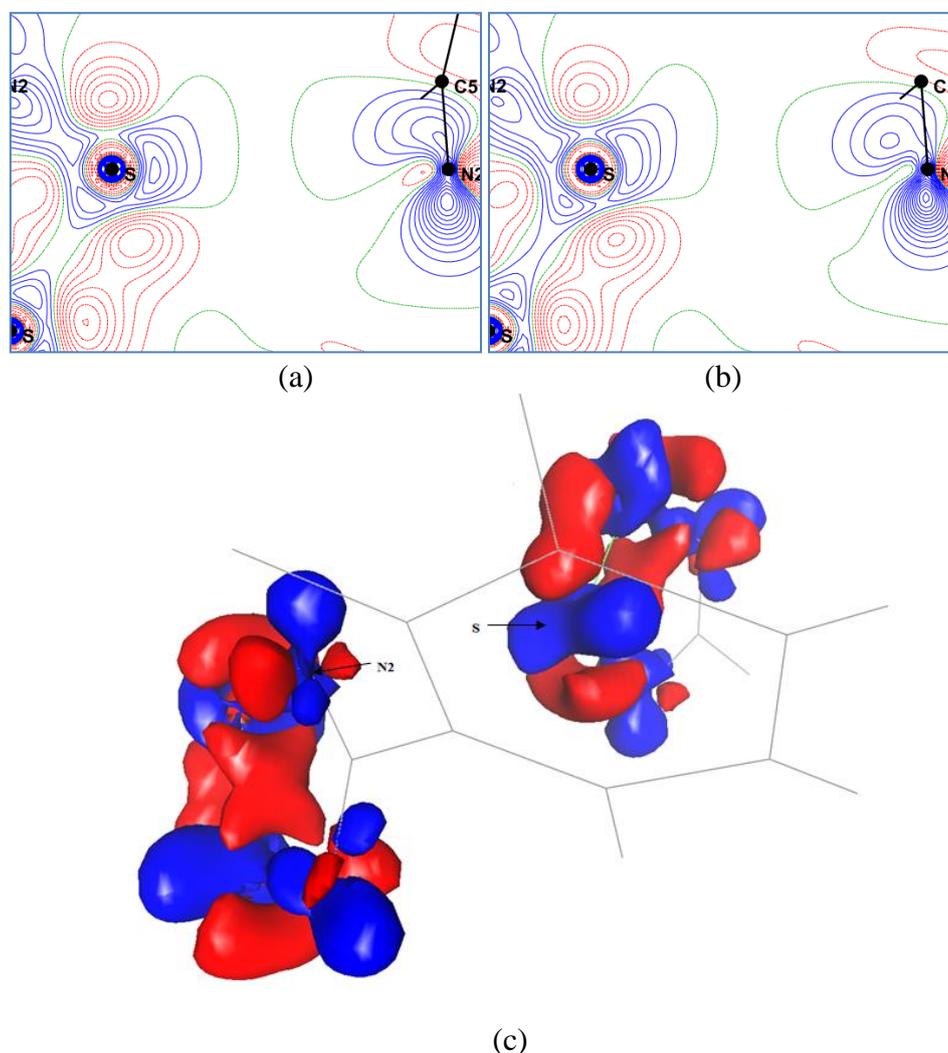


Figure V- 27 : Représentation de la densité électronique de déformation statique au sein du contact S...N2 (a) après l'affinement et (b) l'affinement avec les données de la DRX uniquement. Mêmes contours que Figure V-20 et (c) représentation tridimensionnelle de la densité dans le contact S...N2. Contours à  $0.1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ; bleu : positifs et rouge : négatifs.

- Interactions  $\pi$

Il s'agit des interactions N2...N1 et O...C3 toutes visibles dans la direction de l'axe *c*. Nous observons une orientation (Figures V- 28, 29) des paires libres des atomes N2 et O vers les zones de déplétion de densité électronique autour des atomes N1 et C3 respectivement. Ces deux interactions mettent en contact des atomes de charges nettes de signes opposés favorisant des attractions électrostatiques. Quoique ces interactions ne soient pas directement

comparables du fait de la nature des atomes en interaction, nous remarquons qu'il existe de faibles différences entre les distances ( $d_{(N2...N1)} = 3.0364(4)\text{\AA}$  et  $d_{(O...C3)} = 3.0535(5)\text{\AA}$ ) et les valeurs des grandeurs topologiques ( $\rho_{cp}(N2...N1) = 0.06e.\text{\AA}^{-3}$  ;  $\nabla^2 \rho_{cp}(N2...N1) = 0.70 e\text{\AA}^{-5}$  et  $\rho_{cp}(O...C3) = 0.05e.\text{\AA}^{-3}$  ;  $\nabla^2 \rho_{cp}(O...C3) = 0.63 e\text{\AA}^{-5}$ ) aux points critiques.

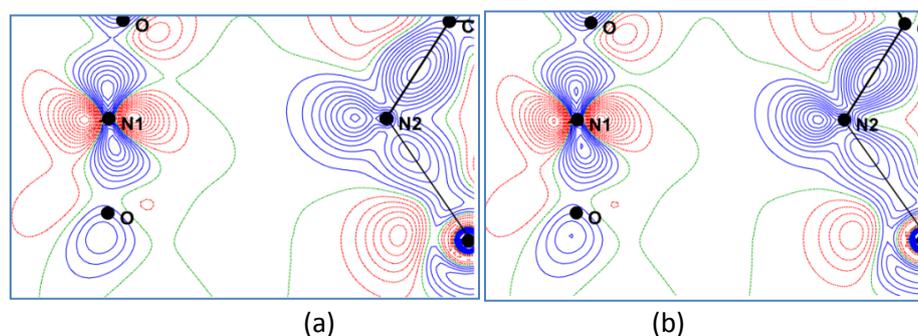


Figure V- 28 : Représentation de la densité électronique de déformation statique au sein du contact N1...N2 (a) après l'affinement joint et (b) l'affinement avec les données de la DRX uniquement. Mêmes contours que Figure V- 20.

Les interactions N1...N2 et O...C3 contribueraient aux angles de torsion entre les fonctions phényle et -CNSSN d'une part et les plans phényle et NO2 d'autre part. Ces interactions s'ajoutent aux répulsions électrostatiques entre les atomes N2 et F2 pour la première torsion et la répulsion entre les atomes F1 et O1 pour la seconde torsion.

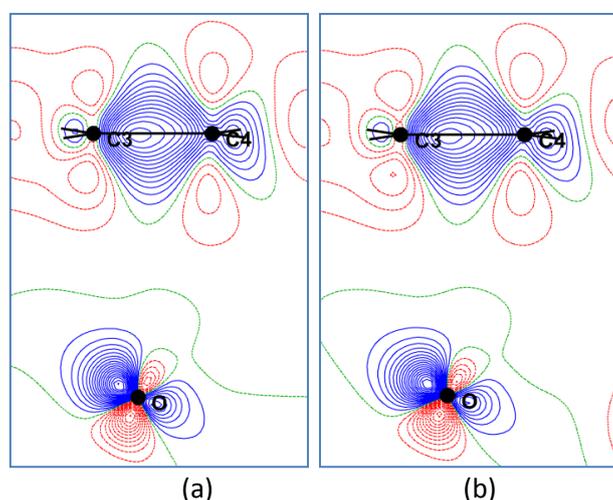


Figure V- 29 : Représentation de la densité électronique de déformation statique au sein du contact C3...O (a) après l'affinement joint et (b) l'affinement avec les données de la DRX uniquement. Mêmes contours que Figure V- 20.

## V-5-2 Analyse de la densité et des populations de spin

Les populations atomiques de spin obtenues en utilisant uniquement les données de l'expérience DNP sont données dans le Tableau V- 15. Elles sont comparées à celles obtenues par affinement joint et celles obtenues dans la référence [64]. La précision sur les populations de spin après affinement en utilisant uniquement les données de l'expérience DNP est meilleure comparée à celle obtenue par affinement joint. Cela est due au fait qu'en affinement joint, comme observé pour les rayons X, l'incertitude sur la population de spin d'un atome est calculée en effectuant la somme des incertitudes sur les populations de valence en spin up ( $\uparrow$ ) et down ( $\downarrow$ ).

Pour les trois affinements, la quasi-totalité du spin est localisée dans la fonction – CNSSN. Les atomes de soufre et d'azote de cette partie de la molécule portent chacun une population de spin positif. L'atome de carbone C5 de la même fonction porte quant à lui du spin négatif suite à un effet de polarisation induite. Cette présence majoritaire du spin sur cette fonction est la conséquence de l'existence d'un électron célibataire dans cette partie de la molécule. Ces résultats confirment ceux obtenus par l'équipe de Campo [63] après avoir supposé qu'il n'est pas possible d'observer une population de spin sur les atomes des parties perfluorophényle et NO<sub>2</sub>. Rappelons que dans le cadre de notre travail il a été possible d'inclure tous les atomes de la molécule. De cette approche il ressort que le spin porté par l'atome N2 est le même pour les deux modèles, tout comme pour l'atome C5. Seule la population de spin obtenue sur l'atome S possède une amplitude plus faible après affinement joint. En plus, il faut y ajouter la supériorité du spin de l'atome N2 par rapport à celui de l'atome S. Des atomes restant, seuls les atomes N1 et O semblent présenter des moments magnétiques significatifs par affinement joint alors qu'il s'agit des atomes F2 et C3 pour l'affinement avec les données DNP uniquement.

atome	spin ( $\mu_B$ )		
	Aff. Joint	DNP uniq.	DNP uniq. [63]
S	0.26(2)	0.22(1)	0.282(1)
F1	-0.01(2)	0.01(1)	/
F2	-0.01(2)	-0.02(1)	/
O	0.03(2)	0.02(1)	/
N1	-0.06(4)	0.00(2)	/
N2	0.29(2)	0.29(1)	0.245(1)
C1	-0.02(4)	-0.04(4)	/
C2	0.02(2)	0.01(1)	/
C3	0.02(2)	0.03(1)	/
C4	-0.04(4)	0.02(2)	/
C5	-0.10(4)	-0.12(2)	-0.057(1)

Tableau V- 15 : Population atomique de spin

Les cartes de densité de spin après réalisation des affinements joints sont représentées par les Figures V- 30a et 31a. Elles sont directement comparées à celles obtenues en utilisant uniquement les données de l'expérience de la DNP. Dans le plan perpendiculaire au plan –CNSSN de la molécule les densités de spin obtenues dans le cadre de cette étude ont quelques similitudes. En effet, de la Figure V-30, autour de l'atome S, de la densité de spin positive est essentiellement orientée dans la direction de l'axe z du repère local. Cette densité indique une importante contribution du quadripôle  $P_{z2}$  sur tous les autres paramètres multipolaires affinés. Autour de l'atome N2, le modèle après affinement joint montre une inclinaison de la densité de spin d'environ  $30^\circ$  par rapport à la verticale. Ce résultat est proche de celui en fonction d'onde de la Figure V-17d. La densité positive quasiment perpendiculaire au plan –CNSSN reflète l'orbitale SOMO décrivant l'électron célibataire responsable du magnétisme. Cette observation indique un bon accord avec les modèles de multipôles et des fonctions d'ondes réalisés dans les références [64, 73, 74]. Des Figures V-27c et V-30, nous voyons que les densités de charge et de spin positives autour de l'atome de soufre sont perpendiculaires au plan –CNSSN. Cela témoigne de la forte contribution de l'orbitale SOMO à la densité électronique autour de cet atome.

Dans le plan –CNSSN (voir Figure V-31), nos deux modèles présentent certaines différences. Autour de l'atome de soufre, le modèle par affinement joint indique une densité positive orientée dans la diagonale du plan N—S—S. Du modèle avec les données DNP seules, cette densité est éloignée de la diagonale et elle tend à se rapprocher de la direction de la liaison S—S. Du modèle après affinement joint, la représentation de la densité de spin autour de l'atome de soufre est similaire à celle obtenue dans la référence [64] par affinement des multipôles. Autour de l'atome N2, nous observons du modèle DNP seul, une densité de

spin positive qui semble s'orienter le long de la liaison N2—C5 (Figure 31b) tandis que du modèle par affinement joint cette densité est plutôt orientée dans la direction de la diagonale de l'angle de sommet N2 (Figure 31a). Des deux modèles, une importante présence de contours négatifs est visible dans les liaisons N2—S et S—S.

Le long de la liaison C4—C5 les deux modèles diffèrent essentiellement par le signe du spin de l'atome C4. Du modèle avec les données DNP seules ce spin est positif alors que de l'affinement joint il est négatif. La densité autour de l'atome C5 est manifestement perpendiculaire à la liaison notamment du modèle DNP seul.

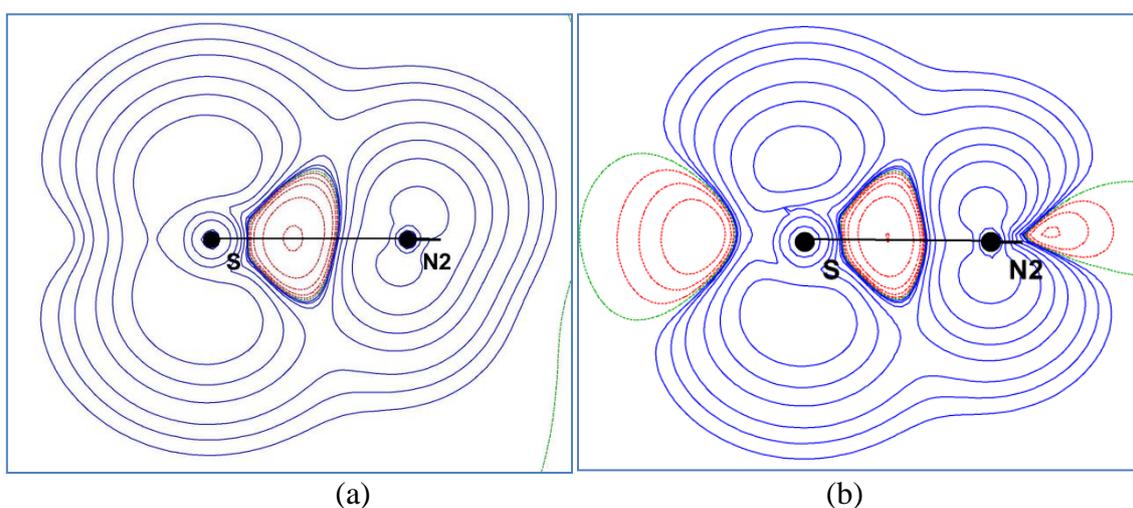


Figure V- 30 : Densité de spin dans le plan perpendiculaire au plan –CNSSN et contenant la liaison N2—S (a) après affinement joint et (b) après affinements avec les données de l'expérience DNP seules. Contours à  $2 \times 10^n$ ,  $4 \times 10^n$ ,  $8 \times 10^n$  ( $n=-3, \dots, 2$ ). Bleu : positif, rouge : négatifs et vert : neutre.

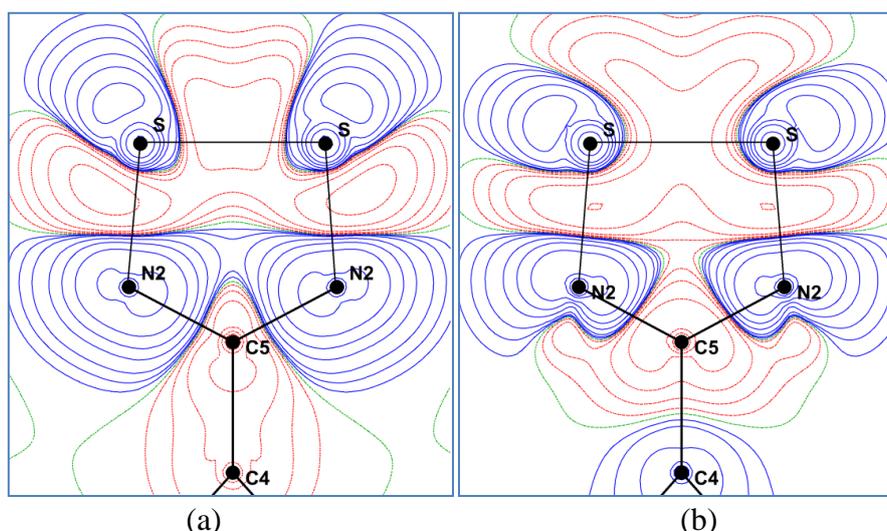


Figure V- 31 : Densité de spin dans le plan de la fonction –CNSSN (a) après affinement joint et (b) après affinements avec les données de l'expérience DNP seules. Même contours que Figure 30.

Les contacts intermoléculaires cités précédemment, peuvent jouer un rôle dans les interactions magnétiques à l'échelle du cristal. Dans la direction de l'axe  $c$ , les contacts  $C3...O$ ,  $N1...N2$  favorisent des interactions magnétiques. Le long de l'axe  $[110]_2$  le contact  $S...O$  serait aussi à l'origine d'interactions. Les spins importants sur les atomes de  $S$  et  $N2$  sont également à l'origine de couplages magnétiques au sein du réseau tétraédrique formé par les contacts  $S...N2$ .

Une étude théorique sur les interactions magnétiques au sein de ce radical a été réalisée par l'équipe de Deumal [91] en utilisant la méthode théorique « bottom-up ». D'après celle-ci il existe deux couplages magnétiques à l'échelle cristalline. Le plus important des ces couplages est visible dans les trois directions de l'espace via le réseau tétraédrique comme le montre la Figure V-12c (le réseau de contacts  $N2...S$ ). La valeur du paramètre de couplage ( $J = 0.83 \text{ cm}^{-1}$ ) indique une interaction ferromagnétique importante au sein du réseau. De notre étude expérimentale l'importance de ce couplage magnétique est liée aux grandes valeurs du spin des atomes des contacts  $S...N2$ . Quant à la nature du couplage, elle est liée aux densités de charge et de spin sur ces atomes, reflétant les orbitales SOMO orientées chacune dans une direction orthogonale l'une par rapport à l'autre comme le montrent les Figures V-27c et V-32. Ces orientations respectives de densité de charge et de spin induisent un faible recouvrement, favorisant ainsi un couplage ferromagnétique dominant au sein du cristal en phase ferromagnétique. Les résultats expérimentaux obtenus lors de notre étude sont en bon accord avec ces études théoriques de topologie magnétique « bottom-up ».

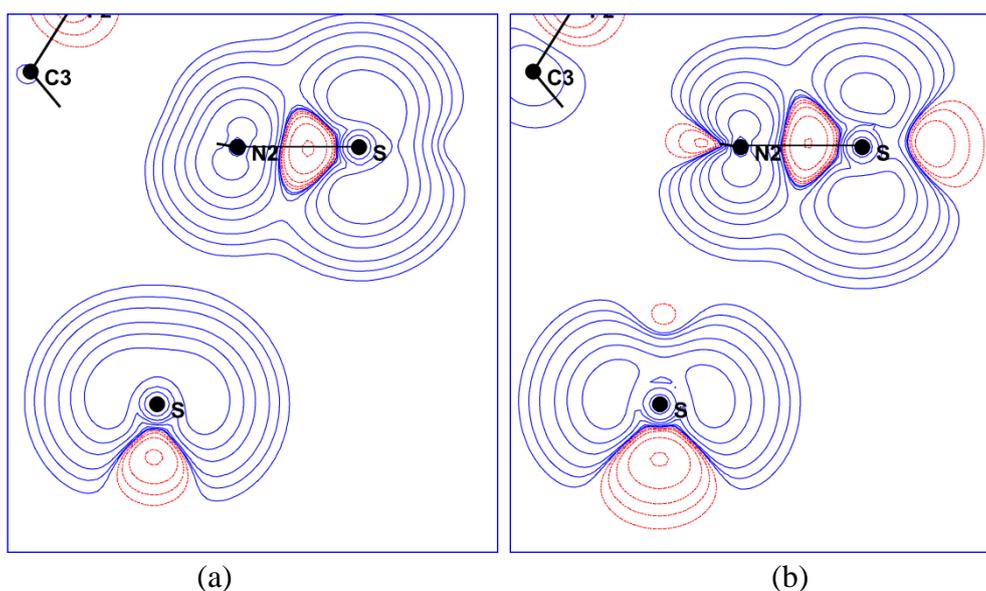


Figure V- 32 : Densité de spin dans l'espace de l'interaction intermoléculaire  $N2...S$  affinement avec les données de l'expérience DNP (a) après affinement joint et (b) après affinements avec les données de l'expérience DNP seules. Même contours que Figure 30.

Le deuxième couplage magnétique mis en évidence est également visible au sein d'un réseau diamant orienté différemment par comparaison au premier. A l'intérieur de ce réseau la valeur du paramètre de couplage est faible ( $J = 0.07 \text{ cm}^{-1}$ ) mais suffisant pour indiquer une interaction ferromagnétique.

De la modélisation expérimentale de la densité de spin, l'atome d'oxygène est porteur de spin dont la valeur est à la limite de la signification statistique ( $0.03(2) \mu_B$ ) pour former un couplage magnétique avec l'atome de soufre par transfert de spin. Cette interaction est supportée par la présence de points critiques de liaisons au sein des contacts S...O dans les plans O...S—S et S...O...O. Ce couplage magnétique par transfert de spin n'est pas obtenu par la méthode « buttom-up ».

## Conclusion

Il était question dans cette partie du manuscrit de modéliser les densités de charge et de spin par affinement joint des données de DRX et de DNP sur un radical organique de la famille des dithiadiazolyles. Après avoir réalisé une expérience de DRX à haute résolution sur un échantillon du radical *p*-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CN<sub>2</sub>SSN, l'analyse structurale a permis de mettre en évidence des contacts intermoléculaires le long de l'axe *c*, dans le plan (001) et dans les trois directions de l'espace. Il a été possible de réaliser une modélisation de la densité électronique de la molécule et de ses propriétés topologiques. Celles-ci ont permis de caractériser les liaisons intermoléculaires. Il a été observé que la densité électronique au sein de la partie dithiadiazolyle est similaire à celle des composés de la même famille. Dans la partie perfluorophényle, les valeurs du Laplacien au point critique des liaisons C—F se sont avérées être différentes de celles obtenues dans autres les composés appartenant à la même famille. De l'analyse de la densité électronique et de ses propriétés topologiques, les angles de torsion entre les différents plans de la molécule n'entravent pas le mécanisme de résonance magnétique qui s'étend de la fonction NO<sub>2</sub> vers la fonction dithiadiazolyle via la fonction phényle. Ce mécanisme de délocalisation de résonance serait à l'origine d'un transfert de charge de la partie dithiadiazolyle vers la partie NO<sub>2</sub>.

L'analyse des charges topologiques a permis de mettre en évidence de fortes répulsions électrostatiques entre atomes N2 et F2 d'une part et atomes O et F1 d'autre part. Ces répulsions contribueraient avec les interactions  $\pi$  via les contacts intermoléculaires O...C3 et N1...N2 aux angles de torsion de la molécule.

Lors de cette étude, le phénomène de «  $\sigma$ -hole » dans cette molécule n'a pas seulement été visible au niveau des atomes du fluor. Il est également observé dans la liaison S—S et autour des atomes de soufre.

A partir des données de diffraction des neutrons polarisés, deux modélisations de la densité de spin ont été réalisées : une par affinement joint et une autre avec les données DNP uniquement. Dans les deux cas, il a été possible d'inclure les autres atomes de la molécule comme des maillons du processus magnétiques. Cette stratégie d'affinement a abouti à la supériorité de la population de spin l'atome d'azote N2 sur celle de l'atome S au sein de la fonction DTDA. Elle a également permis d'établir un accord avec les travaux de la référence [64] de l'équipe de Campo sur l'importante présence de la population de spin sur les atomes de la partie DTDA confirmant son caractère magnétique.

La densité de spin sur chacun des atomes S et N2 possède une forte contribution du multipôle  $P_{z2}$  ce qui favorise une orientation de la densité de spin dans la direction du plan perpendiculaire au plan -CNSSN. Cette densité reflète l'orbitale SOMO délocalisée entre les atomes S et N2 de ce groupement.

Cette modélisation de la densité de spin a permis d'apporter plus d'informations sur les interactions magnétiques au sein de ce cristal. Un réseau tétraédrique de couplages magnétiques a été mis en évidence. Ce réseau est essentiellement constitué de contacts intermoléculaires S...N2. Au sein de chacun de ces contacts, un couplage magnétique de nature ferromagnétique trouverait son origine à très faible température par un faible recouvrement entre les densités de spin des atomes du contact intermoléculaire S...N2. Ce faible recouvrement était déjà visible par analyse de la densité de charge après expérience de DRX. Des études théoriques de topologie magnétique, ce contact interatomique est celui qui possède le couplage magnétique le plus important renvoyant à une interaction ferromagnétique dominante sur toutes les autres. La présence du point critique de liaison vient appuyer l'existence de cette interaction. Ces résultats théoriques renforcent notre stratégie de modélisation de la densité de spin par affinement joint.

Comme perspective, une réalisation de l'expérience de DRX en phase ferromagnétique permettrait de savoir comment évoluent les propriétés topologiques des contacts N2...S au sein du réseau tétraédrique.

## Références bibliographiques

- [1] R. G. Hicks, *Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds*, Wiley-Blackwell, Chichester, UK, **2010**.
- [2] J. M. Rawson, A. Alberola and A. Whalley, Thiazyl radicals: old materials for new molecular devices, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 2560.
- [3] S. A. Wolf, Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future, *Science (80-. )*, **2001**, *294*, 1488–1495.
- [4] C. Chappert, A. Fert and F. N. Van Dau, The emergence of spin electronics in data storage, *Nat. Mater.*, **2007**, *6*, 813–823.
- [5] O. Fujita, C. J. Awaga, W. E. Hatfield and D. J. Hodgson, Room-Temperature Magnetic Bistability in Organic Radical Crystals., *Science*, **1999**, *286*, 261–263.
- [6] R. L. Carroll and C. B. Gorman, The Genesis of Molecular Electronics.pdf, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2002**, *41*, 4378–4400.
- [7] Z. H. Xiong, D. Wu, Z. V. Vardeny and J. Shi, Giant magnetoresistance in organic spin-valves, *Nature*, **2004**, *427*, 821–824.
- [8] K. Lekin, J. W. L. Wong, S. M. Winter, A. Mailman, P. A. Dube and R. T. Oakley, Bisdithiazolyl radical spin ladders, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 2188–2198.
- [9] K. E. Preuss, Metal complexes of thiazyl radicals, *Dalt. Trans.*, **2007**, *21*, 2357.
- [10] R. T. Oakley, Cyclic and heterocyclic thiazenes, in *Prog. Inorg. Chem*, **1988**, 299–391.
- [11] A. Vegas, A. Pérez-Salazar, A. J. Banister and R. G. Hey, Crystal structure of 4-phenyl-1,2-dithia-3,5-diazole dimer, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.*, **1980**, 1812–1815
- [12] A. W. Cordes, C. M. Chamchoumis, R. G. Hicks, R. T. Oakley, K. M. Young and R. C. Haddon, Mono- and difunctional furan-based 1,2,3,5-dithiadiazolyl radicals; preparation and solid state structures of 2,5-[(S2N2C)OC4H2(CN2S2)] and 2,5-[(S2N2C)OC4H2(CN)], *Can. J. Chem.*, **1992**, *70*, 919–925
- [13] A. W. Cordes, R. C. Haddon, R. G. Hicks, R. T. Oakley and T. T. M. Palstra, Preparation and solid-state structures of (cyanophenyl)dithia- and (cyanophenyl)diselenadiazolyl radicals, *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 1802–1808.
- [14] N. Bricklebank, S. Hargreaves and S. E. Spey, Modification of the solid state structures of dithiadiazolyl radicals: crystal structure of p-iodophenyl-1,2,3,5-dithiadiazolyl, *Polyhedron*, **2000**, *19*, 1163–1166.
- [15] S. Domagala, K. Kosciuszko, S. W. Robinson, D. A. Haynes & K. Wozniak, Dithiadiazolyl radical: Structures and charge densities of their crystals and co-crystals, *Crystal Growth & design*, *14*, 4834–4848, 2014.
- [16] A. Alberola, E. Carter, C. P. Constantinides, D. J. Eisler, D. M. Murphy & J. M. Rawson, Crystal structures, EPR and magnetic properties of 2-ClC6H4CNSSN° and 2,5-Cl2C6H3CNSSN°, *Chem. Commun.*, *47*, 2532–2534, 2011.
- [17] K. V. Shuvaev, A. Decken, F. Grein, T. S. M. Abedin, L. K. Thompson & J. Passmore, NC—(CF2)4—CNSSN° containing 1,2,3,5-dithiadiazolyle radical dimer exhibiting triplet excited states at low temperature and thermal hysteresis on melting-solidification: structural, spectroscopic, and magnetic characterization, *Dalton Transactions*, 4029–4037, 2008.
- [18] Y. Beldjoudi, A. D. Haynes, J. J. Hayward, W. J. Manning, D. R. Pratt & M. Rawson, Preparation and crystal structures of the isomeric series 4-tolyl-1,2,3,5-dithiadiazolyl, (o-MeC6H4CNSSN)2, (m-MeC6H4CNSSN)2 and (p-MeC6H4CNSSN)2, *Cryst. Eng. Comm.* *15*, 1107–1113, 2013.
- [19] H. Z. Benebru, Y.-H. Tian & M. Kertesz, Bonds or not bonds?, Pancake bonding in 1,2,3,5-dithiadiazolyl and 1,2,3,5-diselenadiazolyl radical dimmers and their derivatives, *Phys. Chem. Chem. Phys.* *14*, 10713–10725, 2012.

- [20] G. Antorrena, F. Palacio, J. E. Davies, M. Hartley, J. M. Rawson, J. N. B. Smith & A. Steiner, A novel paramagnetic dithiadiazolyl radical: Crystal structure and magnetic properties of p-BrC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CN<sup>SSN</sup>°, *Chemical Communications* 0, 1393—1394, 1999.
- [21] A. J. Banister, N. Bricklebank, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, C. I. Gregory, I. Lavender, J. M. Rawson & B. K. Tanner, The first solid state paramagnetic 1,2,3,5-dithiadiazolyl radical; X-ray crystal structure of [p-NCC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CN<sup>SSN</sup>]°, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 679—680, 1995.
- [22] A. J. Banister, N. Bricklebank, I. Lavender, J. M. Rawson, C. I. Gregory, B. K. Tanner, W. Clegg, M. R. J. Elsegood & F. Palacio, Spontaneous Magnetization in a sulfur-Nitrogen Radical at 36 K, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl* 35, 2533—2535, 1996.
- [23] M. Mito, T. Kawae, K. Takeda, S. Takagi, Y. Matsushita, H. Deguchi, J. M. Rawson & F. Palacio, Pressure-induced enhancement of the transition temperature of a genuine organic weak-ferromagnet up to 65 K, *Polyhedron* 20, 1509—1512, 2001.
- [24] N. Bricklebank, S. Hargreaves & S. E. Spey, Modification of the solid state structures of dithiadiazolyl radicals: crystal structure of p-iodophenyl-1,2,3,5-dithiadiazolyl, *Polyhedron* 19, 1163—1166, 2000.
- [25] R. I. Thomson, C. M. Pask, G. O. Lloyd, M. Mito & J. M. Rawson, Pressure-induced enhancement of magnetic-ordering temperature in an organic radical to 70 K: A Magnetostructural correlation, *Chem. Eur. J.* 18, 8629—8633, 2012.
- [26] A. Alberola, R. J. Less, C. M. Pask, J. M. Rawson, F. Palacio, P. Oliete, C. Paulsen, A. Yamaguchi, R. D. Farley & D. M. Murphy, A thiazyl-based organic ferromagnet, *Angew. Chemie* 42, 4782—4785, 2003.
- [27] A. Alberola, R. J. Less, F. Palacio, C. M. Pask & J. M. Rawson, Synthesis and magnetic properties of the novel dithiadiazolyl radical, p-NCC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CN<sup>SSN</sup>°, *Molecules* 9, 771—781, 2004.
- [28] J. M. Rawson, J. Luzon & F. Palacio, Magnetic exchange interactions in perfluorophenyl dithiadiazolyl radicals, *Coordination Chemistry Reviews* 249, 2631—2641, 2005.
- [29] F. Palacio, G. Antorrena, M. Castro, R. Burriel, J. M. Rawson, J.N.B. Smith, N. Bricklebank, J. Novoa, C. Ritter, High-Temperature magnetic ordering in a new organic magnet, *Phys. Rev. Letter*, Vol 79, N°12, 2336—2339, 1997;
- [30] A. J. Banister, I. B. Gorrell, W. Clegg and K. A. Jørgensen, The 4-phenyl-1,2,3,5-dithiadiazole complex [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(PhCN<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)]: its preparation, crystal structure, and an extended-Hückel molecular-orbital study of the bonding, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.*, 2229–2233, **1989**.
- [31] A. J. Banister, I. B. Gorrell, S. E. Lawrence, C. W. Lehmann, I. May, G. Tate, A. J. Blake and J. M. Rawson, Novel bonding modes in metallo–dithiadiazolyl complexes: preparation and crystal structures of [Pt(SNCPhNS-S,S)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·MeCN and [Pt<sub>3</sub>(μ-SNCPhNS-S,S)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]·2PhMe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 41, 1779–1780, **1994**.
- [32] K. E. Preuss, Metal complexes of thiazyl radicals, *Dalt. Trans.*, 21, 2357, 2007.
- [33] A. Taponen, Thiazyl radicals and their derivatives, Master thesis, University of Jyväskylä, Finlande, 2017.
- [34] N. G. R. Hearn, K. E. Preuss, J. F. Richardson and S. Bin-Salamon, Design and Synthesis of a 4-(2'-Pyridyl)-1,2,3,5-Dithiadiazolyl Cobalt Complex, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 9942–9943, **2004**.
- [35] J. Britten, N. G. R. Hearn, K. E. Preuss, J. F. Richardson and S. Bin-Salamon, Mn(II) and Cu(II) Complexes of a Dithiadiazolyl Radical Ligand: Monomer/Dimer Equilibria in Solution, *Inorg. Chem.*, 46, 3934–3945, **2007**.
- [36] M. Jennings, K. E. Preuss and J. Wu, Synthesis and magnetic properties of a 4-(2'-pyrimidyl)-1,2,3,5-dithiadiazolyl dimanganese complex, *Chem. Commun.*, 22, 341–343, **2006**.

- [37] M. Brezgunova, Charge density analysis and topological properties of weak intermolecular interactions – halogen and chalcogen bonding – and their comparison with Hydrogen bonding, Ph.D. thesis, Université de Lorraine, France, 2013.
- [38] E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci & D. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.*, 83, 1637—1641, 2011.
- [39] G. R. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. A. Politzer, G. Resnati & K. Rissanen, Definition of the halogen bond. Recommendation submitted by the IUPAC task group P.O. 13757, Research Triangle Park, NC (919) 485-8700.
- [40] P. Politzer, P. Lane, M. C. Concha, Y. Ma & J. S. Murray, An overview of halogen bonding, *J. Mol. Model* 13, 305—311, 2007.
- [41] T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray & P. Politzer, Halogen bonding: the  $\sigma$ -hole, *J. Mol. Model.* 13, 291—296, 2007.
- [42] G. R. Desiraju, *Crystal Engineering : the design of organic solids*; Elsevier: Amsterdam, 1989.
- [43] a) T. T. T. Bui, Etude des interactions halogène...X (X=halogène ou base de Lewis) à partir des mesures de diffractions de rayons-X à haute résolution, Thèse de doctorat, Université Henry Poincaré, Nancy, France, 2010 ; b) T. T. T. Bui, S. Dahaoui, C. Lecomte, G. R. Desiraju & E. Espinosa, The nature of halogen...halogen interactions : A model derived from experimental charge-density analysis, *Angewandte Chemie*, Vol. 48, 3838—3841, 2009.
- [44] V. R. Pedireddi, D. S. Reddy, B. S. Goud, D. C. Craig, A. D. Rae & G. R. Desiraju, The nature of halogen...halogen interactions and the crystal structure of 1,3,5,7-tetraiodoadamantane, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2353—2360, 1994.
- [45] P. Politzer & J. Murray, Halogen Bonding: An interim discussion, *ChemPhysChem* 14, 278—294, 2013.
- [46] N. Ramasubu, R. Parthasarathy & Peter. Murray-Rust, Angular preferences of intermolecular forces around halogen centers: preferred directions of approach of electrophiles and nucleophiles around carbon-halogen bond, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 4308—4314, 1986.
- [47] G. R. Desiraju & R. Parthasarathy, The nature of halogen.cntdot.cntdot.cntdot.halogen interactions: are short halogen contacts due to specific attractive forces or due to close packing of nonspherical atoms?, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 8725—8726, 1989.
- [48] T. Sakurai, M. Sundaralingam & G. A. Jeffrey, A nuclear quadrupole resonance and x-ray study of the crystal structure of 2,5-dichloroaniline, *Acta Cryst. A* 16, 354—363, 1963.
- [49] J. D. Dunitz & R. Taylor, Organic fluorine hardly ever accepts hydrogen bonds, *Chem. Eur. J.* 3, 89—98, 1997.
- [50] J. D. Dunitz, Organic fluorine: Odd man out, *ChemBioChem*, 5, 614—621, 2004.
- [51] a) C. Dalvit, C. Invernizzi & A. Vulpetti, Fluorine as a hydrogen-bond acceptor: experimental evidence and computational calculation, *Chemistry: A European Journal*, Vol. 20, 11058—11068, 2014; b) C. Dalvit & A. Vulpetti, Weak intermolecular hydrogen bonds with fluorine: detection and implications for enzymatic/chemical reactions, chemical properties and ligand/protein fluorine NMR screening, *Chem. Eur. J.*, Vol. 22, 7592—7601, 2016.
- [52] F. Devillanova, *A Handbook of chalcogen chemistry, New perspectives of Sulfer, Selenium and Tellurium*. The royal society of chemistry Wileys-VCH, Cambridge, UK, 2007.
- [53] P. W. Anderson & P. A. Lee & M. Saitoh, Remarks on giant conductivity of TTF-TCNQ, *Solid State Comm.* 13, 595—598, 1973.
- [54] R. E. Rosenfield, R. Parthasarathy and J. D. Dunitz, Diagonal preferences of nonbonded atomic contacts with divalent sulfur 1. Electrophiles and nucleophiles, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4860—4862, 1977.

- [55] T. N. Guru Row & R. Parthasarathy, Directional preferences of non bonded atomic contacts with divalent sulfur in terms of its orbital orientations. 2. Sulfur.cntdot..cntdot..cntdot.sulfur interactions and non spherical shape of sulfur in crystals, *J. Am. Chem. Soc.* 103, 477—479, 1981.
- [56] J. J. Novoa, M. C. Rovira, C. Rovira, J. Veciana & J. Tarrés, C—H...S and S...S: Two major forces, in organic conductors, *Advanced Materials* 7, 233—237, 1995.
- [57] Y. Yi, S. Fa, W. Cao, L. Zeng, M. Wang, H. Xu & X. Zhang, Fabrication of well-defined crystalline azacalixarene nanosheets assisted by Se...N non-covalent interactions, *Chem. Commun.* 48, 7495—7497, 2012.
- [58] C.-R. Lee, T.-H. Tang, L. Chen, C.-C. Wang & Y. Wang, Topological analysis of charge density in heptasulfur imide (S<sub>7</sub>NH) from isolated molecule to solid, *J. Phys. Chem. Solids* 65, 1957—1966, 2004.
- [59] N. K. Jarzemska, R. Kaminski, L. Dobrzycki & M. K. Cyanski, First experimental charge density study using a Bruker CMOS-type PHOTON 100 detector: the case of ammonium tetraoxalate dihydrate, *Acta Cryst. B* 70, 847—855, 2014.
- [60] R. H. Blessing, *Cryst. Rev.*, vol. 1, pp. 3—58, 1987.
- [61] R. H. Blessing, DREAD –data reduction and error analysis for single-crystal diffractometer data, *J. Appl. Cryst.*, 22, pp. 396—397, 1939.
- [62] R. H. Blessing, Outlier Treatment in data merging, *J. Appl. Cryst.*, 30, 421—426, 1997.
- [63] L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick & D. Stalke, Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination, *J. Appl. Cryst.* 48, 3—10, 2015.
- [64] J. Luzon, J. Campo, F. Palacio, G. J. McIntyre, J. M. Rawson, R. J. Less, C. M. Pask, A. Alberola, R. D. Farley, D. M. Murphy & A. E. Goeta, Spin density studies on p-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CN<sub>2</sub>SSN: A heavy p-block organic ferromagnet, *physical review B* 81, 144429, 2010.
- [65] G. M. Sheldrick, Phase annealing in SHELX-90: direct methods for larger structures, *Acta Cryst. A* 46, 467—473, 1990.
- [66] G. M. Sheldrick, SHELX97, programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2), University of Gottingen, Germany, 1997.
- [67] H. D. Flack, On enantiomorph-polarity estimation, *Acta Cryst. A* 39, 876—881, 1983.
- [68] A. Poulain, Etude expérimentale de la distribution de la densité électronique dans les cristaux de 4-nitro-imidazolés, Thèse de doctorat/Ph.D., Université de Lorraine, Nancy, France, 2012.
- [69] N. K. Hansen & P. Coppens, Testing aspherical atom refinements on small molecule data-sets, *Acta Cryst. A* 34, 909—921, 1978.
- [70] E. Clementi & C. Roetti, Roothaan Hartree Fock atomic wavefunction. Basis functions and their coefficients for ground and certain excited states of neutral and ionized atoms, *Zs54, Atomic data and Nuclear data tables vol. 14*, 177—478, 1974.
- [71] B. Guillot, L. Viry, R. Guillot, C. Lecomte & C. Jelsch, Refinement of proteins at subatomic resolution with MoPro, *J. Appl. Cryst.* 34, 214—223, 2001.
- [72] C. Jelsch, B. Guillot, A. Lagoutte & C. Lecomte, Advances in proteins and small molecules. Charge density refinement methods using software MoPro, *J. Appl. Cryst.* 38, 38—54, 2005.
- [73] J. Luzon, J. Campo, F. Palacio, G. J. McIntyre, A. E. Goeta, C. M. Pask & J. M. Rawson, Spin-density distribution of the high T<sub>c</sub> p-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CN<sub>2</sub>SSN free radical studied by polarized neutron diffraction, *Polyhedron* 22, 2301—2305, 2003.

- [74] J. Luzon, J. Campo, F. Palacio, G. J. McIntyre, A. E. Goeta, C. M. Pask & J. M. Rawson, Spin-density distribution in new molecular magnet p-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CNSSN, *Physica B* 335, 1—5, 2003.
- [75] M. Deutsch, Modélisation expérimentale des matériaux magnétiques moléculaires: études combinées par diffraction X, neutrons et neutrons polarisés, Thèse de doctorat/Ph.D., Université de Lorraine, Nancy, France, 2012.
- [76] <sup>a</sup>T. P. Singh, R. K. Tiwari & M. Singh, Structure of N-(2,6-dimethyl-4-pyrimidinyl)sulphanilamide (sulfisomidine), C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S, *Acta Cryst. C* 41, 752—755, 1985; <sup>b</sup>R. Jones, The structure of the first stable monosubstituted sulfur diimide, *Acta Cryst. C* 71, 1—5, 2015; J. L. Morris & C. W. Rees, Organic Poly(sulphur-nitrogen) chemistry, *Chem. Soc. Rev.*, 15, 1—15, 1986; <sup>c</sup>I. Y. Bagryanskaya, Y. V. Gatilov, M. M. Shakirov & A. V. Zibarev, The first stable R—N=S=N—H sulfur diimide, *Mendeleev Commun.*, 12(5), 167—168, 2002.
- [77] S. Domagala & D. A. Haynes, Experimental and theoretical charge density assessments for the 4-perfluoropyridyl- and 4-perfluorophenyl-1,2,3,5-dithiadiazolyl radicals, *CrystEngComm* 18, 7116—7125, 2016.
- [78] M. Kubicki, T. Borowiac, G. Dutkiewicz, M. Souhassou, C. Jelsch & C. Lecomte, Experimental electron density of 1-phenyl-4-nitroimidazole and topological analysis of C—H...O and C—H...N hydrogen bonds, *J. Phys. Chem.* 106, 3706—3714, 2002.
- [79] A. B. Voufack, N. Claiser, C. Lecomte, S. Pillet, Y. Pontillon, B. Gillon, Z. Yan, J.-M. Gillet, M. Marazzi, A. Genoni & M. Souhassou, When combined X-ray and polarized neutron diffraction data challenge high-level calculations: spin-resolved electron density of an organic radical, *Acta Cryst. B* 73, 544—549, 2017.
- [80] R. Ziessel, C. Stroh, H. Heise, F. H. Köhler, P. Turek, N. Claiser, M. Souhassou & C. Lecomte, Strong exchange interactions between two radicals attached to nonaromatic spacers deduced from magnetic, EPR, NMR and electron density measurements, *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 126, 12604—12613, 2004.
- [81] S. Pillet, M. Souhassou, C. Lecomte, P. Rabu, M. Drillon & C. Massobrio, Electron density analysis of the layered antiferromagnetic compound Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: relationship with the magnetic interaction mechanism, *physical review B* 73, 115—116, 2006.
- [82] V. Pichon-Pesme, H. Lachekar, M. Souhassou & C. Lecomte, Electron density and electrostatic properties of two peptide molecules: tyrosyl-glycyl-glycine monohydrate and glycyl-aspartic acid dihydrate, *Acta Cryst. B*, 56, 728—737, 2000.
- [83] R. Bianchi, C. Gatti, V. Adovasio & Mario Nardelli, Theoretical and experimental (113K) electron-density study of lithium bis(tetramethylammonium) hexanitrocobalt(III), *Acta Cryst B* 52, 471—478, 1996.
- [84] R. Bianchi, A. Formi & T. Pilati, Experimental electron density study of the supramolecular aggregation between 4,4'-dipyridyl-N,N'-dioxide and 1,4-diiodotetrafluorobenzene at 90 K, *Acta Cryst. B* 60, 559—568, 2004.
- [85] A. Forni, Experimental and theoretical study of the Br...N halogen bond in complexes of 1,4-dibromotetrafluorobenzene with dipyridyl derivatives, *J. Phys. Chem.* A 113, 3403—3412, 2009.
- [86] D. Chopra, T. S. Cameron, J. D. Ferrara & T. N. Guru Row, Pointers toward the occurrence of C—F...F—C interaction: Experimental charge density analysis of 1-(4-fluorophenyl)-3,6,6-trimethyl-2-phenyl-1,5,6,7-tetrahydro-4H-inodol-4-one and 1-(4-Fluorophenyl)-6-methoxy-2-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline, *J. Phys. Chem.* A 110, 10465—10477, 2006.

- [87] D. E. Hibbs, J. Overgaard, J. A. Platts, M. P. Waller & M. B. Hursthouse, Experimental and theoretical charge density of tetrafluorophthalonitrile and tetrafluoroisophthalonitrile, *J. Phys. Chem. B* 108, 3663—3672, 2004.
- [88] S. Pillet, M. Souhassou, Y. Pontillon, A. Caneschi, D. Gatteschi & C. Lecomte, Investigation of magnetic interaction pathways by experimental electron density measurements : application to an organic free radical, p-(methylthio)phenyl nitronyl nitroxide, *New J. Chem.*, 25, 131—143, 2001.
- [89] A. Bondi, Van der Waals volumes and radii, *J. Phys. Chem.* 68, 441—451, 1964.
- [90] P. Becker & P. Coppens, About the simultaneous interpretation of charge and spin density data, *Acta Cryst A* 41, 177—182, 1985.
- [91] J. Jornet, M. A. Robb, M. Deumal, J.-J. Novoa, A first-principles bottom-up study of the magnetic interaction mechanism in the bulk ferromagnet p-O<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-CNSSN, *Inorganica Chimica Acta*, 361, 3586—3592, 2008.

**Chapitre VI : Etude des Propriétés Magnétiques du Titanate  
d'Yttrium par Analyse de la Densité Electronique**



## Introduction

### VI-1- Structure cristallographique des pérovskites à base d'oxydes

Les oxydes mixtes de structure pérovskite sont très présents dans la nature. La formule de ces composés est  $ABO_3$  dans laquelle A et B sont des cations tandis que l'oxygène joue le rôle d'anion [1]. Pour avoir une bonne conception de la structure cristallographique de ces matériaux, il est généralement conseillé de la décrire à partir de sa représentation idéale. Les pérovskites idéales cristallisent dans le système cubique et leur groupe d'espace est  $Pm\bar{3}m$ . Le cation A occupe un site de coordinance 12, les sommets du dodécaèdre l'environnant sont occupés par des atomes d'oxygène (voir Figure VI- 1). Le cation B occupe un site de coordinance 6. Son polyèdre de coordination est de forme octaédrique dont chaque sommet est également occupé par un atome d'oxygène. Comme le montre la Figure VI-1, dans une pérovskite idéale, les octaèdres sont connectés les uns aux autres par les sommets.

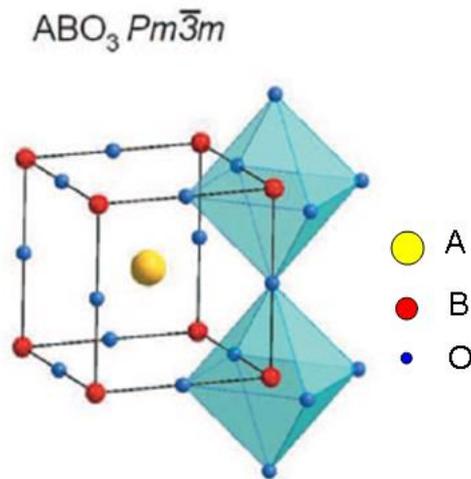


Figure VI- 1 : Structure cristallographique idéale d'une pérovskite.

Comme exemples de pérovskites pouvant adopter une structure idéale, nous pouvons citer  $SrTiO_3$ ,  $SrZrO_3$ ,  $SrHfO_3$ ,  $SrSnO_3$ ,  $SrFeO_3$ ,  $BaZrO_3$  [2], mais dans la majorité des cas, la réalité fait qu'une pérovskite peut posséder une ou plusieurs symétries différentes d'ordre plus faible que celle idéale. Ces changements de symétrie peuvent être liés à des effets thermiques. C'est par exemple le cas des pérovskites  $BaTiO_3$  et  $KNbO_3$  qui, sous l'effet de la température, peuvent adopter un système rhomboédrique, tétraédrique,

orthorhombique ou monoclinique [2, 3]. Ils peuvent aussi être causés par des effets stériques suite à l'agencement de cations A et B de tailles différentes. Dans ce cas, le changement de la structure de la pérovskite peut être apprécié en calculant le facteur de tolérance de Goldschmidt [2]. La différence entre les pérovskites réelles et idéales est en lien avec la distorsion des polyèdres de coordination et leurs orientations [4]. Cette distorsion est de deux natures :

- stérique à cause de la faible taille moyenne du cation A ;
- électronique à cause de l'effet Jahn-Teller [5-7].

Dans ces composés de structures non linéaires l'effet Jahn-Teller se caractérise par une distorsion coopérative de la géométrie des octaèdres. Le terme coopératif est lié au fait que la distorsion autour du métal de transition influence celui de son proche voisin conduisant à un effet collectif [7, 8].

Il existe un cas particulier de distorsion visible pour la première fois dans la ferrite de gadolinium [3, 9-11] et classifiée comme étant de type  $\text{GdFeO}_3$ . Cette distorsion est également présente dans d'autres pérovskites, comme  $\text{LaTiO}_3$ ,  $\text{YVO}_3$ , [12]  $\text{CaGeO}_3$  [13] ou  $\text{BiInO}_3$  [14]. Cette distorsion se caractérise par :

- L'abaissement de la symétrie de la structure cubique ( $Pm\bar{3}m$ ) à la structure orthorhombique (Pbnm ou Pnma). Si le paramètre de maille dans le système cubique est  $a_c$ , alors les paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  dans le système orthorhombique sont respectivement,  $a \geq a_c\sqrt{2}$ ,  $b \geq a_c\sqrt{2}$ ,  $c = 2a_c$  (Pbnm).
- La réduction de la coordinance du cation A à 8. Parmi les liaisons A—O autour du cation A, il y en a quatre dont les distances sont plus courtes et forment un tétraèdre distordu autour du cation A.
- La fermeture de l'angle B—O—B de sommet O entre deux octaèdres voisins. La mesure de cet angle varie en fonction de la composition de la pérovskite.

En phase de haute symétrie notamment en phase cubique, certaines pérovskites peuvent être utilisées pour la fabrication des cages thermiques pour des expériences à très haute température. Cependant leurs propriétés physiques et chimiques subissent des modifications alors qu'ils adoptent une structure de plus faible symétrie. Ces changements de propriétés physiques et chimiques peuvent être liés aux effets de température, de pression ou de modification de la composition chimique du matériau par dopage. Comme conséquence les pérovskites et leurs produits dérivés par dopage présentent des propriétés chimiques et physiques versatiles suscitant l'intérêt des chercheurs en sciences des

matériaux pour des applications en industrie. C'est par exemple le cas des matériaux aux propriétés ferroélectriques et piézoélectriques ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3$ , [15, 16],  $\text{Bi}_2\text{ZnTiO}_6$  [17]), de conduction ionique ( $\text{LaGaO}_3$ ) [18], d'optique linéaire et non linéaire ( $\text{LiNbO}_3$ ) [19, 20], de supraconductivité ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ) [21], de magnétorésistance géante ( $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ ) [22]. Pour ces matériaux, il est important de trouver les facteurs gouvernants leurs propriétés chimiques et physiques à l'échelle atomique et de fournir les principaux indicateurs les caractérisant.

## VI-2- Ordre orbital dans des isolants de Mott de structure pérovskite

Dans les pérovskites de type  $\text{ABO}_3$  se comportant comme des isolants de Mott, plus particulièrement ceux dans lesquels l'élément B est un élément de transition, il arrive qu'on observe un ordre orbital. Rappelons de manière simplifiée qu'un isolant de Mott est un matériau cristallin se comportant comme un mauvais conducteur de courant électrique à cause de fortes interactions répulsives entre électrons entraînant leur localisation par les noyaux atomiques à basse température [23].

Notons qu'un ordre orbital est un état électronique corrélé à une brisure de symétrie au cours de laquelle les orbitales localisées et occupées forment un réseau régulier tel que celui du spin dans une structure ordonnée [24].

Dans les isolants de Mott de structure pérovskite où règne un magnétisme coopératif, l'ordre orbital s'accompagne généralement d'une transition magnétique [25]. C'est le cas de plusieurs pérovskites à base de cations  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$  et  $\text{V}^{3+}$  (les manganites, titanates et vanadates). Mais ces derniers gardent en commun la présence d'un ordre d'occupation conduisant selon les cas à un ordre orbital.

D'après les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson, l'occupation des orbitales détermine l'amplitude ainsi que le signe des interactions d'échange [26]. En modifiant l'occupation électronique des orbitales, il est ainsi possible de contrôler les propriétés magnétiques du système [27]. L'occupation des orbitales peut être modifiée suite à la levée de dégénérescence des orbitales  $d$  de l'élément de transition B. En effet, dans une structure pérovskite idéale sans octaèdre distordu, la symétrie cubique locale permet, sous l'action des anions, d'avoir deux groupes d'orbitales dégénérées, la sous-couche  $e_g$  constituée des orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{3z^2-r^2}$  de plus forte énergie et la sous-couche  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ ) de plus faible énergie (voir Figure VI-2). L'orientation des orbitales  $e_g$  vers les

sommets de l'octaèdre et celles des orbitales  $t_{2g}$  vers les faces de l'octaèdre montrent que les électrons décrits par ces orbitales n'interagissent pas de la même manière avec le potentiel créé par les anions  $O^{2-}$ . Après distorsion géométrique des octaèdres et abaissement de la symétrie, la levée de dégénérescence se fera à l'intérieur des deux sous-couches en fonction de la nature de la distorsion [3, 28]. Dans les systèmes  $d^1$  tel que  $YTiO_3$  les distorsions de type  $GdFeO_3$  favorisent une levée partielle de dégénérescence dans la sous-couche  $t_{2g}$  (voir Figure VI-3) [3]. A ces phénomènes de distorsion géométrique et d'abaissement de symétrie, s'ajoute selon les pérovskites, l'effet du couplage spin-orbite [29, 30].

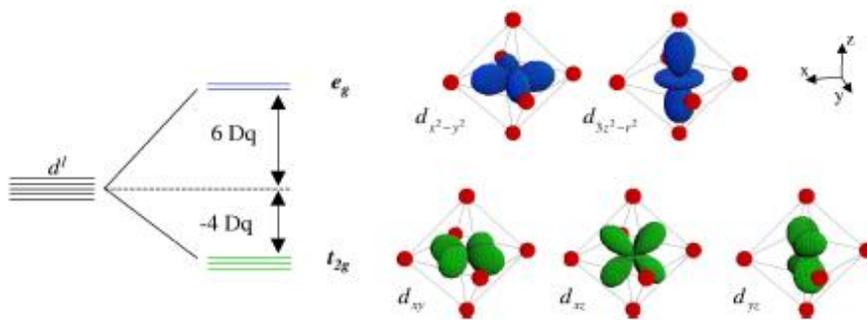


Figure VI- 2 : Représentation de la structure énergétique des orbitales  $d$  sous le champ octaédrique [27].

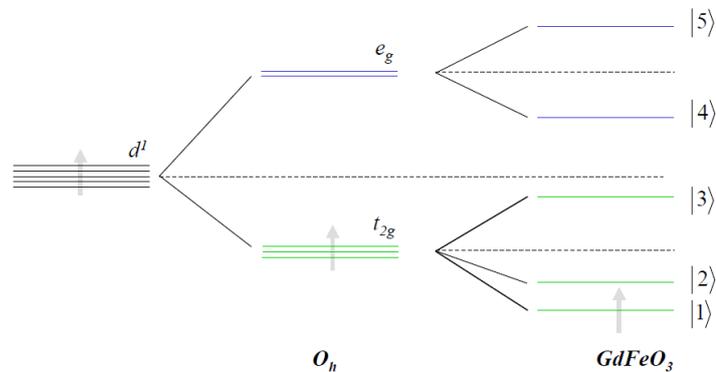


Figure VI- 3 : Schéma énergétique représentant la levée de dégénérescence induite dans un système  $d^1$  suite à une distorsion de type  $GdFeO_3$  dans un champ octaédrique [30].

La mise en évidence d'un ordre orbital pourrait permettre de caractériser la nature des interactions magnétiques entre les sites octaédriques. Pendant une longue période, il fut appliqué une règle stipulant qu'un ordre orbital de type antiferromagnétique conduit à un ordre de spin ferromagnétique et inversement un ordre orbital de type ferromagnétique conduit à un ordre de spin antiferromagnétique [30]. Cette règle se montre insuffisante lorsque des effets d'interaction d'échange spin-orbite de Kugel-Khomskii sont importants, alors qu'une brisure de symétrie suite à la distorsion octaédrique a lieu [31]. Comme

oxyde de pérovskite présentant un ordre orbital, nous pouvons citer les titanates  $\text{LaTiO}_3$  et  $\text{YTiO}_3$  [32-36] et le vanadate  $\text{YVO}_3$  [37-40]. Dans ces trois composés inorganiques de structure pérovskite, les propriétés magnétiques découlent de l'occupation incomplète des orbitales de la sous couche  $t_{2g}$ , avec la sous-couche  $e_g$  complètement vide (plus haute en énergie). Pour cette raison, ces composés sont considérés comme des systèmes  $t_{2g}$  [25]. Pour chacune de ces trois pérovskites, seul l'ordre orbital de type antiferromagnétique a été mis en évidence. Pourtant, de ces trois pérovskites, seul le matériau  $\text{YTiO}_3$  possède un ordre ferromagnétique global à basse température alors que les composés  $\text{LaTiO}_3$  et  $\text{YVO}_3$  sont des structures antiferromagnétiques. Intéressons nous sommairement aux deux titanates indiqués ci-dessus.

Les titanates  $\text{LaTiO}_3$  et  $\text{YTiO}_3$  présentent respectivement un ordre antiferromagnétique ( $T_N = 146 \text{ K}$ ) et ferromagnétique ( $T_C = 27 \text{ K}$ ) [38-40]. Leurs propriétés magnétiques sont liées à la présence d'un électron célibataire sur le cation  $\text{Ti}^{3+}$ . La différence des ordres magnétiques entre ces deux matériaux est liée à l'importante dégénérescence des états quantiques disponibles de leurs électrons de valence [41]. A cette différence nous pouvons ajouter les types de distorsions de l'octaèdre  $\text{TiO}_6$ . Ces deux pérovskites ont structure de symétrie orthorhombique comparable à celle de la ferrite de gadolinium ( $\text{GdFeO}_3$ ), mais dans  $\text{YTiO}_3$ , la distorsion de type Jahn-Teller est la plus importante [33]. Une autre différence supplémentaire entre ces deux titanates est la forte présence du couplage spin-orbite dans  $\text{LaTiO}_3$  alors que dans  $\text{YTiO}_3$  ce couplage est quasiment absent suite à l'extinction du moment orbital [33-36]. L'ordre orbital mis en évidence dans les deux matériaux en leurs phases magnétiques respectives provient de l'occupation des orbitales de la sous-couche  $t_{2g}$ . Dans  $\text{LaTiO}_3$ , les trois orbitales sont impliquées et la fonction d'onde  $\phi$  décrivant le système est une combinaison linéaire de ces trois orbitales ( $\phi = (d_{xy} + d_{xz} + d_{yz})/\sqrt{3}$ ). Dans  $\text{YTiO}_3$ , au moment où nous nous sommes intéressé à ce matériau, il était admis que seules les orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  participent à l'ordre orbital ( $\phi = (d_{xz} + d_{yz})/\sqrt{2}$ ) [41-43] suite à la distorsion Jahn-Teller plus importante. Nous remarquons que les mécanismes conduisant à l'ordre orbital changent considérablement au sein des titanates à base d'ions  $\text{Ti}^{3+}$  juste en modifiant l'élément A de  $\text{ATiO}_3$  (remplacement de l'atome d'yttrium par celui de lanthane).

En phase ferromagnétique  $\text{YTiO}_3$  présente un ordre orbital mis en évidence par plusieurs équipes de recherche à l'aide de méthodes expérimentales telles que la diffraction magnétique de rayons X (DMX) [44, 45], la diffraction de neutrons polarisés

(DNP) [46, 47], la diffusion résonante de rayons X [48], l'ellipsométrie [30] et aussi par des calculs théoriques [25, 33a]. Une question qui se pose est de savoir si l'apparition du ferromagnétisme serait liée à l'ordre orbital. C'est pourquoi deux expériences de DRX ont été réalisées, une en phase paramagnétique (100 K) et une autre en phase ferromagnétique (20 K).

Ce chapitre de thèse est consacré à la détermination expérimentale de la densité électronique de la pérovskite  $\text{YTiO}_3$  dans les phases paramagnétique et ferromagnétique. Par la suite, en phase ferromagnétique, la distribution de la densité de spin sera étudiée dans le cadre d'un affinement joint en combinant les données des expériences de diffraction des rayons X (DRX) et de diffraction de neutrons polarisés (DNP). Cette partie de la thèse fait suite aux travaux d'affinement combinant la DNP et la DMX [47] concernant la reconstruction de la densité d'aimantation dans l'espace des impulsions [49] réalisés majoritairement à CentraleSupélec à partir d'expériences de diffusion Compton magnétique mesuré à SPRING8. Nos travaux ont pour but de modéliser expérimentalement la présence de cet ordre orbital à partir de la DRX et de la DNP.

Le titanate d'yttrium a été choisi comme matériau pour tester un modèle d'affinement regroupant les expériences de DNP, de diffraction de neutrons non polarisés (DNNP), de diffusion Compton et de DMX. A l'aide d'un modèle en fonction d'onde ces trois expériences ont été combinées pour modéliser la densité de spin du matériau. Ces travaux de modélisation expérimentale ont été publiés dans une revue scientifique à comité lecture (PRB) [47].

A ces résultats récents, il faut ajouter ceux obtenus par reconstruction de la densité de moment magnétique dans l'espace des impulsions en prenant en compte l'expérience de la diffusion Compton magnétique également publié dans une revue scientifique à comité lecture (PRB) [49]. Ces deux études ont permis d'établir un pont entre les densités de moments magnétiques dans les espaces directs et réciproques obtenues respectivement entre les méthodes DNP et DMX d'une part et de diffusion Compton magnétique d'autre part. Dans le cadre de cette étude, il sera question d'étendre cette correspondance mais en utilisant uniquement les méthodes de diffraction à savoir la DRX pour  $\text{YTiO}_3$  en phase paramagnétique (100 K) ou ferromagnétique (20 K) et la DNP pour la phase ferromagnétique.

## VI-2-Diffraction des rayons X et densité de charge expérimentale.

Pour des cristaux inorganiques à petite maille possédant des atomes lourds, la détermination de la densité électronique demeure une tâche très délicate. Cela est dû :

- Aux petits paramètres de maille conduisant à une densité électronique compacte dans l'espace directe, un faible facteur de pertinence (suitability factor) [50, 51] ;
- A un nombre important d'électrons de cœur comparé au nombre d'électrons de valence dans la maille élémentaire ;
- A des effets importants d'absorption dus à la présence d'éléments lourds (éléments appartenant aux lignes 4 à 7 de la classification périodique de Mendeleïev) [52, 53]
- A des effets d'extinction dus à la qualité cristalline [52, 54] et à la petite maille.

Malgré le nombre important de publications scientifiques sur la méthode de mesure et de traitement des données expérimentales de DRX pour une modélisation de la densité électronique, le cas des matériaux contenant des éléments lourds constitue en soi une limite de la méthode conventionnelle. Un cas particulièrement illustratif est celui du cristal  $\text{CoSb}_3$  [51]. Dans ce matériau, malgré l'obtention d'un modèle de densité électronique concordant avec les propriétés électroniques, les cartes de densité résiduelle restaient toujours très bruitées. La principale difficulté liée à ce matériau est la présence de l'atome Sb, un élément chimique lourd dont les électrons de valence sont particulièrement diffus avec un facteur de diffusion s'annulant à  $0.2 \text{ \AA}^{-1}$  [51]. Pour ces matériaux contenant les atomes lourds, un moyen fiable permettant de réduire les effets d'absorption et d'extinction est d'utiliser une source de rayons X de faible longueur d'onde. Si on se sert d'un diffractomètre conventionnel, une source à l'argent serait appropriée [55]. Une autre alternative est d'avoir recours à une source de rayons X intense à spectre étendu telle qu'un rayonnement synchrotron [56]. Dans les deux cas, l'échantillon utilisé doit être de forme sphérique et de taille suffisamment petite pour baigner entièrement dans le faisceau incident de rayons X homogène, ce qui permettra de réduire les effets d'absorption.

Dans le cas du titanate d'yttrium le facteur de pertinence est très faible ( $\sim 0.04$ ) par comparaison à ceux des composés organiques (5-10) [57-59]. Il est comparable à celui du  $\text{CoSb}_3$  ( $\sim 0.01$ ) [51], indiquant l'intrinsèque difficulté qu'il y aura à réaliser une modélisation de la densité électronique. La seule tentative d'analyse de la densité électronique de ce matériau a été réalisée en 1997 par l'équipe de J. Akimitsu par DRX avec une source au tungstène [60], mais aucune modélisation n'a été réalisée. Nous avons conduit deux expériences de DRX à haute résolution, l'une au laboratoire CRM2

(Nancy, France) à une température de 100 K et l'autre au synchrotron Spring8 (Hyogo, Japan) à 20 K, chacune correspondant à un état magnétique du matériau.

#### VI-2-1- Expériences de diffraction de rayons X à haute résolution

Composé chimique	YTiO <sub>3</sub>	
Appareil de mesure	D8 Bruker (CRM2, Nancy)	Ligne BL02B1, Spring8, Japon.
Détecteur	CMOS (PHOTON 100)	Plaque image cylindrique (BL02B1)
Température (K)	100	20
Longueur d'onde (Å)	0.56086	0.35302
Taille de l'échantillon (mm <sup>3</sup> )	0.021×0.100×0.109	0.08 x 0.100 x 0.12
Etat magnétique	paramagnétique	Ferromagnétique
Système cristallin / Groupe d'espace	Orthorhombique / Pnma	
a/b/c (Å)	5.6957(4) / 7.5981(6) / 5.3264(4)	5.6900(4) / 7.5830(5) / 5.3180(3)
T <sub>min</sub> / T <sub>max</sub>	0.23 / 0.37	0.13 / 0.17
Nombre de réfl. total / unique	20338 / 2015	96926 / 4584
Redondance moyenne	10.1	21.1
R <sub>int</sub> (%)	3.44	3.67
(sin(θ)/λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )	1.25	1.67
Affinements IAM avec SHELX [68]		
R(%)	2.36	1.73
R <sub>w</sub> (%)	4.26	2.75
Nombre de par. aff.	29	29
Nombre de ref. utilisées	2012	4576
G.o.F	1.06	1.04

Tableau VI- 1 : Conditions expérimentales des expériences de diffraction de rayons X et des affinements structuraux.

La première expérience a été réalisée au laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisation (CRM2) de Nancy (France). A partir d'un échantillon résultant de la brisure d'un cristal plus massif (0.021×0.100×0.109 mm<sup>3</sup>) il a été possible de mesurer 3145 images de diffraction à l'aide d'un diffractomètre D8 équipé d'un détecteur de type CMOS (Complementary Metal Oxyde semi-conductor) de dernière génération [61] (PHOTON 100, voir annexe B). La radiation du faisceau de rayons X utilisée est issue d'une microsource à l'argent ( $\lambda=0.56086$  Å) et la température a été fixée à 100 K à l'aide d'un système cryogénique de jet d'azote. La distance entre le détecteur et l'échantillon fut maintenue à 50 mm. La stratégie de collecte des images a été choisie de telle manière à avoir beaucoup de redondance et une bonne statistique de mesure. 1080 images de diffraction ont été mesurées à bas angles avec des temps d'exposition fixés à 1.5 secondes et 2.25 secondes respectivement pour 360 images et

720 images avec une position unique du détecteur fixée à  $2\theta = 0.0^\circ$ . Ces temps d'exposition ont été choisis afin de bien prendre en compte les réflexions fortes qui peuvent saturer le détecteur (temps court) et également d'avoir une bonne estimation des réflexions faibles (temps long). Quant aux 2065 images restantes, elles ont été collectées avec un temps d'exposition et une position unique du détecteur respectivement fixés à 15 secondes et à  $2\theta = -48.45^\circ$ .

Les images collectées ont été indexées et intégrées à l'aide du code numérique SAINT+[62a] et les effets d'absorption ont été corrigés en appliquant les méthodes empiriques [55] à l'aide du programme SADABS [62b, c]. Les paramètres de maille obtenus lors de cette expérience sont :  $a = 5.6957(4) \text{ \AA}$  ;  $b = 7.5981(6) \text{ \AA}$  ;  $c = 5.3264(4) \text{ \AA}$ . Le coefficient d'absorption linéaire de ce matériau est de  $15,21 \text{ mm}^{-1}$  pour une longueur d'onde de  $0.56086 \text{ \AA}$ . Les coefficients moyens de transmission minimal et maximal furent respectivement 0.23 et 0.37. Ce matériau, cristallise dans le système orthorhombique avec pour groupe d'espace *Pnma* (ou *Pbnm* par changement de repère) [29, 62-65]. Après remise à l'échelle, l'ensemble des réflexions équivalentes et redondantes a été moyennées à l'aide du programme SORTAV [66—68] ce qui a permis d'avoir un ensemble de 2015 réflexions uniques avec une redondance de 10.1 (voir Tableau VI- 1) pour un  $R_{\text{int}}$  de 3.44%.

La deuxième expérience a été réalisée sur la ligne de faisceau BL02B1 du synchrotron Spring-8 à Hyogo (Japon) dédiée à la DRX sur monocristal. Un échantillon de dimension  $(0.08*0.10*0.12 \text{ mm}^3)$  a été utilisé pour réaliser cette expérience avec un faisceau de rayon X d'une longueur d'onde ajustée à  $0.35302 \text{ \AA}$  sous une température fixée à 20 K. A l'aide d'un détecteur de type plaque image cylindrique, il a été possible de mesurer 76 images avec un temps d'exposition de 13 min par image. Chaque image correspond à une rotation de  $11^\circ$  autour de l'axe  $\varphi$  avec  $1^\circ$  de recouvrement entre images consécutives. L'ensemble des images mesurées correspond à 4 positions de l'axe  $\chi$  ( $0^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $30^\circ$  et  $45^\circ$ ) et une rotation de  $180^\circ$  autour de l'axe  $\varphi$  c.à.d 18 images par position.

Range (Å)	Sinθ/λ (Å <sup>-1</sup> )	N <sub>mes</sub>	N <sub>unique</sub>	N	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>w</sub>	<Q>
Totale	0-1.67	96986	4584	21.2	0.037	0.062	0.082	30.7
d>0.814	S<0.61	6609	240	27.5	0.031	0.070	0.031	81.2
0.814--0.646	0.61--0.77	6726	233	28.9	0.026	0.035	0.037	63.1
0.646--0.564	0.77--0.89	6688	235	28.5	0.027	0.036	0.040	55.2
0.564--0.513	0.89--0.98	6478	229	28.3	0.032	0.040	0.048	50.6
0.513--0.476	0.98--1.05	2988	190	15.7	0.056	0.055	0.080	17.5
0.476--0.448	1.05--1.12	6125	230	26.6	0.039	0.048	0.054	39.2
0.448--0.426	1.12--1.17	6060	239	25.4	0.042	0.052	0.059	33.5
0.426--0.407	1.17--1.23	5260	216	24.4	0.044	0.054	0.062	31.1
0.407--0.391	1.23--1.28	5572	240	23.2	0.049	0.060	0.067	26.9
0.391--0.378	1.28--1.32	4982	223	22.3	0.051	0.066	0.077	24.7
0.378--0.366	1.32--1.37	5017	228	22.0	0.057	0.065	0.079	22.8
0.366--0.356	1.37--1.40	4626	218	21.2	0.060	0.067	0.082	21.3
0.356--0.346	1.40--1.45	5053	246	20.5	0.066	0.079	0.089	18.8
0.346--0.338	1.45--1.48	4508	223	20.2	0.069	0.076	0.094	18.1
0.338--0.330	1.48--1.52	3974	220	18.1	0.072	0.079	0.099	16.6
0.330--0.323	1.52--1.55	3449	240	14.4	0.077	0.086	0.103	14.3
0.323--0.317	1.55--1.58	2644	211	12.5	0.086	0.098	0.111	12.6
0.317--0.311	1.58--1.61	2448	234	10.5	0.098	0.134	0.128	10.7
0.311--0.305	1.61--1.64	2349	238	9.9	0.088	0.102	0.115	10.7
0.305--0.300	1.64--1.67	1866	213	8.8	0.098	0.113	0.130	9.05

Tableau VI- 2 : Facteurs de consistance interne R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>w</sub> des données à 20 K sur chaque intervalle S=sinθ/λ. N<sub>mes</sub>, N<sub>unique</sub> et <Q> sont respectivement le nombre de réflexions mesurées, le nombre de réflexions uniques et le rapport I/σ(I) moyen.

Les images issues de cette expérience à 20 K ont été indexées et intégrées à l'aide du code numérique RAPID-AUTO [69, 70]. Les paramètres de maille lors de cette expérience sont :  $a = 5.6900(4)$  Å ;  $b = 7.5830(5)$  Å ;  $c = 5.3180(3)$  Å. Les intensités des réflexions obtenues ont ensuite été corrigées de l'absorption à l'aide du code numérique SORTAV. Les coefficients de transmissions minimal et maximal à la fin du traitement sont de 0.13 et 0.17 ce qui révèle une très faible anisotropie comme le laissait prévoir le faciès cristallin. De ce traitement il en est sorti un ensemble contenant 96926 réflexions équivalentes qui ont été moyennées par le programme SORTAV, conduisant à l'obtention de 4584 réflexions uniques avec une redondance moyenne de 21.1 et un R<sub>int</sub> de 3.67% (voir Tableau VI- 1)

Range (Å)	Sinθ/λ(Å <sup>-1</sup> )	N <sub>mes</sub>	N <sub>unique</sub>	N	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>w</sub>	<Q>
Totale	0-1.26	20338	2015	10.1	0.034	0.029	0.055	36.3
d >1.074	S<0.47	1266	105	12.1	0.019	0.028	0.031	86.1
1.074--0.853	0.47--0.59	1467	106	13.8	0.019	0.021	0.031	83.0
0.853--0.745	0.59--0.67	1405	101	13.9	0.021	0.023	0.037	69.1
0.745--0.677	0.67--0.74	1337	101	13.2	0.023	0.022	0.040	62.3
0.677--0.628	0.74--0.80	1218	99	12.3	0.030	0.028	0.049	53.6
0.628--0.591	0.80--0.85	1250	103	12.1	0.030	0.029	0.048	50.9
0.591--0.562	0.85--0.89	1225	108	11.3	0.041	0.034	0.064	37.8
0.562--0.537	0.89--0.93	1044	96	10.9	0.045	0.039	0.065	36.0
0.537--0.517	0.93--0.97	1022	96	10.6	0.043	0.040	0.061	36.8
0.517--0.499	0.97--1.00	1041	103	10.1	0.055	0.051	0.075	29.6
0.499--0.483	1.00--1.04	999	99	10.1	0.064	0.056	0.082	26.2
0.483--0.469	1.04--1.07	920	102	9.0	0.064	0.050	0.086	23.3
0.469--0.457	1.07--1.09	927	104	8.9	0.079	0.070	0.102	21.4
0.457--0.446	1.09--1.12	779	90	8.7	0.085	0.079	0.106	19.7
0.446--0.436	1.12--1.14	813	101	8.0	0.088	0.081	0.104	17.2
0.436--0.426	1.15--1.17	874	108	8.1	0.106	0.085	0.128	14.4
0.426--0.418	1.17--1.20	697	93	7.5	0.091	0.076	0.109	15.8
0.418--0.410	1.20--1.22	737	100	7.4	0.111	0.095	0.128	13.2
0.410--0.403	1.22--1.24	677	99	6.8	0.114	0.098	0.133	13.4
0.403--0.396	1.24--1.26	640	101	6.3	0.157	0.125	0.170	9.8

Tableau VI- 3 : Facteurs de consistance interne R1, R2, R<sub>w</sub> des données à 100 K sur chaque intervalle S=sinθ/λ. N<sub>mes</sub>, N<sub>unique</sub> et <Q> sont respectivement le nombre de réflexions mesurées, le nombre de réflexions uniques et le rapport I/σ(I) moyen.

Les paramètres de maille sont les premiers indicateurs d'un effet de température. En effet, ceux obtenus à 20 K sont légèrement inférieurs à ceux obtenus à 100 K ( $\Delta a/a=0.10\%$ ,  $\Delta b/b=0.20\%$  et  $\Delta c/c=0.16\%$ ) comme indiqué dans le Tableau VI- 1. Cette légère compression du volume (0.5%) de la maille élémentaire quand la température décroît est attendue. On note qu'entre les deux expériences il existe un écart important entre les résolutions atteintes (1.25 Å<sup>-1</sup> pour 100 K et 1.67 Å<sup>-1</sup> pour 20 K) dans l'espace réciproque d'où l'importante différence entre les nombres de réflexions uniques.

Pour ces deux expériences les facteurs de consistances internes (R1, R2, R<sub>w</sub>) croissent avec la résolution tandis que les nombres de réflexions mesurées (N<sub>mes</sub>), uniques (N<sub>unique</sub>) et le rapport I/σ(I) moyen (<Q>) ont des valeurs décroissantes en fonction des intervalles de la résolution (Tableaux VI-2 et VI-3). Ces comportements sur les données des expériences à 20 K (voir Tableau VI-2) et 100 K (voir Tableau VI-3) après calcul de moyenne des réflexions

équivalentes sont attendus. Entre les deux expériences nous remarquons que les facteurs de consistance interne sont particulièrement meilleurs sur l'ensemble de la résolution pour l'expérience à 20 K comparées à ceux à 100 K. La différence est liée au fait que la redondance moyenne des données à 20 K est le double de celle à 100 K. Rappelons qu'une forte redondance contribue significativement à une bonne estimation de la moyenne des intensités équivalentes et à l'amélioration de la statistique. A la redondance, il faut non seulement prendre en compte les différences entre les détecteurs utilisés, mais aussi celles entre les sources de rayons X.

Il faut noter qu'aucune transition de phase structurale n'est observée alors que l'état magnétique du cristal varie entre la phase paramagnétique et la phase ferromagnétique.

#### VI-2-2- Analyse structurale d' $\text{YTiO}_3$

La structure a été tout d'abord déterminée et affinée à l'aide du programme SHELX [70]. Après affinements du facteur d'échelle, du paramètre d'extinction et des paramètres atomiques de position et d'agitation thermique harmonique, les facteurs statistiques obtenus pour chacune des deux expériences sont donnés dans le Tableau VI- 1. Les faibles valeurs des paramètres d'accord statistiques ( $R(F)$ ) pour chacun des cas nous indiquent non seulement la bonne qualité des données mais aussi une bonne modélisation structurale. Le modèle structural obtenu à partir de l'expérience à 20 K est meilleur que celui à 100 K (voir Tableau VI- 1). La meilleure qualité du modèle IAM à 20 K est liée à la contribution des électrons de cœur qui, grâce à la prise en compte des réflexions aux grands angles de Bragg, utilise un nombre important de réflexions uniques par comparaison à l'expérience à 100 K. A cela, il faut ajouter les effets liés à la température causant des atténuations des paramètres d'agitation thermique harmonique.

La Figure VI- 4 montre la structure cristallographique au sein de la maille élémentaire dans les trois plans principaux. Dans le plan (001), l'enchaînement des octaèdres se fait le long de l'axe  $b$ , avec un angle d'inclinaison d'environ  $140^\circ$  autour de l'atome O1 (Ti—O1—Ti =  $140.10(3)^\circ / 140.126(3)^\circ$  pour 100K/20K respectivement) (voir Figure VI- 4a et Tableau VI- 4). Dans le plan (010) (Figure VI- 4b), l'atome O2 assure l'enchaînement des octaèdres avec un angle de jonction d'environ  $144^\circ$  (Ti—O2—Ti :  $143.75(3)^\circ/143.752(8)^\circ$  pour 100K/20K) avec une valeur supérieure à celle observée le long de l'axe  $b$ . Cet angle relie deux octaèdres via deux liaisons Ti—O2 de longueurs différentes Ti—O2 ( $2.0235(5) \text{ \AA} / 2.0191(1) \text{ \AA}$  pour 100K/20K) et Ti—O2' ( $2.0799(5) \text{ \AA} / 2.0783(1) \text{ \AA}$  pour 100K/20K) comme

le montre le Tableau VI- 4. L'atome O2 d'un octaèdre correspond à l'atome O2' de l'octaèdre voisin.

L'octaèdre  $\text{TiO}_6$  possède des distances Ti—O différentes dans ses trois directions principales : Ti—O1, Ti—O2 et Ti—O2', la liaison Ti—O1 (2.0203(2) Å/ 2.0167(1) Å à 100 K/ 20 K) est la plus courte suivies des liaisons Ti—O2 (2.0235(5) Å/ 2.0191(1) Å à 100 K/ 20 K) et Ti—O2' (2.0799(5) Å/ 2.0783(1) Å, à 100 K/ 20 K). Les distances Ti—O dans  $\text{YTiO}_3$  sont comparables à celles du  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  [72]. Par ailleurs, les angles O—Ti—O caractérisant l'octaèdre ne sont pas droits, variant de  $86.68(2)^\circ / 86.626(7)^\circ$  à  $90.621^\circ / 90.667(4)^\circ$  (Tableau VI- 4). Ceci montre que l'octaèdre des atomes d'oxygène autour des Ti est allongé dans la direction O2' et en plus légèrement distordu (voir Figure VI- 5a et Tableau VI- 4).

L'environnement structural des deux atomes d'oxygène O1 et O2 n'est pas le même. Autour de l'atome O1 sont disposés quatre atomes, deux atomes de titane et d'yttrium, de manière à former un tétraèdre très déformé (voir Figure VI- 5b et Tableau VI- 4). Quant à l'atome O2, comme le montre la Figure VI- 5c, il possède un indice de coordination égale à 5. Il est coordiné par deux atomes de titane et trois atomes d'yttrium. Le polyèdre formé possède une forme pyramidale ayant pour sommet l'atome d'yttrium situé à plus courte distance (O2—Y'') et la base est un quadrilatère avec pour sommets les 4 autres atomes (Ti, Ti'', Y et Y''').

L'atome d'yttrium est coordiné par 8 atomes d'oxygène dont deux atomes O1 équivalent cristallographiquement avec des distances d'environ 2.23 Å et 2.31 Å. Les six autres atomes d'oxygène O2 sont de part et d'autre du miroir *m*, deux d'entre eux situés à courtes distances (~2.28 Å) les autres plus loin, soit environ 2.5 Å et 2.7 Å de Y (voir Tableau VI- 4 et Figure VI- 5d). Dans l'environnement de l'atome d'yttrium, la distance la plus courte correspond à la distance Y'—O1 (2.2354(6) Å/ 2.2330(3) Å, à 100K/20K) (Figure VI-5d) tandis que la plus longue correspond à la distance Y—O2''' (2.6828(5) Å/ 2.6775(2) Å) voir Figure VI-5c. Dans le vanadate  $\text{YVO}_3$  iso-structural, les distances des liaisons O1—Y, O1—Y', O2—Y, O2—Y'' et O2—Y''' obtenues à 126 K / 56 K ont pour valeurs respectives 2.31 Å/ 2.31 Å, 2.26 Å/ 2.23 Å, 2.50 Å/ 2.50 Å, 2.28 Å/ 2.28 Å et 2.65 Å/ 2.69 Å [70] en parfaite concordance avec celles décrites dans notre cristal. Tout comme dans  $\text{YTiO}_3$ , les distances Y—O dans  $\text{YVO}_3$  ne varient quasiment pas alors que la température prend des valeurs inférieures à 100 K. En comparant les distances Y—O dans les deux pérovskites au voisinage de 100 K d'une part et les distances des mêmes liaisons en dessous de leurs températures de transition magnétique respectives d'autre part, nous remarquons que le remplacement de l'atome Ti par l'atome V n'affecte quasiment pas l'environnement de l'atome d'yttrium. Par

ailleurs, dans ces deux pérovskites les distances des liaisons Y—O les plus courtes sont comparables à celles du c-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de structure cubique [72a].

Liaison	Distance (Å)	
	100 K	20 K
Autour de l'atome Ti		
Ti—O1	2.0203(2)	2.0167(1)
Ti—O2	2.0235(5)	2.0191(1)
Ti—O2'	2.0799(5)	2.0783(1)
Autour de l'atome O1		
O1—Ti	2.0203(2)	2.0167(1)
O1—Ti'	2.0203(2)	2.0167(1)
O1—Y	2.3148(6)	2.3107(2)
O1—Y'	2.2354(6)	2.2330(3)
Autour de l'atome O2		
O2—Ti	2.0235(5)	2.0191(1)
O2—Ti''	2.0799(5)	2.0783(1)
O2—Y	2.5043(5)	2.5005(1)
O2—Y''	2.2824(5)	2.2786(2)
O2—Y'''	2.6828(5)	2.6775(2)
Angle	Mesure (°)	
	100 K	20 K
Ti—O1—Ti	140.10(3)	140.108(12)
Ti—O2—Ti	143.75(3)	143.752(8)
O1—Ti—O2	89.53(2)	89.507(8)
O1—Ti—O2'	86.68(2)	86.626(7)
O2—Ti—O2'	90.621(9)	90.667(4)

Tableau VI- 4 : Distances interatomiques et angles autour des atomes de titane et d'oxygène. O2' est généré à partir de O2 via l'opération  $\frac{1}{2}-x, -y, \frac{1}{2}+z$  ou  $\frac{1}{2}+x, +y, \frac{1}{2}-z$ ; Ti' et Ti'' sont générés à partir de Ti via les opérations  $1-x, \frac{1}{2}+y, -z$  et  $\frac{1}{2}-x, -y, -\frac{1}{2}+z$  respectivement; les atomes Y', Y'' et Y''' sont générés par à partir de Y via  $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z$ ;  $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}-z$  et  $\frac{1}{2}-x, -y, -\frac{1}{2}+z$ .

Dans LaTiO<sub>3</sub>, lui aussi iso-structural à YTiO<sub>3</sub>, les distances des liaisons Ti—O1, Ti—O2 et Ti—O2' obtenues à 110 K ont respectivement pour valeur 2.03 Å, 2.03 Å et 2.04 Å [72] et les angles O1—Ti—O2, O1—Ti—O2' et O2—Ti—O2' ont pour valeurs 89.01°, 89.60 et 90.40°. Ces distances Ti—O et ces angles O—Ti—O semblent indiquer une forme plus régulière de l'octaèdre TiO<sub>6</sub>, par rapport à YTiO<sub>3</sub>. Ces différences montrent que le remplacement de l'atome Y par celui du La engendre des changements sur la forme de l'octaèdre TiO<sub>6</sub> et donc sur la distorsion globale de la structure cristalline.

Dans le cadre de cette étude, la structure cristallographique reste en moyenne la même entre les deux expériences. Toutefois, quelques différences sur les longueurs de liaisons sont

remarquables. Les longueurs des liaisons Ti—O obtenues à 100 K sont systématiquement supérieures à celles obtenues à 20 K mais l'écart reste faible (différences de 0.0036(3) Å, 0.0044(6) Å et 0.0016(6) Å pour Ti—O1, Ti—O2 et Ti—O2' respectivement) soient des valeurs variant entre 3  $\sigma$  et 12  $\sigma$ . Quant aux angles, les écarts sont plus faibles (0.023(28)°, 0.054(9)°, 0.046(13)° pour O1—Ti—O2, O1—Ti—O2' et O2—Ti—O2' respectivement) et représentent au maximum 6  $\sigma$ . Il vient que l'octaèdre TiO<sub>6</sub> a une distorsion qui évolue très peu entre les expériences à 100 K et 20 K. La légère contraction de la maille avec la température est responsable de ces changements de distances et d'angles mais ceux-ci restent très faibles, on peut donc considérer que la structure ne change pas entre 100 K et 20 K malgré la transition magnétique.

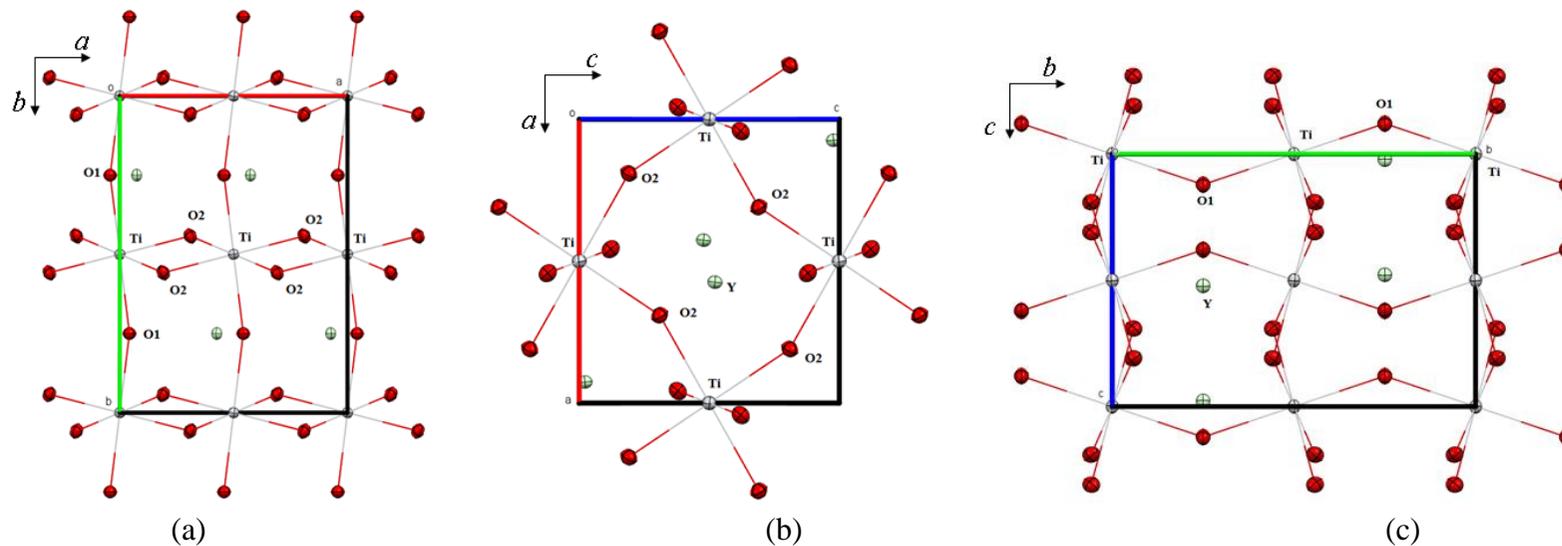


Figure VI- 4 : Représentation de la structure de  $\text{YTiO}_3$  dans les plans (a) (001) (b) (010) et (c) (100). Ellipsoïdes représentées à 50% de probabilité.

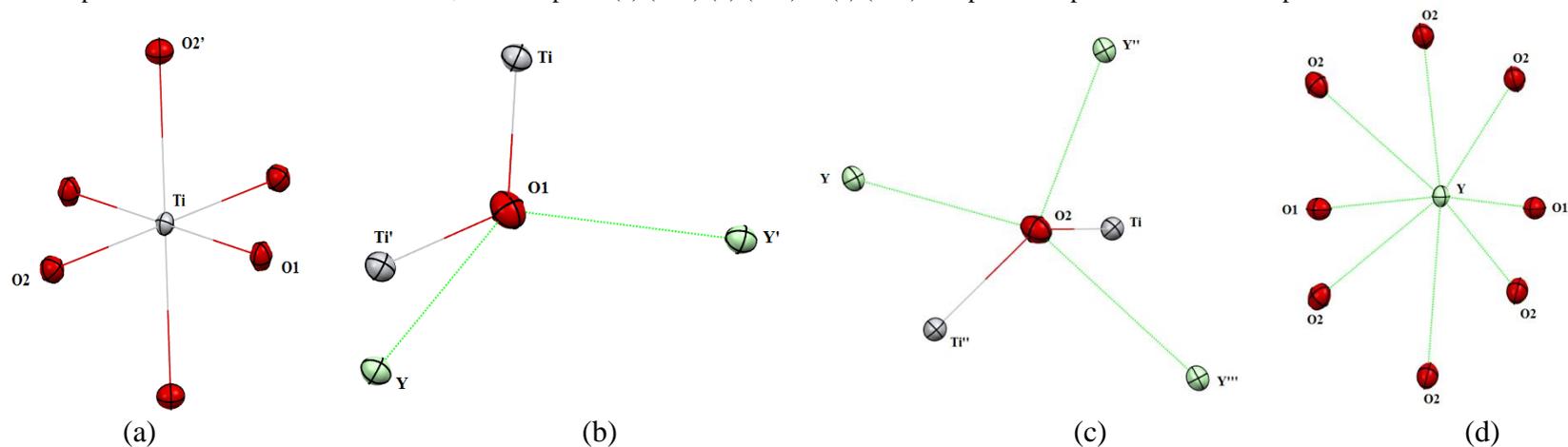


Figure VI- 5 : Environnements cristallographiques des atomes (a) de Ti, (b) de O1, (c) de O2 et (d) d'Y. O2' est généré à partir de O2 via l'opération  $\frac{1}{2}-x, -y, \frac{1}{2}+z$  ou  $\frac{1}{2}+x, +y, \frac{1}{2}-z$ ; Ti' et Ti'' sont générés à partir de Ti via les opérations  $1-x, \frac{1}{2}+y, -z$  et  $\frac{1}{2}-x, -y, -\frac{1}{2}+z$  respectivement; les atomes Y', Y'' et Y''' sont générés par à partir de Y via  $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z$ ;  $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}-z$  et  $\frac{1}{2}-x, -y, -\frac{1}{2}+z$ . Ellipsoïdes représentées à 50% de probabilité.

Paramètres affinés	R(%)		Rw(%)		GoF		Nombre de réfl.		Nombre de par. aff.	
	20 K	100 K	20 K	100 K	20 K	100 K	20 K	100 K	20 K	100 K
xyz et $U_{ij}$	1.76	2.96	1.51	2.45	1.24	1.16	3235( $I > 3\sigma$ , $\sin\theta/\lambda > 1. \text{\AA}^{-1}$ )	1444( $I > 0$ , $\sin\theta/\lambda > 0.8 \text{\AA}^{-1}$ )	27	27
$C_{ijklmn}$	1.41	2.80	1.22	2.29	1.01	1.11	3235( $I > 3\sigma$ , $\sin\theta/\lambda > 1. \text{\AA}^{-1}$ )	1444( $I > 0$ , $\sin\theta/\lambda > 0.8 \text{\AA}^{-1}$ )	86	86

Tableau VI- 5 : Facteurs d'accord des affinements des paramètres structuraux avec les grands angles de Bragg.

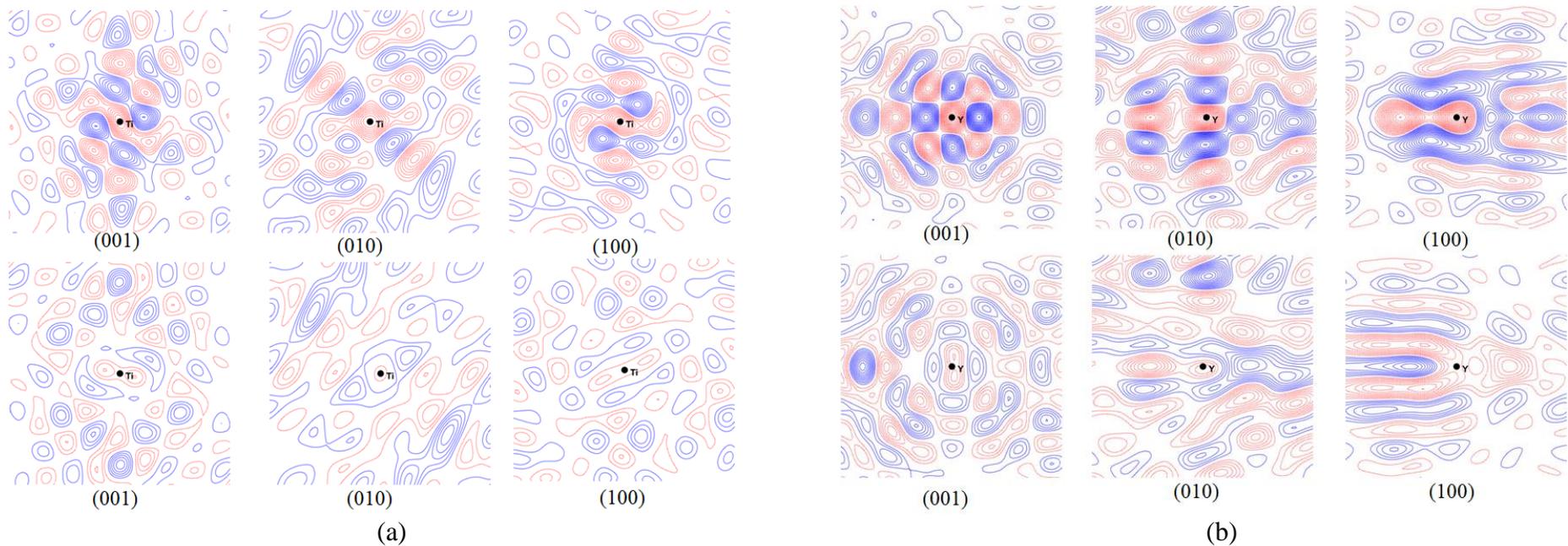


Figure VI- 6 : Densité résiduelle avec les modèles harmonique (ligne supérieure) et anharmonique (ligne inférieure) dans les plans (001), (010) et (100) pour l'expérience 20 K, (2549 réflexions,  $I > 3\sigma$ ,  $\sin\theta/\lambda > 1.2 \text{\AA}^{-1}$ ) autour des atomes de titane (a) et d'yttrium (b). Contours à  $0.1 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$  positifs : bleu et négatifs : rouge.

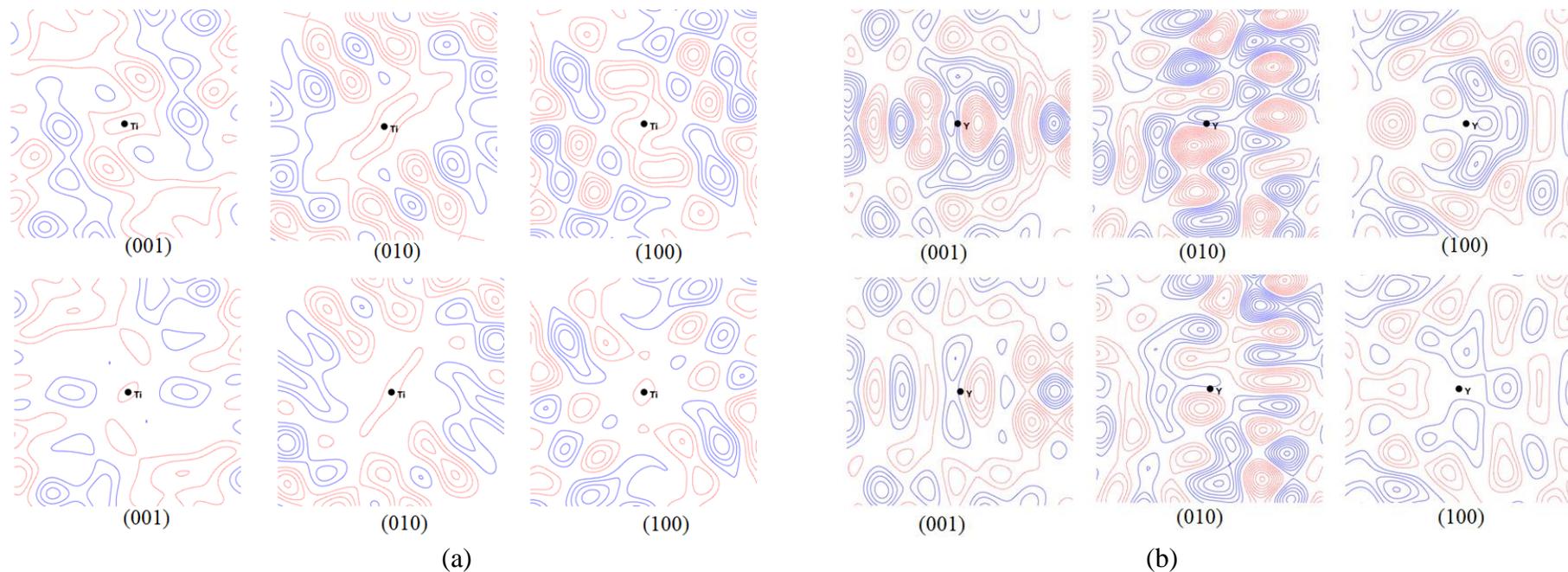


Figure VI- 7 : Densité résiduelle avec les modèles harmonique (ligne supérieure) et anharmonique (ligne inférieure) dans les plans (001), (010) et (100) pour l'expérience à 100 K (1444 réflexions,  $I > 0$ ,  $\sin\theta/\lambda > 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ ) autour des atomes de titane (a) et d'yttrium (b). Contours à 0.1 e.Å<sup>-3</sup> positifs : bleu et négatifs : rouge.

- Modèle anharmonique des déplacements atomiques.

Les premiers affinements structuraux ont montré que le modèle harmonique d'agitation thermique atomique n'était pas suffisant pour décrire les données expérimentales à 20 K notamment autour des atomes Ti et Y. Les Figures VI- 6 et 7 montrent les densités résiduelles autour des atomes Y et Ti après l'affinement du modèle harmonique (voir la ligne supérieure de chacune des figures). Pour avoir un aperçu des effets de l'anharmonicité, les cartes de densité résiduelle ont été tracées dans les plans (001), (010), (100), autour de l'atome de titane (Figure VI-6a et 7a) d'une part et de l'atome d'yttrium (Figure VI-6b et 7b) d'autre part. Dans chacun des cas, il a été possible d'affiner les paramètres d'expansion de Gram-Charlier (G-C) jusqu'à l'ordre 6 pour les atomes d'yttrium et de titane en accord avec leurs symétries cristallographiques respectives. Les paramètres statistiques à l'issue de ces affinements à grands angles sont donnés dans le Tableau VI-5 tandis que les valeurs des paramètres de G-C sont données dans l'annexe E. Il a été observé une diminution importante des paramètres R et  $R_w$  pour l'expérience à 20 K contrairement à celle réalisée à 100 K. Cette faible diminution des résidus à 100 K s'associe à de faibles valeurs des paramètres de Gram-Charlier (voir annexes YTiO<sub>3</sub>). Ceci implique que l'agitation anharmonique est quasiment négligeable à 100 K. L'étude réalisée à 127 K par Hester [60] n'avait pas révélé des effets d'anharmonicité dans cette pérovskite. Les valeurs significatives des paramètres de G-C à 20 K pourraient témoigner d'un léger désordre structural lié aux effets de fluctuations à l'approche de la transition de phase. Rappelons que la température de transition de phase magnétique d'YTiO<sub>3</sub> est de l'ordre de 29 K et que l'expérience a été réalisée à 20 K avec une incertitude de l'ordre de 4 K. Une telle proximité en température peut induire des fluctuations structurales liées à l'ordonnement des spins sur les atomes de titane lors de la transition de phase. La présence des effets de l'anharmonicité semble ne pas être surprenante dans la mesure où au sein des autres titanates tels que PbTiO<sub>3</sub> [76] et SrTiO<sub>3</sub> [77] ces effets ont également été observés. Toutefois, dans la pérovskite SrTiO<sub>3</sub>, Jauch via la diffraction des rayons  $\gamma$  a montré qu'elle ne présente pas d'anharmonicité même pour des mesures à des températures proches de celle de la transition de phase [78]. Cette remarque montre que la présence de ces effets d'anharmonicité suscite toujours un questionnement sur leur origine. Dans le cadre de cette expérience, les effets d'anharmonicité à 20 K seraient dûs à des fluctuations thermiques accompagnant la transition de phase paramagnétique-ferromagnétique.

### VI-2-3- Détermination de la densité électronique de $\text{YTiO}_3$

Les jeux de réflexions obtenus à 100 K et à 20 K ont chacun été utilisés pour modéliser la densité électronique à l'aide du modèle de Hansen et Coppens [79]. Une stratégie unique d'affinement a été appliquée aux deux jeux de données. Les paramètres structuraux obtenus après affinements sphériques à l'aide du code numérique SHELX ont servi de modèle initial pour les affinements à grands angles grâce au code numérique MOLLY [79]. Pour ces affinements à grands angles de Bragg, la gamme de résolution  $0.8 \text{ \AA}^{-1} < \sin\theta/\lambda < 1.25 \text{ \AA}^{-1}$  a été utilisée pour l'expérience à 100 K tandis que pour l'expérience à 20 K, l'intervalle  $1.0 \text{ \AA}^{-1} < \sin\theta/\lambda < 1.67 \text{ \AA}^{-1}$  a été considéré. Rappelons que l'affinement des paramètres d'agitation thermique aux grands angles de Bragg permet de déconvoluer la contribution de la densité électronique de valence de l'effet de l'agitation thermique des atomes. Au cours de ces affinements, les paramètres de position, d'agitation thermique harmonique et en dernier lieu ceux de l'agitation thermique anharmonique ont été estimés.

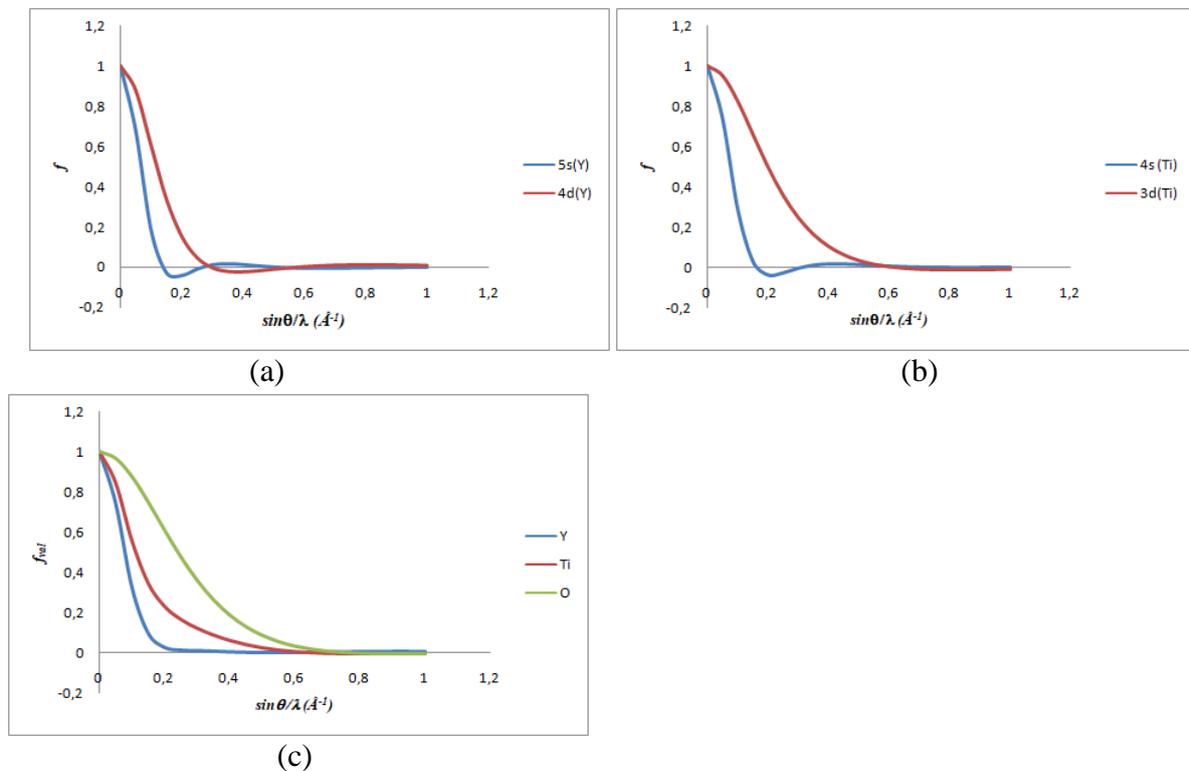


Figure VI- 8 : Courbes des facteurs de diffusion calculées à partir des fonctions d'onde atomiques de Clementti et Roetti [80] (a) des orbitales 5s et 4d de l'atome d'yttrium, (b) des orbitales 4s et 3d de l'atome de titane et (c) de valence des atomes Y, Ti et O en fonction de  $\sin\theta/\lambda$ .

Les contributions des électrons de cœur et de valence au facteur de diffusion atomique ont été calculées en utilisant les fonctions d'ondes d'atomes isolés de Clementi et Roetti [80]. Les valeurs initiales des populations de valence des atomes Y, Ti et O furent respectivement 3, 4 et 6 électrons. Rappelons que les structures électroniques de valence de l'atome d'yttrium et de titane sont respectivement  $5s^24d^1$  et  $4s^23d^2$ . La Figure VI- 8 montre les évolutions des facteurs de diffusion des couches de valence  $s$  et  $d$  des atomes Ti et Y en fonction de la résolution. On remarque que les facteurs de diffusion des couches  $4s$  de l'atome Ti et  $5s$  de l'atome Y s'annulent très rapidement à 0.2 et 0.16  $\text{\AA}^{-1}$  respectivement. Ainsi, seule une faible zone de l'espace réciproque contient de l'information sur les couches  $4s(\text{Ti})$  et  $5s(\text{Y})$ . Cette zone à bas angles comprend quelques réflexions ( $\sim 9$  réflexions) souvent affectées par l'extinction, ce qui rend la modélisation de ces couches très difficile. De même le facteur de diffusion de valence de la couche  $d$  de l'atome d'yttrium s'annule rapidement ( $0.23 \text{ \AA}^{-1}$ ). La Figure VI- 8c montre les facteurs de diffusion de valence des atomes d'yttrium, de Ti et d'O. Pour ces deux derniers on remarque que leur facteur de diffusion de valence de l'atome de titane s'annule moins rapidement que celui de l'atome d'yttrium. La décroissance rapide du facteur de diffusion de valence de cet atome a pour conséquence la grande difficulté à déterminer ses paramètres  $P_v$  et  $\kappa$ . Pour cette raison le paramètre  $\kappa$  de l'atome d'yttrium, contrairement à ceux des atomes de titane et d'oxygène, ne fut pas affiné et sa valeur fut fixée à l'unité tout au long de la modélisation de la densité électronique.

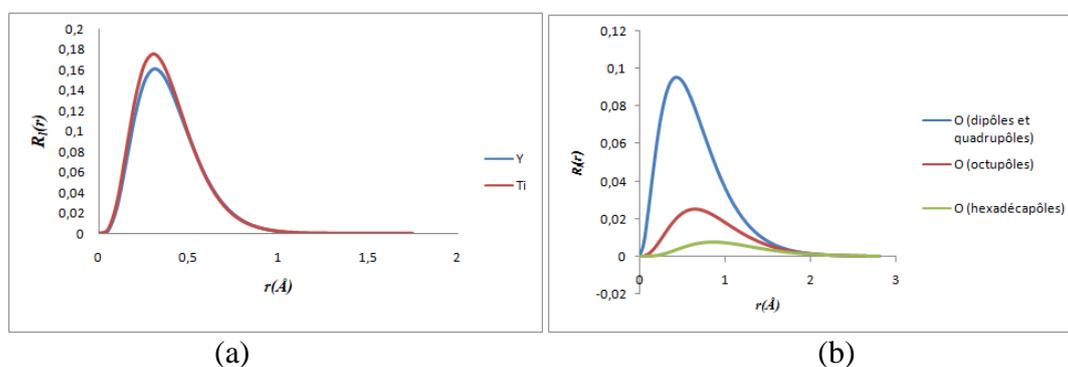


Figure VI- 9 : Courbes des fonctions radiales  $R_l(r)$  utilisées lors des affinements pour (a) les atomes de titane et d'yttrium et (b) pour l'atome d'oxygène tracées en fonction du module du rayon vecteur de la fonction radiale.

Pour les affinements multipolaires, les paramètres  $n_l$  et  $\zeta_l$  des fonctions radiales  $R_{n_l}(\vec{r})$  pour chacun des atomes sont données dans le Tableau VI- 6. Ils ont été adaptés pour prendre en compte la densité électronique autour de chaque atome.

Atome	$n_l$	$\zeta_l$ (bohr <sup>-1</sup> )
Y	4,4,4,4,4	6.8
Ti	4,4,4,4,4	7.00
O	2,2,2,3,4	2.46

Tableau VI- 6 : Liste des paramètres  $n_l$  et  $\zeta_l$  atomiques

Le système d'axes locaux utilisé est représenté sur la Figure VI- 10. Pour l'atome de Ti les axes  $x$  et  $y$  sont respectivement les directions des liaisons Ti—O1 et Ti—O2 du plan équatorial de l'octaèdre TiO<sub>6</sub> et l'axe  $z$  est perpendiculaire à ce plan. Comme cet atome est situé sur un centre d'inversion les ordres impairs des multipôles sont nuls et seuls les quadripôles et les hexadécapôles sont permis. Les atomes Y et O1 situés dans le miroir  $m$  perpendiculaire à l'axe  $b$  ont chacun des axes locaux définis en mettant l'axe  $z$  selon  $[010]$  et les axes  $x$  et  $y$  dans le plan du miroir. Pour ces deux atomes, seuls les paramètres  $P_{lm}$  en accord avec la symétrie cristallographique ont été affinés jusqu'à l'ordre des hexadécapôles. Quant à l'atome O2 en position générale, tous les paramètres multipolaires ont été affinés au même ordre que celui de l'atome O1. Il n'eut pas de contraintes entre les atomes d'oxygène pour les paramètres  $\kappa$  et  $\kappa'$  à cause de leurs différents environnements chimiques.

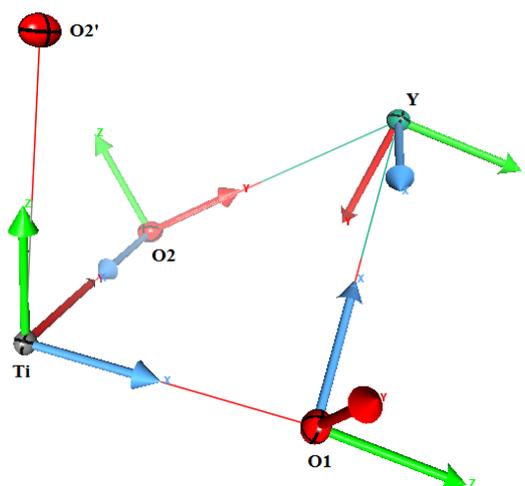


Figure VI- 10 : Système d'axes locaux des différents atomes de l'unité asymétrique

Les réflexions situées dans les intervalles  $\sin\theta/\lambda \leq 0.8 \text{ \AA}^{-1}$  et  $\sin\theta/\lambda \leq 1.0 \text{ \AA}^{-1}$  pour les expériences à 100 K et à 20 K respectivement ont été utilisées pour les affinements des populations de valence et de multipôles ainsi que des paramètres  $\kappa$  et  $\kappa'$ . En même temps que le facteur d'échelle et l'extinction selon le modèle de Becker et Coppens [81-83], ces paramètres ont été affinés dans l'ordre suivant :

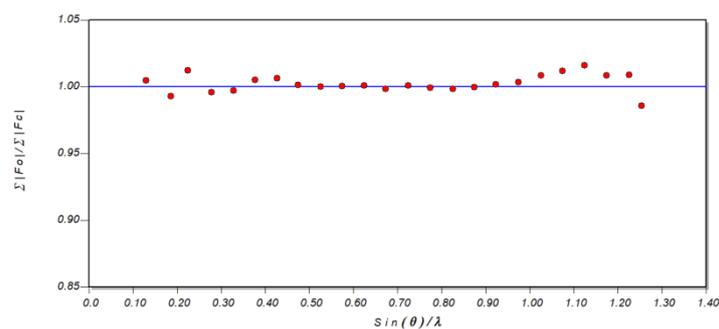
- $P_v, \kappa$  ;
- $P_{lm}$  ;
- $\kappa'$  ;
- $P_v, P_{lm}$  ;
- $\kappa, \kappa'$  ;
- $P_v, P_{lm}, \kappa$ .

Il fut difficile d'affiner simultanément les paramètres  $P_{lm}$  et  $\kappa'$  à cause des corrélations, sources d'instabilités du paramètre  $\kappa'$ . Après plusieurs cycles d'affinement des paramètres structuraux avec les réflexions à grands angles de Bragg et ceux des paramètres de population et de contraction/expansion à bas angles de Bragg, l'ensemble des paramètres a été affiné avec toutes les données. Les facteurs statistiques à l'issue de cette modélisation (Tableau VI-7) sont très bons avec un paramètre R de 1% et 2% pour les données à 20 et 100K respectivement. La modélisation multipolaire permet une amélioration des paramètres R et  $R_w$  après affinements à grands angles de Bragg. En effet, en se référant au Tableau VI-5, de l'expérience à 100 K, les paramètres R et  $R_w$  décroissent respectivement de 2.80% et 2.29% à 2.00% et 1.87%. Pour l'expérience à 20 K, ces paramètres décroissent moins et leurs valeurs diminuent de 1.41 % et 1.22 % à 1.09 % et 1.03 % respectivement. Cette amélioration de la statistique est attendue.

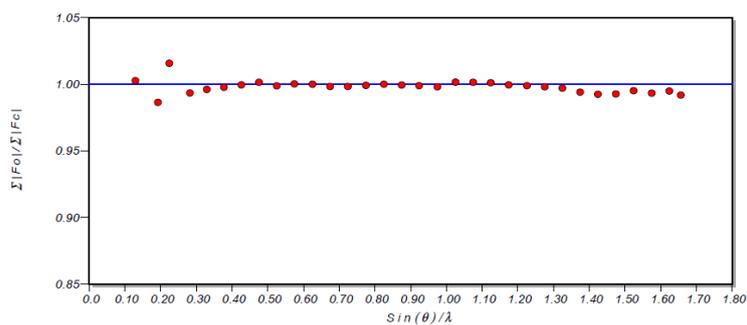
Pour chacune des expériences réalisées, les cartes résiduelles à bas angles sont données dans la Figure VI-12. Les incertitudes moyennes sur ces cartes résiduelles sont de  $0.14 \text{ e\AA}^{-3}$  et  $0.07 \text{ e\AA}^{-3}$  pour les expériences à 100 K et à 20 K respectivement dans l'intervalle  $\sin\theta/\lambda < 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ . A l'exception des cartes résiduelles centrées autour de l'atome d'yttrium (Figures VI-12 g et h), les résidus restant sont aléatoirement distribués et que le maximum de résidue représente 3 fois l'erreur moyenne estimée.

	20 K	100 K
R(%)	1.09	2.00
Rw(%)	1.03	1.87
GoF	1.141	1.068
Nombre de réfl.	4203(I>3σ(I))	1972(I>0)
Nombre de par. aff.	192	192

Tableau VI- 7 : Facteurs d'accord après affinement multipolaire des données à 100 K et 20 K.



(a)



(b)

Figure VI- 11 : Courbes du facteur d'échelle en fonction de la résolution pour les expériences (a) à 100 K et (b) à 20 K.

Autour de l'atome de titane (voir Figure VI- 12 a, b, c, d et e), le nombre de contours est considérablement réduit pour l'expérience à 20 K par comparaison à l'expérience à 100K. Dans le plan Y—O1—O2 et pour l'expérience à 20 K des minima de résidus formant le pic négatif le plus important se situent autour de l'atome d'yttrium (voir Figure VI- 12h).

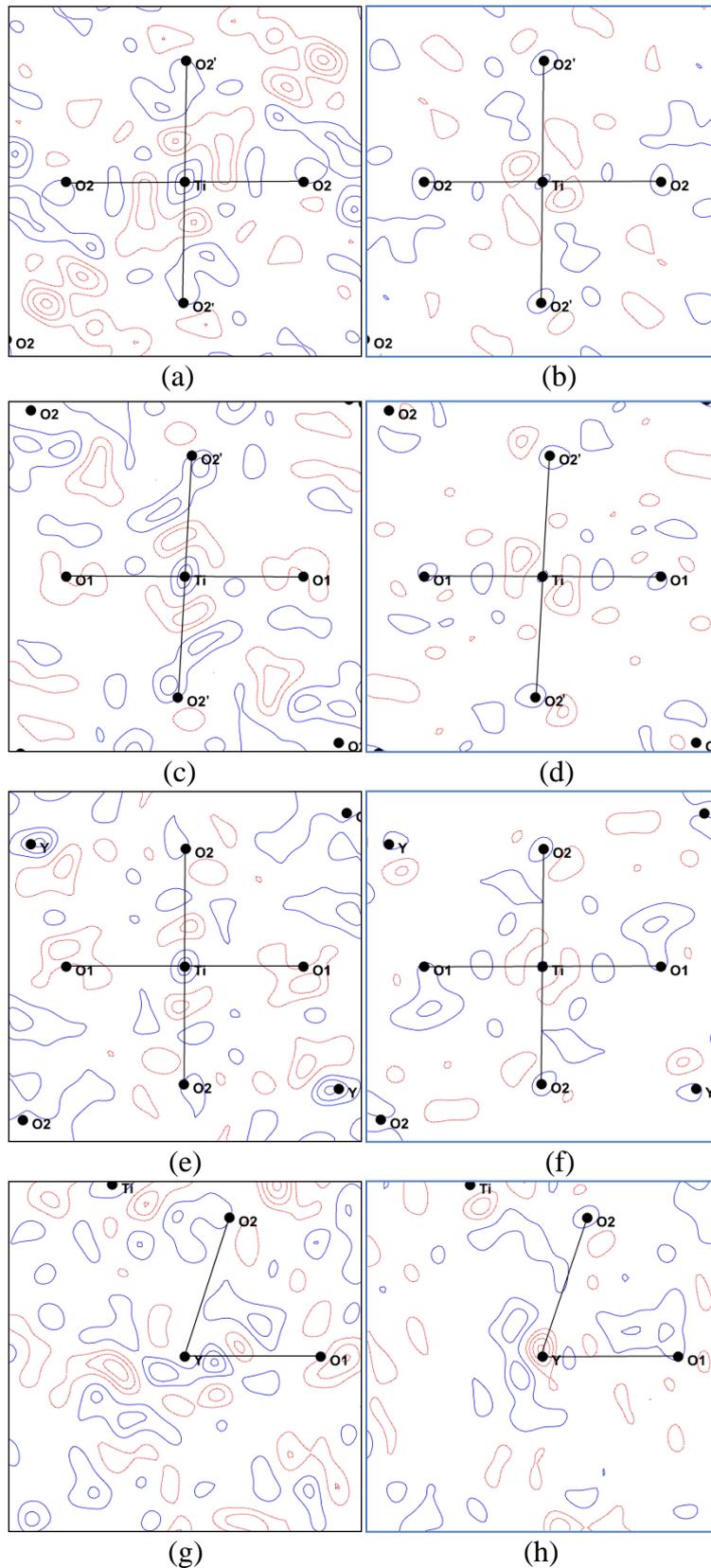


Figure VI- 12: Densité électronique résiduelle aux bas angles ( $\sin\theta/\lambda < 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ ) des expériences à 100 K (colonne de gauche) et 20 K (colonne de droite) dans les plans Ti-O2-O2' (a et b), Ti-O1-O2' (c et d), Ti-O1-O2 (e et f) et Y-O1-O2 (g et h). Contours à 0.1 e.  $\text{\AA}^{-3}$  bleu : positifs et rouge : négatifs.

A ces densités électroniques résiduelles sont associées les courbes du facteur d'échelle (la Figure VI- 11). Pour les deux expériences elles se confondent presque avec la droite horizontale  $\sum F_o / \sum F_c = 1$ . Aux bas angles les déviations sont moins importantes pour l'expérience à 100 K tandis qu'au voisinage de la résolution maximale des déviations variant entre environ -2.5 % et 2 % sont observées. De l'expérience à 20 K, les seules déviations importantes sont visibles aux bas angles (environ  $\pm 2$  %). Ces cartes résiduelles, ces valeurs des facteurs d'accord statistique et ces courbes du facteur d'échelle, associés à de très faibles résidus sur les sites atomiques, montrent que les modélisations réalisées à l'aide des données des expériences à 20 K et à 100 K sont de bonne qualité.

### VI-3- Résultats et discussion

#### VI-3-1- Populations de valence et charges topologiques

Le Tableau VI-8 contient les populations atomiques de valence de l'unité asymétrique et les paramètres  $\kappa$  pour les deux expériences. Les paramètres obtenus à 20 K ont des incertitudes systématiquement inférieures à celles obtenues à 100 K. Cette différence de précision des paramètres  $P_v$  et  $\kappa$  est probablement due à la qualité des mesures à 20 K et aussi au nombre de réflexions mesurées.

Il est important de signaler que les affinements ont montré que le paramètre  $P_v$  de l'atome d'yttrium varie beaucoup entre 100 et 20 K dépendant fortement de la valeur de  $\kappa$ . Pour réduire les corrélations entre les paramètres  $P_v$  et  $\kappa$ , ce dernier a été fixé à l'unité. Malgré cela, la valeur du  $P_v$  à 100 K (1.38(14) *e*) reste inférieure à celle à 20 K (2.02(4) *e*). Quant à l'atome de Ti, les populations de valences sont très proches de 3.48(12) *e* / 3.66(4) *e* associées au  $\kappa$  de 1.05(2) / 1.150(9). Les populations des atomes d'oxygène O1 et O2 sont respectivement de 6.68(4) *e* / 6.36(2) *e* et 6.72(3) *e* / 6.48(1) *e*. La supériorité de leurs valeurs par rapport aux valeurs nominales est associée aux paramètres  $\kappa$  de 0.979(3) / 0.984(1) et 0.962(2) / 0.9725(8) à 100K / 20K. Pour ces deux expériences, les éléments Y et Ti perdent comme attendu des électrons par rapport à l'atome libre en faveur des atomes d'oxygène. Le  $P_v$  de l'atome Y à la fin de la modélisation de la densité électronique est quasiment réduit de moitié à 100 K alors qu'à 20 K, il n'est réduit qu'au tiers.

Une analyse topologique de la densité électronique d'après le partitionnement de Bader [84] permet de déterminer les charges nettes atomiques en intégrant la densité totale dans les bassins atomiques. D'après le Tableau VI- 8, les charges nettes obtenues sur l'atome Y sont d'environ 1.8 *e* / 1.4 *e* à 100 K / 20 K pour des volumes légèrement différents  $\Delta v/v=4\%$  (19.0

$\text{\AA}^3 / 19.7 \text{\AA}^3$ ). L'atome de titane a une charge nette de  $0.9 e$  à 100 K et  $0.6 e$  à 20 K. Les atomes d'oxygène O1 et O2 portent chacun des charges de  $-0.9 e / -0.6 e$  et  $-0.9 e / -0.7 e$  à 100K / 20 K.

Atome	$\kappa$		Charge ( $N_v - P_v$ ) ( $e$ )		charge nette ( $e$ )		Volume ( $\text{\AA}^3$ )	
	100 K	20 K	100 K	20 K	100 K	20 K	100 K	20 K
Y	1.	1.	1.62(14)	0.98(4)	1.8	1.4	19.0	19.7
Ti	1.05(2)	1.150(9)	0.52(12)	0.34(4)	0.9	0.6	9.6	10.1
O1	0.979(3)	0.984(1)	-0.68(4)	-0.36(2)	-0.9	-0.6	9.8	9.1
O2	0.962(2)	0.9725(8)	-0.72(3)	-0.48(1)	-0.9	-0.7	9.6	9.2

Tableau VI- 8 : Paramètres d'expansion  $\kappa$ , populations de valences ( $P_v$ ) et charges et volumes topologiques dans l'unité asymétrique

Les volumes des bassins atomiques de Ti et Y sont légèrement plus importants à 20 K qu'à 100 K tandis qu'une situation inverse est observée pour les atomes d'oxygène. L'expérience à 100 K donne pour chaque atome une charge intégrée plus importante en valeur absolue qu'à 20 K.

Ces deux expériences montrent qu'au sein de ce cristal résident des attractions coulombiennes engageant chaque métal (Y et Ti) chargé positivement et son environnement (constitué d'atomes d'oxygène) de charge opposée. Cette repartition des charges s'accorde qualitativement avec les résultats de l'équipe d'Hester après partitionnement d'Hirshfeld [58] à 128 K où les charges nettes sont de  $0.48 e$ ,  $0.85 e$ ,  $-0.81 e$  et  $-0.50 e$  pour Y, Ti, O1 et O2 respectivement. Remarquons que les charges de valence et de Bader de chacun de ces atomes diminuent avec la température. Cette diminution des charges atomiques est associée à une augmentation de la covalence en phase ferromagnétique.

### VI-3-2- Densité électronique de déformation statique

Les cartes de densité de déformation au sein de l'octaèdre  $\text{TiO}_6$  sont montrées sur la Figure VI-13. Autour de l'atome Ti, dans les plans Ti—O1—O2' (plan  $xz$  de l'octaèdre) et Ti—O2—O2' (plan  $yz$  de l'octaèdre), les accumulations de la densité de déformation statique sont orientées dans les directions diagonales tandis que des déplétions sont observées le long des liaisons. A 20 K les accumulations autour de l'atome Ti dans ces deux plans sont identiques ce qui n'est pas le cas à 100 K où le plan  $yz$  (Ti—O2—O2') présente à la fois des accumulations plus faibles et des déplétions plus marquées. Enfin, dans le plan  $xy$  (Ti—O1—O2), le modèle à 100 K montre encore une fois des déplétions significatives dans les

directions diagonales alors qu'à 20 K la densité de déformation négative et maximale dans la direction Ti—O1.

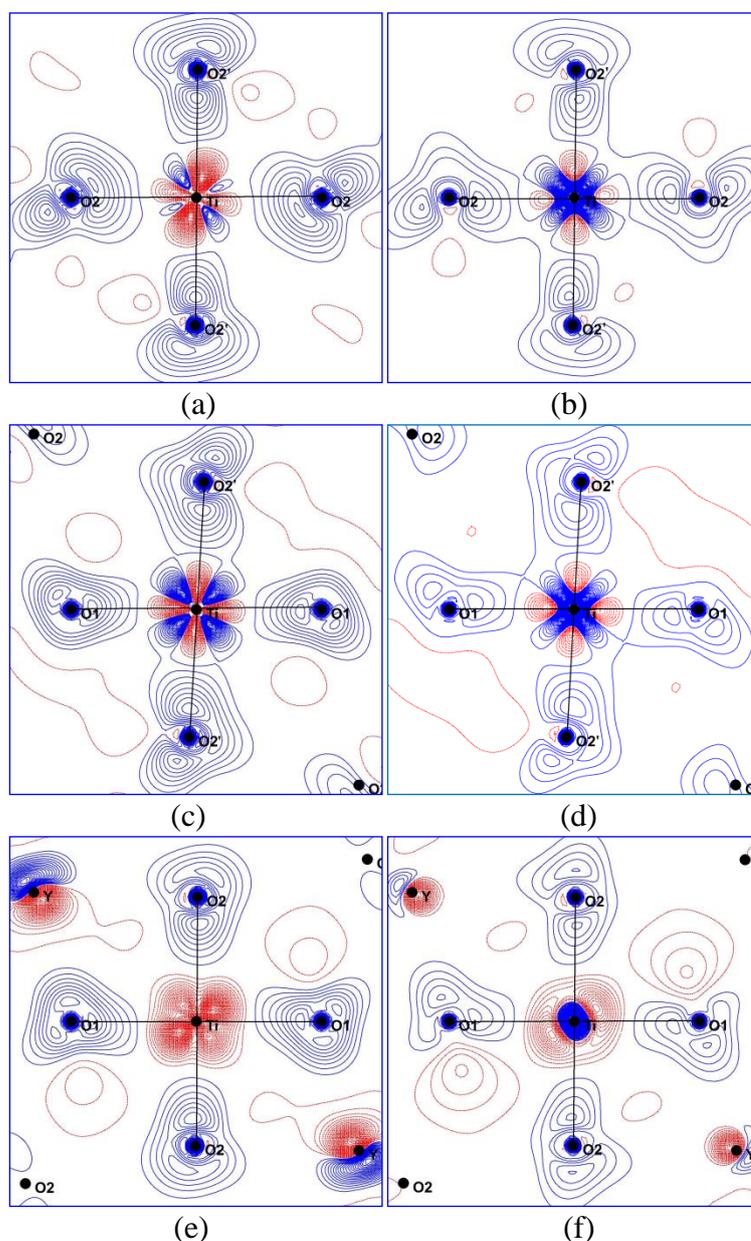


Figure VI- 13 : Densités de déformation statique obtenue à 100 K (colonne de gauche) et 20 K (colonne de droite) dans les plans Ti-O2-O2' (a et b), Ti-O1-O2' (c et d) et Ti-O1-O2 (e et f). Contours de 0.05 e Å<sup>-3</sup>; bleu : positifs et rouge : négatifs.

La densité de déformation statique autour des atomes d'oxygène présente des maxima orientés dans les directions des liaisons Ti—O. Toutefois, les pics de densité électronique représentant les paires non liantes des atomes d'oxygène ont des valeurs plus importantes à 100 K qu'à 20 K. La polarisation de la densité électronique le long des liaisons Ti—O est visible dans les deux modèles mais elle est plus importante à 100K.

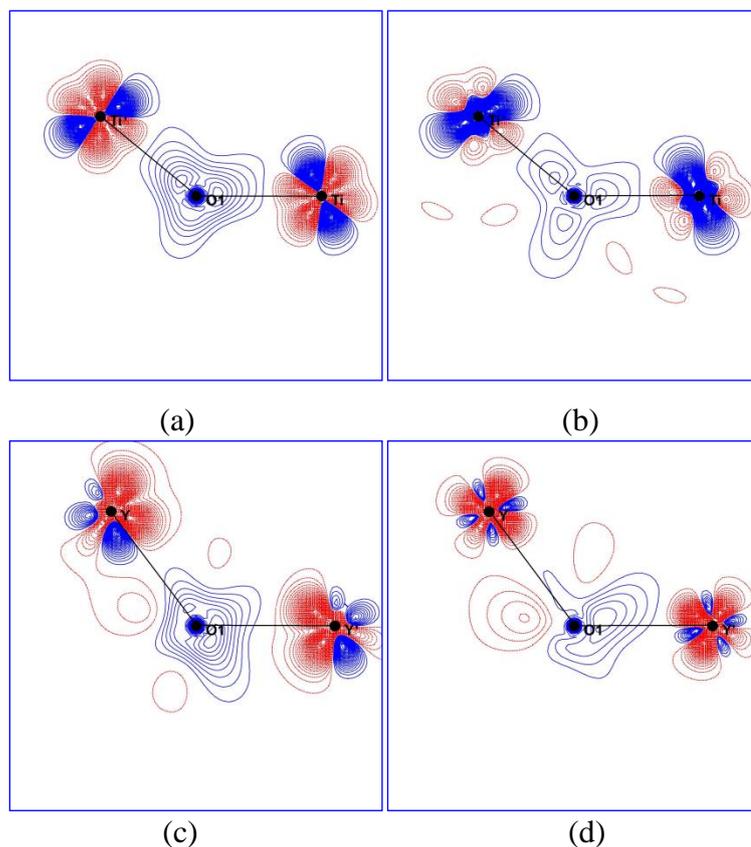


Figure VI- 14 : Densité électronique de déformation statique des modèles à 100 K (colonne de gauche) et 20 K (colonne de droite) dans les plans  $Ti'-O1-Ti$  (a et b) et  $Y-O1-Y'$  (c et d). Même contour que Figure VI- 13.

A l'intérieur du tétraèdre irrégulier renfermant l'atome O1, la densité électronique de déformation dans les deux modèles possède des orientations particulières : autour de l'atome O1, elle est polarisée vers les atomes de titane (voir Figure VI- 14a et 14b) et vers les atomes d'yttrium les plus proches à l'exception de la liaison O1—Y (2.31 Å) où le pic de densité est très faible à 20 K.

Autour de l'atome O2, pour les deux expériences, des maxima de densité de déformation électronique sont orientés vers les atomes Ti proches voisins et également vers l'atome Y'' avec laquelle il forme la liaison O—Y de plus courte distance et de plus forte interaction (voir Figure VI- 15). Dans la direction des liaisons O2—Y et O2—Y''' de distances supérieures à 2.5 Å la polarisation de la densité électronique est moins visible (voir Figures VI- 15c et 15d).

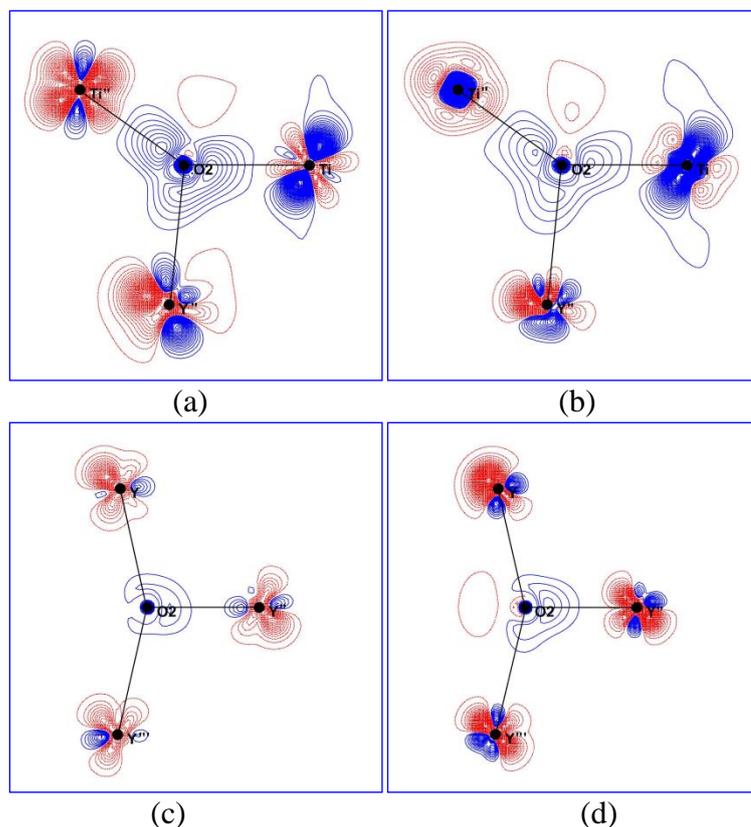


Figure VI- 15 : Densité électronique de déformation statique des expériences à 100 K (colonne de gauche) et à 20 K (colonne de droite) dans les plans Ti''-O2-Ti (a et b) et Y''-O2-Y (c et d). Mêmes contours que Figure VI-14.

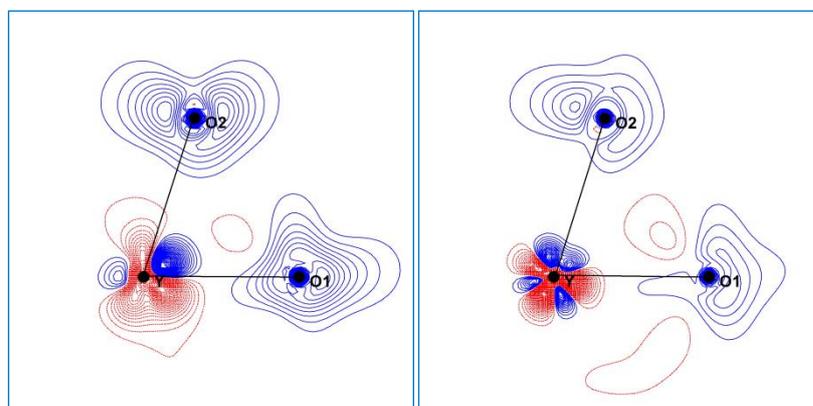


Figure VI- 16 : Densité électronique de déformation statique des expériences à 100 K (gauche) et à 20 K (droite) dans la plan Y-O1-O2. Mêmes contours que Figure VI-13.

Les Figures VI- 14, 15 et 16 montrent qu'il n'est pas aisé de décrire l'anisotropie de la densité électronique autour de l'atome Y. Ceci est un problème de modélisation lié à la complexité de son environnement chimique comme le montre la Figure VI- 5d. Ces figures semblent indiquer que la densité électronique autour de cet atome est différente entre les phases paramagnétique et ferromagnétique.

### VI-3-3- Populations d'orbitales de l'atome Ti

Les populations des orbitales de la sous-couche  $d$  de l'atome Ti ont été estimées à partir du formalisme d'Holladay et Coppens [85]. Les populations obtenues sont contenues dans le Tableau VI- 9. L'analyse de ces populations d'orbitales montre que les orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  qui sont représentées respectivement dans les plans Ti—O1—O2' et Ti—O2—O2' sont majoritairement peuplées et les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{3z^2-r^2}$  sont moins peuplées. Les expériences de diffraction à 100 K et à 20 K sont en accord avec les prédictions basées sur la théorie du champ de ligand pour un système subissant une distorsion de type GdFeO<sub>3</sub> [30]. Il vient que deux orbitales de la sous-couche  $t_{2g}$  sont les moins énergétiques de la couche  $d$ .

Expérience	$d_{z^2}(e)$	$d_{x^2-y^2}(e)$	$d_{xy}(e)$	$d_{xz}(e)$	$d_{yz}(e)$	Total (e)
100 K	0.56	0.64	0.49	1.01	0.79	3.49
20 K	0.60	0.64	0.61	0.89	0.92	3.66

Tableau VI- 9 : Populations des orbitales d de l'atome Ti

Toutefois l'analyse des populations de ces orbitales indique des différences entre les deux expériences. A 100 K, l'orbitale  $d_{xz}$  est plus peuplée que l'orbitale  $d_{yz}$ , avec une différence de 0.21  $e$ . Par contre à 20 K, la répartition des électrons entre ces deux orbitales est quasiment la même (écart de 0.03  $e$ ). A 20 K, les autres orbitales restantes ( $d_{xy}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$ ) sont peuplées du même nombre d'électrons (des différences variant entre 0.01  $e$  et 0.04  $e$ ). A 100 K, les écarts entre les populations de ces orbitales sont importants (les différences varient entre 0.08  $e$  et 0.15  $e$ ) et l'orbitale  $d_{xy}$  est la moins peuplée. Il vient de cette analyse que la structure électronique de l'atome de titane semble dépendre de la température. A 20 K on distingue nettement 2 groupes : le groupe G1 constitué des orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  et la groupe G2 constitué de  $d_{xy}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$ , dont l'écart en population par rapport aux orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  est supérieur à 0.25  $e$ . Par contre à 100 K, cette distinction n'est pas aussi nette.

Au sein du groupe G2, la population de l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  ne change pas avec la température alors que celle de l'orbitale  $d_{z^2}$  diminue légèrement pendant que la température croît. Cela indique que la contribution de l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  à la covalence dans les liaisons

Ti—O du plan  $xy$  est plus stable que celle de l'orbitale  $d_{z^2}$  alors que la température varie entre 20 et 100 K. Cette étude expérimentale par DRX apporte ainsi une information supplémentaire sur la répartition des électrons entre les orbitales de la couche  $d$  de l'atome de Ti en phase ferromagnétique. Le fait que les orbitales  $e_g$  ne soient pas vides est lié au modèle utilisé, basé sur la combinaison des électrons des orbitales 4s et 3d. Les liaisons Ti—O ne sont pas totalement ioniques, il y a donc hybridation entre les orbitales  $d$  de l'atome Ti (les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$ ) et les orbitales 2p des atomes d'oxygène. Les différences sur l'accumulation de la densité électronique dans les liaisons Ti—O et les variations des populations des orbitales entre les deux expériences montrent que cette hybridation dépend de la température.

#### VI-3-4- Propriétés topologiques aux points critiques de liaison

Les propriétés topologiques aux points critiques des différentes liaisons Ti—O et Y—O sont données dans le Tableau VI-10. Pour les 2 expériences, tous les points critiques répertoriés au sein de ces liaisons sont systématiquement plus proches des atomes d'oxygène que du titane ou de l'yttrium. Les positions des points critiques, en fonction de la température, sont quasiment identiques si on considère les incertitudes numériques et le faible écart des distances interatomiques en fonction de la température. Les densités aux points critiques (PC) des liaisons Ti—O varient entre  $0.58 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  (pour la longue liaison) et  $0.64 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  (pour les courtes liaisons), ne dépendent pas de la température. Notons que la densité au PC des liaisons Y—O est importante malgré leurs longues distances. La plus courte liaison Y'—O1 a une densité au PC de  $0.75 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  supérieure à celle des liaisons Ti—O. Le Laplacien de la densité aux points critique est systématiquement plus faible pour le modèle à 20 K par rapport à 100 K. La valeur de  $\nabla^2\rho_{pc}$  dans ces liaisons est positive ce qui les classifie comme des interactions à couches fermées. Pour les liaisons Y—O, la densité et le Laplacien aux points critiques décroissent avec les valeurs croissantes des distances interatomiques.

Liaison	$d_{(X-Y)}$ (Å)		$d_{(X-pc)}$ (Å)		$d_{(pc-Y)}$ (Å)		$\rho_{pc}$ (e.Å <sup>-3</sup> )		$\nabla^2 \rho_{pc}$ (e.Å <sup>-5</sup> )	
	100 K	20 K	100 K	20 K	100 K	20 K	100 K	20 K	100 K	20 K
O1—Ti	2.0203(2)	2.0167(1)	0.983	0.975	1.039	1.042	0.63	0.63	9.64	9.32
O2—Ti	2.0235(5)	2.0191(1)	0.984	0.977	1.040	1.043	0.64	0.64	10.29	9.63
O2'—Ti	2.0799(5)	2.0783(1)	1.026	1.017	1.054	1.062	0.60	0.58	8.16	7.88
O1—Y'	2.2354(6)	2.2330(3)	0.982	0.983	1.257	1.258	0.66	0.75	7.88	6.40
O2—Y''	2.2824(5)	2.2786(2)	1.003	0.997	1.280	1.283	0.63	0.64	7.12	6.63
O1—Y	2.3148(6)	2.3107(2)	1.010	0.996	1.309	1.317	0.56	0.57	5.73	5.18
O2—Y	2.5043(5)	2.5005(1)	1.105	1.093	1.404	1.414	0.34	0.35	4.89	4.34
O2—Y'''	2.6828(5)	2.6775(2)	1.186	1.186	1.507	1.495	0.22	0.27	3.02	2.67

Tableau VI- 10 : Caractéristiques topologiques aux points critiques de liaison au sein du cristal. O2' est généré à partir de O2 via l'opération  $\frac{1}{2}-x, -y, \frac{1}{2}+z$  ou  $\frac{1}{2}+x, +y, \frac{1}{2}-z$  ; Ti' et Ti'' sont générés à partir de Ti via les opérations  $1-x, \frac{1}{2}+y, -z$  et  $\frac{1}{2}-x, -y, -\frac{1}{2}+z$  respectivement; les atomes Y', Y'' et Y''' sont générés par à partir de Y via  $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z$  ;  $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}-z$  et  $\frac{1}{2}-x, -y, -\frac{1}{2}+z$  respectivement.

Les distances aux points critiques sont comparées aux rayons ioniques et covalents des éléments chimiques constituant le cristal. Ainsi les distances moyennes  $d_{Ti-pc}$ ,  $d_{O-pc}$  et  $d_{Y-pc}$  sont environ de 1.05Å, de 1.00Å et de 1.29Å respectivement pour les deux expériences. Les atomes Ti, Y et O ont respectivement pour rayons de covalence 1.32 Å, 1.62 Å et 0.73 Å [5] tandis qu'ils ont respectivement pour rayon ionique 0.61Å, 0.90 Å et 1.40 Å [2, 3]. Les points critiques des liaisons Ti—O et les liaisons courtes Y—O, sont tous situés à une position intermédiaire entre rayons de covalences et ioniques. Ceci associé aux fortes densités au PC, montre que ces liaisons ne sont pas ioniques mais présentent également de la covalence. Quant aux longues liaisons Y—O ( $d_{Y-O} > 2.5\text{Å}$ ), les sommes des rayons ioniques ou de covalence de ces atomes sont inférieures à leurs distances interatomiques. Elles sont donc classées comme des interactions ioniques faibles.

#### VI-4-Densité électronique résolue en spin en phase ferromagnétique

Nous avons réalisé une expérience de diffraction des neutrons polarisés (DNP) au Laboratoire Léon Brillouin (LLB) à Saclay (France) afin de sonder la répartition des électrons célibataires du titanate d'yttrium [47]. Deux expériences ont été réalisées dans la phase ferromagnétique à basse température (5 K) sous un champ magnétique externe (5 T) en deux parties sur deux spectromètres. La première partie s'est faite sur le spectromètre 6T2 en utilisant un faisceau de neutrons polarisés de longueur d'onde 1.4 Å et un facteur de

polarisation de 0.95. Les mesures ont été réalisées pour trois orientations du champ magnétique aboutissant à 260 rapports de flipping. La seconde partie des mesures a été réalisée sur la ligne de neutrons chauds du spectromètre 5C1 avec un faisceau de longueur d'onde 0.84 Å et un facteur de polarisation de 0.90. Lors de cette expérience, le champ magnétique externe orienté uniquement le long de l'axe  $c$  a permis de mesurer les rapports de flipping ( $(hkl)$  avec  $l=0,1,2,3,4$ ). L'ensemble des rapports de flipping obtenu lors de ces deux expériences a été corrigé des effets d'extinction et moyenné à 148 rapports de flipping.

#### VI-4-1- Modélisation de la densité de spin

La modélisation de la densité de spin a été faite de deux manières :

- En utilisant uniquement les données de neutrons polarisés ;
- En combinant les données des expériences de DRX et DNP réalisées respectivement à 20 K et 5 K par affinement joint. Cette dernière méthode d'affinement a déjà été utilisée sur des radicaux libres (chapitres 4 et 5 de cette thèse) et sur des complexes de coordination possédant des propriétés ferromagnétiques ou ferrimagnétiques [86]. Pour la première fois elle est appliquée à un matériau purement inorganique.

##### VI-4-1-1- Stratégie d'affinement DNP seul

Il faut signaler que pour ce matériau cristallin, l'élément porteur de spin majoritaire est l'atome Ti. Comme cet atome est supposé porté un électron célibataire son spin a été initialisé à  $1.0 \mu_B$  tandis que les autres atomes portaient chacun un spin nul. Tout au long des affinements, la contrainte de saturation magnétique a été appliquée assurant le maintien du spin global dans la maille élémentaire à  $4\mu_B$ . En utilisant un système d'axes locaux identique représenté sur la Figure VI-10 et les paramètres  $n_l$  et  $\zeta_l$  contenus dans la Tableau VI-6 les affinements des paramètres des multipôles de l'atome Ti ont été réalisés jusqu'à l'ordre des hexadécapôles. Pour les autres atomes, seul le spin monopolaire a été affiné. Au total 21 paramètres, y compris le couple  $(\kappa, \kappa')$  pour l'atome Ti ont été affinés.

## VI-4-1-2- Stratégie d'affinement joint

Le modèle de densité de charge initial est celui déterminé à partir des données à 20 K. Tous les paramètres atomiques  $P_v$  de ce modèle ont été scindés en  $P_v^\uparrow$  (up) et  $P_v^\downarrow$  (down). Le spin à saturation de  $1.0 \mu_B$  dans l'unité asymétrique est porté par l'atome Ti. La contrainte  $\cos\alpha$  [86] (discutée dans le chapitre 3) a été appliquée pour l'affinement des paramètres multipolaires. Tout au long de ces affinements, les pondérations LOG et NLOG ont été testées.

Les paramètres d'accord obtenus à l'issue de ces deux modélisations sont donnés dans le Tableau VI- 11. Les paramètres  $R_X$ ,  $wR_X$ , et  $GoF_X$  comptant pour l'expérience DRX ne varient quasiment pas avant et après affinements joints sachant que le nombre de paramètres affinés croit de 192 à 203 paramètres. Pour la modélisation de la densité de spin, les meilleurs paramètres  $R_{NP}$ ,  $wR_{NP}$  et  $GoF_{NP}$  sont obtenus après modélisation utilisant l'expérience DNP seule.

La différence sur la qualité entre les deux modèles est liée à la présence des corrélations entre paramètres affinés lors de l'affinement joint. Entre les deux pondérations utilisées, la pondération LOG possède les paramètres d'accord les plus faibles pour la DNP et inversement pour la DRX.

Type de données	Expérience séparée		Affinement joint			
	DRX seule	DNP seule	DRX		DNP	
			NLOG	LOG	NLOG	LOG
No. De par.	192	21	203	203	23	23
No. De refl.	4203, $I > 3\sigma(I)$	148	4203, $I > 3\sigma(I)$	4203, $I > 3\sigma(I)$	148	148
$R_X$ (F) (%)	1.09	-	1.10	1.10	-	-
$R_{NP}$ (%)	-	1.84	-	-	2.87	2.81
$wR_X$ (F) (%)	1.03	-	1.03	1.04	-	-
$wR_{NP}$ (%)	-	2.19	-	-	2.89	2.65
$ 1-R $ (%)	-	8.72	-	-	11.21	10.57
$GoF_X$ (F)	1.141	-	1.139	1.149	-	-
$GoF_{NP}$	-	4.54	-	-	6.02	5.68

Tableau VI- 11 : Paramètres d'accord après affinements

Les cartes résiduelles à l'issue de l'affinement joint sont données, par la Figure VI-17. Les pondérations NLOG et LOG montrent de légères différences en observant ces cartes tracées à basse résolution ( $\sin\theta/\lambda < 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ ). Ces cartes indiquent la présence d'un pic positif de densité électronique résiduelle de  $0.2 \text{ e\AA}^{-3}$  autour de l'atome Ti. Autour des atomes d'oxygène O2, la pondération NLOG ( $0.2 \text{ e\AA}^{-3}$ ), contrairement à la LOG ( $0.1 \text{ e\AA}^{-3}$ ) fait apparaître un

contour supplémentaire dans les plans  $\text{Ti—O1—O2'}$  et  $\text{Ti—O2—O2'}$ . Autour de l'atome O1, elles ne diffèrent pas de celles obtenues en utilisant uniquement les données de l'expérience DRX (voir Figure VI-13). Par la suite seule la pondération LOG sera décrite.

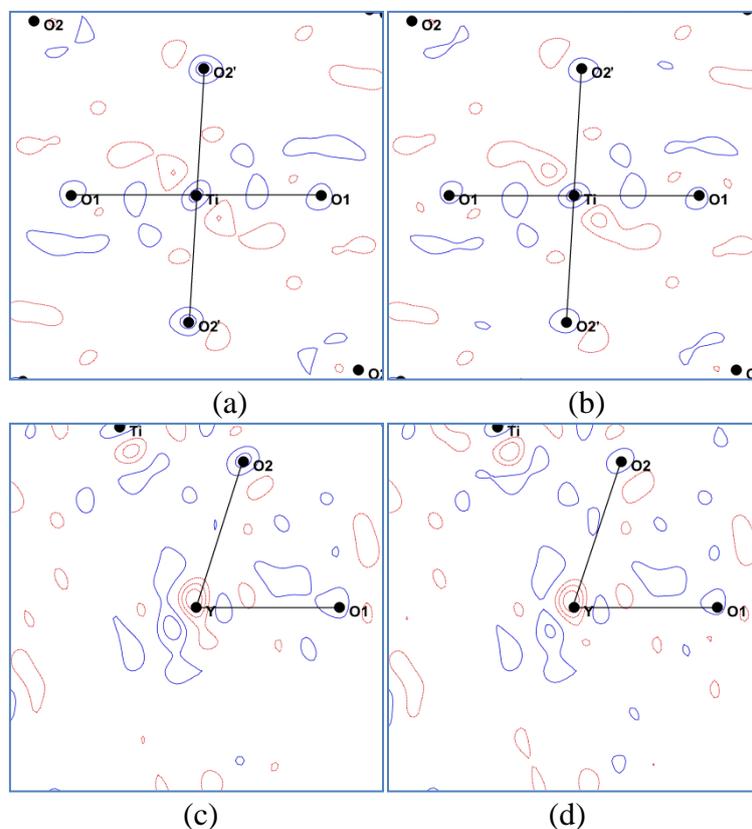


Figure VI- 17 : Densité électronique résiduelle à 20 K ( $\sin\theta/\lambda < 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ ) avec les pondérations NLOG (gauche) et LOG (droite) dans les plans  $\text{Ti-O1-O2'}$  (a et b), et  $\text{Y-O1-O2}$  (c et d); Mêmes contours que Figure VI- 12.

## VI-5- Résultats et discussions

### VI-5-1- Résultats expérimentaux

Les cartes de densité électronique de déformation statique au sein de l'octaèdre  $\text{TiO}_6$  à la fin de l'affinement joint sont données par la Figure VI- 18. Par comparaison à celles obtenues par modélisation avec les données de la DRX seule (voir Figure VI- 13), elles sont identiques. L'affinement joint ne modifie pas l'information physique qui se trouve sur ces cartes.

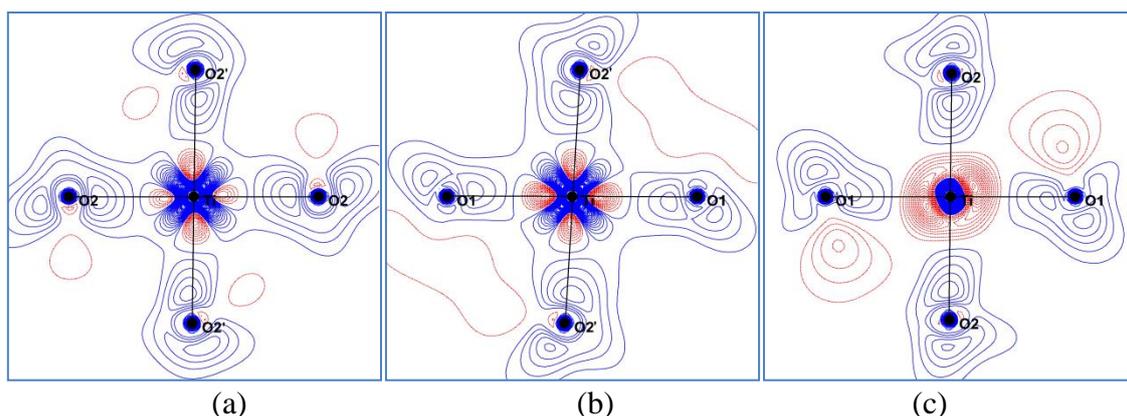


Figure VI- 18 : Cartes de densité de déformation statique après affinement joint dans les plans (a) Ti-O2-O2', (b) Ti-O1-O2' et (c) Ti-O1-O2. Mêmes contours que Figure VI-13.

Les populations de valence à l'issue de l'affinement joint sont directement comparées à celles obtenus par affinements avec les données de la DRX seules (voir Tableau VI- 12). Entre les deux modélisations, les valeurs de ces paramètres sont statistiquement égales. Il en est de même du paramètre  $\kappa$  atomique (voir Tableau VI- 12) associé à chacun de ces paramètres.

L'intégration des charges dans les bassins atomiques conduisent aux résultats donnés dans le Tableau VI- 12. Pour chaque atome la charge topologique est moins importante après affinement joint. Pourtant, le volume atomique de chaque atome après affinement joint reste quasiment inchangé.

Atome	Charge ( $N_V - P_V$ ) (e)		$\kappa$		Charge nette Bader (e)		Volume ( $\text{\AA}^3$ )	
	Affi. Joint	DRX seules	Affi. Joint	DRX seules	Affi. Joint	DRX seules	Affi. Joint	DRX seules
Y	1.00(4)	0.98(4)	1.	1.	1.3	1.4	19.8	19.7
Ti	0.28(4)	0.34(4)	1.147(1)	1.150(9)	0.4	0.5	10.2	10.1
O1	-0.34(1)	-0.36(2)	0.983(1)	0.984(1)	-0.5	-0.5	9.1	9.1
O2	-0.46(1)	-0.48(1)	0.9724(8)	0.9725(8)	-0.6	-0.7	9.2	9.2

Tableau VI- 12 : Populations de valence, paramètres  $\kappa$ , charges topologiques et volumes des bassins atomiques

Les populations de spin atomiques sont données dans le Tableau VI-13. Dans les affinements DNP seules, l'estimation de l'incertitude se fait directement sur la population de spin affinée tandis qu'en affinement joint elle résulte de la somme des incertitudes sur les populations de valence en spin up et en spin down. Ce qui entraîne comme conséquence, par comparaison avec les affinements DNP seules, l'obtention des populations de spin avec des incertitudes plus grandes après affinement joint. Pour les deux méthodes de modélisation de la densité de spin, l'atome Ti porte la majorité du moment magnétique. De l'affinement joint, la

valeur du moment magnétique sur les autres atomes est statistiquement nulle. Seuls les atomes Y et O1, pour le modèle avec l'expérience de la DNP seule, porteraient un spin de l'ordre de 3 fois et 8 fois l'incertitude respectivement.

Atome	Spin	
	Affi. Joint	DNP seules
Y	-0.00(4)	0.06(2)
Ti	1.01(4)	0.924(4)
O1	+0.00(2)	0.016(2)
O2	-0.01(1)	-0.000(2)

Tableau VI- 13 : Populations de spin

Les densités de spin après affinement joint (Figures VI- 19a, 19b et 19c) sont comparées à celles obtenues utilisant les données de la DNP seules (Figures VI- 19d, 19e et 19f). Ces cartes montrent, dans les plans  $xz$  (Ti—O1—O2') et  $yz$  (Ti—O2—O2') de l'octaèdre  $TiO_6$ , une distribution de spin positive orientée le long des diagonales. Dans le plan  $xy$  (Ti—O1—O2) la densité de spin est positive de forme sphérique pour l'affinement joint, alors que de l'affinement utilisant la DNP seules, la densité de spin est légèrement allongée le long des directions diagonales.

Orbitales	$d_{z^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$	Total
DNP seule	0.09	0.08	0.10	0.32	0.34	0.93 ( $\mu_B$ )
Affi. Joint	0.02	0.07	0.07	0.40	0.43	1.00 (e)

Tableau VI- 14 : Populations de spin des orbitales  $d$  de l'atome Ti

Le calcul des populations de spin expérimentales des orbitales  $d$  de l'atome Ti, d'après le formalisme de Holladay et al. [85], montre que, les orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  sont majoritairement et équitablement peuplées (voir Tableau VI- 14). Cela est en accord avec la distribution de la densité de spin dans les plans contenant l'axe apical orienté dans la direction de la liaison Ti—O2'. Cette occupation quasi équitable des orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  est en parfait accord avec les résultats obtenus par l'affinement en fonction d'onde [45] sur la nature de la fonction d'onde magnétique de l'atome Ti. En effet, cette fonction d'onde est majoritairement une combinaison linéaire des orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ .

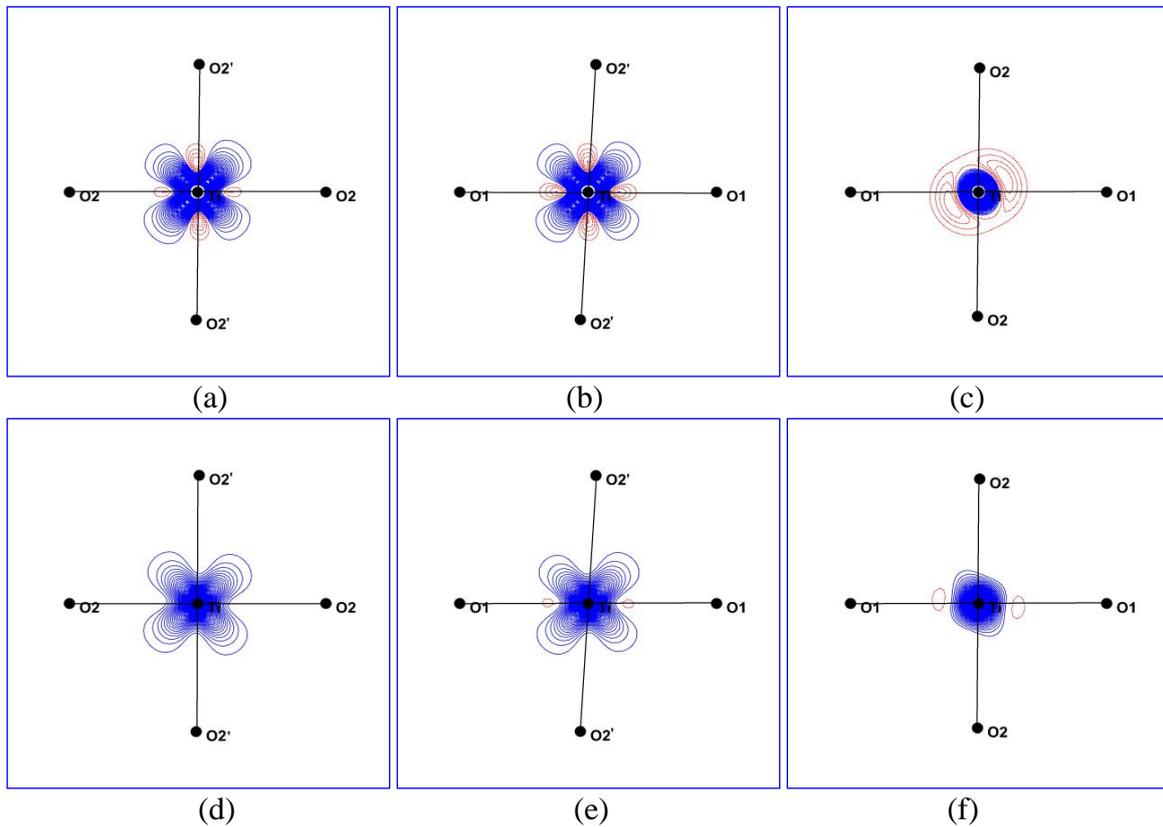


Figure VI- 19 : Densité de spin après affinement joint (ligne supérieure) et affinements DNP uniq. (ligne inférieure) dans les plans Ti-O2-O2' (a et d), Ti-O1-O2' (b et e) et Ti-O1-O2 (c et f). Contours à  $0.05 \mu_B \text{Å}^{-3}$ ; bleu : positifs et rouge : négatifs.

Concernant les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$  l'affinement avec la DNP seule indique une répartition quasiment égale des populations de spin car la différence entre les populations de ces orbitales varie entre  $0.01\mu_B$  et  $0.02\mu_B$ . Dans le cas de l'affinement joint, les valeurs sont plus faibles (Tableau VI-14), avec un écart de  $0.05 \mu_B$  pour l'orbitale  $d_{z^2}$  qui devient la moins peuplée en spin de ces trois orbitales. Les orbitales  $e_g$  sont quasiment vide ainsi que l'orbitale  $d_{xy}$ .

Orbitale		$d_{3z^2-r^2}(e)$	$d_{x^2-y^2}(e)$	$d_{xy}(e)$	$d_{xz}(e)$	$d_{yz}(e)$	Total(e)
Aff. Joint	Up	0.31	0.33	0.33	0.68	0.70	2.35
	Down	0.28	0.27	0.26	0.27	0.27	1.35

Tableau VI- 15 : Populations d'orbitales  $d$  en spin up ( $\alpha$ ) et down ( $\beta$ ) de l'atome de Ti

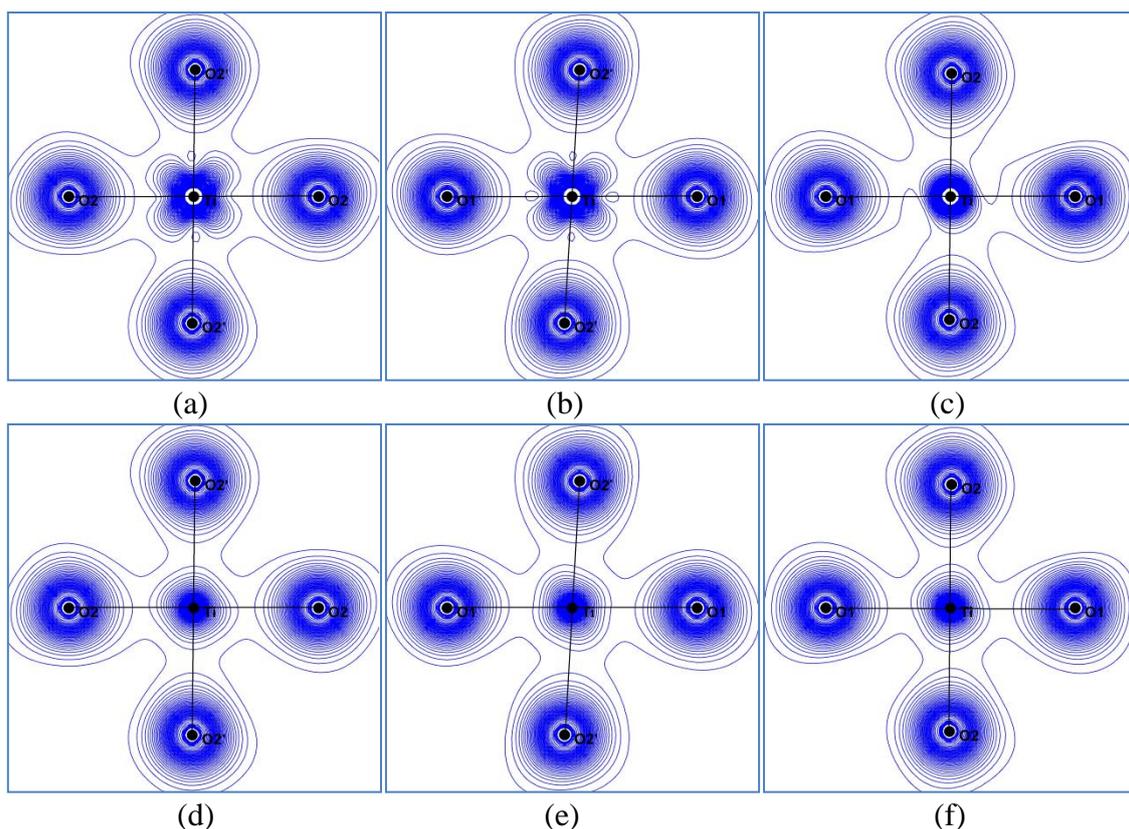


Figure VI- 20 : Densité électronique de valence résolue en spin up (ligne supérieure) et spin down (ligne inférieure) dans les plans Ti-O2-O2' (a et d), Ti-O1-O2' (b et e) et Ti-O1-O2 (c et f). Contours à  $0.1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ .

L'affinement joint a permis d'aller plus loin dans la modélisation de la densité électronique. Elle a permis de visualiser les cartes de densité électronique de valence résolue en spin (Figures VI-20). Ces résultats sont particulièrement remarquables pour l'atome magnétique Ti. Dans les plans  $xz$  et  $yz$  contenant la liaison Ti—O2', la distribution de valence en spin up (spin  $\alpha$ ) montre une accumulation de la densité électronique dans les directions diagonales (Figures VI-20a et 20b) tandis que dans le plan  $xy$  (Ti—O1—O2), c'est une distribution quasiment sphérique qui est observée (voir Figure VI-20c). La distribution de la densité de valence en spin down (spin  $\beta$ ), est beaucoup plus isotrope, quasiment sphérique dans les trois plans de l'octaèdre (Figures VI-20d, 20e et 20f), en accord avec les populations des orbitales résolues en spin contenues dans le Tableau VI-15. Cette analyse de la densité de valence résolue en spin montre que la majorité de la déformation ainsi que la population de valence de l'atome de Ti est portée par les électrons de spin  $\alpha$ .

Des populations en spin des orbitales nous remarquons la contribution quasi identique des électrons de la 4s en spin up et down. Cette occupation est un effet de la covalence au sein des liaisons Ti—O en phase ferromagnétique.

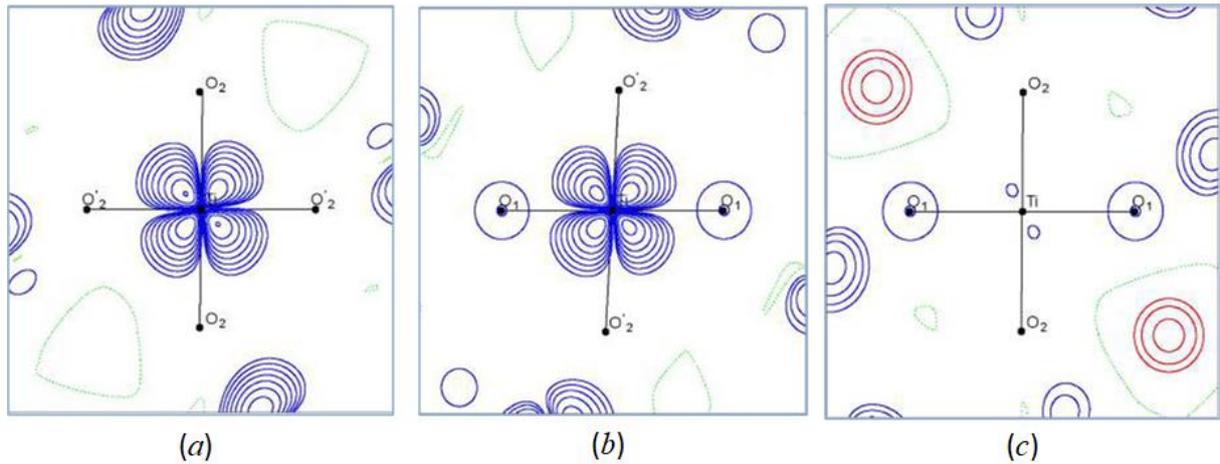


Figure VI- 21 : Densité de spin par affinement en fonction d'onde [47, 92]. Contours à  $0.01 \times 2^n \mu_B \text{Å}^{-3}$  ( $n=0, \dots, 12$ ). Bleu : positifs et rouge : négatifs.

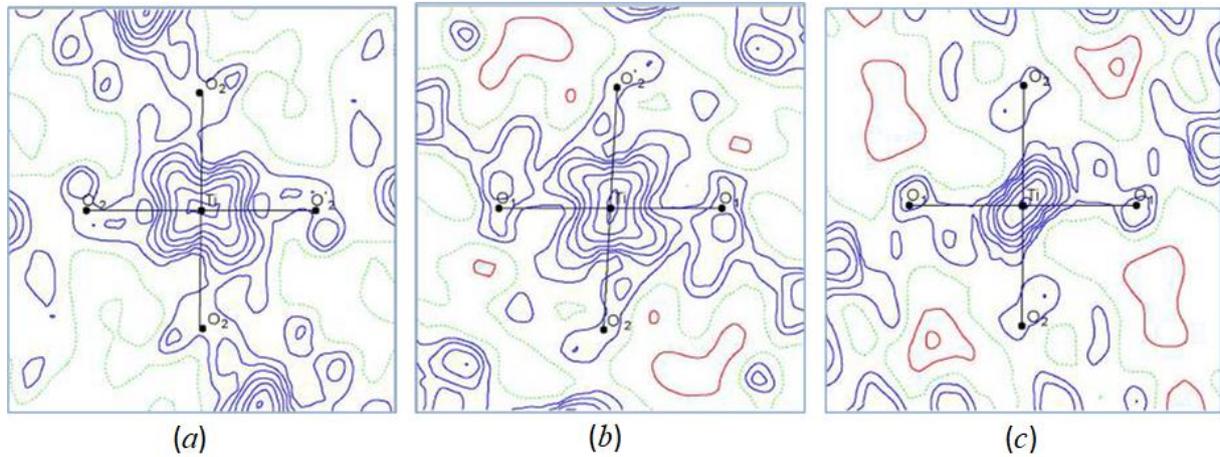


Figure VI- 22 : Densité de spin par maximisation d'entropie [92]. Contours à  $0.01 \times 2^n \mu_B \text{Å}^{-3}$  ( $n=0, \dots, 12$ ). Bleu : positifs et rouge : négatifs.

Aux modèles de densité de spin obtenus par le modèle multipolaire nous pouvons ajouter les résultats obtenus par affinement en fonctions d'onde (Figure VI-21) et par maximisation d'entropie (Figure VI-22) [47, 92]. Ces deux modèles sont obtenus en extrayant les facteurs de structure magnétiques et leurs phases des rapports de flipping. Dans les plans  $yz$  et  $xz$ , autour de l'atome Ti, ces deux méthodes de reconstruction de la densité de spin sont en parfait accord avec le modèle multipolaire. Dans le plan  $xy$ , la densité de spin par maximisation d'entropie est allongée dans la direction de la première diagonale. Le modèle en fonction d'onde montre qu'une seule combinaison linéaire de  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  ( $\phi = c_1 d_{xz} + c_2 d_{yz}$ ) est suffisante pour décrire la densité de spin autour de l'atome Ti [92]. De notre étude expérimentale, l'importante occupation de ces orbitales par l'électron célibataire précédé de la densité de spin nous conduit à la même conclusion. Ces résultats ont été publiés dans Physical Review B 2017 [47]. Cette étude expérimentale s'accorde qualitativement avec celles réalisées

par la résonance magnétique nucléaire [33b], par diffusion résonante des rayons X [48] et “Soft X-ray linear dichroism” [91].

La densité d’impulsion d’ $\text{YTiO}_3$  a été étudiée par calcul theorique (voir la section suivante) et diffusion Compton magnétique dans le cadre de la thèse de Zeyin Yan [92]. 12 profils Compton magnétiques ont été mesurés sur la ligne BL08W du synchrotron Spring 8 au Japon. Ces profils sont comparés au calcul ab-initio dans la figure VI-23.

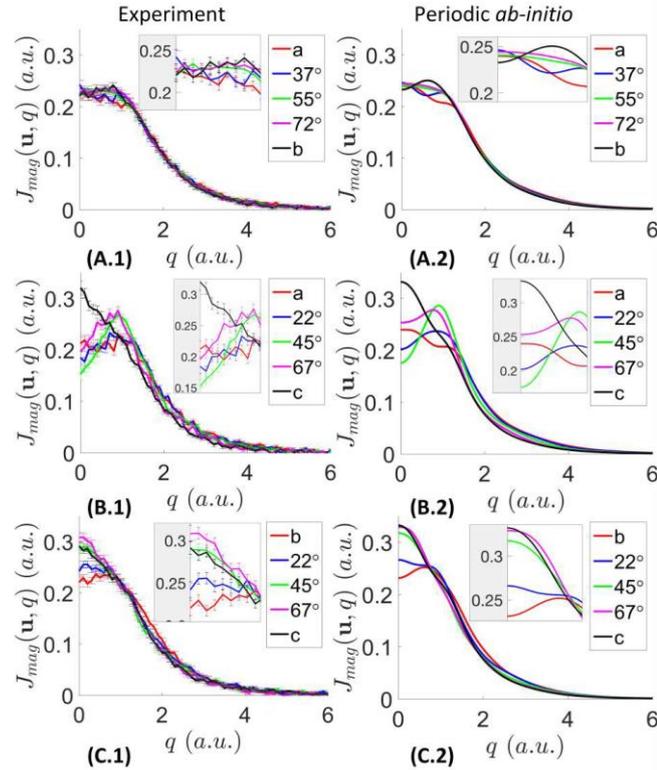


Figure VI- 23 : Profils Compton directionnels magnétiques (PCDM) dans 12 directions. 5 directions dans les plans: (A) plan (001), (B) plan (010) et (C) plan (100). Les spectres sont en unité atomique et normalisés à un électron [49]. Gauche Experimental (indice 1) droite theorique (indice 2)

Les profils Compton directionnels obtenus ne sont pas identiques dans les trois plans de la maille élémentaire. Le plan (001) est celui dans lequel on observe une isotropie des profils Compton, tandis que dans les autres plans, notamment le plan (010), on observe une forte différence des profils entre les différentes directions dans ce plan. Dans le plan (010), il est observé théoriquement et expérimentalement que le profil Compton dans la direction de la bissectrice ( $45^\circ$  de l’axe  $[100]$ ) croit jusqu’à sa valeur maximale pour  $q$  sensiblement égal à 1 ua, puis décroît ensuite. Sa valeur à  $q = 0$  ua est plus faible que celle des autres profils. Cela permet d’établir une correspondance avec l’espace direct en notant une importante accumulation d’une densité électronique dans la direction correspondante à  $45^\circ$ . Ces profils présentant des comportements isotropes ou anisotropes, selon le plan, peuvent être observés

dans l'espace des impulsions en reconstruisant la densité d'impulsion comme le montre la Figure VI-24 [49]. Dans le plan (001) la densité d'impulsion est pratiquement sphérique, alors que dans le plan (010) on observe des maxima dirigés selon les diagonales Ti—O. Cependant le modèle où seul l'atome Ti contribue ne reproduit pas complètement les distributions expérimentales et théoriques (troisième colonne de la Figure VI-24). Le détail de cette étude est publié dans PRB 2017 [49].

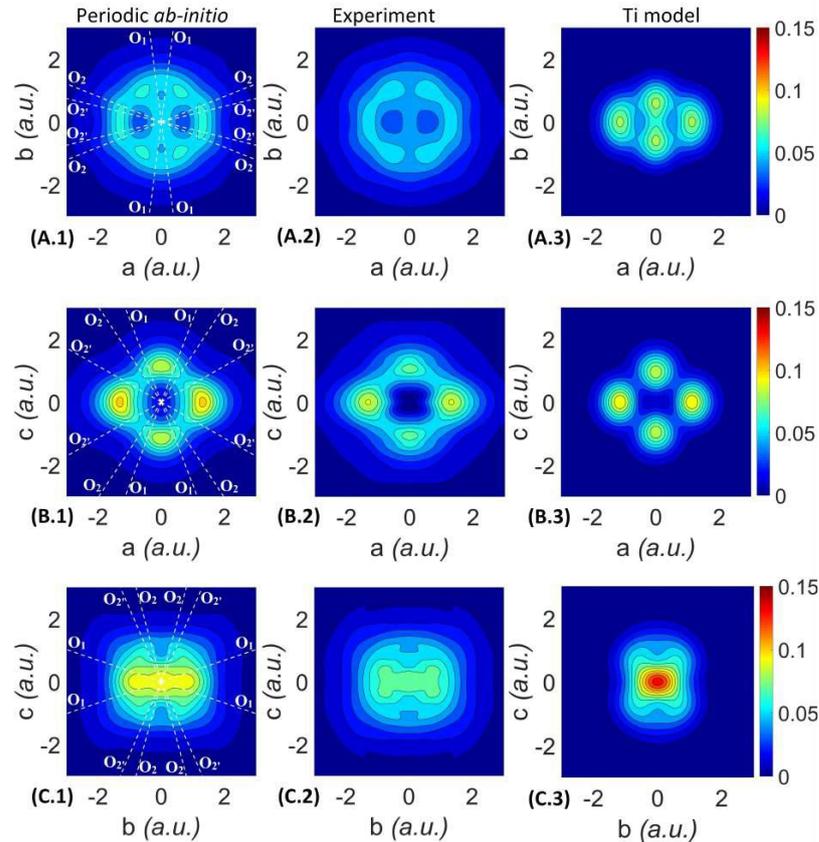


Figure VI- 24 : Projection dans les plans cristallographiques de la densité de spin dans l'espace des impulsions. Chaque ligne correspond à un plan : (A) plan (001), (B) plan (010) et (C) plan (100). De la colonne de gauche à la colonne de droite, ces projections sont obtenues par les calculs périodiques, par l'expérience et un modèle constitué de l'atome de titane seul [49, 92]. Contours à 0.01 ua ; échelle de couleur de 0 à 0.15 ua.

## VI-5-2-Résultats théoriques

### VI-5-2-1- Densité électronique de déformation théorique

Des calculs DFT ont été réalisés à l'aide du code CRISTAL14 [89] en utilisant la structure cristallographique à 20 K [49]. Ces calculs périodiques ont été effectués sans optimisation de la géométrie en utilisant la fonctionnelle hybride PBE0-1/3 [93-95] et l'ensemble des bases atomiques [94] disponible dans le code CRYSTAL14. Un aperçu de la densité électronique de déformation au sein de l'octaèdre est donné par la Figure VI- 25. Dans

les plans  $xz$  (Ti—O1—O2') et  $yz$  (Ti—O2—O2') autour de l'atome Ti, l'accumulation de la densité électronique est orientée le long des diagonales tandis que la déplétion est visible le long des liaisons Ti—O. Dans le plan équatorial  $xy$ , nous observons des zones de déplétion de forme circulaire autour de Ti. La densité de déformation autour des atomes d'oxygène est polarisée vers les liaisons Ti—O. Ceci montre un bon accord avec l'expérience autour des atomes d'oxygène et dans les plans  $xz$ ,  $yz$  et  $xy$  autour de l'atome Ti.

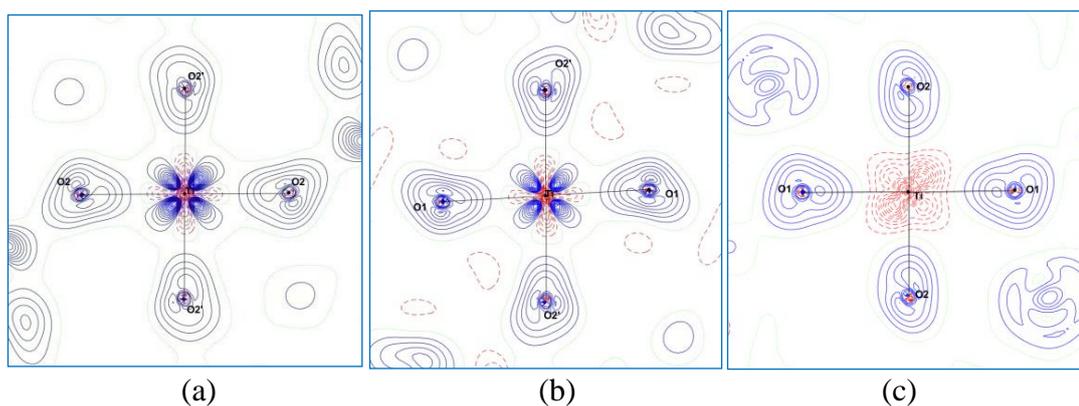


Figure VI- 25 : Densité électronique de déformation statique théoriques dans les plans (a) Ti-O2-O2', (b) Ti-O1-O2' et (c) Ti-O1-O2; contours à  $0.05 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ ; bleu : positifs, rouge : négatifs et vert : neutre [92].

#### VI-5-2-2-Densité de spin théorique

Les densités de spin théoriques sont présentées sur la Figure VI- 26. Elles montrent que dans les plans  $xz$  (Ti—O1—O2') et  $yz$  (Ti—O2—O2') autour de l'atome Ti la densité de spin positive est orientée le long des directions diagonales. En parfait accord avec l'expérience, ces densités dont les formes rappellent les orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  portent les mêmes informations que les résultats expérimentaux. Elles s'accordent avec d'autres résultats sur la possibilité de décrire l'électron célibataire à partir d'une fonction d'onde constituée d'une combinaison linéaire des orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  [49, 87-89]. Dans le plan  $xy$  (Ti—O1—O2) sur l'atome Ti, une faible densité de spin positive est observée le long de la première diagonale.

De ces calculs DFT, de la densité de spin non sphérique apparaîtrait sur les atomes d'oxygène. Dans les plans  $xz$  et  $yz$ , autour de ces atomes, des densités de spin positives et négatives de forme quadripolaire ( $Y_{20}$ ) sont respectivement orientées dans des directions perpendiculaire et parallèle aux liaisons Ti—O. La distribution de la densité de spin sur les atomes d'oxygène de la Figure VI- 26 pourrait laisser croire que les calculs DFT donnent plus d'informations que la modélisation expérimentale sur l'implication des atomes d'oxygène aux processus magnétiques dans ce cristal. Toutefois, la densité de spin sur les atomes d'oxygène

serait surestimée par les calculs cristallins de type DFT, méthodes souvent jugés comme non optimale [94-96]. L'insuffisance des calculs DFT sur la détermination du spin des atomes d'oxygène a déjà été observée lors des études sur le radical Nit(SMe)Ph [97]. Comme dans le cadre de l'étude actuel, ces insuffisances ont conduit à plusieurs désaccords entre cette méthode théorique et la modélisation expérimentale sur les répartitions du spin et de la densité de spin des atomes d'oxygène. Comme conséquence seule la densité de spin de l'atome Ti est à considérer.

Dans le plan  $xy$ , autour de l'atome Ti les calculs cristallins indiquent une densité de spin négative dans la direction de la seconde diagonale également présente dans le modèle expérimental.

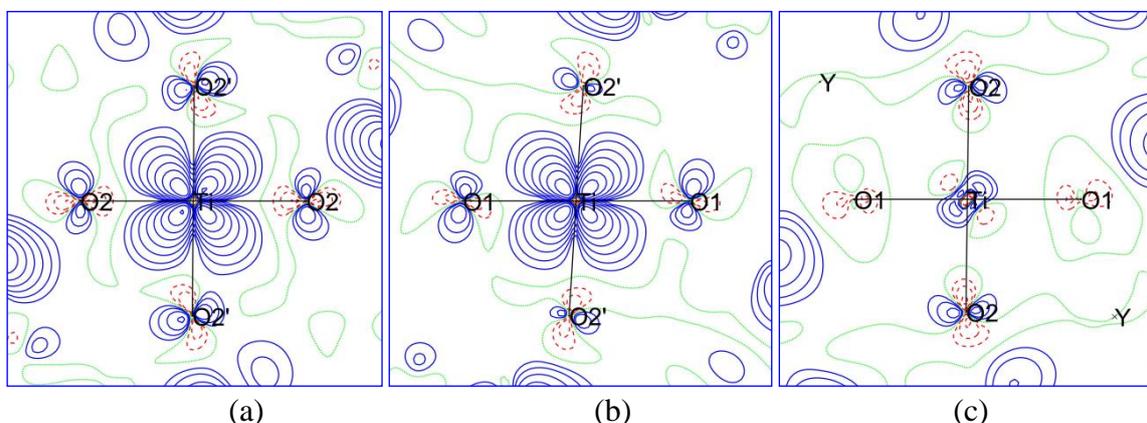


Figure VI- 26 : Densité de spin théorique (dans les plans Ti-O2-O2' (a, b et c), Ti-O1-O2' (d, e et f) et Ti-O1-O2 (g, h et i). contours à  $0.01 \times 2^n \mu_B \text{Å}^{-3}$  ( $n=0,1,\dots,12$ ); bleu : positifs et rouge : négatifs [92].

Les distributions de la densité de spin expérimentale et théorique dans le cadre de cette étude montrent que les interactions magnétiques au sein de ce cristal ne sont pas isotropes en accord avec des calculs Hartree-Fock plus anciens réalisés par Solovyev [25].

La modélisation de la densité de spin réalisée par affinement DNP seules montre un spin positif sur l'atome O1 par effet de transfert de spin au sein du groupement Ti—O1—Ti (voir Tableau V-13). La présence de ce spin indique qu'il pourrait exister un couplage de spin ferromagnétique important au sein du groupement Ti—O1—Ti dans la direction de l'axe  $b$  en accord avec les expériences de diffraction magnétique de rayons X [47] et de diffusion Compton magnétique (DCM) [49, 92]. Les analyses des parties diagonales et non diagonales de la matrice densité réalisées par l'équipe de Gillet, [98] autour de l'atome O1, montre qu'un mécanisme de super échange à travers le groupement Ti—O1—Ti, favorise une interaction

ferromagnétique entre deux atomes Ti voisins, ce qui est en accord avec les résultats de la référence [25].

L'analyse structurale avait révélé une élongation de la liaison Ti—O<sub>2'</sub> correspondant à la direction de l'axe  $z$  de l'octaèdre. Cette déformation de l'octaèdre TiO<sub>6</sub> en phases paramagnétique et ferromagnétique favorise une levée de dégénérescence partielle au sein de la sous-couche  $t_{2g}$  faisant de l'orbital  $d_{xy}$  la plus énergétique. Mais ce n'est qu'en phase ferromagnétique que cette levée de dégénérescence favorise un ordre complet d'occupation en charge et en spin des orbitales conduisant à un ordre orbital stable. Cette étude expérimentale de densité de charge et de spin montre que les orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  de l'atome de titane sont également peuplées en charge et en spin.

## Conclusion

Grace aux expériences de diffraction de rayons X à 100 K et à 20 K, il a été possible de réaliser une modélisation multipolaire de la densité électronique du matériau YTiO<sub>3</sub>. Ces deux expériences ont été réalisées avec des sources de rayons X très différentes. La première s'est faite sur un diffractomètre conventionnel équipé d'un détecteur de type CMOS et une source à l'argent avec une température fixée à 100 K. La deuxième s'est faite en exploitant le rayonnement synchrotron d'une longueur d'onde de 0.35 Å avec une température fixée à 20 K. L'objectif de ces sources à faible longueur d'onde visait à réduire les effets d'absorption et d'extinction suite à la présence d'éléments lourds (Y et Ti) et la qualité cristalline du matériau. Après traitement de données, les jeux de réflexions obtenus ont permis de faire une étude comparative de la structure cristallographique et la densité électronique sur la base du différentiel thermique entre les deux expériences. Des phénomènes d'anharmonicité ont particulièrement été observés à basse température (20 K) autour des atomes Ti et Y. Ils ont été modélisés grâce au modèle de Gram-Charlier. Les valeurs des paramètres obtenus pour l'expérience à 20 K se sont avérés être significatives contrairement à l'expérience à 100 K. L'origine de cette anharmonicité à 20 K serait liée à des fluctuations structurales accompagnant la transition, non cristallographique, de la phase paramagnétique vers la phase ferromagnétique.

Les propriétés topologiques aux différents PC de liaison répertoriés ne changent pas avec la température. Dans les liaisons Ti—O et les courtes liaisons Y—O (< 2.5 Å) les caractéristiques topologiques indiquent une combinaison d'interactions ioniques et covalentes.

Dans les longues liaisons Y—O ( $> 2.5 \text{ \AA}$ ), se sont des faibles interactions ioniques qui sont observées.

Les modèles de densité électronique obtenus après affinements des paramètres du modèle de Hansen et Coppens (1978), ont montré des différences notables avec la température sur la distribution de la densité électronique autour de l'atome Ti. En effet, dans le plan équatorial, l'expérience à 100 K a montré une dilution systématique de la densité électronique le long des directions diagonales tandis que de l'expérience à 20 K une accumulation plutôt sphérique suivi d'une dilution dans les directions diagonale est visible autour de l'atome Ti. Dans les plans  $xz$  et  $yz$ , les deux modèles (100 K et à 20 K) montrent une dilution de la densité électronique le long de la direction des liaisons Ti—O tandis qu'une accumulation de la densité électronique est observée le long des directions diagonales des liaisons Ti—O. En conclusion cette étude montre que, la densité électronique au sein de l'octaèdre  $\text{TiO}_6$  est quasiment similaire entre les phases paramagnétique et ferromagnétique.

A partir de l'analyse des populations d'orbitales  $d$  de l'atome Ti, le modèle à 20 K montre un ordre d'occupation d'orbitales pouvant conduire à une partielle levée de dégénérescence du groupe  $t_{2g}$ . A 100 K, des effets thermiques favorisent un peuplement des orbitales de la couche  $d$  favorisant un état dégénéré de la sous-couche  $t_{2g}$ . Toutefois, entre les deux expériences, nous observons une occupation préférentielle des orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  montrant qu'un ordre orbital est déjà visible par expérience de diffraction de rayons X depuis la phase paramagnétique.

Les valeurs non négligeables des orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  pour les expériences à 100 K et 20 K favoriseront une hybridation avec les orbitales  $p$  des atomes d'oxygène ce qui induira de la covalence. La réduction du caractère ionique à partir des charges de Bader avec la température montre que cette covalence est particulièrement importante en phase ferromagnétique.

La densité électronique autour de l'atome d'yttrium reste difficilement descriptible à cause de la complexité de son environnement cristallographique. La densité électronique autour des atomes d'oxygène est polarisée dans les liaisons Ti—O de l'octaèdre  $\text{TiO}_6$  et vers l'atome d'yttrium de courtes distances O—Y ( $< 2.5 \text{ \AA}$ ).

Il a été possible de combiner les jeux de rapports de flipping issus de l'expérience de DNP à 5 K et de réflexions de DRX à 20 K, l'objectif étant de déterminer un modèle commun de densité de charge et de spin. Après affinements, les résultats ont été comparés à ceux obtenus après un affinement avec les données de la DNP seules et DRX seules. Il en résulte que l'atome Ti porte la majorité du spin de l'unité asymétrique. Les différents modèles

d'affinements montrent que la densité de spin apparaît significativement dans les directions diagonales des plans contenant l'axe apical de l'octaèdre  $\text{TiO}_6$ , en accord avec les calculs cristallins de type DFT. Les densités de valence résolues en spin et l'analyse des populations expérimentales d'orbitales en spin indiquent que les orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  sont les plus peuplées. De cette étude expérimentale résolue en spin, ces deux orbitales sont les plus peuplées en électron de spin up tandis qu'en spin down, toutes les orbitales ont quasiment la même population. Ces résultats démontrent que la fonction d'onde décrivant la valence de l'atome Ti est une combinaison linéaire d'orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  ( $\psi=c_1*d_{xz}+c_2*d_{yz}$ ) avec pratiquement les mêmes coefficients ( $c_1=c_2=\frac{\sqrt{2}}{2}$ ). Cette fonction d'onde décrit en particulier l'électron de spin up majoritaire. Les résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de cette étude confirment l'ordre orbital mise en évidence par les méthodes expérimentales telles que la diffraction magnétique de rayons X (DMX), de diffraction de neutrons polarisés (DNP). Cette étude a permis de montrer la complémentarité entre les techniques de diffraction de rayons X et de neutrons polarisés grâce à l'affinement joint.

Le modèle commun de densité de charge et de spin obtenu après affinement joint a permis de mettre en évidence la forte occupation des orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  en électrons de spin up. Elle montre que les électrons en spin down occupent de manière quasi sphérique toutes les orbitales. L'analyse des populations des orbitales en spin a permis de montrer que les électrons de la 4s du titane occupent, en spin up et down, toutes les orbitales d de l'atome Ti avec une amplitude quasi similaire.

Ces travaux de modélisation de densité de spin par DNP sont en accord avec les expériences de DMX et de diffusion Compton magnétique sur l'existence et la contribution du mécanisme de super échange au ferromagnétisme via le groupement Ti—O—Ti. Les résultats expérimentaux s'accordent avec les calculs *ab initio* de la référence [25] sur l'apport du super échange aux couplages ferromagnétiques entre les sites octaédriques proches voisins. Par ailleurs, toutes ces études sont en accord sur l'anisotropie des interactions magnétiques au sein du cristal. Des études expérimentales réalisées dans ce chapitre de thèse en parfait accord avec les calculs *ab initio*, la fonction d'onde magnétique est essentiellement constituée des orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  de l'atome de titane.

## Références bibliographiques

- [1] G. Aka, Cours de chimie du solide, Les solides cristallisés: du modèle ionique au solide iono-covalent, Ecole nationale supérieure de chimie de Paris.
- [2] A. F. Wells, Structural inorganic chemistry, Fourth Editions, Clarendon Press, Oxford 1975.
- [3] C. Perca, Structure cristalline et magnétique de perovskites  $\text{RBaMn}_2\text{O}_{6-d}$  (où  $d = 0$  et  $0.5$ ), Thèse de PhD, Paris XI, Orsay, France, 2007.
- [4] C. J. Howard & H. T. Stokes, Structures and phase transitions in perovskites – a group-theoretical approach, *Acta Cryst.* A61, 91—111, 2005.
- [5] M. Guymont, Structure de la matière: Atomes; liaisons chimiques et cristallographie, Editions Belin, Paris 2003.
- [6] N. S. Ham, The Jahn-Teller theorem, *Spectrochimica Acta*, 18, 775—789, 1962.
- [7] I. B. Bersuker, The Jahn-Teller Effect, Cambridge University Press, United Kingdom, 2006.
- [8] A. A. Mozhegorov, A. V. Larin & A. E. Nikiforov, Structure and lattice distortions of orthorhombic crystals with 3d ions, *The Physics of Metals and Metallography*, Vol. 105, 219—227, 2008.
- [9] F. Galasso, Structure and properties of inorganic Solids, Pergamon Press, 1970.
- [10] A. C. Komarek, H. Roth, M. Cwik, W.-D. Stein, J. Baier, M. Kriener, F. Bourée, T. Lorenz & M. Braden, Magnetoelastic coupling in  $\text{RTiO}_3$  ( $\text{R}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Y}$ ) investigated with diffraction techniques and thermal expansion measurements, *Phys. Rev.* B75, 224402, 2007.
- [11] D. A. MacLean, Kok-Nam Ng & J. E. Greedan, Crystal structures and crystal chemistry of the  $\text{RETiO}_3$  perovskites:  $\text{RE} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Y}$ , *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 30, 35—44, 1979.
- [12] A. A. Tsvetkov, F. P. Mena, P. H. M. van Loosdrecht & D. van der Marel, Structural, electronic and magneto-optical properties of  $\text{YVO}_3$ , *Phys. Rev.* B69, 075110, 2004.
- [13] S. Sasaki, C. T. Prewitt & R. C. Liebermann, The crystal structure of  $\text{CaGeO}_3$  perovskite and the crystal chemistry of the  $\text{GdFeO}_3$ -type perovskites, *American mineralogist*, Vol. 68, 1189—1198, 1983.
- [14] A. A. Belik, S. Y. Stefanovich, B. I. Lazoryak & E. Takayama-Muromachi,  $\text{BiInO}_3$ : A polar oxide with  $\text{GdFeO}_3$ -Type perovskite structure, *Chem. Mater.*, Vol. 18, 1964—1968.

- [15] R. E. Cohen & H. Krakauer, Electronic structure studies of the differences in ferroelectric behavior of BaTiO<sub>3</sub> and PbTiO<sub>3</sub>, *Ferroelectrics*, Vol. 136, 65—83, 1992.
- [16] Z. Zhang, P. Wu, K. P. Ong, L. Lu & C. Shu, Electronic properties of A-site substituted lead zirconate titanate: density functional calculations, *Phys. Rev. B* 76, 125102, 2007.
- [17] M. R. Suchomel, A. M. Fogg, M. Allix, H. Nui, J. B. Claridge & M. J. Rosseinsky, Bi<sub>2</sub>ZnTiO<sub>6</sub>: A lead-free closed-shell polar perovskite with a calculated ionic polarization of 150  $\mu\text{C cm}^{-2}$ , *Chem. Mater.*, 18, 4987—4989, 2006;
- [18] M. Kajitani, M. Matsuda, A. Hoshikawa, S. Harjo, T. Kamiyama, T. Ishigaki, F. Izumi & M. Miyake, In situ neutron diffraction study on fast oxide ion conductor LaGaO<sub>3</sub>-based perovskite compounds, *Chem. Mater.*, 17, 4235—4243, 2005;
- [19] D. Xue & S. Zhang, The effect of stoichiometry on nonlinear optical properties of LiNbO<sub>3</sub>, *J. Phys.: Condens. Matter* 9, 7515—7522, 1997;
- [20] D. Xue, S. Wu, Y. Zhu, K. Terabe, K. Kitamura & J. Wang, Nanoscale domain switching at crystal surfaces of lithium niobate, *Chem. Phys. Lett.* 377, 475—480, 2003;
- [21] J. Stahn, J. Chakhalian, Ch. Niedermayer, J. Hoppler, T. Gutberlet, J. Voigt, F. Treubel, H.-U. Habermeier, G. Cristiani, B. Keimer & C. Bernhard, Magnetic proximity effect in perovskite superconductor/ferromagnet multilayers, *Phys. Rev. B* 71, 140509, 2005.
- [22] M. V. Lobanov, A. M. Balagurov, V. Ju. Pomjakushin, P. Fischer, M. Gutmann, A. M. Abakumov, O. G. D'yachenko, E. V. Antipov, O. I. Lebedev & G. van Tendeloo, Structural and magnetic properties of the colossal magnetoresistance perovskite La<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>MnO<sub>3</sub>, *Phys. Rev. B* vol. 61, Num. 13, 8941, 2000.
- [23] M. Uchida, Spectroscopic study on charge-spin-orbital coupled phenomena in Mott-Transition oxides, PhD Thesis, University of Tokyo, Japan, Springer, 2013; D M. Imada, Metal-insulator transitions, *Rev. Mod. Phys.*, Vol 70, No. 4, 1039—1263, 1998;
- [24] E. Pavarini, E. Koch, J. Van den Brink & G. Sawatsky, *Quantum Materials: experiments and theory, Modeling and simulation* Vol. 6, Forshungszentrum Juülich, 2016, ISBN 978-3-95806-1590;
- [25] I. V. Solovyev, Lattice distorsion and magnetism of 3d-t<sub>2g</sub> perovskite oxides, *Phys. Rev. B* 74, 054412, 2006.

- [26] J. B. Goodenough, *Magnetism and the chemical bond*, Wiley Intersciences, New York, 1963.
- [27] J. Chakhalian, J. W. Freeland, H.-U. Habermeier, G. Cristiani, G. Khaliullin, M. van Veenendaal & B. Keimer, Orbital reconstruction and covalent bonding at an oxide interface, *Science*, 318, 1114—1117, 2007.
- [28] C. J. Ballhausen, *Introduction to ligand field theory*, McGraw-Hill Book Company, Inc., 1962.
- [29] J. Kanamori, Crystal distortion in magnetic compounds, *Journal of Appl. Physics*, Vol. 31, No. 5, 1964.
- [30] A. Gössling, *Electronic structure of titanates and layered manganites probed by optical spectroscopy*, Inaugural Dissertation, Université de Cologne, Allemagne, 2007.
- [31] D. I. Khomskii, K. I. Kugel, A. O. Sboychakov & V. Streltsov, Role of local geometry in the spin and orbital structure of transition metal compounds, *Journal of experimental and theoretical physics*, Vol 122, No. 3, 484—498, 2016.
- [32] M. Mochizuki & M. Imada, Orbital-spin structure and lattice coupling in RTiO<sub>3</sub> where R = La, Pr, Nd and Sm, *Phys. Rev. Lett.* Vol. 91, Num. 10, 167203-1, 2003.
- [33] (a) S. Okatov, A. Poteryaev & A. Lichtenstein, Structural distortions and orbital ordering in LaTiO<sub>3</sub> and YTiO<sub>3</sub>, *Europhys. Lett.*, 70(4), pp. 499—505, 2005; (b) M. Itoh, M. Tsuchiya, H. Tanaka & K. Motoya, Orbital ordering and local magnetic properties of Mott-Hubbard insulators YTiO<sub>3</sub> and LaTiO<sub>3</sub>: NMR study, *J. Phys. Soc. of Japan*, Vol 68, pp. 2783—2789, 1999.
- [34] T. Kiyama & M. Itoh, Presence of 3d quadrupôle in LaTiO<sub>3</sub> studied by <sup>47,49</sup>Ti NMR, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 91, No. 16, 2003;
- [35] M. Cwik, T. Lorenz, J. Baier, R. Müller, G. André, F. Bourée, F. Lichtenberg, A. Freimuth, R. Schmitz, E. Müller-Hartmann & M. Braden, Crystal and magnetic structure of LaTiO<sub>3</sub>: Evidence for nondegenerate *t*<sub>2g</sub> orbitals, *Phys. Rev. B* 68, 060401(R), 2003.
- [36] G. I. Meijer, W. Henggeler, J. Brown, O.-S. Becker, J. G. Bednorz, C. Rossel & P. Wachter, Reduction of ordered moment in strongly correlated LaTiO<sub>3+δ</sub> upon band filling, *Phys. Rev. B* 59, No. 18, 1999.
- [37] G. R. Blake, T. T. M. Palstra, Y. Ren, A. A. Nugroho & A. A. Menovsky, Transition between orbital orderings in YVO<sub>3</sub>, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 87, No. 24, 245501, 2001.

- [38] Y. Ren, T. T. M. Palstra, D. I. Khomskii, E. Pellegrin, A. A. Nugroho, A. A. Menovsky & G. A. Sawatzky, Temperature-induced magnetization reversal in a YVO<sub>3</sub> single crystal, *Nature*, Vol. 396, 1998.
- [39] Y. Tokura & N. Nagaosa, Orbital Physics in transition-metal oxides, *Science*, Vol. 288, 462—468, 2000.
- [40] G. R. Blake, T. T. M. Palstra, Y. Ren, A. A. Nugroho & A. A. Menovsky, Neutron diffraction, X-ray diffraction and specific heat studies of orbital ordering in YVO<sub>3</sub>, *Phys. Rev. B* 65, 174112, 2002.
- [41] C. Ulrich, A. Gössling, M. Grüniger, M. Guennou, H. Roth, M. Cwik, T. Lorenz, G. Khaliullin & B. Keimer, Raman Scattering in the Mott insulators LaTiO<sub>3</sub> and YTiO<sub>3</sub>: evidence for orbital excitations, *Phys. Rev. Lett.* 97, 157401, 2006.
- [42] C. Ulrich, G. Ghiringhelli, A. Piazzalunga, L. Braicovich, N. B. Brookes, H. Roth, T. Lorenz & B. Keimer, Orbital excitations in YTiO<sub>3</sub> and LaTiO<sub>3</sub> probed by resonant inelastic soft x-ray scattering, *Phys. Rev. B* 77, 113102, 2008.
- [43] C. Ulrich, G. Khaliullin, S. Okamoto, M. Rechuis, A. Ivanov, H. He, Y. Taguchi, Y. Tokura & B. Keimer, Magnetic and dynamics in an orbitally degenerate ferromagnetic insulator, *Phys. Rev. Lett.* Vol. 89, Num. 16, 167202, 2002.
- [44] M. Ito, N. Tuji, F. Itoh, H. Adachi, E. Arakawa, K. Namikawa, H. Nakao, Y. Murakami, Y. Taguchi & Y. Tokura, Observed of ordered orbital of YTiO<sub>3</sub> by the X-ray magnetic diffraction experiments, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65, 1993—1997, 2004.
- [45] K. Suzuki, M. Ito, N. Tsuji, H. Adachi, H. Nakao, Y. Murakami, Y. Taguchi, Y. Tokura, E. Nishibori & M. Sakata, 3D spin density and ordered orbital of YTiO<sub>3</sub> observed by X-ray magnetic diffraction, *Photon Factory Activity Report*, 2007 #25 Part B, 2008.
- [46] H. Ichikawa, J. Akimitsu, M. Nishi & K. Kakurai, Direct observation of orbital ordering in YTiO<sub>3</sub>, *Physica B* 281& 282, 482—484, 2000.
- [47] I. Kibalin, Z. Yan, A. B. Voufack, S. Gueddida, B. Gillon, A. Gukasov, F. Porcher, A. M. Bataille, F. Morini, N. Claiser, M. Souhassou, C. Lecomte, J.-M. Gillet, M. Ito, K. Sakurai, Y. Sakurai, C. M. Hoffmann & X. P. Wang, Spin density in YTiO<sub>3</sub>: Joint refinement of polarized diffraction and magnetic x-ray diffraction data leading to insights into orbital ordering, *Phys. Rev. B* 96, 054426, 2017.
- [48] H. Nakao, Y. Wakabayashi, T. Kiyama, Y. Murakami, M. v. Zimmermann, J. P. Hill, Doon Gibbs, S. Ishihara, Y. Taguchi & Y. Tokura, Quantitative determination of the

- atomic scattering tensor in orbitally ordered YTiO<sub>3</sub> by using a resonant x-ray scattering technique, *Phys. Rev. B* 66, 184419, 2002.
- [49] Z. Yan, I. A. Kibalin, N. Claiser, S. Gueddida, B. Gillon, A. Gukasov, A. B. Voufack, F. Morini, Y. Sakurai, M. Brancewicz, M. Itou, M. Itoh, N. Tsuji, M. Ito, M. Souhassou, C. Lecomte, P. Cortona & J.-M. Gillet, Spin density in YTiO<sub>3</sub>: Momentum-space representation of electron spin density supported by position-space results, *Phys. Rev. B* 96, 054427, 2017.
- [50] M. S. Schmokel, L. Bjerg, F. K. Larsen, J. Overgaard, S. Cenedese, M. Christensen, G. K. H. Madsen, C. Gatti, E. Nishibori, K. Sugimoto, M. Takata & B. B. Iversen, Comparative study of X-ray charge-density data on CoSb<sub>3</sub>, *Acta Crystallography A* 69, 570—582, 2013.
- [51] M. S. Schmokel, Experimental charge density studies of inorganic solids, PhD Dissertation, Aarhus University, Aarhus, 2013.
- [52] P. Macchi, A. Sironi, Chemical bonding in transition metal carbonyl clusters: complementary analysis of theoretical and experimental electron densities, *Coordination Chemistry Review*, 238, p. 383, 2003.
- [53] P. Macchi, D. M. Proserpio, A. Sironi, Experimental electron density in a transition metal dimer: Metal-metal and metal-ligand bonds. *J. Am. Chem. Soc.*, 120, p. 13429, 1998.
- [54] L. J. Farrugia C. Evans, D. Lentz & M. Roemer, The QTAIM approach to chemical bonding between transition metals and carbocyclic rings: a combined experimental and theoretical study of ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mn(CO)<sub>3</sub>, ( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub>, and (E)-{(  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)CF=CF( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)}( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 1251—1268, 2009.
- [55] L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick & D. Stalke, Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination, *J. Appl. Cryst.* 48, 3—10, 2014.
- [56] J. Overgaard, F. K. Larsen, B. Schiott & B. B. Iversen, Electron density distributions of redox active mixed valence carboxylate bridged trinuclear iron complexes, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 11088—11099, 2003.
- [57] P. Coppens, X-ray charge densities and chemical bonding, International Union of crystallography, Oxford University Press: Chester, England, Oxford; New York, 1997.
- [58] T. S. Koritsanszky & P. Coppens, Chemical applications of X-ray charge-density analysis, *Chem. Rev.* 101, 1583, 2001.

- [59] E. D. Stevens & P. Coppens, Priori estimates of errors in experimental electron densities, *Acta Cryst.* A32, 915, 1976.
- [60] J. R. Hester, K. Tomimoto, H. Noma, F. P. Okamura & J. Akimitsu, Electron density in YTiO<sub>3</sub>, *Acta Cryst.* B53, 739—744, 1997.
- [61] N. K. Jarzemska, R. Kaminski, L. Dobrzycki & M. K. Cyanski, First experimental charge density study using a Bruker CMOS-type PHOTON 100 detector: the case of ammonium tetraoxalate dihydrate, *Acta Cryst.* B70, 847—855, 2014.
- [62] (a) Bruker (2014). XPREP (version 2014/2) and SADABS (Version 2014/4). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA; (b) R. Herbst-Irmer & D. Stalke, Experimental charge-density studies: data reduction and model quality: the more the better?, *Acta Cryst.* B73, 531—543, 2017; (c) L. Krause, R. Herbst-Irmer & D. Stalke, An empirical correction for the influence of low-energy contamination, *J. Appl. Cryst.* 48, 1907—1913, 2015.
- [63] N. Tsuji, M. Ito, H. Sakurai, K. Suzuki, K. Tanaka, K. Kitani, H. Adachi, H. Kawata, A. Koizumi, H. Nakao, Y. Murakami, Y. Taguchi & Y. Tokura, Magnetic Compton profile study of orbital ordering state of 3d electrons in YTiO<sub>3</sub>, *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 77, Num. 2, 023705, 2008.
- [64] J. P. Goral, J. E. Greedan & D. A. MacLean, Magnetic behavior in the series La<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>, *Journal of Solid state chemistry* vol. 43, 244—250, 1982.
- [65] D. A. MacLean et al. *Journal of Solid state chemistry*, vol. 30, 35, 1979.
- [66] R. H. Blessing, *Cryst. Rev.*, vol. 1, pp. 3—58, 1987.
- [67] R. H. Blessing, DREAD –data reduction and error analysis for single-crystal diffractometer data, *J. Appl. Cryst.*, 22, pp. 396—397, 1989.
- [68] R. H. Blessing, Outlier Treatment in data merging, *J. Appl. Cryst.*, 30, 421—426, 1997.
- [69] Y.-X. Li, X.-J. Wang & J.-L. Wang, 1-Methyl-4,5-dinitro-1H-imidazole, *Acta Cryst.* E65, 03073, 2009.
- [70] Rigaku, RAPID-AUTO and CrystalClear. Rigaku Corporation, Tokyo, Japan, 2000.
- [71] G. M. Sheldrick, Phase annealing in SHELX-90: direct methods for larger structures, *Acta Cryst.* A46, 467—473, 1990.
- [72] a) E. Gaudry, Structure locale autour des impuretés dans les gemmes étudiée par spectroscopies et calculs ab initio, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie-Curie, France, 2007. b) M. G. Vincent, K. Yvon & A. Grüttner, Electron-density

- studies of metal-metal bonds. I. The deformation density of  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  at 295 K, *Acta Cryst.* A36, 803—808, 1980.
- [73] H. Kawano, H. Yoshizawa & Y. Ueda, Magnetic behavior of a Mott-insulator  $\text{YVO}_3$ , *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 63, 2857—2861, 1994.
- [74] K. Lazdins & A. Kuzmin, Local structure and lattice dynamics of cubic  $\text{Y}_2\text{O}_3$ : an x-ray absorption spectroscopy study *Materials Sciences and Engineering*, 77, 012031, 2015.
- [75] M. Eitel, J. E. Greedan, A high resolution neutron diffraction study of the perovskite  $\text{LaTiO}_3$ , *Journal of the Less-Common Metals*, Vol. 116, 95—104, 1986.
- [76] J.-M. Kiat, G. Baldinozzi, M. Dunlop, C. Malibert, Brahim Dkhil, C. Menoret, O. Masson & M.-Teresa Fernandez-Diaz, Anharmonicity and disorder in simple and complex perovskites: a high energy synchrotron and hot neutron diffraction study, *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 12, 8411-8425, 2000.
- [77] T. Yamanaka, M. Ahart, H.-K. Mao, T. Susuki, Electron hybridization and anharmonic thermal vibration effect on structure transition of  $\text{SrTiO}_3$  at high-pressure and low-temperature, *Sol. State Communications*, Vol. 249, 54—59, 2017.
- [78] W. Jauch & M. Reehuis, Electron-density distribution in cubic  $\text{SrTiO}_3$ : a comparative  $\gamma$ -ray diffraction study, *Acta Cryst.* A61, 411—417, 2005.
- [79] N. K. Hansen & P. Coppens, Testing aspherical atom refinements on small molecule data-sets, *Acta Cryst.* A34, 909—921, 1978.
- [80] E. Clementi & C. Roetti, Roothaan Hartree Fock atomic wavefunction. 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, 177—478, 1974.
- [81] P. J. Becker & Coppens P., *Acta Cryst.* A30, 129—147, 1974a.
- [82] P. J. Becker & Coppens P., *Acta Cryst.* A30, 148—153, 1974b.
- [83] P. J. Becker & Coppens P., *Acta Cryst.* A31, 417—427, 1975.
- [84] R. W. F. Bader, *Atoms in molecules. A quantum theory*, Oxford University Press, 1990.
- [85] A. Holladay, P. Leung & P. Coppens, Generalized relations between d-orbitals occupancies of transition metal atoms and electron-density multipole population parameters from X-ray diffraction data, *Acta Cryst.* A39, 377—387, 1983.
- [86] M. Deutsch, *Modélisation expérimentale des matériaux magnétiques moléculaires: études combinées par diffraction X, neutrons et neutrons polarisés*, Thèse de Ph. D., Université de Lorraine, France, 2012.

- [87] T. Mizokawa & A. Fujimora, Electronic structure and orbital ordering in perovskite-type 3d transition-metal oxides studied by Hartree-Fock band-structure calculations, *Physical Review B* 54, 5368—5380, 1996.
- [88] T. Mizokawa, D. I. Khomskii & G. A. Sawatzky, Interplay between orbital ordering and lattice distortion in  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{YVO}_3$  &  $\text{YTiO}_3$ , *Physical Review B* 60, No. 10, 7309—7313, 1999.
- [89] H. Sawada & K. Terakura, Orbital and magnetic orderings in localized  $t_{2g}$  systems,  $\text{YTiO}_3$  and  $\text{YVO}_3$ : Comparison with a more itinerant eg system  $\text{LaMnO}_3$ . *Phys. Rev. B* 58, Num. 11, 1998.
- [90] J. Akimitsu, H. Ichikawa, N. Eguchi, T. Miyano, M. Nishi & K. Kakurai, Direct observation of orbital ordering in  $\text{YTiO}_3$ , by means of the polarized neutron diffraction technique, *Journal of the physical society of Japan*, Vol. 70, 3475—3478, 2001.
- [91] F. Iga, M. Tsubota, M. Sawada, H. B. Huang, S. Kura, M. Takemura, K. Yaji, M. Nagira, A. Kimura, T. Jo, T. Takabatake, H. Namatame & M. Taniguchi, Determination of the orbital polarization in  $\text{YTiO}_3$ , by using soft X-ray linear dichroism, *Physical Review Letters*, Vol. 93, 257207, 2004.
- [92] Z. Yan, Reconstruction of the momentum density and determination of one-electron reduced density matrix, Thèse de doctorat de l'Université de Paris-Saclay, 2018.
- [93] R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, S. Casassa, L. Maschio, M. Ferrabone, M. De La Pierre, P. D'Arco, Y. Noel, M. Causà, M. Rérat & B. Kirtman, Crystal14 : A Program for the Ab Initio Investigation of Crystalline Solids, *International Journal of Quantum Chemistry*, 114, 1287—1317.
- [94] C. A. Guido, E. Brémond, C. Adamo & P. Cortona, Communication: One third: A new recipe for the PBE0 paradigm, *J. of Chem. Phys.* 138, 021104, 2013.
- [95] A. Buljan, P. Alemany & E. Ruiz, Electronic structure and bonding in  $\text{CuMO}_2$  ( $M = \text{Al, Ga, Y}$ ) Delafossite-Type Oxides: An ab initio study, *J. Phys. Chem. B* 103, 8060—8066, 1999.
- [96] A. Erba, Kh. E. El-Kelany, M. Ferrero, I. Baraille & M. Rérat, Piezoelectricity of  $\text{SrTiO}_3$ : An ab initio description, *Phys. Rev. B* 88, 035102, 2013.
- [97] A. B. Voufack, N. Claiser, C. Lecomte, S. Pillet, Y. Pontillon, Z. Yan, J.-M. Gillet, M. Marazzi, A. Genoni & M. Souhassou, When combined X-ray and polarized neutron diffraction data challenge high-level calculations : Spin-resolved electron density of an organic radical, *Acta Cryst. B* 73, 544—549, 2017.

- [98] S. Gueddida, Z. Yan, I. Kibalin, A. B. Voufack, N. Claiser, M. Souhassou, C. Lecomte, B. Gillon & J.-M. Gillet, Joint refinement for the spin resolved one-electron reduced density matrix of YTiO<sub>3</sub> using magnetic structure factors and magnetic Compton profiles data, *The journal of Chemical Physics*, 148, 164106, 2018.

## **Conclusion Générale et Perspectives**



## Conclusion Générale

Ce travail de thèse réalisé dans l'unité mixte de recherche (UMR) cristallographie, résonance magnétique et modélisation (CRM<sup>2</sup>) avait pour but d'étudier les mécanismes d'interaction magnétique à l'échelle atomique au sein de composés très différents. Ainsi nous nous sommes intéressés lors de cette étude à des cristaux organiques et inorganiques pour lesquels des méthodes expérimentales communes ont été utilisées pour rendre compte des phénomènes à l'origine de leurs propriétés magnétiques. Ces méthodes expérimentales sont la diffraction de rayons X (DRX) à haute résolution et la diffraction de neutrons polarisés (DNP). La première permet de déterminer non seulement la structure cristallographique avec une bonne précision mais aussi, elle permet la détermination de la densité électronique analysée ensuite par ses caractéristiques topologiques en vue de caractériser la nature des interactions (liaisons intramoléculaires et intermoléculaires) présentes dans le cristal. La deuxième méthode expérimentale est la méthode de référence permettant de déterminer la densité de spin. Les densités de charge et de spin ainsi obtenues reposent sur une modélisation multipolaire à l'aide du modèle de l'atome dédoublé développé au sein du laboratoire (logiciel MOLLYNX). Ce modèle a été appliqué pour la première fois sur des cristaux magnétiques qui ne sont pas des complexes organométalliques. Dans certains cas les résultats obtenus ont été comparés aux résultats théoriques issus des méthodes DFT, CASSCF.

Le premier cristal étudié est un radical libre de la famille des nitronyles -nitroxydes appelé Nit(SMe)Ph. Reconnu pour sa particularité à présenter un ordre ferromagnétique à 0.2 K, ce composé organique a fait l'objet d'une modélisation conjointe de densité électronique et de spin par affinement joint. Lors de cette étude nous avons utilisé les données de DRX et de DNP obtenues respectivement par S. Pillet et Y. Pontillon. Les résultats obtenus ont montré des similitudes avec celles issues des modélisations séparées de densité de spin et de charge.

Grace à l'analyse de la densité électronique et de ses propriétés topologiques, un mécanisme de résonance électronique a été mis en évidence au sein de la molécule impliquant une grande partie du squelette de la molécule. Un transfert de charge moléculaire a également été mis en évidence entre les parties nitronyle -nitroxyde et thiométhyle via le cycle aromatique. Par ailleurs, au sein du groupement nitronyle -nitroxyde, des liaisons présentant des valeurs positives du Laplacien ont été observées, indiquant une importante polarisation de la densité électronique sans doute liée à la présence d'une orbitale anti-liante. A l'échelle cristalline, des liaisons hydrogène ont été mises en évidence en accord avec les résultats de la

littérature et l'analyse complète de ces interactions a permis de proposer une explication à l'apparition du ferromagnétisme à très basse température.

En accord avec les résultats de Pontillon une dissymétrie sur la répartition des populations de spin entre les groupes N—O a également été observée. Ces résultats sur la répartition du spin ont pu être reproduits par des calculs CASSCF qui se sont révélés être plus adaptés dans ce cas spécifique que les méthodes DFT.

Lors de la réalisation de la modélisation par affinement joint, il a été possible d'affiner du spin significatif sur certains atomes d'hydrogène. Cette approche a permis de localiser du spin sur l'un des deux atomes d'hydrogène impliqués dans les interactions intermoléculaires au sein du dimère orienté le long de l'axe *a*. Ce résultat est à l'origine de la remise en cause du second mécanisme de McConnell comme principale source du ferromagnétisme. En accord avec les méthodes théoriques de type Bottom-up réalisées par Deumal, le couplage magnétique le plus important est observé au sein du dimère orienté le long de l'axe *a*. Ce couplage de nature ferromagnétique se traduit par un effet de polarisation de spin au sein du dimère via la liaison hydrogène O2...H103. L'implication des atomes d'hydrogène de la partie phényle a permis de localiser du spin sur l'atome H3 engagé dans la liaison hydrogène intramoléculaire O1...H3. Cette liaison hydrogène participe aux interactions magnétiques par un transfert de spin entre les atomes O1 et H3.

La présence de ces interactions magnétiques qui en découle suscite des interrogations sur la dissymétrie observée entre les populations de spin des groupements -nitroxydes. Les calculs de type CASSCF ont été réalisés sur le dimère contenant la liaison hydrogène O2...H103 et sur la molécule pour plusieurs configurations obtenues en effectuant une rotation complète d'un cycle autour de la liaison C1—C2. Ces calculs ont montré qu'il y a de la dissymétrie dans les deux cas et qu'elle aurait une origine non seulement moléculaire et mais aussi intermoléculaire.

Le deuxième radical étudié est un composé organique de la famille des dithiadiazolyles présentant un ordonnancement ferromagnétique à 1.3 K. Après avoir réalisé une expérience de DRX à haute résolution (100 K) dans notre laboratoire, le jeu de réflexions résultant permet la modélisation de la densité électronique. Les propriétés topologiques observées pour les liaisons C—F, notamment les valeurs du Laplacien au point critique, sont différentes de composés de la même famille ayant la fonction perfluorophényle. L'analyse de la densité électronique ainsi que ses propriétés topologiques aux points critiques a indiqué l'existence d'un mécanisme de résonance électronique qui s'étend de la partie dithiadiazolyle vers les groupements N—O via le cycle aromatique. A cela s'ajoute un transfert de charge qui

s'effectue dans la même direction malgré la présence des angles de torsion entre les trois plans de la molécule. Par ailleurs cette étude a montré l'existence de plusieurs contacts intermoléculaires renvoyant à des liaisons halogène, chalcogène et  $\pi$  participant à la construction de l'édifice cristallin.

Du fait de la stabilité du modèle de densité électronique obtenu, il a été possible de joindre les données de la DNP, ce qui a conduit à la détermination de la densité de spin par affinement joint. Sans altérer la modélisation de la densité électronique les résultats ont montré une importante présence du moment magnétique dans la partie dithiadiazolyle en accord avec les études réalisées par l'équipe de Campo. La densité de spin dans les groupements N—S rappelle les orbitales moléculaires anti-liantes SOMO perpendiculaire au plan de la fonction dithiadiazolyle. La présence du spin sur les autres atomes engagés dans les interactions cristallines a permis de mettre en évidence des faibles couplages magnétiques le long de l'axe  $c$ , dans le plan  $ab$  et au sein d'un réseau de tétraèdres formé par les contacts intermoléculaires S...N2. Dans ce dernier cas, les résultats expérimentaux ont montré qu'il existe un faible recouvrement entre les densités de spin des atomes en contact du fait de l'orthogonalité existante entre les plans dithiadiazolyles du réseau tétraédrique formé. D'après les méthodes théoriques de type bottom-up, les contacts au sein du réseau tétraédrique domineraient, générant un couplage ferromagnétique sur l'ensemble du réseau cristallin.

Le dernier matériau étudié dans le cadre de cette thèse est un cristal de pérovskite, le titanate d'yttrium, qui a la particularité de présenter un ordre ferromagnétique à 29 K. Pour ce matériau, l'utilisation des méthodes de diffraction citées précédemment s'est avérée être un challenge car ce dernier présentait des problèmes d'absorption plus particulièrement aux rayons X et d'extinction. La première expérience de diffraction de rayons X a été réalisée à 100 K au laboratoire avec une source à l'argent. La deuxième a été réalisée à 20 K sur la ligne de faisceau de rayons X du synchrotron Spring8 (Japon) avec une longueur d'onde encore plus courte (0.3585 Å). Les données à 20 K ont montré des effets d'anharmonicité autour des atomes de Ti et d'Y. Les coefficients de Gram-Charlier sont systématiquement supérieurs pour l'expérience à 20 K comparés à ceux obtenus à 100K. Ce résultat surprenant pourrait être lié à des fluctuations thermiques associées à la transition de phase paramagnétique-ferromagnétique.

L'analyse de la densité électronique modélisée pour chaque expérience a montré une anisotropie autour de l'atome de Ti situé au centre de l'octaèdre TiO<sub>6</sub>. En particulier les orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  de l'atome de Ti sont les plus peuplées en électrons. Pour l'expérience à 20 K ces orbitales possèdent des populations d'électron égales tandis qu'en phase

paramagnétique (100K), un écart important est observé entre les occupations de ces deux orbitales. De même les populations des orbitales restantes sont assez similaires à 20 K mais de valeurs plus faibles que celles des orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ . En phase paramagnétique les orbitales  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{xy}$  possèdent des populations très différentes les unes des autres, mais ces orbitales sont moins peuplées que les orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ . Cette expérience à 100 K montre que l'ordre orbital visible en phase ferromagnétique (20 K) commence à se former bien au dessus de 29 K. Les propriétés topologiques aux points critiques de liaisons indiquent pour toutes les liaisons Ti—O un mélange d'interactions ioniques et covalentes. Ce constat est le même pour les liaisons Y—O pour lesquelles la longueur de la liaison est inférieure à 2.5 Å. Quant aux liaisons Y—O de plus longues distances, les interactions sont purement électrostatiques.

Afin d'apprécier la distribution de la densité de spin, une expérience de diffraction de neutrons polarisés a été réalisée au laboratoire Léon-Brillouin (LLB) à Saclay, (France) sur un échantillon en phase ferromagnétique (20 K) sous l'action d'un champ magnétique externe de 5T. Après correction des effets d'extinction le jeu de rapports de flipping a permis de faire une modélisation de densité de spin par affinement joint. Les résultats obtenus ont montré en accord avec ceux de la diffraction magnétique des rayons X, que la majorité du spin est porté par l'atome de Ti. La distribution de la densité de spin fut en parfait accord avec les calculs DFT avec une accumulation dans les directions diagonales des plans  $xz$  et  $yz$  de l'octaèdre  $TiO_6$ . Il en résulta une forte occupation des orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  de l'atome de Ti en accord avec les études expérimentales antérieures. Le modèle de l'atome résolu en spin, grâce à l'analyse des densités de valence résolues en spin, renseigne que les électrons en spin up sont particulièrement localisés sur les orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  tandis qu'en spin down les électrons occupent tous les orbitales avec la même population. Les électrons de la 4s de l'atome Ti occupent avec la même amplitude les orbitales en spin up et en spin down. Par ailleurs les populations non négligeables des orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  sont le signe d'une hybridation avec les orbitales  $p$  des atomes d'oxygène conduisant à la covalence au sein des liaisons Ti—O. Cette étude montre qu'en phase ferromagnétique il y'aurait un accroissement de la covalence au sein des liaisons Ti—O.

Dans les trois cas étudiés, l'affinement joint a permis d'apporter des informations supplémentaires sur les interactions magnétiques. La DRX a permis de déterminer les densités de charge, la présence de points critiques de liaisons au sein des contacts engageant les atomes magnétiques a renseigné sur la possibilité d'avoir des interactions magnétiques à l'origine de l'ordre ferromagnétique de chacun des matériaux étudiés. Le modèle résolu en spin a donc permis de montrer qu'il est avantageux de combiner les expériences de DRX et de

DNP quand il est question de comprendre les mécanismes d'interactions magnétiques dans un cristal aux propriétés magnétiques coopératives.

## Perspectives

Le modèle actuel permettant de combiner les données de diffraction de rayons X, de neutrons polarisés et de neutrons non polarisés permet uniquement de déterminer la partie diagonale de la matrice densité. Les méthodes de diffusion Compton magnétique et non magnétique permettant de rendre compte de la partie non diagonale de la matrice densité doivent compléter le modèle actuel. Pour avoir un tel modèle donnant accès à une matrice densité plus complète il serait souhaitable de mettre au point un code numérique permettant de combiner les données expérimentales de diffraction et de diffusion citées ci-dessus. Par ailleurs, pour les matériaux aux propriétés magnétiques dans lesquels une appréciation des contributions du moment orbital est souhaitable, la diffraction magnétique des rayons X est la méthode expérimentale la mieux indiquée. Cette méthode de diffraction apporterait une information complémentaire sur la compréhension des propriétés magnétiques des matériaux étudiés.

Pour la construction d'un modèle de densité prenant en compte toutes les expériences précédemment citées, un modèle en fonction d'onde est nécessaire. La densité électronique de valence sera construite à partir d'une base de fonctions d'ondes orthogonales  $\{\psi(\vec{r})\}_{i=1\dots n}$  centrée sur chaque atome. Chacune de ces fonctions d'ondes sera construite à partir d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques  $\chi_u(\vec{r})$  qui constituent également une base de fonctions orthogonales. Pour un atome A donné, une de ses fonctions  $\psi_i(\vec{r})$  aura pour expression :

$$\psi_i^A(\vec{r}) = \sum_{u=1}^m P_{u,i}^A \chi_{u,i}(\vec{r}) \quad (\text{P1})$$

Chacune des fonctions atomiques  $\psi_i^A(\vec{r})$  de l'atome A sera peuplée par  $n_i^A$  électrons. La densité électronique de valence d'un atome  $\rho^A(\vec{r})$  aura pour expression :

$$\rho^A(\vec{r}) = \sum_i^n n_i^A |\psi_i^A(\vec{r})|^2 \quad (\text{P2})$$

ou encore

$$\rho^A(\vec{r}) = \sum_i^n n_i^A \sum_{u,v} P_{u,i}^A P_{v,i}^A \chi_{u,i}^{A*}(\vec{r}) \chi_{v,i}^A(\vec{r}) \quad (\text{P3})$$

La densité électronique de valence totale sur l'unité asymétrique  $\rho(\vec{r})$  s'obtiendra en effectuant la somme finie sur tous les atomes de cette partie du cristal étudié :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_A \rho^A(\vec{r}) \quad (\text{P4})$$

Dans le modèle atomique de l'équation (P3), les paramètres à estimer par minimisation par la méthode des moindres carrés sont les populations électroniques  $n_i^A$  et les paramètres  $P_{u,i}^A$  associés à chaque orbitale atomique  $\chi_{u,i}^A(\vec{r})$ . Le facteur de diffusion atomique

sera calculé en effectuant la transformé de Fourier du produit des orbitales atomiques  $\chi_{u,i}^{A*}(\vec{r})\chi_{v,i}^A(\vec{r})$ . Chacune de ces orbitales atomiques est le produit d'une fonction radiale  $R_u(r)$  et une fonction angulaire  $y_{lm}(\theta, \varphi)$  ce qui nous conduit à l'expression :

$$\chi_{u,i}^A(\vec{r}) = R_u(r)y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (P5)$$

La fonction radiale  $R_u(r)$  sera une combinaison linéaire de gaussiennes :

$$R_u(r) = \sum_j C_{u,j} N_{u,j} r^{n_{u,j}-1} \exp(-\alpha_{u,j} r^2) \quad (P6)$$

dans laquelle  $C_{u,j}$ ,  $n_{u,j}$  et  $\alpha_{u,j}$  obtenus par des calculs Hartree-Fock sont les paramètres appropriés à chaque terme de la fonction radiale. Le paramètre  $N_{u,j}$  représente le facteur de normalisation du  $j^{ieme}$  terme de la fonction radiale  $R_u(r)$ .

L'avantage d'utiliser cette fonction gaussienne est le fait qu'elle fera intervenir des gaussiennes dans les expressions de la densité électronique, du facteur de diffusion atomique (voir annexe) ou de profile Compton directionnel. Cela aura comme conséquence d'alléger les calculs numériques.

Le modèle de densité électronique tel qu'il est défini sera approprié aux atomes non magnétiques. Pour un atome magnétique dont les informations sur les distributions de charge électronique  $\rho_c^A(\vec{r})$  et de moment magnétique  $\rho_s^A(\vec{r})$  sont prises et contenues dans les données des expériences DRX et DNP respectivement, ce modèle est insuffisant. Un moyen simple de prendre en compte les atomes magnétiques et déterminer leur densité de spin, est d'introduire des paramètres de populations  $n_i^{A\uparrow}$  et  $n_i^{A\downarrow}$  résolues en spin associés à l'orbitale  $\psi_i^A(\vec{r})$ . Cela conduit à avoir une densité atomique en spin up ( $\uparrow$ ) :

$$\rho^{A\uparrow}(\vec{r}) = \sum_i^n n_i^{A\uparrow} \sum_{u,v} P_{u,i}^A P_{v,i}^A \chi_{u,i}^{A*}(\vec{r}) \chi_{v,i}^A(\vec{r}) \quad (P7)$$

et une autre en spin down ( $\downarrow$ ) :

$$\rho^{A\downarrow}(\vec{r}) = \sum_i^n n_i^{A\downarrow} \sum_{u,v} P_{u,i}^A P_{v,i}^A \chi_{u,i}^{A*}(\vec{r}) \chi_{v,i}^A(\vec{r}) \quad (P8)$$

Des équations (7) et (8) l'expression de la densité électronique de valence autour d'un atome sera :

$$\rho_c^A(\vec{r}) = \rho^{A\uparrow}(\vec{r}) + \rho^{A\downarrow}(\vec{r}) = \sum_i^n (n_i^{A\uparrow} + n_i^{A\downarrow}) \sum_{u,v} P_{u,i}^A P_{v,i}^A \chi_{u,i}^{A*}(\vec{r}) \chi_{v,i}^A(\vec{r}) \quad (P9)$$

tandis que la densité de moment magnétique aura pour expression :

$$\rho_s^A(\vec{r}) = \rho^{A\uparrow}(\vec{r}) - \rho^{A\downarrow}(\vec{r}) = \sum_i^n (n_i^{A\uparrow} - n_i^{A\downarrow}) \sum_{u,v} P_{u,i}^A P_{v,i}^A \chi_{u,i}^{A*}(\vec{r}) \chi_{v,i}^A(\vec{r}) \quad (P10)$$

Dans les équations (9) et (10) la somme  $(n_i^{A\uparrow} + n_i^{A\downarrow}) = n_{i,val}^A$  et la différence  $(n_i^{A\uparrow} - n_i^{A\downarrow}) = n_{i,spin}^A$  correspondent respectivement aux populations de charge électronique et de moment magnétique occupant l'orbitale  $\psi_i^A(\vec{r})$ .

Les densités de charge électronique et de moment magnétique auront pour expression respective :

$$\rho_c(\vec{r}) = \sum_A \rho_c^A(\vec{r}) = \sum_A \left( \rho^{A\uparrow}(\vec{r}) + \rho^{A\downarrow}(\vec{r}) \right) \quad (\text{P11})$$

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_A \rho_s^A(\vec{r}) = \sum_A \left( \rho^{A\uparrow}(\vec{r}) - \rho^{A\downarrow}(\vec{r}) \right) \quad (\text{P12})$$

Aux modèles de densité électronique (P4) et (P11) d'une part et au modèle de densité de spin (P12) d'autre part, il est possible d'y ajouter la contribution d'interaction entre deux atomes A et B. Dans ce cas, le facteur de diffusion sera calculé en effectuant la transformée de Fourier du produit de deux fonctions d'ondes  $\psi_i^A(\vec{r})$  et  $\psi_j^B(\vec{r})$  des atomes A et B. La contribution à la densité électronique de ces deux atomes sera  $\rho^{A,B}(\vec{r})$  et  $\rho_c^{A,B}(\vec{r})$  pour les atomes magnétiques et non magnétiques respectivement tandis qu'à la densité de moment magnétique, c'est la contribution  $\rho_s^{A,B}(\vec{r})$  qui sera prise en compte. Les expressions respectives et ces différentes contributions sont :

$$\rho^{A,B}(\vec{r}) = \sum_{i,j} P_{i,j}^{A,B} \psi_i^A(\vec{r}) \psi_j^B(\vec{r}) \quad (\text{P13})$$

$$\rho_c^{A,B}(\vec{r}) = \sum_{i,j} (P_{i,j}^{A,B\uparrow} + P_{i,j}^{A,B\downarrow}) \psi_i^A(\vec{r}) \psi_j^B(\vec{r}) \quad (\text{P14})$$

$$\rho_s^{A,B}(\vec{r}) = \sum_{i,j} (P_{i,j}^{A,B\uparrow} - P_{i,j}^{A,B\downarrow}) \psi_i^A(\vec{r}) \psi_j^B(\vec{r}) \quad (\text{P15})$$

La densité électronique dans un cristal contenant des éléments magnétiques aura pour expression :

$$\rho_c(\vec{r}) = \sum_A \left( \rho^{A\uparrow}(\vec{r}) + \rho^{A\downarrow}(\vec{r}) \right) + \sum_D \rho^D(\vec{r}) + \sum_{A,B} \rho_c^{A,B}(\vec{r}) + \sum_{D,E} \rho^{D,E}(\vec{r}) \quad (\text{P16})$$

ou encore

$$\begin{aligned} \rho_c(\vec{r}) = & \sum_A \sum_i^n (n_i^{A\uparrow} + n_i^{A\downarrow}) \sum_{u,v} P_{u,i}^A P_{v,i}^A \chi_{u,i}^{A*}(\vec{r}) \chi_{v,i}^A(\vec{r}) + \sum_D \sum_i^n n_i^D \sum_{u,v} P_{u,i}^D P_{v,i}^D \chi_{u,i}^{D*}(\vec{r}) \chi_{v,i}^D(\vec{r}) \\ & + \sum_{A,B} \sum_{i,j} (P_{i,j}^{A,B\uparrow} + P_{i,j}^{A,B\downarrow}) \psi_i^A(\vec{r}) \psi_j^B(\vec{r}) \\ & + \sum_{D,E} \sum_{i,j} P_{i,j}^{D,E} \psi_i^D(\vec{r}) \psi_j^E(\vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{P17})$$

tandis que la densité de moment magnétique aura pour expression :

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_A \left( \rho^{A\uparrow}(\vec{r}) - \rho^{A\downarrow}(\vec{r}) \right) + \sum_{A,B} \rho_s^{A,B}(\vec{r}) \quad (\text{P18})$$

ou encore

$$\begin{aligned} \rho_s(\vec{r}) = & \sum_A \sum_i^n (n_i^{A\uparrow} - n_i^{A\downarrow}) \sum_{u,v} P_{u,i}^A P_{v,i}^A \chi_{u,i}^{A*}(\vec{r}) \chi_{v,i}^A(\vec{r}) + \sum_{A,B} \sum_{i,j} (P_{i,j}^{A,B\uparrow} - \\ & P_{i,j}^{A,B\downarrow}) \psi_i^A(\vec{r}) \psi_j^B(\vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{P19})$$

Dans les expressions (P16) et (P17), les sommes sur les indices  $A$  et  $B$  ne prennent en compte que les atomes magnétiques et celles sur les indices  $C$  et  $D$  ne concernent que les atomes non magnétiques.

## **ANNEXES**



## **A-Calcul de la Tranformée de Fourier-Bessel d'une Gaussienne**

Si nous disposons d'une fonction d'onde  $\psi(\vec{r})$  dont l'expression est  $\psi(\vec{r}) = R_l(r)y_{lm}(\theta, \varphi)$  dans laquelle la partie radiale  $R_l(r)$  est une combinaison de fonctions gaussiennes :

$$R_l(r) = \sum_i C_i N_i r^{n_i-1} \exp(-\alpha_i r^2) \quad (1)$$

et la fonction  $y_{lm}(\theta, \varphi)$  est la partie angulaire. La fonction radiale  $R_l(r)$  est obtenue en effectuant des calculs ab initio à l'issue desquels sont obtenus les paramètres  $C_i$  et  $\alpha_i$  pour chaque orbitale électronique de l'atome.

Le produit de la fonction  $\psi(\vec{r})$  par son complexe conjugué permet d'obtenir la densité de probabilité  $\rho(\vec{r}) = |\psi(\vec{r})|^2$  dans laquelle apparaîtra le produit de deux fonctions radiales de nature gaussienne :

$$R_l(r)R_{l'}(r) = \sum_{i,j} N_i N_j r^{n_{ij}-2} \exp(-\alpha_{ij} r^2) \quad (2)$$

avec

$$\alpha_{ij} = \alpha_i + \alpha_j \text{ et } n_{ij} = n_i + n_j \quad (3)$$

Le calcul de la transformée de Fourier de la densité  $\rho(\vec{r})$  fait intervenir une transformée de Fourier Bessel dont la variable d'intégration est le module de  $r$ . La fonction qui résultera de cette transformée de Fourier Bessel est une fonction du module du vecteur de diffusion  $S$ :

$$f(S) = \int_0^\infty R_l(r)R_{l'}(r)r^2 j_k(Sr)dr \quad (4)$$

ou

$$f(S) = \sum_{i,j} N_i N_j \int_0^\infty r^{n_{ij}-2} \exp(-\alpha_{ij} r^2) j_k(Sr) r^2 dr \quad (5)$$

dans laquelle  $j_k(Sr)$  représente la fonction sphérique de Bessel :

$$j_k(Sr) = (-1)^k (Sr)^k \left( \frac{1}{(Sr)} \frac{d}{d(Sr)} \right)^k \left( \frac{\sin(Sr)}{Sr} \right). \quad (6)$$

Si nous effectuons le changement de variable  $y = Sr$  elle prend une forme plus simple :

$$j_k(y) = (-1)^k (y)^k \left( \frac{1}{y} \frac{d}{dy} \right)^k \left( \frac{\sin y}{y} \right). \quad (7)$$

Elle peut également se mettre sous une forme polynômiale :

$$j_k(y) = \sqrt{\frac{\pi}{2y}} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^l}{l!(l+k+1/2)!} \left( \frac{y}{2} \right)^{(2l+k+1/2)}. \quad (8)$$

De la formule de duplication de Legendre :

$$\begin{aligned} (l+k)!(l+k+1/2)! &= 2^{-2(l+k)-1} \pi^{1/2} (2(l+k)+1)! \\ \Rightarrow (l+k+1/2)! &= \frac{2^{-2(l+k)-1} \pi^{1/2}}{(l+k)!} (2(l+k)+1)! \end{aligned} \quad (8a)$$

La forme polynômiale s'écrira simplement:

$$j_k(y) = y^k \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2^k (-1)^l (l+k)!}{l! (2(l+k)+1)!} y^{2l}. \quad (8b)$$

La somme intégrale de l'équation (5) a déjà été effectuée et le résultat est contenu dans la référence de Stewart 1969. Nous nous proposons de la refaire mais en utilisant une méthode différente. Soit  $I$  cette intégrale. En omettant les indices  $i$  et  $j$  pour des questions de simplicité elle prend la forme suivante:

$$I = \int_0^{\infty} r^{n-2} \exp(-\alpha r^2) j_k(Sr) r^2 dr = \int_0^{\infty} r^n \exp(-\alpha r^2) j_k(Sr) dr. \quad (9)$$

En prenant en compte le changement de variable  $y = Sr$  et la forme polynomiale de la fonction de Bessel sphérique (8b), l'intégrale  $I$  devient :

$$\begin{aligned} I &= \int_0^{\infty} r^n \exp(-\alpha r^2) j_k(Sr) dr \\ &= \frac{1}{S^{n+1}} \int_0^{\infty} y^n \exp\left(-\frac{\alpha}{S^2} y^2\right) j_k(y) dy \\ &= \frac{1}{S^{n+1}} \int_0^{\infty} y^n \exp\left(-\frac{\alpha}{S^2} y^2\right) y^k \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2^k (-1)^l (l+k)!}{l! (2(l+k)+1)!} y^{2l} dy \\ &= \frac{1}{S^{n+1}} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2^k (-1)^l (l+k)!}{l! (2(l+k)+1)!} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{\alpha}{S^2} y^2\right) y^{n+k+2l} dy \end{aligned}$$

Posons  $n + k + 2l = 2m \Rightarrow m = \frac{n+k+2l}{2}$  et  $\gamma = \frac{\alpha}{S^2}$

$$I = \frac{1}{S^{n+1}} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2^k (-1)^l (l+k)!}{l! (2(l+k)+1)!} \int_0^{\infty} \exp(-\gamma y^2) y^{2m} dy \quad (10)$$

Cependant,

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \exp(-\gamma y^2) y^{2m} dy &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\gamma y^2) y^{2m} dy \\ &= \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{2\gamma}\right) \int_{-\infty}^{\infty} y^{2m-1} \frac{d}{dy} \exp(-\gamma y^2) dy \\ &= \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{2\gamma}\right) \left[ y^{2m-1} \frac{d}{dy} \exp(-\gamma y^2) \right]_{-\infty}^{\infty} + \frac{1}{2} \left(\frac{2m-1}{2\gamma}\right) \int_{-\infty}^{\infty} y^{2m-2} \exp(-\gamma y^2) dy \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{2m-1}{2\gamma}\right) \left(\frac{2m-3}{2\gamma}\right) \int_{-\infty}^{\infty} y^{2m-4} \exp(-\gamma y^2) dy = \dots = \frac{1}{2} \frac{(2m-1)!!}{(2\gamma)^m} \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} \end{aligned}$$

L'intégrale contenue dans l'équation (10) a donc pour expression :

$$\int_0^{\infty} \exp(-\gamma y^2) y^{2m} dy = \frac{1}{2} \frac{(2m-1)!!}{(2\gamma)^m} \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} \quad (11)$$

L'équation (10) devient :

$$I = \frac{1}{S^{n+1}} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2^k (-1)^l (l+k)!}{l! (2(l+k)+1)!} \frac{1}{2} \frac{(2m-1)!!}{(2\gamma)^m} \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} \quad (12)$$

Rappelant que :

$$(2m-1)!! = \frac{(2m)!}{2^m m!} \text{ et } \Gamma(m+1/2) = \pi^{1/2} \frac{(2m)!}{2^{2m} m!} \quad (13)$$

La somme (12) devient :

$$I = \frac{1}{2S^{n+1}} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2^k (-1)^l (l+k)!}{l! (2(l+k)+1)! \gamma^{m+1/2}} \Gamma(m+1/2) \quad (14)$$

ou encore

$$I = \frac{1}{2S^{n+1} \gamma^{(n+k+1)/2}} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2^k (-1)^l (l+k)!}{l! (2(l+k)+1)! \gamma^l} \Gamma\left(\frac{n+k+1}{2} + l\right) \quad (15)$$

En effectuant des calculs pour différentes valeurs entières de  $l$ , l'égalité suivante est vérifiée :

$$\Gamma\left(\frac{n+k+1}{2} + l\right) = \left(\frac{n+k+1}{2}\right)_l \Gamma\left(\frac{n+k+1}{2}\right) \quad (16)$$

Par ailleurs d la formule de duplication de Lagrange,

$$(2(l+k)+1)! = 2^{2l+2k+1} \pi^{-1/2} (l+k)! (l+k+1/2)! \quad (17)$$

Par récurrence sur les valeurs entières de  $k$  nous pouvons écrire :

$$(l+k+1/2)! = \frac{(2k+1)!}{2^{k+1}} \left(k + \frac{3}{2}\right)_l \pi^{1/2} \quad (18)$$

L'équation (17) devient :

$$(2(l+k)+1)! = 2^{2l+k} (l+k)! (2k+1)!! \left(k + \frac{3}{2}\right)_l \quad (19)$$

L'intégrale I prend la forme :

$$I = \frac{\Gamma\left(\frac{n+k+1}{2}\right)}{2S^{n+1} \gamma^{(n+k+1)/2}} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{n+k+1}{2}\right)_l}{l! \left(k + \frac{3}{2}\right)_l} \left(\frac{-1}{4\gamma}\right)^l \quad (20)$$

Ou encore

$$I = \frac{\Gamma\left(\frac{n+k+1}{2}\right)}{2S^{n+1} \gamma^{(n+k+1)/2}} {}_1F_1\left((n+k+1)/2; k+3/2, \frac{-1}{4\gamma}\right) \quad (21)$$

La relation suivante s'applique avec la fonction hypergéométrique confluente  ${}_1F_1(\alpha, \beta, z)$  :

$${}_1F_1(\alpha, \beta, z) = \exp(z) {}_1F_1(\beta - \alpha, \beta, -z) \quad (22)$$

Pour  $\alpha = (n+k+1)/2$ ,  $\beta = k+3/2$ , et  $z = \frac{-1}{4\gamma} = \frac{-S^2}{4\alpha}$

L'expression (21) devient :

$$I = \frac{\Gamma((n+k+1)/2)S^k \exp(-S^2/4\alpha)}{2\alpha^{(n+k+1)/2}(2k+1)!!} {}_1F_1(1 + (k - n)/2; k + 3/2, S^2/4\alpha) \quad (23)$$

L'expression (22) de la transformé de Fourier Bessel correspond à celle contenue dans la référence Stewart 1969 pour une fonction gaussienne.

Le facteur de normalisation  $N_i$  de la fonction radiale  $R_i(r)$  s'obtient aisément et il a pour expression :

$$N_i = C_i(2\alpha_i)^{(n_i+1/2)/2}\Gamma(n_i + 1/2)^{-1/2} \quad (24)$$

L'intégrale (5) devient :

$$f(S) = \sum_{i,j} C_i C_j (2\alpha_i)^{(n_i+1/2)/2} (2\alpha_j)^{(n_j+1/2)/2} \Gamma(n_i + 1/2)^{-1/2} \Gamma(n_j + 1/2)^{-1/2} \\ \times \frac{\Gamma((n_{ij}+k+1)/2)S^k \exp(-S^2/4\alpha_{ij})}{2\alpha_{ij}^{(n+k+1)/2}(2k+1)!!} {}_1F_1(1 + (k - n_{ij})/2; k + 3/2, S^2/4\alpha_{ij}) \quad (25)$$

## **B-Les Détecteurs Bidimensionnels en Diffraction des Rayons X**

La détection des rayons X pour des expériences de diffraction en cristallographie demande un savoir faire en matière de conception et de fabrication des détecteurs. Cela est autant valable en diffraction de poudre (détecteur à gaz en forme de banane) qu'en diffraction par un monocristal (détecteurs ponctuels longtemps utilisés par le passé [1-6], détecteurs à plaques images [7, 8], détecteurs type CCD [9-13], détecteurs type CMOS [14], détecteur à pixels hybrides [15-20]). Ces appareils doivent fournir un rendement optimal pour la mesure des intensités. Dans cette partie, nous parlerons uniquement des détecteurs de type CCD, CMOS et à plaques images car seuls ceux là ont été utilisés lors de nos expériences de diffraction des rayons X.

### B-1- Les détecteurs de type CCD

Pour qu'un détecteur CCD parvienne à capter un photon X, il faut que ce dernier soit premièrement converti en lumière visible grâce à un scintillateur qui en général est un cristal fluorescent aux rayons X. Deuxièmement, les photons visibles ainsi créés vont être conduits par des fibres optiques vers des photodiodes [13] où ils serviront à créer des paires électrons-trous. Ensuite, les électrons ainsi générés vont s'accumuler dans des puits de potentiels. Chaque puits de potentiel est affecté à un pixel et par la suite une image de diffraction est enregistrée par la reconstitution des pixels. Notons que la taille du pixel d'un détecteur CCD est couramment de  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  mais qu'en diffraction des rayons X, on utilise le plus souvent un mode appelé « binning » permettant de les regrouper par 4 (surfaces  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ ). Cela permet la réduction du bruit de lecture, l'un des défauts de ce type de détecteur. A l'issue de l'enregistrement des images, les électrons piégés dans les puits de potentiels sont transférés d'un puits à l'autre avant d'être convertis en nombre par des convertisseurs Analogique-Numérique (CAN). La procédure d'enregistrement d'une image est longue car elle dure environ 1s. Une image enregistrée correspond à un histogramme de valeurs numériques sur une surface à 2 dimensions, une valeur pour chaque pixel. Chaque valeur est proportionnelle au nombre de photons X arrivant sur un pixel.

Toutefois, ce type de détecteur présente un certain nombre de problèmes [21] :

- Le premier est dû à la fibre optique. Elle génère une distorsion de l'image suivie de l'introduction d'un bruit du fait de la présence d'éléments radioactifs qui émettent des photons visibles ;
- Le second problème est lié à l'accumulation des charges dans les puits de potentiel.

En effet, il existe des charges parasites provenant du bruit thermique à l'intérieur du détecteur. Ces charges vont être à l'origine d'un courant parasite. Il est important de souligner que le bruit thermique à l'intérieur du détecteur croît avec la durée de l'enregistrement d'une image. Une conséquence directe d'un temps d'exposition assez long pour les détecteurs de ce type est la mauvaise évaluation du rapport signal sur bruit. Un moyen fiable de minimiser ce genre d'inconvénient est de réduire la température interne du détecteur jusqu'à une valeur de  $-50^{\circ}\text{C}$ .

- Le troisième inconvénient est lié à l'accumulation des charges dans les puits de potentiels. Il s'agit de l'effet « blooming » qui résulte du remplissage excessif d'un puits, lié à une exposition trop importante, entraînant la perturbation des puits voisins avec comme conséquence la saturation du détecteur suivie d'une mauvaise estimation de l'intensité mesurée.

- Le quatrième problème est dû au transfert des charges d'un puits à un autre. En effet ce transfert est assuré par un dispositif appelé « charge coupled device ». En effet, durant le transfert, le signal analogique de ce système n'est pas épargné du bruit et de la distorsion qui s'y ajoute.

- Un autre problème de ce type de détecteur est sa faible dynamique liée à la taille limitée du puits de potentiel du fait de son convertisseur analogique. La capacité maximale du puits de potentiel d'un CCD correspond au nombre d'électrons générés après un comptage d'environ 14000 photons X. S'il arrive que, sur une image, on retrouve des pics assez intenses ainsi que d'autres de très faible intensité, il y aura une présence de puits de potentiels saturés qui finiront par dominer de manière significative sur la statistique de comptage. Un moyen pour éviter ce genre de situation est de faire des mesures avec des temps d'expositions différents.

Les détecteurs CCD sont toujours utilisés de nos jours [22-25], et les défauts cités ci-dessus sont pris en compte et corrigés. Les données qui en sortent sont en général de très bonne qualité pour peu qu'une bonne stratégie de collecte [21] soit appliquée.

## B-2- Les détecteurs de type CMOS

Dans ce cas, les principes de détection des photons et d'accumulation des électrons dans les puits de potentiel restent inchangés. La principale différence est la présence d'un système électronique « Complementary Metal Oxyde Semi-conductor » abrégé CMOS, encadré à côté de chaque puits de potentiel. Ce système électronique a pour rôle de convertir les charges accumulées en différence de potentiel et d'amplifier le signal au

niveau de chaque pixel. Il permet également la lecture directe de chaque pixel sans transfert de charges ; les pixels des CMOS sont donc de taille plus importante que ceux des détecteurs de type CCD. Les différences les plus remarquables entre les deux types de détecteurs sont [14, 19] :

- La température des CMOS (-15°C) est élevée comparée à celle des détecteurs de type CCD (-50°C), ce qui aura comme conséquence d'augmenter les bruits à l'intérieur du détecteur. Par contre la non-accumulation des charges lors du transfert d'un puits de potentiel à un autre est évitée grâce au système électronique qui assure directement la numérisation au niveau de chaque pixel. Cela a comme avantage de minimiser considérablement les effets du bruit ainsi que les problèmes de distorsion des intensités. Comme conséquence, le temps de lecture est réduit par comparaison au détecteurs CCD.
- Chaque puits de potentiel est entouré d'un anneau qui permet de prévoir la saturation et d'éviter la surbrillance lié à l'effet « blooming ». Toutefois il ne résout pas complètement le problème de la saturation ;
- Dans les détecteurs de type CMOS, la taille d'un pixel est plus grande ( $96 \times 96 \mu\text{m}^2$ , donc quasiment 4 fois la taille d'un pixel CCD) due à l'insertion du système électronique ;
- La capacité d'accumulation d'un puits de potentiel d'un détecteur de type CMOS, correspond à un nombre d'électrons généré par 16000 photons X, d'où sa dynamique plus importante par comparaison à celle d'un détecteur de type CCD ;
- La présence d'un réseau de fibre optique entre le capteur et le scintillateur dans un détecteur de type CMOS n'implique pas la distorsion de l'image car le grandissement est de 1:1.

La lecture d'une image peut durer 1 s, mais vu que chaque pixel est directement lu par le système électronique, chaque ligne de pixel est directement lue en 0.5 ms sans bloquer le reste du détecteur. Cette technique exige un ré-assemblage des lignes des pixels qui ne sont pas mesurées de manière simultanées. Ce mode de laminage par obturation est néanmoins très rapide et fonctionne bien. Mais, vu que les images sont mesurées assez rapidement, celles qui contiennent des intensités saturées ne seront pas remesurées par la suite comme dans une mesure ordinaire.

### B-3- Les détecteurs de type plaque image [8]

Ces détecteurs sont constitués d'un film polyester recouvert d'une couche photoluminescente. Cette dernière, après avoir été exposée au rayonnement X contient une image latente qu'il est possible de révéler en stimulant l'émission des zones exposées par un LASER (Ligth Amplification Stimulated Emmitted Radiation). En effet, sous l'illumination du LASER, ces zones émettent dans le visible un rayonnement qu'il est possible de détecter et de quantifier avec un photomultiplicateur. L'émission photo lumineuse est proportionnelle à la quantité de photons X qu'a reçue cette zone du détecteur pendant toute la durée de l'exposition.

Lors de la lecture à l'aide du LASER, le découpage de la zone sensible en pixels s'effectue. Par défaut la taille du pixel est de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ . Il arrive que ces dimensions soient plus grandes afin de réduire le temps de lecture au détriment de la résolution spatiale de l'image. Le procédé de lecture à l'aide du LASER dépend de la plaque image utilisée :

- Si la plaque est rectangulaire, alors la lecture se fait par balayage de la surface sensible exposée aux rayons X ;
- Si la plaque est circulaire, alors la lecture se fera aussi par balayage en spirale comme pour un disque vinyle, un CD (compact disc) ou DVD ;
- Ce type de détecteur ne possède pas de bruit interne lié au réseau de fibre optique ;
- Il possède une dynamique assez importante qui le met à l'abri des problèmes de saturation.

## Références bibliographiques Annexe B

- [1]. J. Almöf, A. Kwick and J. O. Thomas, *Hydrogen bond studies. 77\*. Electron density distribution in  $\alpha$ -glycine: X-N difference Fourier synthesis vs ab initio calculations. The J. Chem. Phys., Vol 59, No. 8, 3901—3906, 1973.*
- [2]. P. Coppens, J. Dam, S. Harkema, D. Feil, R. Feld, M. S. Lehmann, R. Goddard, C. Krüger, E. Hellner, H. Johanson, F. K. Larsen, T. F. Koetzle, R. K. McMullan, E. N. Maslen and E. D. Stevens, *International Union of crystallography Commission on charge, Spin and Momentum Densities, Project on comparison of Structural Parameters and Electron Density Maps of Oxalic acid Dihydrate. Acta Cryst. A40, 184—195, 1984.*
- [3]. S. Ohba and Y. Saito, Structure of (+)<sub>589</sub>-[1,2-Bis(dimethylphosphino)ethane]bis(ethylenediamine)cobalt(III) Tribromide Sesquihydrate, [Co(C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>P<sub>2</sub>)]Br<sub>3</sub>.3/2H<sub>2</sub>O. *Acta Cryst. C39, 49—51, 1983.*
- [4]. N. K. Hansen and P. Coppens, *Testing Aspherical atom refinement on Small molecule data set, Acta Cryst. A34, 909—921, 1978.*
- [5]. T. Ito and T. Sakurai, *The structure and Electron Density of Ethyleneine Quinone, Acta Cryst. B29, 1594, 1973.*
- [6]. E. D. Stevens and P. Coppens, Experimental Electron Density Distribution of Hydrogen Bonds. High-Resolution Study of  $\alpha$ -Oxalic Acid Dihydrate at 100K, *Acta Cryst. B36, 1864—1876, 1980.*
- [7]. Emmanuel Wenger, *Installation et mise en œuvre d'un détecteur de rayons X à pixels hybrides sur un diffractomètre de laboratoire. PhD thesis, Université de Lorraine, 2015.*
- [8]. D. M. Khazins, B. L. Becker, Y. Diawara, R. D. Durst, B. B. He, S. A. Medved, V. Sedov, & T. A. Thorson, A parallel-Plate Resistive-Anode Gaseous Detector for X-ray Imaging, *IEEE Transactions on Nuclear Science, vol. 51, No. 3, 943-947, 2004.*
- [9]. N. Yagi, K. Inoue and T. Oka, *CCD-based X-ray area detector for tile-resolved diffraction experiments, J. of Synchrotron Radiation, 11, 456—461, 2004.*
- [10]. E. M. Westbrook & I. Naday, *Methods in Enzymology, Academic Press. Inc., 276, 244—268, 1997.*
- [11]. M. K. Tate, S. M. Gruner & E. F. Eikenberry, S. L. Barna, M. E. Wall, J. L. Lowrance & S. M. Gruner, A large format high resolution area X-ray detector based on a fiber optically bonded charge coupled device (CCD), *J. Appl. Cryst., 28, 196—205, 1995.*
- [12]. S. M. Gruner, CCD and vidicon x-ray detectors: theory and practice (invited), *Rev. Sci. Instrum., 60(7), 1545—1551, 1989.*
- [13]. P. Macchi, D. M. Proserpio, A. Sironi, R. Soave & R. Destro, A test of the suitability of CCD area detectors for accurate electron density studies, *J. Appl. Cryst., 31, 583-588, 1988.*
- [14]. T. He, R. Durst, B. L. Becker, J. Kaercher, G. Wachter, A large area X-ray imager with on linearization and noise suppression, *Proc. of SPIE Vol. 8142Q, 2011.*
- [15]. S. Basolo, J.-F. Bélar, N. Bouquet, P. Breugnon, B. Caillot, J.-C. Clemens, P. Delpierre, B. Dinkespiler, I. Koudobine, C. Meessen, M. Menouni, C. Mouget, P. Pangaud, R. Potheau, and E. Vigeolas, XPAD: Pixel Detector for Material Sciences, *IEEE Transactions on Nuclear Science, Vol. 52, No. 5, 2005.*
- [16]. J.-F. Bélar, L. Blanquart, N. Boudet, P. Breugnon, B. Caillot, J.-C. Clement, P. Delpierre, I. Koudobine, C. Mouget, R. Potheau and I. Valin, *A pixel detector with large dynamic range for high photon counting rates, J. Appl. Crystallogr. 35, 471—476, 2002*
- [17]. E. Wenger, S. Dahoui, P. Allé, P. Parois, C. Palin, C. Lecomte and D. Schaniel, XPAD x-ray hybrid pixel detector for charge density quality diffracted intensities on laboratory equipment, *Acta Crystallogr. B70, 783—791, 2014.*

- [18].P. Fertey, P. Allé, E. Wenger, B. Dinkespiler, O. Cambon, J. Haines, S. Hustache, K. Medjoubi, F. Picca, A. Dawiec, P. Breugnon, P. Delpierre, C. Mazzoli and C. Lecomte, Diffraction studies under in situ electric field using a large-area hybrid pixel XPAD detector, *J. Appl. Cryst.* 46, 1151—1161, 2013.
- [19].P. Allé, E. Wenger, S. Dahoui, D. Schaniel, and C. Lecomte, Comparison of CCD, CMOS and Hybrid Pixel x-ray detectors: detection principle and data quality, *Phys. Scr.* 91, 063001, 2016.
- [20].C. Braunnimann, R. Baur, E. F. Eikenberry, S. Kohout, M. Linder, B. Schmitt and R. Horisberger, A pixel read-out chip for the PILATUS project Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 465—469, 2001.
- [21].P. Allé, E. Wenger, S. Dahoui, D. Schaniel, and C. Lecomte, Comparison of CCD, CMOS and Hybrid Pixel x-ray detectors: detection principle and data quality, *Phys. Scr.* 91, 063001, 2016.
- [22].P. Macchi, D. M. Proserpio, A. Sironi, R. Soave & R. Destro, A test of the suitability of CCD area detectors for accurate electron density studies, *J. Appl. Cryst.*, 31, 583-588, 1988.
- [23].H. Graafsma, S. O. Svensson & A. Kvick, An X-ray charge density feasibility study at 56 keV of magnesium formate dihydrate using a CCD area detector, *J. Appl. Cryst.*, 30, 957-962, 1997.
- [24].A. Martin & A. Pinkerton, Charge density studies using CCD detectors: oxalic acid 100 K revisited, *Acta Cryst.*, B54, 471--477, 1998.
- [25].M. Deutsch, N. Claiser, J.-M. Gillet, C. Lecomte, H. Sakiyama, K. Tone, & M. Souhassou, d-orbital orientation in a dimer cobalt complex: link to magnetic properties ?, *Acta Cryst.* B67, 324—332, 2011.

## **C-Paramètres du Modèle Finale du Radical Nit(SMe)Ph**

Par diffraction de rayons X à 114 K

atomes	S	O1	O2	N1	N2	C1
X	0.25503(12)	0.29487(4)	0.30673(4)	0.29024(4)	0.30119(4)	0.30439(4)
Y	0.53347(5)	0.87460(2)	0.71899(2)	0.84855(2)	0.77496(2)	0.78121(2)
Z	0.47717(12)	0.25738(4)	-0.14381(4)	0.11909(4)	-0.06906(4)	0.08827(4)
U <sub>11</sub>	0.03021(5)	0.03731(15)	0.03878(16)	0.02085(12)	0.02148(12)	0.01730(12)
U <sub>22</sub>	0.01764(4)	0.01851(12)	0.02090(12)	0.01507(11)	0.01766(12)	0.01541(12)
U <sub>33</sub>	0.01944(4)	0.01992(12)	0.02187(12)	0.01654(11)	0.01584(11)	0.01545(12)
U <sub>12</sub>	-0.00416(4)	-0.00162(11)	0.00376(12)	-0.00027(9)	0.00174(9)	0.00050(10)
U <sub>13</sub>	0.00880(4)	0.01538(11)	0.01662(12)	0.00901(9)	0.00941(9)	0.00781(10)
U <sub>23</sub>	0.00222(3)	-0.00205(9)	-0.00151(9)	0.00059(8)	0.00074(9)	0.00125(9)

Atomes	C2	C3	C4	C5	C6	C7
X	0.30806(4)	0.22810(4)	0.21129(4)	0.27726(4)	0.36571(4)	0.37938(4)
Y	0.72413(2)	0.72947(2)	0.67262(2)	0.60961(2)	0.60521(2)	0.66138(2)
Z	0.19887(4)	0.30400(5)	0.39254(5)	0.38032(4)	0.28357(5)	0.19207(4)
U <sub>11</sub>	0.01619(12)	0.02097(14)	0.02293(14)	0.01899(13)	0.01923(13)	0.01750(12)
U <sub>22</sub>	0.01515(12)	0.01669(13)	0.01833(14)	0.01597(13)	0.01508(12)	0.01639(13)
U <sub>33</sub>	0.01604(12)	0.01939(14)	0.02009(14)	0.01606(12)	0.01935(13)	0.01925(13)
U <sub>12</sub>	0.00079(9)	0.00211(11)	0.00045(12)	-0.00151(10)	0.00152(11)	0.00142(10)
U <sub>13</sub>	0.00773(9)	0.01172(11)	0.01267(11)	0.00631(10)	0.00766(11)	0.00929(11)
U <sub>23</sub>	0.00136(9)	0.00196(10)	0.00226(11)	0.00089(10)	0.00074(10)	0.00085(10)

atomes	C8	C9	C10	C11	C12	C13
X	0.24765(4)	0.30062(4)	0.06897(5)	0.47018(5)	0.33281(5)	0.18899(6)
Y	0.89126(2)	0.84339(2)	0.90234(2)	0.85679(3)	0.95997(2)	0.84069(3)
Z	-0.03901(4)	-0.14949(4)	-0.11252(6)	-0.12601(6)	0.00760(5)	-0.33857(5)
U <sub>11</sub>	0.01621(12)	0.01859(13)	0.01835(15)	0.02433(17)	0.03095(18)	0.0392(2)
U <sub>22</sub>	0.01556(13)	0.02028(14)	0.02560(17)	0.0331(2)	0.01993(15)	0.02849(19)
U <sub>33</sub>	0.01766(13)	0.01519(13)	0.03265(19)	0.0355(2)	0.02422(17)	0.01529(14)
U <sub>12</sub>	-0.00089(10)	0.00147(10)	0.00474(14)	0.00381(16)	-0.00792(15)	0.00331(15)
U <sub>13</sub>	0.00670(10)	0.00698(10)	0.01086(14)	0.01947(16)	0.01085(15)	0.00452(14)
U <sub>23</sub>	0.00211(10)	0.00334(10)	0.00842(14)	0.01003(16)	0.00030(13)	0.00171(13)

atomes	C14	H3	H4	H6	H7	H101
X	0.14763(5)	0.17085(6)	0.14316(2)	0.422020(10)	0.44883(3)	0.03652(2)
Y	0.56097(2)	0.777160(10)	0.67729(9)	0.55702(5)	0.65463(7)	0.93180(11)
Z	0.59704(5)	0.30871(4)	0.46645(8)	0.28211(5)	0.12015(2)	-0.22835(8)
U <sub>11</sub>	0.0327(2)	0.047412	0.051674	0.053785	0.046686	0.039536
U <sub>22</sub>	0.03082(19)	0.025824	0.037342	0.026589	0.037027	0.053154
U <sub>33</sub>	0.02251(17)	0.045920	0.045916	0.048688	0.045891	0.047941
U <sub>12</sub>	-0.00976(15)	0.008633	0.002651	0.014300	0.012596	0.009109
U <sub>13</sub>	0.01332(15)	0.031175	0.036903	0.029261	0.033816	0.014950
U <sub>23</sub>	0.00143(14)	0.003047	0.004391	0.007529	0.007790	0.026498

atomes	H102	H103	H111	H112	H113	H121
X	0.03829(12)	0.00572(2)	0.55178(8)	0.47294(10)	0.49403(3)	0.45671(2)
Y	0.92661(11)	0.85413(8)	0.85835(10)	0.90418(5)	0.81528(10)	0.94992(2)
Z	-0.01813(12)	-0.14085(7)	0.00835(7)	-0.19053(11)	-0.19352(10)	0.08033(2)
U <sub>11</sub>	0.049644	0.031009	0.031490	0.045806	0.058781	0.035898
U <sub>22</sub>	0.053786	0.034688	0.069268	0.046305	0.051114	0.040852
U <sub>33</sub>	0.058541	0.065453	0.038306	0.058476	0.065622	0.049490
U <sub>12</sub>	0.015214	-0.001842	-0.002352	0.002494	0.007823	-0.006765
U <sub>13</sub>	0.032813	0.013990	0.011905	0.027312	0.043835	0.004879
U <sub>23</sub>	0.002901	0.008960	0.013173	0.024341	-0.000404	0.005822

atomes	H122	H123	H131	H132	H133	H141
X	0.32685(5)	0.27962(8)	0.17523(3)	0.23322(2)	0.07548(6)	0.03628(3)
Y	0.98671(5)	0.99233(7)	0.89021(10)	0.80386(10)	0.82066(7)	0.58296(2)
Z	-0.10444(3)	0.07144(4)	-0.39989(6)	-0.40159(6)	-0.35712(9)	0.50903(9)
U <sub>11</sub>	0.061237	0.071667	0.064732	0.078377	0.043874	0.047941
U <sub>22</sub>	0.039180	0.032607	0.035482	0.049652	0.058964	0.062797
U <sub>33</sub>	0.033245	0.058703	0.034367	0.035043	0.034679	0.053105
U <sub>12</sub>	-0.010007	-0.002316	-0.005068	0.007976	-0.015902	0.008239
U <sub>13</sub>	0.017827	0.039298	0.011228	0.026645	0.007347	0.025894
U <sub>23</sub>	0.009013	-0.007581	0.011314	-0.004279	0.005083	0.015111

atomes	H142	H143
X	0.21639(8)	0.13617(7)
Y	0.59711(3)	0.51500(11)
Z	0.69546(8)	0.66054(2)
U <sub>11</sub>	0.068623	0.076737
U <sub>22</sub>	0.049108	0.039360
U <sub>33</sub>	0.046098	0.058601
U <sub>12</sub>	-0.015862	-0.005904
U <sub>13</sub>	0.031750	0.041322
U <sub>23</sub>	-0.012212	0.014566

Populations de valence et de multipoles

Atomes		S	O1	O2	N1	N2
P <sub>v</sub>	Up	3.31(2)	3.152(6)	3.109(6)	2.653(7)	2.645(7)
	Down	3.33(2)	2.916(6)	2.898(6)	2.325(7)	2.357(7)
P <sub>11+</sub>	Up	0.005(3)	-0.0342(3)	-0.0650(4)	0.009(5)	-0.002(5)
	Down	0.005(3)	-0.0229(3)	-0.0370(4)	0.009(5)	-0.002(5)
P <sub>11-</sub>	Up	-0.067(4)	0.0124(4)	-0.004(4)	-0.009(4)	0.010(5)
	Down	-0.067(4)	0.0124(4)	-0.004(4)	-0.009(4)	0.010(5)
P <sub>10</sub>	Up	0.032(3)	-0.0059(2)	0.0341(9)	0.003(4)	0.013(4)
	Down	0.032(3)	-0.0060(2)	0.0299(9)	0.003(4)	0.013(4)
P <sub>20</sub>	Up	0.039(4)	0.046(1)	0.0719(9)	-0.051(1)	-0.026(5)
	Down	0.039(4)	0.004(1)	0.0379(9)	-0.074(1)	-0.083(5)
P <sub>21+</sub>	Up	0.000(3)	-0.007(4)	0.012(4)	0.004(4)	-0.016(4)
	Down	0.000(3)	-0.007(4)	0.012(4)	0.004(4)	-0.016(4)
P <sub>21-</sub>	Up	-0.023(4)	-0.002(4)	-0.007(4)	-0.007(4)	0.005(4)
	Down	-0.023(4)	-0.002(4)	-0.007(4)	-0.007(4)	0.005(4)
P <sub>22+</sub>	Up	-0.020(3)	-0.087(2)	-0.068(3)	0.0220(2)	0.0189(3)
	Down	-0.020(3)	-0.074(2)	-0.082(3)	0.0180(2)	0.0190(3)
P <sub>22-</sub>	Up	0.007(4)	0.001(4)	0.013(4)	-0.0200(4)	-0.040(2)
	Down	0.007(4)	0.001(4)	0.013(4)	-0.0200(4)	-0.051(2)
P <sub>30</sub>	Up	-0.023(4)	-0.011(6)	0.045(6)	0.003(6)	-0.004(6)
	Down	-0.023(4)	-0.011(6)	0.045(6)	0.003(6)	-0.004(6)
P <sub>31+</sub>	Up	0.000(4)	0.016(5)	0.011(6)	0.016(5)	0.019(5)
	Down	0.000(4)	0.016(5)	0.011(6)	0.016(5)	0.019(5)
P <sub>31-</sub>	Up	-0.026(4)	0.001(5)	-0.008(6)	-0.005(5)	-0.013(5)
	Down	-0.026(4)	0.001(5)	-0.008(6)	-0.005(5)	-0.013(5)
P <sub>32+</sub>	Up	-0.036(4)	-0.0141(7)	-0.012(6)	0.013(5)	-0.004(3)
	Down	-0.036(4)	-0.0141(7)	-0.012(6)	0.013(5)	-0.004(3)
P <sub>32-</sub>	Up	-0.033(4)	0.016(5)	0.008(5)	-0.011(6)	0.015(6)
	Down	-0.033(4)	0.016(5)	0.008(5)	-0.011(6)	0.015(6)
P <sub>33</sub>	Up	0.012(4)	0.0000(5)	0.008(5)	0.125(6)	0.1340(3)
	Down	0.012(4)	0.0000(5)	0.008(5)	0.125(6)	0.1340(3)
P <sub>33-</sub>	Up	-0.005(4)	-0.0060(9)	-0.017(5)	-0.027(6)	-0.040(1)
	Down	-0.005(4)	-0.0060(9)	-0.017(5)	-0.027(6)	-0.040(1)
P <sub>40</sub>	Up	0.007(6)				
	Down	0.007(6)				
P <sub>41+</sub>	Up	-0.002(4)				
	Down	-0.002(4)				
P <sub>41-</sub>	Up	0.003(5)				
	Down	0.003(5)				
P <sub>42+</sub>	Up	-0.018(6)				
	Down	-0.018(6)				
P <sub>42-</sub>	Up	0.001(6)				
	Down	0.001(6)				
P <sub>43+</sub>	Up	-0.011(6)				
	Down	-0.011(6)				
P <sub>43-</sub>	Up	-0.002(6)				
	Down	-0.002(6)				
P <sub>44+</sub>	Up	0.026(5)				
	Down	0.026(5)				
P <sub>44-</sub>	Up	0.004(5)				

	Down	0.004(5)				
--	------	----------	--	--	--	--

Atomes		C1	C2	C3	C4	C5
P <sub>v</sub>	Up	2.01(1)	1.991(9)	2.084(9)	2.027(9)	2.106(9)
	Down	2.15(1)	1.952(9)	2.137(9)	1.992(9)	2.119(9)
P <sub>11+</sub>	Up	0.0399(2)	0.016(6)	-0.003(7)	-0.003(7)	-0.023(6)
	Down	0.0299(2)	0.016(6)	-0.003(7)	-0.003(7)	-0.023(6)
P <sub>11-</sub>	Up	-0.007(6)	-0.036(6)	0.032(6)	0.018(8)	-0.022(7)
	Down	-0.007(6)	-0.036(6)	0.032(6)	0.018(8)	-0.022(7)
P <sub>10</sub>	Up	-0.0231(6)	0.010(6)	-0.020(6)	0.000(6)	-0.004(5)
	Down	-0.0189(6)	0.010(6)	-0.020(6)	0.000(6)	-0.004(5)
P <sub>20</sub>	Up	-0.088(1)	-0.076(5)	-0.108(6)	-0.101(6)	-0.119(6)
	Down	-0.088(1)	-0.076(5)	-0.108(6)	-0.101(6)	-0.119(6)
P <sub>21+</sub>	Up	0.002(5)	-0.004(5)	0.009(5)	-0.012(7)	-0.000(5)
	Down	0.002(5)	-0.004(5)	0.009(5)	-0.012(7)	-0.000(5)
P <sub>21-</sub>	Up	0.017(1)	-0.019(5)	0.002(5)	0.006(6)	-0.022(5)
	Down	0.029(1)	-0.019(5)	0.002(5)	0.006(6)	-0.022(5)
P <sub>22+</sub>	Up	0.042(2)	0.004(6)	-0.021(6)	0.006(6)	-0.047(6)
	Down	0.029(2)	0.004(6)	-0.021(6)	0.006(6)	-0.047(6)
P <sub>22-</sub>	Up	0.005(5)	0.027(5)	0.009(6)	0.014(6)	0.006(6)
	Down	0.005(5)	0.027(5)	0.009(6)	0.014(6)	0.006(6)
P <sub>30</sub>	Up	0.002(7)	0.010(7)	0.009(7)	0.006(7)	0.003(7)
	Down	0.002(7)	0.010(7)	0.009(7)	0.006(7)	0.003(7)
P <sub>31+</sub>	Up	-0.027(6)	0.002(7)	0.011(7)	-0.011(7)	0.005(6)
	Down	-0.027(6)	0.002(7)	0.011(7)	-0.011(7)	0.005(6)
P <sub>31-</sub>	Up	-0.008(6)	-0.0040(3)	0.016(7)	0.008(7)	0.001(7)
	Down	-0.008(6)	-0.0040(3)	0.016(7)	0.008(7)	0.001(7)
P <sub>32+</sub>	Up	0.019(7)	-0.006(7)	-0.002(7)	-0.019(8)	0.000(7)
	Down	0.019(7)	-0.006(7)	-0.002(7)	-0.019(8)	0.000(7)
P <sub>32-</sub>	Up	-0.021(7)	-0.0159(4)	-0.004(7)	0.008(8)	-0.003(7)
	Down	-0.021(7)	-0.0159(4)	-0.004(7)	0.008(8)	-0.003(7)
P <sub>33</sub>	Up	0.149(7)	0.101(1)	0.165(7)	0.127(8)	0.165(8)
	Down	0.149(7)	0.101(1)	0.165(7)	0.127(8)	0.165(8)
P <sub>33-</sub>	Up	-0.018(7)	-0.008(8)	-0.015(8)	-0.019(9)	-0.022(8)
	Down	-0.018(7)	-0.008(8)	-0.015(8)	-0.019(9)	-0.022(8)

Atomes		C6	C7	C8	C9	C10
P <sub>v</sub>	Up	1.989(8)	2.113(9)	2.06(1)	2.039(9)	2.067(9)
	Down	1.948(8)	2.114(9)	2.07(1)	2.055(9)	2.002(9)
P <sub>11+</sub>	Up	-0.019(7)	-0.004(7)	-0.020(5)	-0.003(6)	-0.014(7)
	Down	-0.019(7)	-0.004(7)	-0.020(5)	-0.003(6)	-0.014(7)
P <sub>11-</sub>	Up	0.007(7)	-0.008(6)	0.019(6)	0.004(6)	-0.011(6)
	Down	0.007(7)	-0.008(6)	0.019(6)	0.004(6)	-0.011(6)
P <sub>10</sub>	Up	0.003(6)	0.020(6)	-0.010(6)	0.006(6)	0.018(6)
	Down	0.003(6)	0.020(6)	-0.010(6)	0.006(6)	0.018(6)
P <sub>20</sub>	Up	-0.104(6)	-0.128(5)	0.038(5)	0.032(6)	0.000(6)
	Down	-0.104(6)	-0.128(5)	0.038(5)	0.032(6)	0.000(6)
P <sub>21+</sub>	Up	-0.002(6)	-0.000(5)	0.020(5)	0.018(5)	-0.007(5)
	Down	-0.002(6)	-0.000(5)	0.020(5)	0.018(5)	-0.007(5)
P <sub>21-</sub>	Up	-0.006(6)	0.002(6)	0.007(5)	0.006(5)	-0.015(6)
	Down	-0.006(6)	0.002(6)	0.007(5)	0.006(5)	-0.015(6)
P <sub>22+</sub>	Up	-0.008(6)	-0.004(6)	-0.032(5)	-0.028(5)	-0.006(6)
	Down	-0.008(6)	-0.004(6)	-0.032(5)	-0.028(5)	-0.006(6)
P <sub>22-</sub>	Up	-0.005(6)	0.009(6)	0.035(5)	0.014(5)	-0.004(5)
	Down	-0.005(6)	0.009(6)	0.035(5)	0.014(5)	-0.004(5)
P <sub>30</sub>	Up	0.007(7)	0.012(7)	0.017(7)	-0.005(8)	0.012(7)
	Down	0.007(7)	0.012(7)	0.017(7)	-0.005(8)	0.012(7)
P <sub>31+</sub>	Up	0.015(7)	0.004(7)	-0.085(7)	-0.078(7)	-0.111(7)
	Down	0.015(7)	0.004(7)	-0.085(7)	-0.078(7)	-0.111(7)
P <sub>31-</sub>	Up	0.031(7)	0.004(6)	-0.132(7)	-0.126(7)	0.111(8)
	Down	0.031(7)	0.004(6)	-0.132(7)	-0.126(7)	0.111(8)
P <sub>32+</sub>	Up	-0.005(8)	-0.006(7)	0.008(7)	0.004(7)	0.048(8)
	Down	-0.005(8)	-0.006(7)	0.008(7)	0.004(7)	0.048(8)
P <sub>32-</sub>	Up	0.005(8)	0.006(7)	-0.012(7)	-0.015(7)	0.004(7)
	Down	0.005(8)	0.006(7)	-0.012(7)	-0.015(7)	0.004(7)
P <sub>33</sub>	Up	0.128(8)	0.176(7)	0.076(7)	0.076(7)	0.084(7)
	Down	0.128(8)	0.176(7)	0.076(7)	0.076(7)	0.084(7)
P <sub>33-</sub>	Up	-0.009(9)	-0.011(9)	0.046(7)	0.063(7)	-0.021(7)
	Down	-0.009(9)	-0.011(9)	0.046(7)	0.063(7)	-0.021(7)

Atomes		C11	C12	C13	C14
P <sub>v</sub>	Up	2.044(9)	2.009(9)	2.076(9)	2.079(9)
	Down	2.032(9)	2.012(9)	2.070(9)	2.054(9)
P <sub>11+</sub>	Up	-0.007(6)	-0.023(6)	-0.026(6)	0.025(7)
	Down	-0.007(6)	-0.023(6)	-0.026(6)	0.025(7)
P <sub>11-</sub>	Up	-0.077(6)	0.034(5)	0.031(6)	0.039(8)
	Down	-0.077(6)	0.034(5)	0.031(6)	0.039(8)
P <sub>10</sub>	Up	0.000(6)	0.047(6)	0.029(6)	-0.048(7)
	Down	0.000(6)	0.047(6)	0.029(6)	-0.048(7)
P <sub>20</sub>	Up	-0.011(6)	0.008(6)	0.018(6)	0.022(7)
	Down	-0.011(6)	0.008(6)	0.018(6)	0.022(7)
P <sub>21+</sub>	Up	0.006(5)	-0.015(5)	-0.017(5)	-0.004(6)
	Down	0.006(5)	-0.015(5)	-0.017(5)	-0.004(6)
P <sub>21-</sub>	Up	0.000(6)	-0.012(6)	0.017(6)	-0.003(7)
	Down	0.000(6)	-0.012(6)	0.017(6)	-0.003(7)
P <sub>22+</sub>	Up	-0.014(6)	-0.027(6)	-0.012(5)	-0.025(7)
	Down	-0.014(6)	-0.027(6)	-0.012(5)	-0.025(7)
P <sub>22-</sub>	Up	-0.011(6)	0.010(6)	-0.027(5)	0.000(6)
	Down	-0.011(6)	0.010(6)	-0.027(5)	0.000(6)
P <sub>30</sub>	Up	0.054(8)	0.012(7)	0.024(8)	-0.001(9)
	Down	0.054(8)	0.012(7)	0.024(8)	-0.001(9)
P <sub>31+</sub>	Up	-0.087(7)	-0.094(7)	-0.083(7)	-0.093(8)
	Down	-0.087(7)	-0.094(7)	-0.083(7)	-0.093(8)
P <sub>31-</sub>	Up	0.069(7)	0.102(7)	0.121(8)	-0.105(8)
	Down	0.069(7)	0.102(7)	0.121(8)	-0.105(8)
P <sub>32+</sub>	Up	0.026(7)	0.029(7)	0.019(8)	0.001(8)
	Down	0.026(7)	0.029(7)	0.019(8)	0.001(8)
P <sub>32-</sub>	Up	-0.034(7)	0.011(7)	-0.025(7)	-0.013(8)
	Down	-0.034(7)	0.011(7)	-0.025(7)	-0.013(8)
P <sub>33</sub>	Up	0.052(7)	0.050(7)	0.090(7)	0.096(8)
	Down	0.052(7)	0.050(7)	0.090(7)	0.096(8)
P <sub>33-</sub>	Up	-0.021(7)	-0.012(7)	-0.027(7)	0.020(7)
	Down	-0.021(7)	-0.012(7)	-0.027(7)	0.020(7)

Atomes		H3	H7	H142	H143	H103
P <sub>v</sub>	Up	0.429(6)	0.433(6)	0.458(6)	0.423(7)	0.413(6)
	Down	0.397(6)	0.428(6)	0.470(6)	0.439(7)	0.451(6)
P <sub>11+</sub>	Up	0.089(2)	0.075(1)	0.08(1)	0.060(1)	0.07(1)
	Down	0.089(2)	0.075(1)	0.08(1)	0.060(1)	0.07(1)
P <sub>11-</sub>	Up	0.0200(3)	-0.029(9)	-0.03(1)	-0.0089(6)	-0.017(9)
	Down	0.0200(3)	-0.029(9)	-0.03(1)	-0.0089(6)	-0.017(9)
P <sub>10</sub>	Up	0.0352(3)	-0.017(9)	0.0120(2)	-0.0050(7)	0.038(2)
	Down	0.0352(3)	-0.017(9)	0.0120(2)	-0.0050(7)	0.038(2)
P <sub>20</sub>	Up	-0.0270(3)	-0.0600(4)	-0.02(1)	-0.01(1)	-0.02(1)
	Down	-0.0270(3)	-0.0600(4)	-0.02(1)	-0.01(1)	-0.02(1)
P <sub>21+</sub>	Up	0.0029(4)	0.03(1)	0.00(1)	-0.0259(5)	0.0429(6)
	Down	0.0029(4)	0.03(1)	0.00(1)	-0.0259(5)	0.0429(6)
P <sub>21-</sub>	Up	-0.02(1)	-0.01(1)	0.02(1)	-0.01(1)	-0.0370(9)
	Down	-0.02(1)	-0.01(1)	0.02(1)	-0.01(1)	-0.0370(9)
P <sub>22+</sub>	Up	0.02(1)	0.011(9)	0.00(1)	0.0250(7)	0.02(1)
	Down	0.02(1)	0.011(9)	0.00(1)	0.0250(7)	0.02(1)
P <sub>22-</sub>	Up	0.00(1)	-0.04(1)	0.01(1)	-0.00(1)	-0.03(1)
	Down	0.00(1)	-0.04(1)	0.01(1)	-0.00(1)	-0.03(1)

Atomes	H4	H6	H141	Autres H
P <sub>v</sub>	0.91(1)	0.93(1)	0.94(1)	0.887(4)
P <sub>11+</sub>	0.20(2)	0.18(2)	0.27(2)	0.152(7)
P <sub>11-</sub>	-0.03(2)	-0.09(2)	0.05(2)	-0.019(6)
P <sub>10</sub>	0.03(2)	-0.06(2)	0.04(2)	-0.003(5)
P <sub>20</sub>	-0.05(2)	-0.11(2)	0.01(2)	-0.029(8)
P <sub>21+</sub>	0.02(2)	0.02(2)	0.07(3)	-0.009(8)
P <sub>21-</sub>	-0.00(2)	0.01(2)	0.00(2)	0.005(7)
P <sub>22+</sub>	0.09(2)	0.13(2)	0.18(3)	0.050(8)
P <sub>22-</sub>	0.06(2)	-0.05(2)	-0.02(3)	0.026(8)

## **D-Paramètres du Modèle Final du Radical $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{F}_4\text{CNSSN}$**

Coordonnées et paramètres d'agitation thermiques harmoniques à 100 K par DRX

atomes	S	F1	F2	O	N1	N2
X	0.26261(1)	0.99824(2)	0.76470(3)	0.89763(3)	0.92709(3)	0.41039(4)
Y	0.19525(1)	0.59024(3)	0.36114(2)	1.05484(3)	0.92709(3)	0.33218(4)
Z	0.065378(5)	0.02658(2)	0.03115(2)	0.04063(2)	0.0000000	0.07309(2)
U <sub>11</sub>	0.02398(4)	0.01117(6)	0.01960(8)	0.01955(9)	0.01032(6)	0.0219(1)
U <sub>22</sub>	0.02173(4)	0.01356(7)	0.00868(6)	0.01017(7)	0.01032(6)	0.0191(1)
U <sub>33</sub>	0.01529(3)	0.0289(1)	0.02857(9)	0.02023(8)	0.0136(1)	0.01356(8)
U <sub>12</sub>	-0.01351(3)	0.00274(5)	0.00041(6)	-0.00140(6)	-0.00152(8)	-0.01080(9)
U <sub>13</sub>	-0.00260(2)	-0.00463(6)	-0.00360(7)	-0.00268(7)	-0.00119(6)	-0.00357(7)
U <sub>23</sub>	0.00453(2)	-0.00052(6)	0.00137(6)	-0.00172(6)	-0.00119(6)	0.00349(7)

atomes	C1	C2	C3	C4	C5
X	0.80024(3)	0.84287(3)	0.72025(3)	0.55553(3)	0.42587(3)
Y	0.80024(3)	0.63574(3)	0.51639(3)	0.55553(3)	0.42587(3)
Z	0.0000000	0.01333(2)	0.01507(2)	0.0000000	0.0000000
U <sub>11</sub>	0.00884(6)	0.00953(8)	0.01230(9)	0.01111(7)	0.01363(8)
U <sub>22</sub>	0.00884(6)	0.00933(8)	0.00861(7)	0.01111(7)	0.01363(8)
U <sub>33</sub>	0.0127(1)	0.01530(8)	0.01535(8)	0.0124(1)	0.0115(1)
U <sub>12</sub>	0.00017(8)	0.00068(6)	-0.00036(6)	-0.00186(9)	-0.0047(1)
U <sub>13</sub>	-0.00015(6)	-0.00158(6)	-0.00142(7)	-0.00027(6)	-0.00034(7)
U <sub>23</sub>	-0.00015(6)	-0.00058(6)	-0.00011(6)	-0.00027(6)	-0.00034(7)

## Populations de valence et de multipôles

Atomes		S	F1	F2	O	N1
P <sub>v</sub>	Up	2.93(1)	3.58(1)	3.600(9)	3.02(1)	2.52(2)
	Down	2.67(1)	3.59(1)	3.611(9)	3.00(1)	2.58(2)
P <sub>11+</sub>	Up	-0.093(5)	-0.010(3)	0.004(3)	-0.037(4)	-0.020(4)
	Down	-0.017(5)	-0.010(3)	0.004(3)	-0.037(4)	-0.020(4)
P <sub>11-</sub>	Up	0.009(4)	-0.003(3)	0.001(3)	0.014(4)	/
	Down	0.027(4)	-0.003(3)	0.001(3)	0.014(4)	/
P <sub>10</sub>	Up	0.039(2)	-0.003(3)	-0.001(3)	0.006(3)	/
	Down	0.041(2)	-0.003(3)	-0.001(3)	0.006(3)	/
P <sub>20</sub>	Up	0.174(4)	0.022(4)	0.003(3)	-0.049(4)	-0.023(3)
	Down	0.026(4)	0.022(4)	0.003(3)	-0.049(4)	-0.023(3)
P <sub>21+</sub>	Up	0.002(2)	0.003(3)	0.013(3)	0.009(4)	/
	Down	0.001(2)	0.003(3)	0.013(3)	0.009(4)	/
P <sub>21-</sub>	Up	0.04(1)	0.014(3)	-0.005(3)	0.005(4)	-0.035(3)
	Down	0.02(1)	0.014(3)	-0.005(3)	0.005(4)	-0.035(3)
P <sub>22+</sub>	Up	-0.002(4)	-0.030(3)	-0.051(3)	-0.030(4)	0.010(3)
	Down	-0.005(4)	-0.030(3)	-0.051(3)	-0.030(4)	0.010(3)
P <sub>22-</sub>	Up	0.107(9)	0.002(3)	0.010(3)	-0.011(4)	/
	Down	0.044(9)	0.002(3)	0.010(3)	-0.011(4)	/
P <sub>30</sub>	Up	0.09(1)	0.004(5)	0.002(5)	0.013(5)	/
	Down	0.09(1)	0.004(5)	0.002(5)	0.013(5)	/
P <sub>31+</sub>	Up	-0.07(1)	0.017(4)	0.012(4)	-0.022(5)	-0.016(4)
	Down	-0.07(1)	0.017(4)	0.012(4)	-0.022(5)	-0.016(4)
P <sub>31-</sub>	Up	0.05(1)	0.001(4)	0.010(5)	-0.004(5)	/
	Down	0.05(1)	0.001(4)	0.010(5)	-0.004(5)	/
P <sub>32+</sub>	Up	0.008(9)	0.001(4)	0.013(4)	-0.008(5)	/
	Down	0.008(9)	0.001(4)	0.013(4)	-0.008(5)	/
P <sub>32-</sub>	Up	-0.002(8)	-0.009(4)	-0.008(4)	0.003(5)	0.034(4)
	Down	-0.002(8)	-0.009(4)	-0.008(4)	0.003(5)	0.034(4)
P <sub>33</sub>	Up	0.065(7)	0.001(4)	0.013(4)	0.020(4)	0.027(4)
	Down	0.065(7)	0.001(4)	0.013(4)	0.020(4)	0.027(4)
P <sub>33-</sub>	Up	0.035(8)	0.004(4)	-0.019(4)	0.011(5)	/
	Down	0.035(8)	0.004(4)	-0.019(4)	0.011(5)	/
P <sub>40</sub>	Up	0.03(1)	/	/	0.06(2)	0.005(5)
	Down	0.03(1)	/	/	0.06(2)	0.005(5)
P <sub>41+</sub>	Up	-0.035(7)	/	/	-0.00(1)	/
	Down	-0.035(7)	/	/	-0.00(1)	/
P <sub>41-</sub>	Up	0.01(1)	/	/	0.03(1)	0.008(4)
	Down	0.01(1)	/	/	0.03(1)	0.008(4)
P <sub>42+</sub>	Up	-0.005(8)	/	/	0.02(1)	-0.002(5)
	Down	-0.005(8)	/	/	0.02(1)	-0.002(5)
P <sub>42-</sub>	Up	-0.018(8)	/	/	-0.03(1)	/
	Down	-0.018(8)	/	/	-0.03(1)	/
P <sub>43+</sub>	Up	-0.007(8)	/	/	-0.03(2)	/
	Down	-0.007(8)	/	/	-0.03(2)	/
P <sub>43-</sub>	Up	0.001(9)	/	/	0.02(2)	0.000(5)
	Down	0.001(9)	/	/	0.02(2)	0.000(5)
P <sub>44+</sub>	Up	0.060(7)	/	/	0.02(2)	0.010(4)
	Down	0.060(7)	/	/	0.02(2)	0.010(4)
P <sub>44-</sub>	Up	0.017(7)	/	/	-0.01(2)	/
	Down	0.017(7)	/	/	-0.01(2)	/

Atomes		N2	C1	C2 et C3	C4	C5
P <sub>v</sub>	Up	2.71(1)	2.00(2)	1.945(7)	1.96(2)	2.04(2)
	Down	2.42(1)	2.02(2)	1.933(7)	1.99(2)	2.12(2)
P <sub>11+</sub>	Up	-0.019(3)	0.033(6)	0.013(6)	0.028(7)	-0.05(1)
	Down	-0.035(3)	0.033(6)	0.013(6)	0.028(7)	-0.04(1)
P <sub>11-</sub>	Up	0.0169(4)	/	-0.082(6)	/	/
	Down	0.0159(4)	/	-0.082(6)	/	/
P <sub>10</sub>	Up	-0.029(1)	/	0.002(6)	/	/
	Down	-0.019(1)	/	0.002(6)	/	/
P <sub>20</sub>	Up	-0.050(5)	-0.045(5)	-0.096(6)	-0.043(5)	0.019(4)
	Down	-0.062(5)	-0.045(5)	-0.096(6)	-0.043(5)	0.016(4)
P <sub>21+</sub>	Up	0.005(3)	/	-0.001(6)	/	/
	Down	0.000(3)	/	-0.001(6)	/	/
P <sub>21-</sub>	Up	0.029(5)	0.002(6)	0.008(6)	-0.012(8)	-0.019(1)
	Down	0.053(5)	0.002(6)	0.008(6)	-0.012(8)	-0.016(1)
P <sub>22+</sub>	Up	0.000(2)	-0.039(6)	-0.006(6)	-0.018(6)	0.004(2)
	Down	-0.019(2)	-0.039(6)	-0.006(6)	-0.018(6)	0.005(2)
P <sub>22-</sub>	Up	-0.026(4)	/	0.046(6)	/	/
	Down	-0.019(4)	/	0.046(6)	/	/
P <sub>30</sub>	Up	-0.035(8)	/	-0.005(6)	/	/
	Down	-0.035(8)	/	-0.005(6)	/	/
P <sub>31+</sub>	Up	0.018(7)	0.011(7)	0.039(8)	0.009(7)	-0.090(7)
	Down	0.018(7)	0.011(7)	0.039(8)	0.009(7)	-0.090(7)
P <sub>31-</sub>	Up	-0.008(7)	/	-0.019(7)	/	/
	Down	-0.008(7)	/	-0.019(7)	/	/
P <sub>32+</sub>	Up	0.015(7)	/	-0.01(1)	/	/
	Down	0.015(7)	/	-0.01(1)	/	/
P <sub>32-</sub>	Up	-0.008(6)	-0.011(7)	-0.012(8)	-0.005(8)	0.065(8)
	Down	-0.008(6)	-0.011(7)	-0.012(8)	-0.005(8)	0.065(8)
P <sub>33+</sub>	Up	0.047(6)	-0.114(7)	0.197(7)	-0.072(7)	0.034(8)
	Down	0.047(6)	-0.114(7)	0.197(7)	-0.072(7)	0.034(8)
P <sub>33-</sub>	Up	-0.012(6)	/	0.009(9)	/	/
	Down	-0.012(6)	/	0.009(9)	/	/
P <sub>40</sub>	Up	0.00(1)	0.048(9)	/	-0.025(9)	0.01(1)
	Down	0.00(1)	0.048(9)	/	-0.025(9)	0.01(1)
P <sub>41+</sub>	Up	-0.013(7)	/	/	/	/
	Down	-0.013(7)	/	/	/	/
P <sub>41-</sub>	Up	-0.008(7)	0.016(6)	/	-0.004(6)	-0.003(7)
	Down	-0.008(7)	0.016(6)	/	-0.004(6)	-0.003(7)
P <sub>42+</sub>	Up	0.006(8)	0.011(9)	/	-0.003(9)	0.00(1)
	Down	0.006(8)	0.011(9)	/	-0.003(9)	0.00(1)
P <sub>42-</sub>	Up	0.005(8)	/	/	/	/
	Down	0.005(8)	/	/	/	/
P <sub>43+</sub>	Up	0.024(8)	/	/	/	/
	Down	0.024(8)	/	/	/	/
P <sub>43-</sub>	Up	-0.013(9)	-0.02(1)	/	0.02(1)	0.01(1)
	Down	-0.013(9)	-0.02(1)	/	0.02(1)	0.01(1)
P <sub>44+</sub>	Up	0.004(7)	0.041(8)	/	0.042(9)	-0.004(9)
	Down	0.004(7)	0.041(8)	/	0.042(9)	-0.004(9)
P <sub>44-</sub>	Up	0.001(7)	/	/	/	/
	Down	0.001(7)	/	/	/	/

Valeurs des populations de spin et de multipôles après affinement NP seule.

Atome	S	N2	C5
$P_v$	0.44(2)	0.58(2)	-0.12(2)
$P_{11+}$	-0.048(6)	-0.003(8)	0.006(5)
$P_{11-}$	-0.049(5)	-0.024(7)	/
$P_{10}$	0.032(9)	-0.015(8)	/
$P_{20}$	0.16(1)	0.04(1)	-0.00(1)
$P_{21+}$	0.000(7)	-0.04(1)	/
$P_{21-}$	0.03(1)	0.007(9)	0.006(8)
$P_{22+}$	-0.04(1)	0.02(1)	/
$P_{22-}$	0.018(9)	-0.01(1)	-0.001(8)

Atome	F1	F2	C1	C2	C3	C4	O	N1
$P_v$	0.01(1)	-0.02(1)	-0.04(4)	0.01(1)	0.03(1)	0.02(2)	0.02(1)	0.00(2)

## **E-Paramètres du Modèle Final du Titanate d'Yttrium**

Coordonnées et paramètres d'agitation thermique harmoniques

Atomes		Y	Ti	O1	O2
x	100 K	0.07395(1)	0.5000000	0.4577(1)	0.30919(8)
	20 K	0.074011(3)	0.5000000	0.45745(3)	0.30942(2)
y	100 K	0.2500000	0.0000000	0.2500000	0.05798(6)
	20 K	0.2500000	0.0000000	0.2500000	0.05789(2)
z	100 K	-0.02188(1)	0.0000000	0.1212(1)	-0.30947(8)
	20 K	-0.022029(4)	0.0000000	0.12109(4)	-0.30944(2)
U <sub>11</sub>	100 K	0.00238(2)	0.00262(4)	0.0045(2)	0.0039(1)
	20 K	0.001715(6)	0.00207(1)	0.00394(4)	0.00373(3)
U <sub>22</sub>	100 K	0.00320(2)	0.00234(4)	0.0034(2)	0.0053(1)
	20 K	0.001673(5)	0.001396(9)	0.00275(4)	0.00414(3)
U <sub>33</sub>	100 K	0.00286(2)	0.00268(4)	0.0045(2)	0.0043(1)
	20 K	0.001845(5)	0.001991(8)	0.00389(4)	0.00375(3)
U <sub>12</sub>	100 K	0.0000000	0.00000(3)	0.0000000	-0.0007(1)
	20 K	0.0000000	0.000017(7)	0.0000000	-0.00061(2)
U <sub>13</sub>	100 K	-0.00013(1)	0.00001(3)	-0.0008(1)	-0.00077(9)
	20 K	-0.000079(3)	-0.000038(6)	-0.00065(3)	-0.00061(2)
U <sub>23</sub>	100 K	0.0000000	-0.00003(2)	0.0000000	0.00050(9)
	20 K	0.0000000	-0.000058(6)	0.0000000	0.00043(2)

Paramètres d'agitation thermique anharmoniques des atomes Y et Ti

Paramètres de Gram-Charlier de l'expérience à 100 K

G-C ordre	G-C parameters	Y	Ti
3	111	-0.0006(2)	/
	222	/	/
	333	0.0003(2)	/
	112	/	/
	122	0.0001(2)	/
	113	-0.0003(4)	/
	133	0.0002(4)	/
	223	-0.0001(2)	/
	233	/	/
	123	/	/
4	1111	-0.0004(1)	0.0003(2)
	2222	-0.0000(4)	0.00001(6)
	3333	-0.0002(2)	-0.0003(3)
	1112	/	-0.0006(4)
	1113	0.0001(3)	0.0006(6)
	1122	-0.0004(2)	-0.0003(5)
	1123	/	-0.0004(9)
	1133	0.0002(5)	0.0003(9)
	1222	/	0.0004(2)
	1223	0.0000(4)	-0.0016(7)
	1233	/	0.001(1)
	1333	0.0003(4)	0.0014(7)
	2223	/	-0.0000(2)
	2233	-0.0005(3)	-0.0007(5)
2333	/	0.0004(5)	
5	11111	-0.00017(6)	/
	22222	/	/
	33333	0.00008(8)	/
	11112	/	/
	11113	-0.0002(1)	/
	11122	-0.00011(8)	/
	11123	/	/
	11133	-0.0002(2)	/
	11222	/	/
	11223	-0.0001(1)	/
	11333	0.0001(2)	/
	12222	-0.00001(4)	/
	12223	/	/
	12233	-0.0002(2)	/
	12333	/	/
	13333	0.0002(2)	/
	22223	-0.00000(4)	/
22233	/	/	
22333	0.00005(9)	/	
23333	/	/	
6	111111	-0.00020(6)	0.0001(1)

	222222	-0.00000(1)	0.00001(2)
	333333	-0.00013(8)	-0.0001(1)
	111112	/	-0.0002(2)
	111113	-0.00012(2)	0.0003(3)
	111122	-0.0003(1)	-0.0001(2)
	111123	/	-0.0002(5)
	111133	-0.0000(2)	0.0005(5)
	111222	/	-0.00004(14)
	111223	0.0004(2)	-0.0002(4)
	111233	/	-0.0003(6)
	111333	0.0003(3)	0.0009(4)
	112222	-0.00010(7)	0.000(1)
	112233	-0.0008(3)	-0.0003(3)
	112223	/	-0.0005(5)
	112333	/	-0.0004(6)
	113333	-0.0001(3)	-0.0004(5)
	122222	/	0.00012(6)
	122223	-0.0001(1)	-0.0005(2)
	122233	/	0.0003(4)
	122333	0.0002(3)	-0.0001(5)
	123333	/	0.0004(8)
	133333	0.0002(3)	0.0005(4)
	222223	/	0.00002(7)
	222233	-0.00017(7)	-0.0003(1)
	222333	/	0.00003(2)
	223333	-0.0002(1)	-0.0004(3)
	233333	/	0.0003(3)

**Tableau A51 : Paramètres de Gram-Charlier de l'expérience à 20 K.**

G-C order	G-C parameters	Y	Ti
Order 3	111	-0.00006(3)	/
	222	/	/
	333	0.00009(3)	/
	112	/	/
	122	0.00018(3)	/
	113	0.00014(5)	/
	133	-0.00022(5)	/
	223	-0.00008(3)	/
	233	/	/
	123	/	/
Order 4	1111	0.00015(2)	0.00019(3)
	2222	0.000008(4)	0.000034(8)
	3333	0.00008(2)	0.00004(3)
	1112	/	-0.00021(6)
	1113	0.00002(4)	0.00020(7)
	1122	0.00014(3)	0.00005(6)
	1123	/	0.00029(9)
	1133	-0.00022(6)	-0.00027(9)

	1222	/	0.00008(3)
	1223	-0.00000(4)	-0.00016(7)
	1233	/	0.0003(1)
	1333	-0.00002(4)	-0.00001(8)
	2223	/	0.00004(3)
	2233	-0.00015(3)	-0.00000(5)
	2333	/	-0.00007(6)
Order 5	11111	-0.000005(6)	/
	22222	/	/
	33333	0.000031(7)	/
	11112	/	/
	11113	0.00001(1)	/
	11122	0.000005(8)	/
	11123	/	/
	11133	-0.00004(2)	/
	11222	/	/
	11223	0.00004(1)	/
	11333	0.00003(2)	/
	12222	0.000017(4)	/
	12223	/	/
	12233	-0.00002(1)	/
	12333	/	/
	13333	-0.00004(3)	/
	22223	0.000001(3)	/
	22233	/	/
	22333	-0.000033(8)	/
	23333	/	/
Order 6	111111	0.000022(5)	0.00003(1)
	222222	0.000001(1)	0.000006(1)
	333333	0.000003(6)	-0.00002(1)
	111112	/	-0.00004(2)
	111113	0.00000(1)	0.00005(3)
	111122	0.00012(1)	0.00009(2)
	111123	/	0.00007(4)
	111133	0.00005(2)	0.00005(4)
	111222	/	-0.00000(1)
	111223	0.00002(2)	0.00001(3)
	111233	/	0.00008(6)
	111333	0.00001(2)	0.00005(3)
	112222	0.000033(5)	0.00004(1)
	112233	-0.00017(2)	0.00006(2)
	112223	/	-0.00015(4)
	112333	/	0.00007(5)
	113333	0.00003(2)	0.00002(3)
	122222	/	0.000013(5)
	122223	0.000004(7)	-0.00001(1)
	122233	/	0.00001(3)
	122333	-0.00005(2)	-0.00009(3)
	123333	/	0.00006(4)
	133333	-0.00000(1)	0.00000(3)

	222223	/	0.000004(4)
	222233	-0.000041(5)	-0.000009(9)
	222333		0.00001(1)
	223333	0.00002(1)	0.00007(2)
	233333	/	-0.00000(2)

Populations de valence et de multipôles à 100 K et 20 K

Atomes		Y	Ti	O1	O2
P <sub>v</sub>	100 K	1.38(14)	3.48(12)	6.68(4)	6.72(3)
	20 K	2.02(4)	3.66(4)	6.36(2)	6.48(1)
P <sub>11+</sub>	100 K	-0.03(1)	/	-0.05(4)	0.03(4)
	20 K	0.003(4)	/	-0.09(2)	-0.03(2)
P <sub>11-</sub>	100 K	0.08(1)	/	-0.00(4)	0.04(4)
	20 K	0.041(4)	/	0.04(2)	-0.02(2)
P <sub>10</sub>	100 K	/	/	/	-0.07(4)
	20 K	/	/	/	-0.08(2)
P <sub>20</sub>	100 K	0.00(2)	0.05(1)	0.02(3)	-0.03(4)
	20 K	0.024(6)	0.035(6)	0.03(1)	-0.04(2)
P <sub>21+</sub>	100 K	/	-0.04(2)	/	-0.11(3)
	20 K	/	-0.002(6)	/	-0.01(2)
P <sub>21-</sub>	100 K	/	0.01(1)	/	0.03(4)
	20 K	/	-0.014(6)	/	0.10(2)
P <sub>22+</sub>	100 K	0.01(1)	0.01(1)	0.02(3)	0.07(4)
	20 K	0.008(3)	-0.014(5)	-0.01(2)	0.01(2)
P <sub>22-</sub>	100 K	0.08(2)	0.04(1)	-0.01(4)	-0.07(4)
	20 K	-0.013(5)	0.038(5)	0.01(2)	-0.13(2)
P <sub>30</sub>	100 K	/	/	/	-0.09(5)
	20 K	/	/	/	-0.15(2)
P <sub>31+</sub>	100 K	0.03(1)	/	0.03(4)	-0.20(5)
	20 K	0.014(3)	/	0.01(2)	-0.05(2)
P <sub>31-</sub>	100 K	-0.03(1)	/	-0.09(4)	-0.08(4)
	20 K	0.019(3)	/	-0.12(2)	0.08(2)
P <sub>32+</sub>	100 K	/	/	/	0.09(5)
	20 K	/	/	/	-0.04(2)
P <sub>32-</sub>	100 K	/	/	/	0.12(5)
	20 K	/	/	/	-0.09(2)
P <sub>33+</sub>	100 K	-0.06(1)	/	-0.00(4)	-0.05(5)
	20 K	-0.005(3)	/	0.09(2)	0.00(3)
P <sub>33-</sub>	100 K	0.01(1)	/	-0.01(3)	-0.07(4)
	20 K	0.027(3)	/	-0.01(2)	0.02(2)
P <sub>40</sub>	100 K	-0.04(2)	-0.08(1)	0.01(4)	-0.03(7)
	20 K	-0.024(5)	-0.073(5)	0.02(2)	0.00(2)
P <sub>41+</sub>	100 K	/	-0.009(9)	/	0.03(5)
	20 K	/	-0.018(3)	/	0.02(2)
P <sub>41-</sub>	100 K	/	-0.07(1)	/	-0.04(4)
	20 K	/	0.000(3)	/	-0.00(2)
P <sub>42+</sub>	100 K	-0.01(1)	0.04(1)	-0.02(5)	-0.01(5)
	20 K	0.014(3)	0.006(4)	0.01(2)	0.02(2)
P <sub>42-</sub>	100 K	0.06(2)	0.07(1)	-0.01(5)	0.06(6)
	20 K	-0.006(5)	0.073(5)	0.01(3)	0.06(3)
P <sub>43+</sub>	100 K	/	0.04(1)	/	-0.02(5)
	20 K	/	0.001(5)	/	0.02(3)
P <sub>43-</sub>	100 K	/	-0.04(1)	/	-0.03(5)
	20 K	/	-0.009(4)	/	-0.05(2)
P <sub>44+</sub>	100 K	-0.07(1)	0.02(1)	0.09(4)	0.00(6)
	20 K	-0.044(4)	0.004(4)	0.12(2)	0.08(3)
P <sub>44-</sub>	100 K	-0.01(1)	-0.02(1)	0.07(4)	-0.02(7)
	20 K	-0.013(3)	-0.004(4)	0.06(2)	-0.06(3)

Populations de valence et de multipôles après affinements joints

Atomes		Y	Ti	O1	O2
P <sub>v</sub>	Up	1.00(2)	2.36(2)	3.17(2)	3.231(9)
	Down	1.02(2)	1.26(2)	3.18(2)	3.234(9)
P <sub>11+</sub>	Up	0.001(2)	/	-0.056(9)	-0.01(1)
	Down	0.001(2)	/	-0.056(9)	-0.01(1)
P <sub>11-</sub>	Up	0.018(2)	/	0.022(1)	-0.02(1)
	Down	0.018(2)	/	0.022(1)	-0.02(1)
P <sub>10</sub>	Up	/	/	/	-0.05(3)
	Down	/	/	/	-0.05(3)
P <sub>20</sub>	Up	0.011(2)	0.046(2)	0.015(7)	-0.028(8)
	Down	0.011(2)	0.005(2)	0.015(7)	-0.028(8)
P <sub>21+</sub>	Up	/	0.006(1)	/	-0.025(8)
	Down	/	0.000(1)	/	-0.025(8)
P <sub>21-</sub>	Up	/	-0.005(1)	/	-0.007(8)
	Down	/	-0.005(1)	/	-0.007(8)
P <sub>22+</sub>	Up	0.003(1)	-0.013(1)	-0.009(8)	0.064(8)
	Down	0.003(1)	-0.004(1)	-0.009(8)	0.064(8)
P <sub>22-</sub>	Up	-0.004(2)	0.062(1)	-0.003(8)	0.008(9)
	Down	-0.004(2)	0.000(1)	-0.003(8)	0.008(9)
P <sub>30</sub>	Up	/	/	/	-0.07(1)
	Down	/	/	/	-0.07(1)
P <sub>31+</sub>	Up	0.007(1)	/	0.007(8)	-0.08(1)
	Down	0.007(1)	/	0.007(8)	-0.08(1)
P <sub>31-</sub>	Up	0.010(1)	/	-0.07(1)	-0.02(1)
	Down	0.010(1)	/	-0.07(1)	-0.02(1)
P <sub>32+</sub>	Up	/	/	/	0.03(1)
	Down	/	/	/	0.03(1)
P <sub>32-</sub>	Up	/	/	/	0.03(1)
	Down	/	/	/	0.03(1)
P <sub>33</sub>	Up	-0.002(1)	/	0.05(1)	-0.01(1)
	Down	-0.002(1)	/	0.05(1)	-0.01(1)
P <sub>33-</sub>	Up	0.013(1)	/	-0.002(9)	-0.05(1)
	Down	0.013(1)	/	-0.002(9)	-0.05(1)
P <sub>40</sub>	Up	-0.012(2)	-0.093(2)	0.01(2)	0.03(2)
	Down	-0.012(2)	0.000(2)	0.01(2)	0.03(2)
P <sub>41+</sub>	Up	/	-0.008(2)	/	-0.01(2)
	Down	/	-0.008(2)	/	-0.01(2)
P <sub>41-</sub>	Up	/	0.002(2)	/	0.00(1)
	Down	/	0.002(2)	/	0.00(1)
P <sub>42+</sub>	Up	0.007(1)	0.006(2)	0.003(1)	0.01(1)
	Down	0.007(1)	0.006(2)	0.003(1)	0.01(1)
P <sub>42-</sub>	Up	-0.003(2)	0.090(6)	-0.012(2)	0.03(1)
	Down	-0.003(2)	0.005(6)	-0.012(2)	0.03(1)
P <sub>43+</sub>	Up	/	-0.006(2)	/	0.01(2)
	Down	/	-0.006(2)	/	0.01(2)
P <sub>43-</sub>	Up	/	-0.004(2)	/	-0.04(1)
	Down	/	-0.004(2)	/	-0.04(1)
P <sub>44+</sub>	Up	-0.022(2)	0.001(2)	0.065(6)	0.05(2)
	Down	-0.022(2)	0.001(2)	0.065(6)	0.05(2)
P <sub>44-</sub>	Up	-0.007(1)	-0.004(2)	0.04(1)	-0.05(2)
	Down	-0.007(1)	-0.004(2)	0.04(1)	-0.05(2)

## Affinements DNP

Atomes	Y	Ti	O1	O2
$\kappa$	/	1.05(2)	/	/
$\kappa'$	/	0.75(3)	/	/
$P_v$	0.06(2)	0.92(2)	0.014(4)	-0.000(2)
$P_{20}$	/	0.031(2)	/	/
$P_{21+}$	/	0.000(2)	/	/
$P_{21-}$	/	0.000(2)	/	/
$P_{22+}$	/	-0.007(2)	/	/
$P_{22-}$	/	0.05(2)	/	/
$P_{40}$	/	-0.06(1)	/	/
$P_{41+}$	/	0.002(7)	/	/
$P_{41-}$	/	-0.016(5)	/	/
$P_{42+}$	/	0.001(8)	/	/
$P_{42-}$	/	0.061(9)	/	/
$P_{43+}$	/	0.005(8)	/	/
$P_{43-}$	/	-0.003(7)	/	/
$P_{44+}$	/	-0.004(7)	/	/
$P_{44-}$	/	0.006(7)	/	/

## Modélisation multi-techniques de la densité électronique

Il est désormais possible, en utilisant le modèle de densité électronique résolue en spin (CRM2), de combiner les diffractions des rayons X et des neutrons (polarisés) pour déterminer les distributions électroniques de charge et de spin de matériaux magnétiques cristallins. Cette méthode permet la mise en évidence des chemins d'interactions rendant compte de l'ordre magnétique. Le modèle résolu en spin a été appliqué aux complexes de coordination avec un métal de transition portant la majorité du moment magnétique, il a été ensuite utilisé pour étudier les radicaux purs organiques contenant des électrons non appariés délocalisés sur un groupement chimique et les matériaux inorganiques.

Dans le radical Nit(SMe)Ph, la modélisation des densités de charge et de spin a permis, en accord avec les résultats antérieurs, de montrer que le spin est délocalisé sur le groupe O-N-C-N-O (fonction nitronyle nitroxyde). Elle a également permis de montrer l'implication des liaisons hydrogène dans les interactions magnétiques ferromagnétique observé en dessous de 0.6K. Cette étude a mis en évidence une répartition dissymétrique de la population de spin sur les deux groupes N—O dont seuls les calculs CASSCF permettent de reproduire l'amplitude. Cette dissymétrie proviendrait d'une combinaison d'effets moléculaires et cristallins.

Dans le radical  $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{F}_4\text{CNSSN}$  de la famille des dithiadiazolyles, la modélisation par affinement joint montre que la majorité du spin est porté par le groupement -CNSSN en accord avec les travaux antérieurs. Grace aux propriétés topologiques de la densité de charge, des interactions halogène, chalcogène et  $\pi$  ont été mis en évidence. Certaines de ces interactions favorisent des couplages magnétiques, notamment les contacts S...N2 entre molécules voisines pouvant contribuer à l'ordre ferromagnétique observé à très basse température (1.3K).

Quant au matériau inorganique, YTiO<sub>3</sub>, les densités de charge en phases paramagnétique et ferromagnétique ont été déterminées ainsi que la densité de spin dans la phase ferromagnétique. Les résultats de cette étude montrent que les orbitales  $d$  les plus peuplées en électrons de l'atome de Ti sont  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ . L'ordre orbital présent dans ce matériau est observé à 100 et à 20 K suggérant que l'ordre orbitalaire est lié à la distorsion des octaèdres. La fonction d'onde de l'électron non apparié est une combinaison linéaire de ces orbitales  $t_{2g}$ .

**Mots clés** : diffraction de rayons X, diffraction de neutrons polarisés, affinement joint, densité électronique de charge et de spin, interactions intermoléculaires.

## Multi-technique modeling of electronic density

X-ray and neutron diffraction methods can be combined to determine simultaneously electron charge and spin densities in crystals based on spin resolved electron density model developed at CRM2. This method enables to carry out the study of interaction paths leading to the observed ferromagnetic order. First applications of this model were to coordination complexes, where the unpaired electron is mainly located on the transition metal, then generalized to explore organic radicals and to inorganic materials.

In radical Nit(SMe)Ph, the modeling of the experimental charge and spin densities showed localization of spin density on O-N-C-N-O group (nitronyl -nitroxyde function), in agreement with previous works. It is also evidenced the involvement of the hydrogen bonds in the magnetic interactions leading to the ferromagnetic transition at very low temperature (0.6K). This study revealed dissymmetrical spin population of the two N-O groups that only CASSCF-type calculations can reproduce in amplitude (not DFT). This dissymmetry originates from both molecular and crystal effects.

In radical  $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{F}_4\text{CNSSN}$  belonging to the family of dithiadiazoly, the joint refinement showed that the majority of the spin is distributed on -CNSSN group in agreement with the previous works. From topological properties of the charge density, halogen, chalcogen and  $\pi$  interactions have been highlighted. The most important magnetic interactions are observed through the network formed by contacts S ... N2 between neighboring molecules leading to the ferromagnetic order below 1.23K.

Concerning the inorganic material, YTiO<sub>3</sub>, the charge densities in both paramagnetic and ferromagnetic phases and spin density were modelled. The results show that the most populated  $d$  orbitals of Ti atom are  $d_{xz}$  and  $d_{yz}$ . The orbital ordering evidenced in this material is observed at 100 and 20 K due to the orthorhombic distorsion. The wave function of the unpaired electron is a linear combination of these particularly populated  $t_{2g}$  orbitals.

**Keywords**: X-ray diffraction, polarized neutron diffraction, joint refinement, spin density, charge density, intermolecular interactions.