HAL
open science

Distribution et topologie de la densité électronique et potentiel électrostatique à partir de la diffraction X haute résolution dans trois Aluminosilicates modèles : natrolite, scolécite et spodumène

Sandrine Kuntzinger

To cite this version:

Sandrine Kuntzinger. Distribution et topologie de la densité électronique et potentiel électrostatique à partir de la diffraction X haute résolution dans trois Aluminosilicates modèles : natrolite, scolécite et spodumène. Physique [physics]. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 1999. Français. NNT : 1999NAN10200 . tel-01747580

HAL Id: tel-01747580

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01747580v1

Submitted on 29 Mar 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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

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

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.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

FACULTE DES SCIENCES

U.F.R. Sciences & Techniques de la Matière et des Procédés
Ecole Doctorale Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

Thèse

Présentée pour l'obtention du titre de
Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1

en Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux
Par

Sandrine KUNTZINGER

Distribution et Topologie de la densité électronique et Potentiel électrostatique à partir de la diffraction X haute résolution dans trois Aluminosilicates modèles : natrolite, scolécite et spodumène

Soutenue le 12 novembre 1999

Membres du jury :

Président :	**P. Mangin**	Professeur, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.
Rapporteurs :	**P. Becker**	Professeur, Ecole Centrale de Paris.
	D. Schwarzenbach	Professeur, Université de Lausanne, Suisse.
Examinateurs :	**C. Lecomte**	Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy 1.
	Y. Dusausoy	Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy 1.
Directeur de Thèse :	**N.E. Ghermani**	Maître de Conférences, Université Henri Poincaré, Nancy 1.

Laboratoire de Cristallographie et Modélisation des Matériaux Minéraux et Biologiques
LCM^3B
UPRES A CNRS 7036

A mes Parents

A mon Ami

AVANT-PROPOS

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au laboratoire de Cristallographie et Modélisation des Matériaux Minéraux et Biologiques. Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur le Professeur C. Lecomte, directeur du LCM^{3}B, de m'avoir accueillie dans son unité. Je tiens à exprimer une grande reconnaissance à Monsieur le Professeur Y. Dusausoy pour m'avoir fait découvrir la minéralogie et les silicates ainsi que de m'avoir toujours consacré du temps pour répondre à mes interrogations. Tous deux ayant contribué à une partie de ce travail et apporté des critiques constructives tout au long de cette recherche. Je les remercie également d'avoir accepté d'être membres du jury.

Je tiens à exprimer mes remerciements à N. E. Ghermani qui a dirigé ces études. Je le remercie de m'avoir fait partager ses connaissances et son " savoir-faire " ainsi que de m'avoir consacré une grande partie de son temps. La rigueur et la persévérance dans son travail m'ont souvent encouragée dans les moments les plus difficiles de ma thèse.

Je suis très reconnaissante à l'honneur que m'ont fait Messieurs les Professeurs P. Becker et D. Schwarzenbach en acceptant d'être rapporteurs et membres du jury de ma thèse. Je remercie vivement Monsieur le Professeur P. Mangin, de m'avoir permis de m'initier à l'enseignement et d'avoir bien voulu faire partie des membres du jury en examinant mon travail.

J'adresse également mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur N. K. Hansen pour les nombreuses discussions que nous avons eues. Mes multiples questions n'ont jamais eu raison de sa patience et ont toujours trouvé une réponse.

Mes remerciements vont également à S. Dahaoui pour avoir collaboré avec nous et effectué plusieurs mesures de diffraction sur détecteur bidimensionnel du type CCD. Je ne saurais oublier l'ensemble des membres du laboratoire qui a contribué de près ou de loin à mon travail, qu'il trouve ici mes plus sincères remerciements.

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

INTRODUCTION.....1

MATERIAUX ET MOTIVATION

CHAPITRE I
INTRODUCTION MINERALOGIQUE ET STRUCTURALE DES MATERIAUX D'ETUDE : LA NATROLITE, LA SCOLECITE ET LE SPODUMENE α

I.A- INTRODUCTION ET RAPPELS SUR LA CLASSIFICATION DES SILICATES.....5

I.B- LA NATROLITE ET LA SCOLECITE.....8

I.B.1 Les caractéristiques structurales des tectosilicates..... 8

I.B.2 Symétrie et structure de la Natrolite et la Scolécite..... 11

I.C- LE SPODUMENE α.....15

I.C.1 Les caractéristiques structurales des inosilicates..... 15

I.C.2 Symétrie et structure du Spodumène α.....18

I.D- LA MOTIVATION DU TRAVAIL..... 20

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... 23

THEORIES ET METHODES

CHAPITRE II
LA DIFFRACTION DES RAYONS X : L'ANALYSE AU NIVEAU ATOMIQUE

II.A- LE RAYONNEMENT X.....25

II.A.1 Introduction.....25

II.A.2 Caractéristiques physiques des rayons X..... 25

II.A.3 Modes de production des rayons X..... 26

II.B- L'INTERACTION RAYONNEMENT X-MATIERE.....29

II.B.1 Bilan global des interactions..... 29

II.B.2 Diffusion des rayons X par un ensemble d'électrons : cas d'un atome.....30

II.B.3 Diffraction X par un arrangement périodique d'atomes : cas d'un cristal parfait.....34

II.B.4 Représentations géométriques de la condition de diffraction.....39
II.B.5 Phénomènes d'agitation thermique : Facteur de Debye-Waller.....41
II.B.6 Pouvoir réflecteur et intensité intégrée.....46
II.B.7 Phénomène d'absorption des rayons X.....47
II.B.8 Phénomène d'extinction des rayons X.....48

II.C- LA DETECTION DES RAYONS X.....50
II.C.1 Détecteurs ponctuels.....50
II.C.2 Détecteurs plans.....53

II.D- LA GEOMETRIE D'UNE MESURE DE DIFFRACTION X.....55
II.D.1 Géométrie équatoriale : cas des détecteurs ponctuels.....56
II.D.2 Géométrie de rotation-oscillation : cas des détecteurs bidimensionnels.....59

CHAPITRE III
LE TRAITEMENT ET LA REDUCTION DES DONNEES DE DIFFRACTION X : LA QUALITE DE LA MESURE

III.A- INTRODUCTION.....61

III.B- L'ANALYSE DES PROFILS ET L'INTEGRATION DES INTENSITES.....62
III.B.1 Modélisation des largeurs et du profil de raie de l'intensité.....62
III.B.2 Centre du pic d'intensité.....64
III.B.3 Limites d'intégration du pic d'intensité.....65
III.B.4 Intensité nette intégrée.....67

III.C- LA REMISE A L'ECHELLE DES INTENSITES INTEGREES.....68

III.D- LES CORRECTIONS DU PHENOMENE D'ABSORPTION DES RAYONS X.....71
III.D.1 Correction d'absorption par intégration numérique.....71
III.D.2 Correction empirique d'absorption anisotrope.....73

III.E- LA REDUCTION DES DONNEES.....74
III.E.1 Moyenne pondérée des réflexions équivalentes.....74
III.E.2 Facteurs de consistance interne des données.....79

III.F- L'ANALYSE DE VARIANCE.....80

III.G- LA CORRECTION DU PHENOMENE D'EXTINCTION.....82

CHAPITRE IV
LA DENSITE ELECTRONIQUE, SA TOPOLOGIE ET LE POTENTIEL ELECTROSTATIQUE : UNE CARACTERISATION FONDAMENTALE DE LA LIAISON CHIMIQUE ET DE L'INTERACTION

IV.A- LA DETERMINATION DE LA DENSITE ELECTRONIQUE EXPERIMENTALE..... 87

IV.A.1 Introduction..... 87

IV.A.2 Modélisation de la densité électronique..... 89

IV.A.3 Représentations de la densité électronique..... 96

IV.B- LA TOPOLOGIE DE LA DENSITE ELECTRONIQUE..... 99

IV.B.1 Notions topologiques de base..... 99

IV.B.2 Frontières atomiques définies par le gradient de $\rho(\vec{r})$..... 102

IV.B.3 Caractérisation de la liaison chimique par le laplacien de $\rho(\vec{r})$..... 105

IV.C- LES PROPRIETES ELECTROSTATIQUES..... 108

IV.C.1 Introduction..... 108

IV.C.2 Energie et potentiel électrostatique..... 109

IV.C.3 Détermination du potentiel électrostatique..... 109

CHAPITRE V
LA METHODE STATISTIQUE DES LEVIERS DANS LES AFFINEMENTS PAR MOINDRES CARRES : UNE ANALYSE QUALITATIVE DE L'INFORMATION DANS LES DONNEES

V.A- LES AFFINEMENTS PAR LA METHODE DES MOINDRES CARRES..... 115

V.A.1 Introduction..... 115

V.A.2 Généralités sur la méthode des moindres carrés linéaires..... 116

V.A.3 Application de la méthode des moindres carrés aux données de diffraction X..... 117

V.B- LA METHODE STATISTIQUE DES LEVIERS..... 122

V.B.1 Analyse de l'information apportée par la diffraction X..... 122

V.B.2 Analyse des résidus des affinements des moindres carrés..... 126

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... 129

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

EXPERIENCES ET AFFINEMENTS

CHAPITRE VI
LES EXPERIENCES DE DIFFRACTION X SUR NOS MATERIAUX : LE CHOIX DES ECHANTILLONS CRISTALLINS, LES CONDITIONS DE MESURE ET LE TRAITEMENT DES DONNEES

VI.A- LES CRISTAUX DE SILICATES 135

VI.A.1 Sources et critères de sélection des cristaux pour les mesures de diffraction X 135

VI.A.2 Description des cristaux de silicates étudiés 136

VI.B- LES CONDITIONS EXPERIMENTALES DE DIFFRACTION X 139

VI.B.1 Mesure sur la natrolite 140

VI.B.2 Mesure sur la scolécite 142

VI.B.3 Mesures sur le spodumène α 144

VI.C- L'ANALYSE ET LE TRAITEMENT DES DONNEES 146

CHAPITRE VII
GENERALITES SUR LA DETERMINATION DE STRUCTURE ET DE DENSITE ELECTRONIQUE DANS LES COMPOSES ETUDIES : LES HYPOTHESES, LES STRATEGIES ET LES AFFINEMENTS

VII.A- LES HYPOTHESES DE TRAVAIL 155

VII.A.1 Facteurs de diffusion atomique 155

VII.A.2 Paramètres du modèle multipolaire 164

VII.B- LES STRATEGIES D'AFFINEMENT 171

VII.B.1 Redétermination précise de la structure des matériaux étudiés 172

VII.B.2 Affinement multipolaire de la densité électronique 174

VII.B.3 Affinement Kappa : obtention des charges atomiques des silicates 177

VII.C- LES APPLICATIONS AUX COMPOSES ETUDIES 178

VII.C.1 La natrolite 178

VII.C.2 La scolécite 182

VII.C.3 Le spodumène α 190

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 199

RESULTATS ET PROPRIETES

CHAPITRE VIII
DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS : LA STRUCTURE, LA DENSITE ELECTRONIQUE ET LES PROPRIETES ELECTROSTATIQUES DES MATERIAUX ETUDIES

VIII.A- LA DESCRIPTION STRUCTURALE DES COMPOSES ETUDIES.....203

VIII.A.1 Détails structuraux des zéolithes étudiées.....204

VIII.A.2 Détails structuraux du pyroxène étudié.....213

VIII.A.3 Comparaison de la structure des silicates étudiés.....216

VIII.B- L'AGITATION THERMIQUE DES ATOMES 221

VIII.B.1 Cas des zéolithes.....223

VIII.B.2 Cas du spodumène α.....225

VIII.B.3 Comparaison de l'agitation thermique dans les composés étudiés.....225

VIII.C- LA DENSITE ELECTRONIQUE DANS LES SILICATES ETUDIES.....227

VIII.C.1 Densité électronique de déformation dans les zéolithes.....228

VIII.C.2 Densité électronique de déformation dans le spodumène.....240

VIII.C.3 Comparaison de la densité électronique dans nos silicates.....248

VIII.D- LA TOPOLOGIE DE LA DISTRIBUTION DE DENSITE ELECTRONIQUE..... 250

VIII.D.1 Propriétés topologiques de la densité électronique dans la natrolite.....250

VIII.D.2 Propriétés topologiques de la densité électronique dans la scolécite.....255

VIII.D.3 Propriétés topologiques de la densité dans le spodumène α.....260

VIII.D.4 Comparaison des propriétés topologiques de $\rho(\vec{r})$ dans les silicates étudiés.....264

VIII.E- LES CHARGES NETTES ATOMIQUES DANS LES SILICATES ETUDIES.....270

VIII.E.1 Charges atomiques dans les zéolithes : natrolite et scolécite.....272

VIII.E.2 Charges atomiques dans le spodumène α.....273

VIII.E.3 Récapitulatifs des charges atomiques obtenues dans nos composés.....274

VIII.F- LES PROPRIETES ELECTROSTATIQUES DES COMPOSES ETUDIES..... 276

VIII.F.1 Potentiel électrostatique autour des cations de nos composés.....277

VIII.F.2 Potentiel de Madelung et énergie électrostatique de l'unité formulaire.....284

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....291

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

CCD ET HAUTE RESOLUTION

CHAPITRE IX
LE DETECTEUR CCD DANS LES EXPERIENCES DE DIFFRACTION X HAUTE RESOLUTION : APPLICATION AU SPODUMENE α $LiAlSi_2O_6$

IX.A- INTRODUCTION 295

IX.B- LES DONNEES EXPERIMENTALES SUR DETECTEURS CCD 296

IX.B.1 Données du KappaCCD (Nonius) 297

IX.B.2 Données du Smart CCD (Siemens-Bruker) 301

IX.C- L'ANALYSE DES DONNEES AVEC LES DETECTEURS CCD 305

IX.D- L'AFFINEMENT DES DONNEES CCD 315

IX.E- LES RESULTATS DE L'AFFINEMENT DES DONNEES CCD 325

IX.F- QUELQUES REMARQUES GENERALES SUR LES RESULTATS CCD 332

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 335

CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 337

ANNEXES

ANNEXE 1 341
LES EXPRESSIONS ANALYTIQUES DES FONCTIONS HARMONIQUES SPHERIQUES REELLES

ANNEXE 2 343
L'ANALYSE CHIMIQUE PAR MICROSONDE ELECTRONIQUE DES SILICATES CONSIDERES

ANNEXE 3 347
LE TRAITEMENT ET L'ANALYSE DES DONNEES EXPERIMENTALES

ANNEXE 4 353
LES RESULTATS DES AFFINEMENTS DANS NOS COMPOSES

ANNEXE 5 369
LES PRINCIPALES DISTANCES ET ANGLES CARACTERISTIQUES DES SILICATES ETUDIES

ANNEXE 6 373
LA DENSITE ELECTRONIQUE DE DEFORMATION EXPERIMENTALE ET DYNAMIQUE

ANNEXE 7 391
LES RESULTATS DES AFFINEMENTS DES DONNEES CCD DANS LE SPODUMENE α

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Le présent travail s'inscrit dans le cadre de la thématique concernant la caractérisation des matériaux minéraux par la diffraction X haute résolution, développée au laboratoire depuis quelques années. L'étude de certains aluminosilicates, comme les zéolithes synthétiques, réalisée dans notre unité sous contrat industriel avec la société « Air Liquide » (Thèse de F. Porcher soutenue en Déc. 1998), ont permis de mieux comprendre les processus d'échange cationique au sein des cavités dans ces structures. L'approche de notre étude s'appuie davantage sur les matériaux silicatés d'origine naturelle et vise à établir une méthodologie et une stratégie expérimentale efficace d'une part pour caractériser, à travers la connaissance précise de la densité électronique, les liaisons Si – O – Si et Si – O – Al et d'autre part pour quantifier l'interaction entre différents types de cations et les squelettes aluminosilicatés.

Les silicates sont des minéraux qui suscitent l'intérêt dans de nombreux domaines de recherche, de la minéralogie physique à différentes spectroscopies (RMN (Résonance Magnétique Nucléaire), RPE (Résonance Paramagnétique Electronique), RNQ (Résonance Nucléaire Quadrupolaire)...). Certains de ces matériaux, comme les aluminosilicates, sont également fort sollicités pour diverses applications industrielles. La modélisation de ces matériaux par des méthodes de calculs théoriques reste difficile étant donné le nombre important d'atomes dans la maille cristalline et les dimensions de celle-ci. Les études sont limitées pour le moment à des « clusters » d'atomes pour les méthodes ab-initio et à des mailles contenant une centaine d'atomes pour les calculs périodiques. La cristallographie haute résolution permet d'obtenir avec précision la distribution électronique au sein du solide cristallin. C'est donc une approche expérimentale dont les résultats et les propriétés déduites pourront être confrontés à d'autres techniques et calibreront certainement ceux issus des nouveaux développements théoriques (DFT (*Density Functionnal Theory*) notamment). Les trois matériaux silicatés que nous avons choisis d'étudier, la natrolite $Na_2Al_2Si_3O_{10}.2H_2O$, la scolécite $CaAl_2Si_3O_{10}.3H_2O$ et le spodumène $LiAlSi_2O_6$, ont été pris comme des composés modèles afin d'essayer d'établir une systématique de leurs propriétés. La natrolite et la scolécite sont des zéolithes, présentant des canaux dans leurs structures formées par un enroulement en hélice de tétraèdres SiO_4 et AlO_4. Dans ces canaux, on trouve des cations, compensateurs de charges, et des molécules d'eau physi-sorbées. Le choix de ces deux composés repose notamment sur la mise en évidence de l'influence de la substitution des cations sur le squelette aluminosilicaté d'une zéolithe à l'autre (Na^+ pour la natrolite et Ca^{2+}

pour la scolécite). Le spodumène, caractérisé par une structure en chaîne (pyroxène), offre la particularité de posséder un atome d'aluminium dans une autre coordination (octaédrique) et de contenir un cation Li^+, connu industriellement pour augmenter les capacités d'adsorption dans les zéolithes (LiX).

Dans cette étude, des mesures de diffraction X haute résolution ont été effectuées en utilisant non seulement des détecteurs ponctuels mais aussi les nouveaux détecteurs bidimensionnels du type CCD dans le cas du spodumène. Différentes radiations X ont été nécessaires à l'obtention de données de qualité optimale pour une étude de densité électronique modélisée par le développement multipolaire. Les répartitions des électrons dans les liaisons Si – O et Al – O, mais aussi cation – O ont été analysées au moyen de la topologie de la densité électronique. Les charges atomiques ont été estimées dans ces matériaux afin de proposer un champ de forces expérimental. Dans ce travail, l'estimation de ces charges a également permis de déterminer une des propriétés électrostatiques les plus représentatives de l'interaction, à savoir, le potentiel. La représentation du potentiel électrostatique autour des sites cationiques a été utile pour justifier leurs positions dans la structure et pour quantifier l'interaction cation – charpente. A travers la topographie du potentiel, une explication du mouvement (dynamique) des cations et des molécules d'eau (zéolithes) a été tentée.

Ce manuscrit se divise en 5 grandes parties :

- La première partie sera consacrée à la description minéralogique et structurale des matériaux silicatés auxquels nous nous sommes intéressés et à la motivation de ce travail (chapitre I).
- La seconde fait référence à de nombreux rappels théoriques. Elle regroupe l'ensemble des techniques et méthodes utilisées dans les expériences de diffraction des rayons X : de la théorie de la diffraction (chapitre II), au traitement et à l'analyse des données expérimentales (chapitre III). Les différents modèles de la densité électronique, les notions de topologie de la densité électronique et les méthodes de calcul du potentiel électrostatique ont été abordés (chapitre IV). Les méthodes statistiques d'analyse de l'information sont également exposées (chapitre V).
- Les expériences de diffraction X haute résolution (chapitre VI) et les affinements des données expérimentales (chapitre VII) sont décrits dans la troisième partie.

- Dans la quatrième partie (chapitre VIII) sont donnés les résultats obtenus sur la structure, la densité électronique, sa topologie et le potentiel électrostatique.

- Enfin, la cinquième partie met l'accent sur les nouvelles technologies de détection (CCD) utilisée dans les expériences de diffraction X (chapitre IX). Cette partie sera axée sur les mesures que nous avons effectuées sur deux nouveaux appareils (Nonius et Siemens-Bruker). Les résultats obtenus sur le spodumène sont présentés et comparés à ceux issus de mesures sur diffractomètre classique.

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

MATERIAUX

ET

MOTIVATION

CHAPITRE I

INTRODUCTION MINERALOGIQUE ET STRUCTURALE DES MATERIAUX D'ETUDE : LA NATROLITE, LA SCOLECITE ET LE SPODUMENE α

I.A- INTRODUCTION ET RAPPELS SUR LA CLASSIFICATION DES SILICATES.....5

I.B- LA NATROLITE ET LA SCOLECITE.....8

I.B.1 Les caractéristiques structurales des tectosilicates..... 8

I.B.2 Symétrie et structure de la Natrolite et la Scolécite..... 11

I.B.2.a Symétrie des composés.....11

I.B.2.b Description structurale des composés..... 13

I.C- LE SPODUMENE α.....15

I.C.1 Les caractéristiques structurales des inosilicates..... 15

I.C.2 Symétrie et structure du Spodumène α.....18

I.C.2.a Symétrie du composé.....18

I.C.2.b Description structurale du composé..... 18

I.D- LA MOTIVATION DU TRAVAIL..... 20

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... 23

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

CHAPITRE I

INTRODUCTION MINERALOGIQUE ET STRUCTURALE DES MATERIAUX ETUDIES : LA NATROLITE, LA SCOLECITE ET LE SPODUMENE α

I.A- INTRODUCTION ET RAPPELS SUR LA CLASSIFICATION DES SILICATES

Les silicates (Deer et coll[1], 1963 ; Liebau[2], 1981 ; Dusausoy[3], 1990) tiennent une place importante au sein du groupe des minéraux dont ils représentent 40 % des espèces (soit près de 900 espèces minérales). Ces matériaux sont particulièrement intéressants de par leur abondance dans la nature et leur large éventail d'applications technologiques et industrielles. Les composés silicatés naturels se forment dans les roches éruptives (ignées), métamorphiques ou sédimentaires et constituent donc près de 90 % de la masse de la croûte terrestre (ou 95 % du poids total des minéraux). Les teneurs pondérales en ions oxygène et silicium sont respectivement de l'ordre de 47 % et 28 % de l'écorce terrestre. Très utilisés aussi bien dans l'industrie du bâtiment que pour la fabrication des verres, des céramiques et des composants électroniques, les matériaux silicatés jouent également le rôle de tamis moléculaire ou de catalyseur au sein de réactions chimiques (Eitel[4], 1964).

Dans les silicates, l'atome de silicium est en général en coordination tétraédrique, excepté dans le cas unique de la stishovite (SiO_2) où il est lié à 6 atomes d'oxygène dans un environnement octaédrique. En considérant les charges formelles du silicium et de l'oxygène, comme l'ion Si^{4+} est entouré de quatre anions O^{2-}, chaque tétraèdre $(SiO_4)^{4-}$ est chargé 4-. La neutralisation de la charge négative du tétraèdre se fait alors par polymérisation (enchaînement des tétraèdres les uns aux autres) et/ou par la présence de cations au sein de la structure. Les cations permettent également d'assurer l'électroneutralité dans une structure de tétraèdres isolés par exemple les cations Fe^{2+} dans la fayalite (Fe_2SiO_4), composé qui appartient au groupe des olivines. Notons que les tétraèdres SiO_4 se lient toujours par leurs sommets, mais jamais par leurs faces et rarement par leurs arêtes sauf dans le cas de SiO_2 fibreux (Weiss et Weiss[5], 1954), ceci étant dû à l'effet de répulsion entre les cations de

silicium. Il existe plusieurs manières de classifier les silicates. Bragg[6] (1930) et Nrayá-Szabó[7], (1930) proposèrent une classification basée sur la manière dont les tétraèdres SiO_4 sont liés entre eux. Cette classification fut ensuite considérée par Zoltaï[8] (1960), la rendant applicable également à d'autres composés contenant des ions en coordination tétraédrique. Liebau (1972[9] ; 1978[10] ; 1980[11]) généralisa la description structurale de ces matériaux en impliquant indirectement leurs propriétés physiques et chimiques. Kostov[12] (1975) donna une classification plutôt destinée aux géoscientifiques utilisant les relations entre les propriétés chimiques, structurales et morphologiques des silicates. La classification, la plus communément utilisée par les minéralogistes (Strunz[13], 1957), à laquelle nous ferons référence, est similaire à celle de Liebau[2] (1981). Elle est cependant moins détaillée. Notons que cette classification structurale n'implique pas directement les propriétés physiques et chimiques des matériaux silicatés. Dans cette description, il existe 6 groupes structuraux de silicates dont les préfixes caractéristiques de l'enchaînement des SiO_4, sont les suivants : *néso-* (île en grec), *soro-* (groupe), *cyclo-* (anneau), *ino-* (chaîne), *phyllo-* (couche) et *tecto-* (charpente). Les *nésosilicates* (Figure [I.A.1.a.]) ont des tétraèdres SiO_4 isolés les uns des autres. La présence de cations comme Mg^{2+} (forstérite Mg_2SiO_4) ou Ca^{2+} (larnite Ca_2SiO_4) liant entre eux les tétraèdres, assurent alors l'électroneutralité de l'édifice silicaté. A ce groupe structural, appartiennent le groupe des olivines et celui des grenats. Dans les *sorosilicates* (Figure [I.A.1.b.]), les tétraèdres s'associent 2 à 2 en mettant en commun un seul sommet. Le groupe de l'épidote (comme la clinozoisite $Ca_2Al_3O(SiO_4)(Si_2O_7)(OH)$) présente à la fois ce type d'enchaînement et également des tétraèdres isolés. Une polymérisation plus importante conduit aux *cyclosilicates* (Figure [I.A.1.c.]). Dans ce groupe structural, les tétraèdres mettent en commun 2 sommets pour constituer des anneaux de 3, 4 ou 6 tétraèdres. Aux cyclosilicates appartiennent le béryl $Al_2Be_3[Si_6O_{18}]$ et la cordierite $Al_3(Mg, Fe)_2\ Si_5AlO_{18}$. Les *inosilicates* (Figure [I.A.1.d.]) regroupent les structures formées soit de chaînes simples de tétraèdres, soit de rubans de tétraèdres. Les pyroxènes comme la jadéite $NaAlSi_2O_6$ possèdent une structure en chaînes et les amphiboles présentent, quant à eux, une structure en rubans. Les *phyllosilicates* (Figure [I.A.1.e.]) possèdent une structure et une morphologie lamellaire. Ils sont constitués de couches de tétraèdres sous forme de feuillets comme dans le groupe des micas (exemple de la muscovite $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$), du talc $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ et des argiles (exemple de la kaolinite $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$). Les *tectosilicates* (Figure [I.A.1.f.]) présentent une charpente tridimensionnelle de tétraèdres liés entre eux par tous leurs sommets. A ce groupe structural appartiennent les feldspaths et les zéolithes. La formule du groupement de base est SiO_2, c'est-à-dire celle du quartz et des autres minéraux du groupe de la silice. Dans les

phyllosilicates et les tectosilicates comme par exemple les zéolithes, le remplacement isomorphique de l'atome de silicium par un atome d'aluminium dans le tétraèdre (à cause de la présence de Al dans le milieu de croissance) est le plus répandu (sinon Fe, Ge, Be…). Nous parlerons dans ce cas d'aluminosilicates. Le rapport du nombre d'atomes Si/Al influe alors sur les propriétés de ces matériaux. Certaines structures dérivées de la silice SiO_2 présentent également des substitutions de Si par Al en proportions variables, comme la kalsilite $K[AlSiO_4]$ (50% Si et 50% Al). Le remplacement de Si par Al (charge formelle 4+ remplacé par 3+) introduit ainsi des charges négatives au niveau du squelette pouvant être neutralisées par des cations comme Na^+ (natrolite $Na_2Al_2Si_3O_{10}.2H_2O$) ou Ba^{2+} (edingtonite $BaAl_2Si_3O_{10}.3H_2O$).

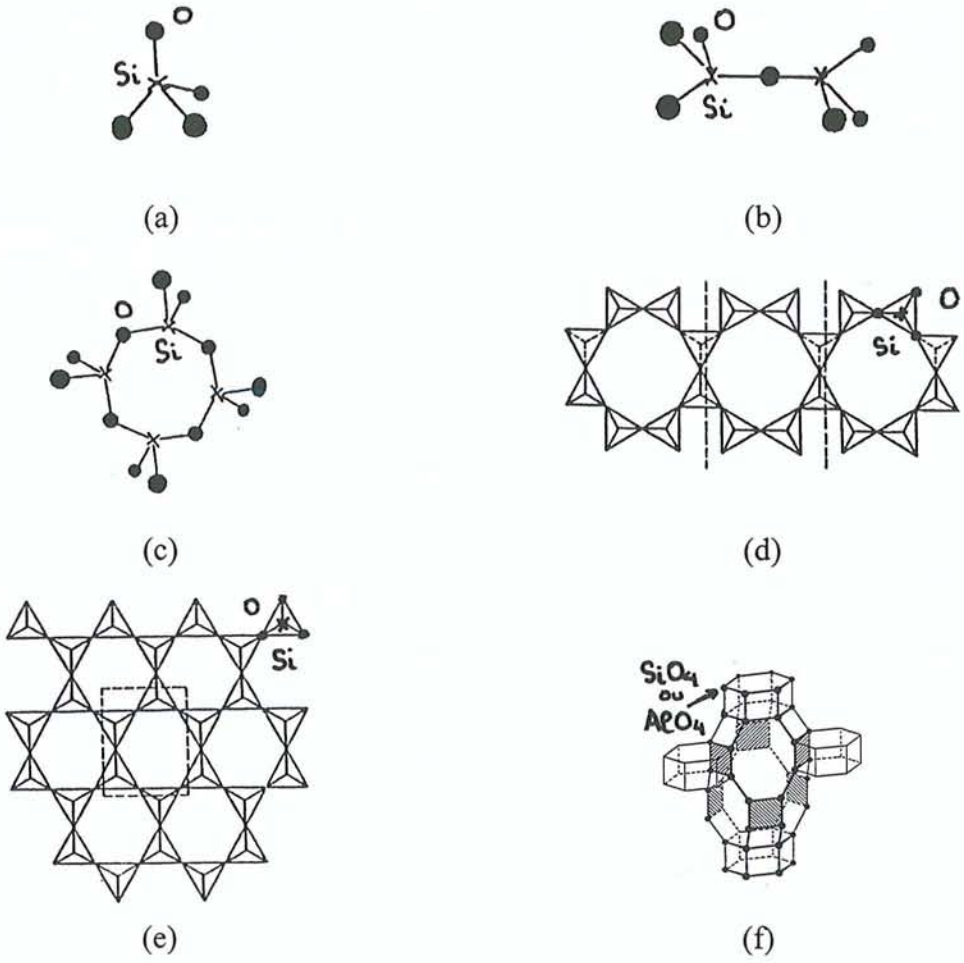


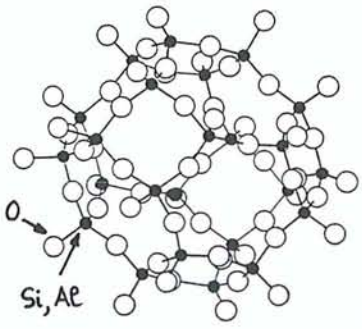
Figure [I.A.1.] : Représentation de la structure silicatée générale des groupes structuraux : néso- (a), soro- (b), cyclo (c), ino- (d), phyllo- (e) et tectosilicates (f) (d'après Dusausoy[3], 1990).

Dans nos études, nous nous sommes intéressés à deux types de matériaux silicatés : d'une part la natrolite ($Na_2Al_2Si_3O_{10}.2H_2O$) et la scolécite ($CaAl_2Si_3O_{10}.3H_2O$) appartenant aux tectosilicates (figure [I.A.1.f.]) et d'autre part, le spodumène ($LiAlSi_2O_6$) faisant partie des inosilicates (figure [I.A.1.d.]).

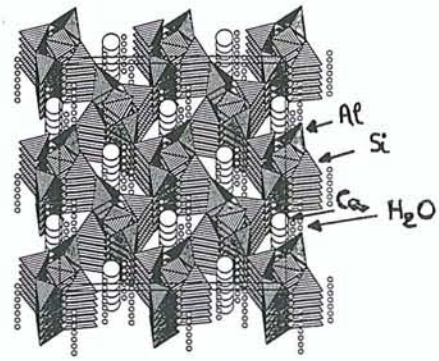
I.B- LA NATROLITE ET LA SCOLECITE

I.B.1 Les caractéristiques structurales des tectosilicates

Les composés, natrolite* $Na_2Al_2Si_3O_{10}.2H_2O$ et scolécite** $CaAl_2Si_3O_{10}.3H_2O$ (composition chimique idéale), que nous avons étudiés, sont des zéolithes naturelles fibreuses faisant partie du groupe structurale des tectosilicates (figure [I.A.1.f.]). Notons que la scolécite appartient à la famille de la natrolite. Les tectosilicates se caractérisent par une structure tridimensionnelle du squelette silicaté ou aluminosilicaté. Dans cette configuration particulière, chaque tétraèdre $(Si, Al)O_4$ est lié par ses quatre sommets entraînant ainsi la connexion d'un atome d'oxygène à deux atomes de silicium ou d'aluminium du squelette. L'enchaînement des tétraèdres $(Si, Al)O_4$ conduit à la formation d'une structure peu compacte, plutôt ouverte donnant ainsi naissance à des cavités du type canal ou cage comme le montre la figure [I.B.1.] ci-dessous.



(a)



(b)

Figure [I.B.1.] : Mise en évidence des cages (a) (sodalite $Na_8Al_6Si_6O_{24}.Cl_2$ (outremer)) (d'après Deer et coll[14], 1963) et des canaux (b) (scolécite $CaAl_2Si_3O_{10}.3H_2O$ (zéolithe)) (STRUPLO90 ; Fischer et coll[15], 1991) dans la structure des tectosilicates.

* natrolite du grec *nitron* (sodium) et *lithos* (pierre)

**scolécite du grec *skolex* (ver de terre, serpent) fait allusion à la structure type borax ayant tendance à s'enrouler comme un serpent.

Comme nous l'avons évoqué précédemment, les tectosilicates présentent des substitutions d'atomes Si par Al dans certains tétraèdres. Le remplacement d'un atome Si de charge formelle 4+ par un Al de charge 3+ s'accompagne d'un déficit de charge positive 1+ dans le tétraèdre (soit un déficit de 1/4+ par atome O). La présence de cations dits compensateurs au sein des cavités ou des canaux de la structure aluminosilicatée, permet de rétablir l'électroneutralité du squelette. Ces cations sont en général de petite valence électrostatique, comme par exemple Na^+, K^+ ou Ca^{2+} en coordination 8 (soit 1/8+ (Na^+, K^+) et 2/8+ = 1/4+ (Ca^{2+})) excluant ainsi les ions de valence électrostatique plus élevée comme les cations de fer Fe^{2+} et de magnésium Mg^{2+} présentant un polyèdre de coordination octaédrique (soit 2/6+ = 1/3+). Notons que seule la silice (SiO_2) et ses variétés (le quartz, la tridymite et la cristoballite) ne présentent pas de substitutions au niveau du tétraèdre de silicium. Ainsi dans ce cas particulier, l'édifice tétraédrique reste neutre, chaque oxygène de charge 2- est lié à deux atomes de silicium lui donnant une charge 1+ (4+/4 = 1+). Par conséquent, cette structure ne nécessite pas d'ions compensateurs de charge.

La densité du composé appartenant au groupe des tectosilicates est très variable selon qu'il s'agisse d'une structure très compacte comme l'anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$) (appartenant aux feldspaths) dont la densité est de 2.76 ou au contraire d'une structure très ouverte comme certaines zéolithes de densité 1.90 qui présentent de larges cavités (canaux ou cages).

Parmi les tectosilicates, les plus caractéristiques sont les zéolithes (Deer et coll[14], 1963). Elles se forment principalement dans les roches éruptives et plus précisément dans les roches volcaniques. Le nom de ces silicates provenant de l'étymologie grecque *zein*, bouillir et *lithos*, pierre, fait allusion à ces minéraux qui exposés au soleil dans le désert rejettent de la vapeur d'eau piégée durant la nuit. Les zéolithes sont des matériaux minéraux aluminosilicatés, hydratés dans leur état stable et renfermant des métaux alcalins (1ère colonne de la classification périodique : K^+, Na^+) ou alcalino-terreux (2ème colonne : Ca^{2+}, Ba^{2+} (rarement)). Les zéolithes peuvent être fibreuses, lamellaires ou isométriques. Les zéolithes fibreuses ont une structure allongée constituée de canaux comme le montre l'exemple de la scolécite ($CaAl_2Si_3O_{10}.3H_2O$) sur la figure [I.B.1.]. Les zéolithes lamellaires apparaissent sous forme de lamelles quand on les clive figure [I.B.2.]. La figure suivante montre la structure particulière de la heulandite $(Ca, Na)_2Al_2Si_7O_{18}.6H_2O$ illustrant une zéolithe lamellaire. Les zéolithes isométriques, comme par exemple la faujasite ($Na_2CaAl_4Si_8O_{24}.16H_2O$) (figure [I.B.3.]), présentent la même solidité cristalline dans toutes les directions.

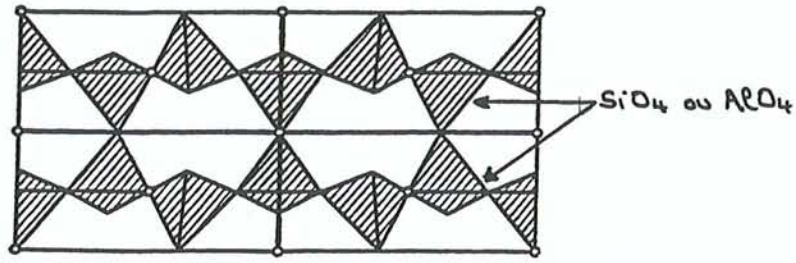


Figure [I.B.2.] : Exemple d'une zéolithe lamellaire, la heulandite (Ca, Na)$_2$Al$_2$Si$_7$O$_{18}$.6H$_2$O (d'après Deer et coll[14], 1963).

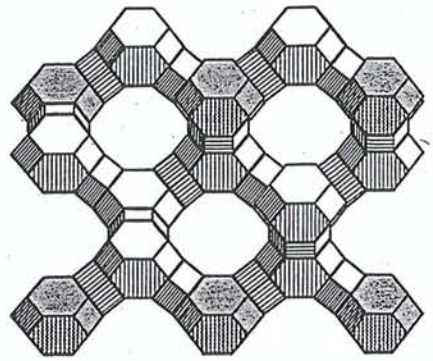


Figure [I.B.3.] : Exemple d'une zéolithe isométrique, la faujasite Na$_2$CaAl$_4$Si$_8$O$_{24}$.16H$_2$O, où chaque sommet est le centre d'un tétraèdre (Si ou Al)O$_4$ (d'après Dusausoy[3], 1990).

D'une manière générale, les matériaux zéolithiques se caractérisent par une structure très ouverte (densité entre 1.9 et 2.3) formée par des cages ou des canaux facilitant ainsi le piégeage ou l'échange de cations, mais on y trouve aussi des molécules d'eau. Celles-ci étant électriquement neutres (du point de vue formelle), seule la présence de cations de métaux alcalins et alcalino-terreux assure la neutralité électrostatique du squelette aluminosilicaté. La nature et le nombre d'ions, qui traduisent implicitement leur charge, sont bien entendu reliés au rapport Si/Al. Remarquons que la largeur du canal ou de la cage n'est pas le seul critère de perméabilité moléculaire ou cationique, car la présence de cations « volumineux » peut parfois bloquer la cavité et la diffusion moléculaire ou ionique est de ce fait affectée. Les propriétés d'adsorption ionique et moléculaire des zéolithes, générées par leur structure particulière, confèrent à ces matériaux un grand intérêt. Leurs applications industrielles sont nombreuses : séchage des gaz et des liquides organiques présentant des traces d'eau, purification des produits organiques, séparation de gaz ou de différents hydrocarbures en

pétrochimie, piégeage des métaux lourds (radioactifs)... Ces matériaux sont parfois utilisés directement pour les engrais, les lessives, les litières pour animaux.... Notons que la scolécite présentant toutes ces applications et bien d'autres encore (abrasion, désodorisant ...), est une des plus utilisées industriellement.

I.B.2 Symétrie et structure de la Natrolite et la Scolécite

I.B.2.a Symétrie des composés

La natrolite et la scolécite cristallisent respectivement dans les groupes spatiaux *Fdd2* orthorhombique et *Cc* monoclinique. Dans la natrolite, les miroirs « diamant » *d* sont situés en $x = y = 1/8$, donnant ainsi un axe de symétrie 2 parallèle à $\vec{c}$ en $x = y = 0$. Dans la scolécite, le miroir *c* peut être positionné en $y = 0$. Comme ces deux matériaux zéolithiques possèdent un squelette aluminosilicaté de composition identique, le passage de la natrolite à la scolécite se fait par remplacement à l'intérieur des canaux, des deux cations de sodium Na^+ par un cation de calcium Ca^{2+} et une molécule d'eau. Il faut également noter que les tétraèdres $(Si, Al)O_4$ voient alternativement un cation Ca^{2+} et une molécule d'eau neutre dans la scolécite, soit en moyenne une charge +1 comme dans la natrolite (Na^+). Cette substitution entraîne toutefois une légère distorsion au niveau du squelette zéolithique, ceci est dû essentiellement au remplacement de Na^+ par H_2O car les rayons ioniques des cations Na^+ et Ca^{2+} sont pratiquement identiques (0.97 et 0.99 Å en coordination 6 (Ahrens[16], 1952) ou 1.16 et 1.21 Å dans le cristal en coordination 6 et 7 respectivement (Shannon et Prewitt[17], 1969)). Dans la scolécite, l'enchaînement du cation Ca^{2+} et des trois molécules H_2O entraîne une perte de symétrie au niveau de la cavité, qui se traduit par la disparition du miroir *d* « diamant » perpendiculaire à l'axe $\vec{a}$, ainsi que de l'axe hélicoïdal 2_1 parallèle à $\vec{c}$. Afin de comparer les structures de ces deux zéolithes, la scolécite sera décrite plutôt dans la symétrie du pseudo-groupe orthorhombique *F1d1* (sous-groupe de *Fdd2*) au lieu du groupe monoclinique *Cc*, où le miroir *d* se situe en $y = 1/8$ comme dans la natrolite. L'équivalence entre les groupes *Cc* et *F1d1* (Kuntzinger[18], 1996) peut être mise en évidence par la représentation des éléments de symétrie correspondants dans la maille de la scolécite, comme le montre la figure [I.B.4.] ci-dessous, où Γ désigne un motif quelconque en (x, y, z) et les positions équivalentes par symétrie *Cc* ou *F1d1*.

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

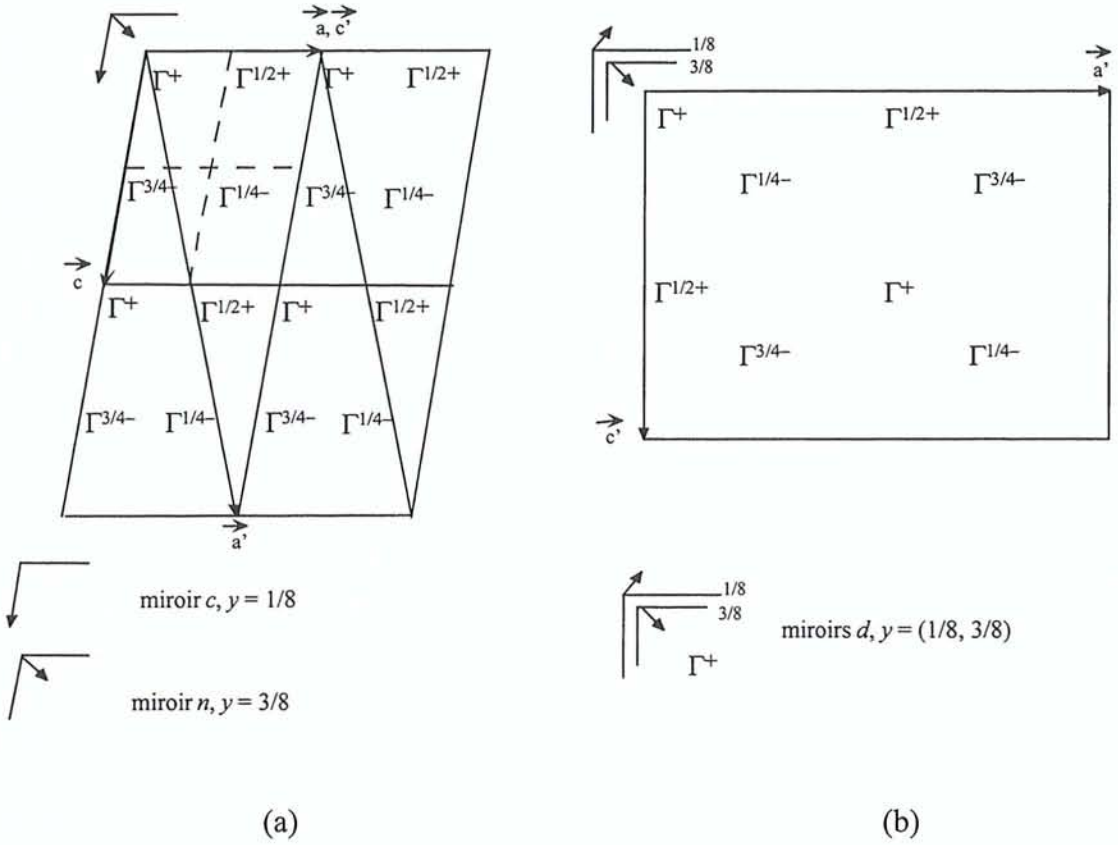


Figure [I.B.4.] : Equivalence des groupes spatiaux *Cc* (a) et *F1d1* (b).

La transformation des coordonnées atomiques (x, y, z) dans le groupe *Cc* (Fälth et Hansen[19], 1979 ; Kvick et coll[20], 1985) à celles (x', y', z') dans le groupe *F1d1*, est alors la suivante (Kvick et coll[20], 1985) :

$$x' = z/2 \qquad \text{ou} \qquad x = x' - z'$$
$$y' = y + 1/8 \qquad\qquad y = y' - 1/8$$
$$z' = -x + z/2 \qquad\qquad z = 2x'$$

Enfin, l'unité asymétrique de la natrolite et de la scolécite, utilisée dans les affinements cristallographiques, contient respectivement la moitié et la totalité des atomes de leur formule chimique, soit $\frac{1}{2}(Na_2Al_2Si_3O_{10}.2H_2O)$ et $(CaAl_2Si_3O_{10}.3H_2O)$.

I.B.2.b Description structurale des composés

Le squelette de la natrolite et de la scolécite est constitué par de longues chaînes enroulées en hélice parallèlement à l'axe $\vec{c}$ cristallographique. Ces chaînes ont pour unité de base un anneau à 4 tétraèdres : deux de silicium SiO_4 et deux d'aluminium AlO_4 reliés entre eux par les atomes O situés à leurs sommets.

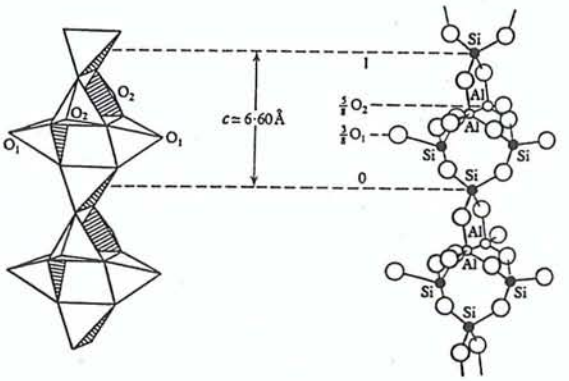


Figure [I.B.5.] : Chaîne de tétraèdres (Si, Al)O_4 dans le groupe de la natrolite (d'après Deer et coll[14], 1963).

La figure [I.B.5.] met en évidence la séquence alternée de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 suivant la direction de la chaîne aluminosilicatée. L'agencement des chaînes de tétraèdres donne ainsi naissance à des canaux constituant le squelette zéolithique identique de la natrolite et de la scolécite. Dans ces cavités, les cations de sodium (natrolite) ou de calcium (scolécite) et les molécules d'eau constituent également des chaînes en zigzag parallèles à $\vec{c}$. Il existe parfois quelques rares remplacements dans la natrolite de $2Na^+$ par Ca^{2+} ou de Na^+ par K^+ et dans la scolécite de Ca^{2+} par $2Na^+$. Notons que le composé mésolite (du grec *mesos*, milieu) $Na_2Ca_2[Al_2Si_3O_{10}]_3.8H_2O$ est un minéral de composition chimique stable intermédiaire entre celle de la natrolite et de la scolécite. La figure [I.B.6.] représentant la maille élémentaire de la natrolite et de la scolécite permet de visualiser l'enchaînement des tétraèdres SiO_4 et AlO_4 dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$. Dans ces composés, deux types de tétraèdres de silicium peuvent être considérés selon leur environnement chimique. Le tétraèdre de silicium, relié à deux tétraèdres de silicium et deux d'aluminium se situe au centre d'un anneau formé par ces

derniers dans le plan ($\vec{a}$, $\vec{b}$) (figure [I.B.6.]). Son atome de silicium est pris comme origine de la maille dans la natrolite (en $x = y = z = 0$) et se trouve légèrement déplacé de cette position dans la scolécite (en (0, y, 0) avec $y \approx 0$). Alors que les deux autres tétraèdres SiO_4 situés de part et d'autre du tétraèdre central, sont connectés à un seul SiO_4 (silicium central) et à trois tétraèdres AlO_4. Chacun de ces derniers est par conséquent relié à quatre tétraèdres de silicium dont un correspond au tétraèdre de silicium central ou son équivalent par symétrie du groupe.

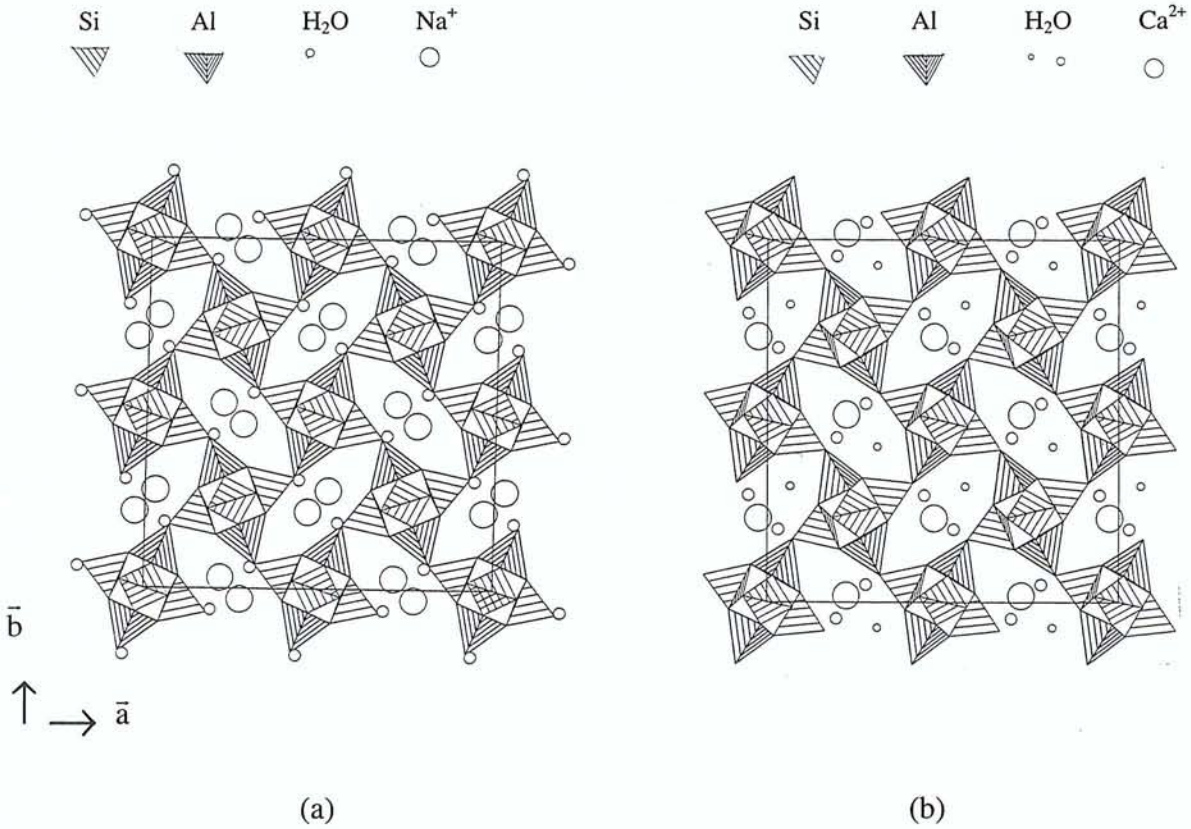


Figure [I.B.6.] : Représentation de la maille cristalline (STRUPLO90, Fischer et coll[15], 1991) des zéolithes fibreuses : natrolite (a) et scolécite (b) le long de l'axe $\vec{c}$.

A l'intérieur des canaux aluminosilicatés, les cations sodium (natrolite) et calcium (scolécite) sont coordinés à quatre atomes d'oxygène appartenant au squelette et à deux (natrolite) ou à trois (scolécite) atomes d'oxygène des molécules d'eau. Quant aux molécules H_2O situées à l'intérieur des canaux, leurs atomes O sont reliés aux cations Na^+ ou Ca^{2+} et leurs atomes H, connectés au squelette aluminosilicaté via des liaisons hydrogène.

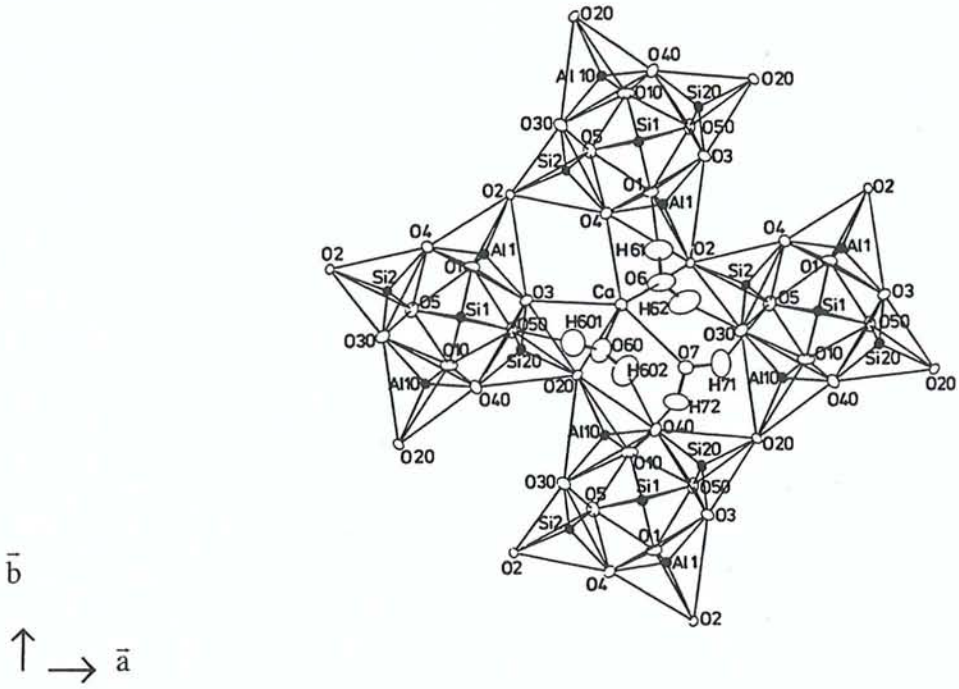


Figure [I.B.7.] : Coordination du cation Ca^{2+} dans le canal de la scolécite (d'après Joswig et coll[21], 1984).

I.C- LE SPODUMENE α

I.C.1 Les caractéristiques structurales des inosilicates

Le troisième composé étudié, le spodumène* α (phase monoclinique) $LiAlSi_2O_6$ est un pyroxène qui fait partie du groupe structural des inosilicates (figure [I.A.1.d]). Les inosilicates se caractérisent par la présence d'un squelette silicaté formé de chaînes ou de rubans constitués de tétraèdres SiO_4 et allongés dans une direction cristallographique. Cette structure particulière donne alors aux échantillons cristallins une forme allongée et un faciès souvent fibreux dans la même direction que ces chaînes présentant ainsi des directions de clivage entre ces chaînes ou ces rubans. Dans une chaîne silicatée, chaque tétraèdre SiO_4 partage deux atomes d'oxygène. La périodicité de cette chaîne, basée sur le nombre de tétraèdres SiO_4 dans le motif de la chaîne (figure [I.C.1.]), est spécifique à chaque groupe d'inosilicates.

* spodumène, du grec, *spodoumenos*, réduire en cendres, fait allusion à sa couleur commune blanc grisâtre.

Des composés tels que la wollastonite $Ca_3(SiO_3)_3$ et la rhodonite $Mn_5(SiO_3)_5$ présentent respectivement des périodicités à 3 et 5 tétraèdres. Les chaînes de silicium ainsi constituées peuvent également se condenser latéralement pour donner naissance à des rubans de tétraèdres tout en conservant la périodicité de la chaîne initiale (amphiboles). La densité des inosilicates varient entre 2.7 (exemple de la pectolite $Ca_2NaH(SiO_3)_3$) et 3.7 (exemple de la rhodonite ($Mn(SiO_3)$).

(a) (b)

Figure [I.C.1.] : Exemples d'inosilicates en chaînes caractérisés par leur périodicité, les pyroxènes à 2 tétraèdres (a) et certains pyroxénoïdes à 3 tétraèdres (b) (ex : la wollastonite $Ca_3(SiO_3)_3$) (d'après Dusausoy[3], 1990).

Le groupe des pyroxènes (Deer et coll[22], 1963) fait partie des inosilicates. Leur nom vient du grec *pyro*, feux et *xenos*, inconnu. Il fut donné par Haüy (1743–1822) aux cristaux verdâtres apparaissant dans certaines laves, car il pensait que ces cristaux y étaient apparus accidentellement. Les pyroxènes sont des silicates anhydres de Fe, Ca, Mg, Al, Li ou Na. Ils se forment dans les roches éruptives et métamorphiques (transformation à l'état solide d'une roche préexistante sous l'effet de la température et de la pression). Ces minéraux sont également présents dans les météorites et dans les roches lunaires. La présence d'eau les rend instables et conditionne leur formation. Ils sont typiques des hautes températures (points de fusion élevés) et des hautes pressions.

Leur structure simple est basée sur un enchaînement de tétraèdres SiO_4 sous forme de chaînes infinies allongées suivant l'axe $\vec{c}$ cristallographique. La répétition suivant cette direction du motif à deux SiO_4 (période) définit la valeur du paramètre de réseau $\vec{c}$, soit

environ 5.2 Å. Cet arrangement donne généralement naissance à deux plans de clivage (1 1 0) et (1 $\bar{1}$ 0) proches de 90° entre les différentes chaînes de SiO_4 comme le montre la figure [I.C.2.] suivante.

Figure [I.C.2.] : Représentation des deux plans de clivage (1 1 0) et (1 $\bar{1}$ 0) dans le plan ($\vec{a}$, $\vec{b}$) des pyroxènes (d'après Dusausoy[3], 1990).

Dans chaque tétraèdre SiO_4, deux atomes d'oxygène que nous appellerons O_3, sont coordinés à deux atomes de silicium et les deux autres (O_1, O_2) à un seul silicium, d'où la formule Si_2O_6 présentant une charge formelle 4- et décrivant la périodicité, celle-ci étant la plus répandue. Les atomes O_1 et O_2 sont appelés oxygènes apicaux ou basaux et O_3 oxygène pontant. Notons que les oxygènes apicaux appartenant à un même tétraèdre, pointent alternativement de part et d'autre de la direction de la chaîne.

La position relative des chaînes donne alors naissance à 2 types de site pour les cations, ces derniers assurant la liaison entre elles. Un premier site M_1, sous forme octaédrique, accueille les cations de petite taille. Il est situé essentiellement entre les oxygènes apicaux des chaînes silicatées. Chaque oxygène apical ou basal est connecté à un seul atome de silicium. Le site M_2 se trouve dans un espace plus large en général que le site M_1. La coordination du site dépend de la taille du cation, elle peut être soit de 6 (octaédrique) pour Li^+ (en coordination 6, rayon ionique = 0.68 Å (Ahrens[16], 1952) et 0.88 Å dans le cristal (Shannon et Prewitt[17], 1969)), soit au maximum de 8 pour les plus gros cations comme Ca^{2+} (rayon ionique = 0.99 Å en coordination 6 (Ahrens[16], 1952) et 1.21 Å en coordination 7 dans le cristal (Shannon et Prewitt[17], 1969)). La classification des pyroxènes peut s'appuyer soit sur des considérations chimiques, ferromagnésien-calcique ou alcalin, soit sur la symétrie, orthorhombique ou monoclinique, cette dernière symétrie présentant un large éventail de compositions chimiques.

Seul un pyroxène de type monoclinique appelé aussi clinopyroxène (contrairement aux orthopyroxènes) et possédant des cations alcalins, le spodumène $LiAlSi_2O_6$, sera considéré dans notre étude de densité électronique.

I.C.2 Symétrie et structure du Spodumène α

I.C.2.a Symétrie du composé

Le spodumène α appartient au groupe des clinopyroxènes alcalins. Il cristallise dans le groupe spatial *C2/c*. Initialement déterminée par Clark et coll[23] (1969) dans le groupe *C2*, la structure du cristal fut ensuite reconsidérée dans la symétrie *C2/c*. Clark et coll[23] (1969) avaient relevé en effet une dizaine de réflexions de faible intensité du type (h 0 l) avec l = 2n + 1 qui ne respectaient pas la symétrie du miroir translatoire *c*. Cette observation ne fut pas remarquée sur les clichés de précession réalisés par Cameron et coll[24] (1973). En fait, Graham[25] (1975) montra que les affinements structuraux réalisés dans le groupe spatial *C2* ou *Cc* ne modifiaient pas les positions centrosymétriques des atomes dans le spodumène α. Grâce à des méthodes optiques, l'auteur testa la symétrie centrée du spodumène α et démontra que les réflexions interdites par le miroir *c* apparaissaient comme des artefacts dus à la présence d'une seconde phase, soit la phase β, de symétrie tétragonale, soit γ, la phase hexagonale du spodumène. L'unité asymétrique du spodumène α contient la moitié des atomes de sa formule chimique, c'est-à-dire $\frac{1}{2}(LiAlSi_2O_6)$. Les atomes Al et les cations Li^+ sont en position cristallographique spéciale (0, *y*, 0.25) situé sur un axe binaire parallèle à $\vec{b}$.

I.C.2.b Description structurale du composé

Le spodumène α est constitué de chaînes infinies de tétraèdres SiO_4 pointant respectivement à gauche et à droite de la direction des chaînes suivant l'axe $\vec{c}$ cristallographique (figure [I.C.3.]). L'enchaînement des tétraèdres donne ainsi une certaine rigidité à cette structure. Dans l'espace interchaînaire, les sites M_1 et M_2 sous forme d'octaèdres distordus sont occupés respectivement par un atome d'aluminium et un cation de lithium. La vue ORTEPII (Figure [I.C.4.]) (Johnson[26], 1976) de l'arrangement atomique du spodumène α montre la coordination à 6 atomes de l'atome Al et de l'ion Li^+.

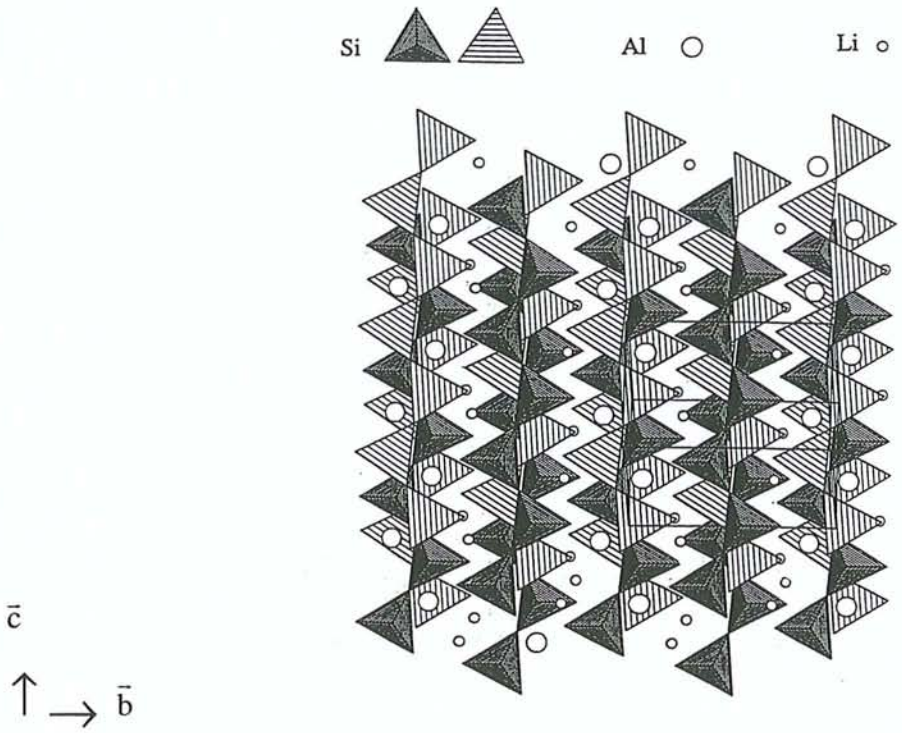


Figure [I.C.3.] : Représentation STRUPLO90 (Fischer et coll[15], 1991) de la structure en chaînes du spodumène α suivant l'axe c̄ cristallographique.

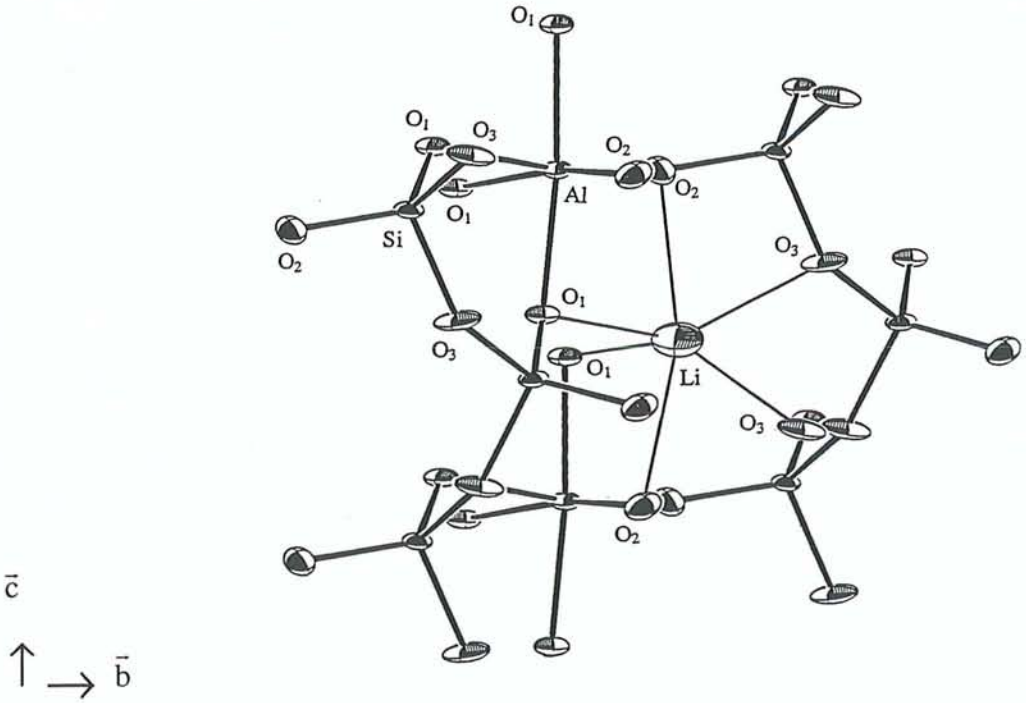


Figure [I.C.4.] : Vue ORTEPII (Johnson[26], 1976) du spodumène dans le plan (b̄ , c̄) (axe b̄ horizontal).

I.D- LA MOTIVATION DU TRAVAIL

En résumé dans les trois matériaux considérés, natrolite, scolécite et spodumène, l'environnement chimique et la géométrie (distances et angles) de coordination des atomes de silicium, aluminium et oxygène présents dans leur structure, sont différents d'un composé à l'autre. Alors que l'atome de silicium est toujours en coordination tétraédrique, celui d'aluminium, quant à lui, apparaît comme un atome de substitution en site tétraédrique dans le squelette des zéolithes (natrolite et scolécite) et se situe entre les chaînes silicatés dans des octaèdres dans la structure du spodumène. Dans les zéolithes, mis à part les molécules H_2O, les atomes d'oxygène sont coordinés à deux atomes Si ou à un Si et un Al. Ils sont également en interaction (plus ou moins prononcée) avec soit les atomes H des molécules d'eau, soit les cations Na^+ (natrolite) ou Ca^{2+} (scolécite). Dans le spodumène, certains atomes d'oxygène appartiennent uniquement aux chaînes infinies de SiO_4 et interagissent avec le cation de lithium et d'autres sont reliés à la fois aux atomes Si, Al et à l'ion Li^+. Notons que les cations Na^+, Ca^{2+} et Li^+, selon leur taille, leur coordination et bien sûr leurs charges, influencent la géométrie de la structure des silicates considérés pour notre étude. Il fallait trouver un compromis entre l'intérêt du composé pour la généralisation des propriétés mises en évidence (matériaux modèles) et la qualité minéralogique (qualité « gemme ») de l'échantillon.

L'étude expérimentale par diffraction « haute résolution » des rayons X des minéraux étudiés, natrolite, scolécite et spodumène, implique hormis une meilleure connaissance de leur structure cristallographique (étude structurale à haute résolution), la détermination de façon précise de la distribution et de la topologie de leur densité électronique. Les propriétés électrostatiques, qui en découlent, vont permettre une meilleure compréhension des interactions atomiques au sein de ce type de matériaux. Le but de ces études réside principalement dans la caractérisation des liaisons Si-O et Al-O en considérant non seulement leur environnement chimique (cations, molécules d'eau) mais également le type et la géométrie de leur coordination (nombre de voisins, distances et angles). Le choix des zéolithes, natrolite et scolécite, aideront à comparer l'influence des cations sodium et calcium présents dans les canaux sur la géométrie et la densité électronique du squelette zéolithique impliquant des transferts de charges. Le spodumène s'avère également intéressant de par la présence de l'atome d'aluminium en site octaédrique, par rapport au site tétraédrique de la natrolite et de la scolécite, et également celle du lithium dans l'espace interchaînaire, cation qui se retrouve aussi dans les zéolithes synthétiques A et X (exemple des zéolithes LiA et LiX déshydratées, de formules respectives $Li_{96}Al_{96}Si_{96}O_{384}$ et $Li_{93}Al_{93}Si_{99}O_{384}$) étudiées au

laboratoire (Porcher[27], 1998) dans le cadre d'un contrat industriel avec la société « Air Liquide ». Les récents travaux de recherches réalisés sur ces zéolithes industrielles ont montré que leurs capacités d'adsorption et donc de séparation des gaz peuvent être considérablement améliorées par échange cationique de Na^+ par Li^+ à l'intérieur de leurs cages zéolithiques, d'où l'intérêt de considérer des composés aluminosilicatés renfermant l'ion lithium, comme le spodumène. Parallèlement aux études de diffraction X haute résolution effectuées sur les zéolithes A et X, présentant de nombreuses difficultés expérimentales liées notamment à la synthèse des cristaux (désordre, macles, tailles réduites des échantillons…), notre approche, basée sur l'utilisation de matériaux silicatés d'origine naturelle de bonne qualité (cristallinité, ordre et pureté) (voir paragraphe **VI.A-**), devrait permettre d'acquérir plus aisément un certain nombre de renseignements concernant les caractéristiques des liaisons chimiques de ces composés. Cette étude fondamentale de la densité électronique n'a la prétention d'être qu'un premier pas vers une généralisation des propriétés des liaisons Si – O et Al – O dans les matériaux aluminosilicatés. Nous avons veillé, tout au long de cette étude, à garder non seulement un certain esprit critique envers le modèle de densité électronique utilisé dans les affinements à partir des données de diffraction X et les résultats qui en découlent, mais aussi à essayer de mettre en évidence l'information contenue dans ces données afin de définir les meilleures stratégies à adopter pour l'en extraire.

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Deer, W. A., Howie, R. A. & Zussman, J., (1963). dans « *Rock-Forming Minerals* », Vol. **1-4**, Longmans, London (U.K.).

[2] Liebau, F., (1981). dans « *Structure and Bonding in Crystals* », édité par M. O'Keeffe et A. Navrotsky, Academic Press.

[3] Dusausoy, Y., (1990). dans « *Cours de Minéralogie : Les Silicates* », deuxième édition, Faculté des Sciences, Université Henri Poincaré, Nancy 1 (France).

[4] Eitel, W., (1964). dans « *Silicate Science, Silicate Structures* », Vol. **1**, Academic Press, New York (U.S.A.) - London (U.K.).

[5] Weiss, A. & Weiss, A., (1954). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **276** ; pp95-112.

[6] Bragg, W. L., (1930). *Z. Krist.* **74** ; pp237-305.

[7] Náray-Szabó, S., (1930). *Z. Phys. Chem.* B**9** ; pp356-377.

[8] Zoltaï, T., (1960). *Am. Miner.* **45** ; pp960-973.

[9] Liebau, F., (1972). dans « *Handbook of Geochemistry* » Vol. **II/3**, Chap.14A, édité par K. H. Wedepohl, Springer-Verlag, Berlin (Germany).

[10] Liebau, F., (1978). *Am. Miner.* **63** ; pp918-923.

[11] Liebau, F., (1980). dans « *Orthosilicate Minerals* », Short Course Notes, édité par P. H. Ribbe Vol. **5**, Mineralogical Society of America, Washington (U.S.A.).

[12] Kostov, I., (1975). *Geochem. Miner. Petrol.* **1** ; pp5-41.

[13] Strunz, H., (1957). dans « *Mineralogische Tabellen* », édité par Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig (Germany).

[14] Deer, W. A., Howie, R. A. & Zussman, J., (1963). dans « *Rock-Forming Minerals, Famework Silicates* » Vol. **4**, Longmans, London ; pp 351-428.

[15] Fischer, R. X., Le Lirzin, A., Kassner, D. & Rüdinger, B., (1991). STRUPLO90., *Z. Krist. Suppl.* **3** ; p75.

[16] Ahrens, L. H., (1952). *Geochim. Cosmochim. Acta* **2** ; p155.

[17] Shannon, R. D. & Prewitt, C. T., (1969). *Acta Cryst.* B**25** ; pp925-946.

[18] Kuntzinger, S., (1996). DEA de l'Université Henry Poincaré, Nancy 1 (France).

[19] Fälth, L. & Hansen, S., (1979). *Acta Cryst.* B**35** ; pp1877-1880.

[20] Kvick, A., Ståhl, K. & Smith, J. V., (1985). *Z. Krist.* **171** ; pp141-154.

[21] Joswig, W., Bartl, H. & Fuess, H., (1984). *Z. Krist.* **166** ; pp219-223.

[22] Deer, W. A., Howie, R. A. & Zussman, J., (1963). dans « *Rock-Forming Minerals, Chain Silicates* » Vol. **2**, Longmans, London ; pp 1-166.

[23] Clark, J. R., Appleman, D. E. & Papike, J. J., (1969). *Miner. Soc. Am. Spec. Pap.* **2** ; pp 31-50.

[24] Cameron, M., Sueno, S. Prewitt, C. T. & Papike, J. J., (1973). *Am. Miner.* **58** ; pp594-618.

[25] Graham, J., (1975). *Am. Miner.* **60** ; pp 919-923.

[26] Johnson, C. K., (1976). ORTEPII, Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (U.S.A).

[27] Porcher, F., (1998). Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1 (France).

THEORIES

ET

METHODES

CHAPITRE II

LA DIFFRACTION DES RAYONS X : L'ANALYSE AU NIVEAU ATOMIQUE

II.A- LE RAYONNEMENT X.....25

II.A.1 Introduction.....25

II.A.2 Caractéristiques physiques des rayons X.....25

II.A.3 Modes de production des rayons X.....26

II.A.3.a Sources conventionnelles de rayonnement X.....27

II.A.3.b Rayonnement synchrotron.....28

II.B- L'INTERACTION RAYONNEMENT X-MATIERE.....29

II.B.1 Bilan global des interactions.....29

II.B.2 Diffusion des rayons X par un ensemble d'électrons : cas d'un atome.....30

II.B.3 Diffraction X par un arrangement périodique d'atomes : cas d'un cristal parfait.....34

II.B.3.a La fonction d'interférence.....35

II.B.3.b Le facteur de structure.....37

II.B.3.c L'intensité diffractée.....38

II.B.4 Représentations géométriques de la condition de diffraction.....39

II.B.4.a La condition de Bragg.....39

II.B.4.b La construction d'Ewald.....40

II.B.5 Phénomènes d'agitation thermique : Facteur de Debye-Waller.....41

II.B.5.a Description harmonique des vibrations thermiques.....43

II.B.5.b Vibration thermique anharmonique : développement de Gram-Charlier.....44

II.B.6 Pouvoir réflecteur et intensité intégrée.....46

II.B.7 Phénomène d'absorption des rayons X.....47

II.B.8 Phénomène d'extinction des rayons X.....48

II.B.8.a L'extinction primaire.....48

II.B.8.b L'extinction secondaire.....49

II.C- LA DETECTION DES RAYONS X.....50

II.C.1 Détecteurs ponctuels.....50

II.C.1.a Les précurseurs : la chambre d'ionisation et le compteur Geiger-Müller.....51

II.C.1.b Les actuels : les compteurs proportionnel et à scintillation.....52

II.C.2 Détecteurs plans.....53

II.C.2.a Les plaques images.....53

II.C.2.b Les détecteurs plans à semi-conducteurs (CCD).....54

II.D- LA GEOMETRIE D'UNE MESURE DE DIFFRACTION X.....55

II.D.1 Géométrie équatoriale : cas des détecteurs ponctuels.....56

II.D.2 Géométrie de rotation-oscillation : cas des détecteurs bidimensionnels.....59

CHAPITRE II

LA DIFFRACTION DES RAYONS X : L'ANALYSE AU NIVEAU ATOMIQUE

II.A- LE RAYONNEMENT X

II.A.1 Introduction

Les rayonnements utilisés dans les études cristallographiques peuvent être de natures différentes, sous forme soit d'un faisceau de particules (électrons, neutrons), soit d'une onde électromagnétique (rayons X, γ), selon l'information requise. L'interaction de ces rayonnements avec le milieu cristallin à étudier donnent lieu à des phénomènes physiques tels que la diffusion, la diffraction ou l'absorption, qui sont alors exploités pour déterminer diverses propriétés de la matière. Dans ce travail, nous avons choisi la diffraction X haute résolution comme technique expérimentale de caractérisation précise de nos composés cristallins.

Dans ce chapitre, nous rappellerons brièvement quelques caractéristiques essentielles du rayonnement X utilisé dans nos expériences. Nous donnerons également quelques notions fondamentales sur le processus de diffraction des rayons X par la matière cristalline. Cette technique d'analyse offre la possibilité d'accéder non seulement à la structure cristallographique précise, mais aussi à la détermination de la distribution de densité électronique dans le cristal.

II.A.2 Caractéristiques physiques des rayons X

Les rayons X (W.C. Röntgen, 1895) sont des radiations électromagnétiques qui se situent entre les rayons γ et les ultraviolets (UV) lointains sur le spectre caractéristique des ondes.

D'une manière générale, leur longueur d'onde λ est de l'ordre de grandeur des dimensions atomiques ou des distances interatomiques rencontrées au sein de la matière (quelques Å) et de ce fait, les énergies E ($E = hc/\lambda$ où h est la constante de Planck et c la célérité de la lumière) associées aux photons X sont comparables aux énergies électroniques des couches internes les plus profondes des atomes lourds et moyens (quelques dizaines de keV).

En radiocristallographie classique, les radiations utilisées, produites par des tubes à rayons X, sont des rayons mi-durs, c'est-à-dire ceux dont λ est comprise entre 0.5 et 2.5 Å, correspondant à une énergie moyenne entre 5 et 25 keV. Nous verrons qu'il existe d'autres modes de production de ce rayonnement, comme celui issu du synchrotron offrant une gamme de rayons X, de longueur d'onde (λ = 0.1-1000 Å) et donc d'énergie (E = 0.01-100 keV) nettement plus étendue que celle issue des sources conventionnelles.

II.A.3 Modes de production des rayons X

Il existe deux processus fondamentaux susceptibles de générer un rayonnement X. Le premier d'origine purement classique s'appuie sur le principe physique que « toute particule électriquement chargée soumise à une accélération (ou une décélération) rayonne des ondes électromagnétiques dans toutes les directions de l'espace ». Il donne naissance à un spectre continu de rayons X, c'est-à-dire à une distribution continue de longueurs d'onde. Le second phénomène s'inscrit dans la théorie quantique : « Dans un atome, la transition d'un électron d'un état d'énergie E_1 vers un autre état d'énergie E_2 vacant et plus profond s'accompagne de l'émission d'un photon d'énergie hc/λ, égale à la différence d'énergie entre E_1 et E_2 ». Il se traduit par la présence d'un spectre discret de raies caractéristiques de l'élément atomique considéré. Nous n'aborderons pas ici le rayonnement X ou γ issu des transitions nucléaires dans certains composés radioactifs, étant donné que cette source n'est pas utilisée en cristallographie.

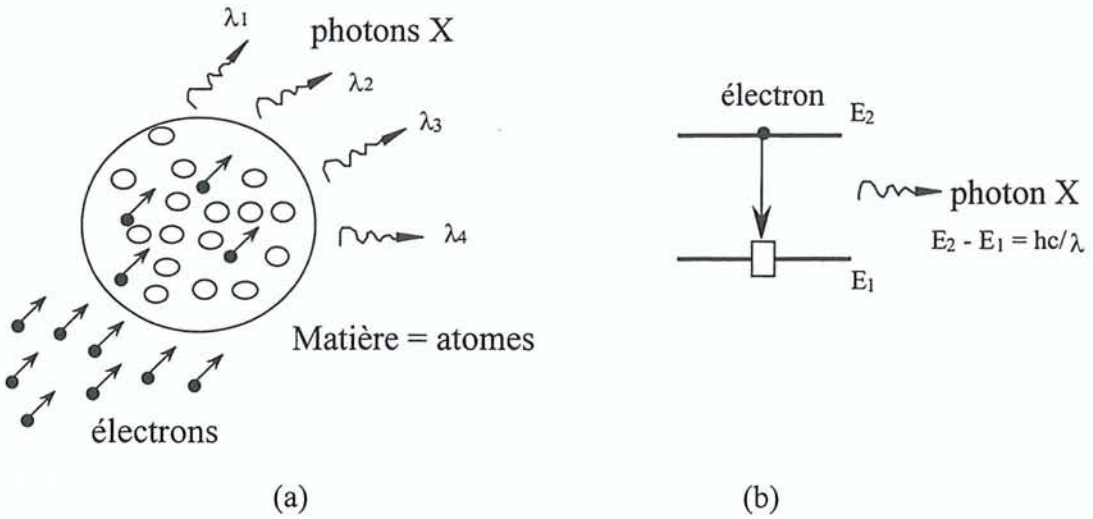


Figure [II.A.1.] : Mode de production des photons X, par décélération des électrons dans la matière (a) et par transition électronique dans l'atome (b).

II.A.3.a Sources conventionnelles de rayonnement X

En cristallographie, il s'agit du tube de Coolidge composé d'une enceinte parfaitement vidée (10^{-6} à 10^{-8} Torr) dans laquelle un filament de tungstène chauffé à blanc (2000°C) joue le rôle de source d'électrons venant bombarder une cible métallique (Fe, Cu, Ag, Mo, Au, Pt, W...), constituant l'anticathode. Les électrons éjectés de la cathode par effet thermoélectronique sont accélérés sous haute tension (entre 0 et 60 kV pour un générateur du type FR586 Enraf Nonius utilisé au Laboratoire) et dirigés vers l'anticathode. Le freinage des électrons (« Bremsstrahlung ») généré par les forces électromagnétiques créées par les atomes de la cible entraîne des pertes d'énergie apparaissant sous forme d'un spectre continu de rayons X. De plus, l'interaction entre ces électrons et les atomes constituants la cible implique l'ionisation de ces derniers, c'est-à-dire que les électrons des couches les plus profondes sont éjectés. Lorsque les électrons des niveaux d'énergie supérieure viennent combler ces lacunes, ceci entraîne une émission de photons X sous forme de raies dans le spectre. Alors que le spectre continu ne dépend que de la tension accélératrice imposée aux électrons cathodiques, le spectre de raies est caractéristique de l'élément atomique constituant la cible et des transitions électroniques permises par les règles de sélection de la mécanique quantique. Le tube classique à rayons X reste la source la plus répandue dans les laboratoires de cristallographie pour bon nombre d'applications. Dans notre laboratoire, la gamme des longueurs d'onde comme les raies d'émission Kα du molybdène (λ_{Mo} = 0.7107 Å), de

l'argent (λ_{Ag} = 0.5609 Å) et du cuivre (λ_{Cu} = 1.5405 Å) sont les plus utilisées pour la plupart des études cristallographiques réalisées sur différents types de composés. Notons toutefois que le faisceau électronique incident provoque un impact localisé au niveau de l'anode se traduisant par une diminution de l'efficacité du processus, donc à une limitation de l'intensité du rayonnement X produit. L'utilisation d'un dispositif muni d'une « anode tournante » permet alors d'augmenter l'intensité des rayons X émis par rapport à celle obtenue par un tube habituel, mais souvent au détriment de la stabilité et de l'homogénéité spatiale du faisceau nécessaires à des mesures expérimentales de haute précision.

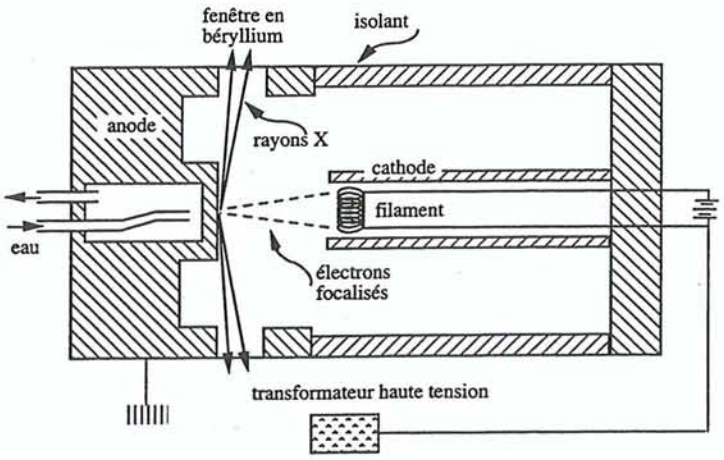


Figure [II.A.2.] : Schéma d'un tube classique à rayons X (d'après Schwarzenbach[1], 1993).

II.A.3.b Rayonnement synchrotron

Un synchrotron est constitué d'un canon à électrons ou d'une source nucléaire à positrons et d'un ensemble de trois accélérateurs : un linéaire ou *linac* et deux circulaires, le plus petit appelé *booster* et un plus grand formant l'anneau de stockage. Les électrons ou les positrons relativistes sont alors accélérés successivement dans ces 3 dispositifs par des champs électriques pulsés produisant ainsi un rayonnement X. Un champ magnétique permet de maintenir la trajectoire courbe des particules accélérées. L'émission des photons X se fait alors sous forme de spectre continu et non sous forme de raies puisqu'il n'y a pas d'interaction proprement dite avec une quelconque cible métallique. Un très bon vide et une compensation de la quantité d'énergie des électrons perdue par radiation apportée par un champ électrique oscillant radio-fréquence à un ou plusieurs endroits de l'anneau permet le fonctionnement du synchrotron pendant plusieurs heures avec le même faisceau de particules.

Le rayonnement X synchrotron présente plusieurs avantages par rapport aux sources conventionnelles : un faisceau homogène intense et fortement polarisé dans le plan de l'orbite, ainsi qu'un large choix de longueurs d'onde « accordées » (*tuning*) à l'aide de monochromateurs. De plus, des systèmes magnétiques (aimant de courbure et onduleur ou *wiggler*) corrigeant la trajectoire des particules accélérées, permet d'obtenir un faisceau de rayons X quasi-parallèles. Ces dernières années, bon nombre de mesures de diffraction X sur monocristaux utilisant le rayonnement synchrotron ont été réalisées notamment sur des cristaux présentant un faible pouvoir diffractant dû à la taille des échantillons ou ceux affectés par les phénomènes d'extinction et d'absorption. Parmi les différents grands instruments générant un rayonnement synchrotron existant actuellement dans le monde, citons comme exemple les dispositifs européens : ESRF (Grenoble), LURE (Orsay) en France, SRS/Daresbury (Warrington) en Angleterre et internationaux : aux Etats-Unis, NSLS (Brookhaven, New-York) et au Japon, Photon Factory (Tsukuba)...

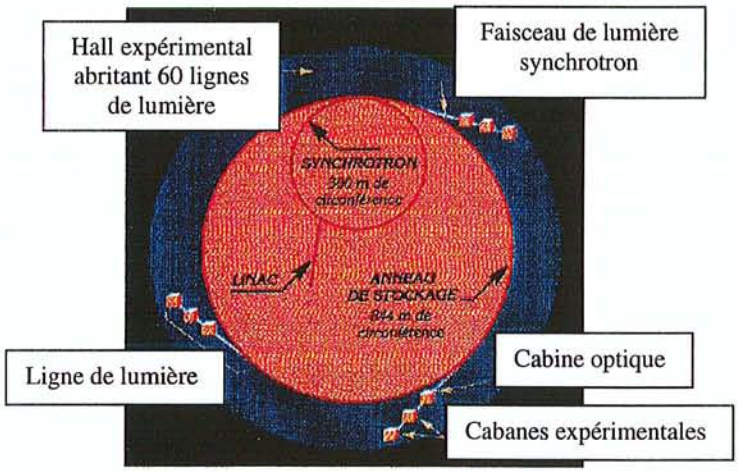


Figure [II.A.3.] : Représentation schématique du synchrotron ESRF de Grenoble (France) (cf : http://www.univ-lille1.fr/SOLEIL).

II.B- L'INTERACTION RAYONNEMENT X-MATIERE

II.B.1 Bilan global des interactions

D'une façon générale, lorsqu'un faisceau de rayons X incident pénètre dans la matière, l'intensité du faisceau transmis est atténuée par des phénomènes d'absorption et de diffusion.

Notons toutefois que dans l'ensemble de ces processus, l'interaction rayons X-matière a lieu essentiellement entre les photons incidents et les électrons de la matière. En effet, les noyaux atomiques ayant une masse plus élevée que les électrons et une énergie de cohésion nettement plus importante que celle apportée par les photons X, leur pouvoir de diffusion sera par conséquent négligeable.

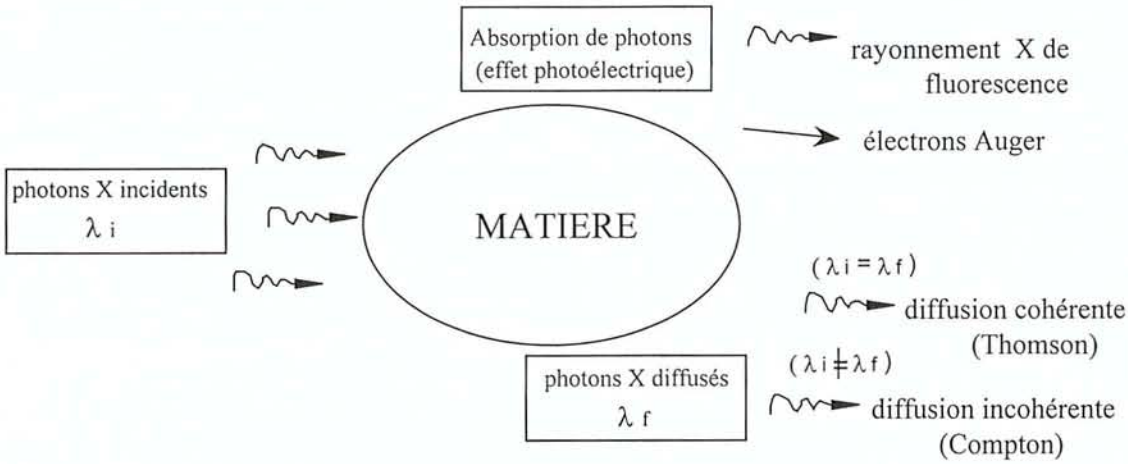


Schéma [II.B.1.] : Bilan de l'interaction des faisceaux de rayons X incidents de longueur d'onde λ_i avec la matière. λ_f est la longueur d'onde des rayons X diffusés.

A cause de l'absorption des photons X incidents, la matière est ionisée, c'est-à-dire que l'énergie de ces derniers sert à éjecter des électrons, ces derniers demeurant généralement dans le matériau. Les atomes ainsi ionisés retournent à leur état initial lorsqu'un électron d'une couche d'énergie supérieure retombe sur la couche électronique vacante d'énergie inférieure. L'énergie libérée par la chute de cet électron est alors utilisée pour soit émettre un rayonnement X dit de fluorescence (figure [II.A.1.a.]), soit éjecter un électron appelé électron Auger.

II.B.2 Diffusion des rayons X par un ensemble d'électrons : cas d'un atome

Deux types de phénomènes de diffusion des photons X par la matière ou plus précisément par les électrons peuvent être considérés selon les caractéristiques du rayonnement émis. La diffusion Compton ou incohérente est provoquée par la rencontre entre un photon et un électron. Le photon est alors dévié de sa trajectoire et une partie de son énergie est transmise à l'électron. Cette diffusion s'accompagne donc d'un changement de longueur d'onde et

comme il n'existe aucune relation entre les phases des ondes incidente et diffusée, elle est dite incohérente.

La diffusion Thomson ou cohérente consiste à la mise en vibration d'un électron sous l'influence du champ électrique de l'onde X incidente. L'électron émet alors une onde secondaire de phase cohérente et de longueur d'onde identique à celle de l'onde primaire. La diffusion des rayons X par un solide cristallin résulte d'un phénomène d'interférences constructives entre ondes secondaires uniquement cohérentes émises par les électrons de chaque atome individuellement. Par conséquent, l'amplitude a_e des rayons X diffusés par un électron et observée dans une direction quelconque faisant un angle 2θ avec la direction du faisceau X incident (figure [II.B.2.]), apparaît comme unité fondamentale de diffusion et s'exprime suivant la formule de diffusion cohérente de Thomson :

$$a_e = -A_0 \frac{r_e}{R}\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}\right)^{1/2} \qquad \text{(II.B.1.)}$$

L'amplitude a_e est donnée ici à un terme de phase près dépendant du temps et de la distance entre l'électron et du point d'observation. A_0 est l'amplitude du rayonnement incident, r_e est appelé rayon classique de l'électron de masse m_e et de charge élémentaire e tel que $r_e = \frac{e^2}{4\pi\,\varepsilon_0 m_e c^2}$ (ε_0 la permittivité du vide et c la célérité de la lumière) et R est la distance séparant l'électron diffuseur du point d'observation. Le terme $\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}\right)^{1/2}$ est un facteur de polarisation de l'onde diffusée par rapport à une onde incidente non polarisée, où 2θ est l'angle défini entre les directions des ondes incidente et diffusée caractérisées respectivement par les vecteurs unitaires $\vec{s}_0$ et $\vec{s}$.

Soit $\vec{r}$ la position de l'électron en M par rapport à un autre électron choisi de façon arbitraire comme origine des coordonnées et des phases en O, l'onde diffusée dans la direction $\vec{s}$ s'écrit alors :

$$A_e(\vec{S}) = a_e \exp\left(\frac{2i\pi(\vec{s}-\vec{s}_0).\vec{r}}{\lambda}\right) \qquad \text{(II.B.2.)}$$

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

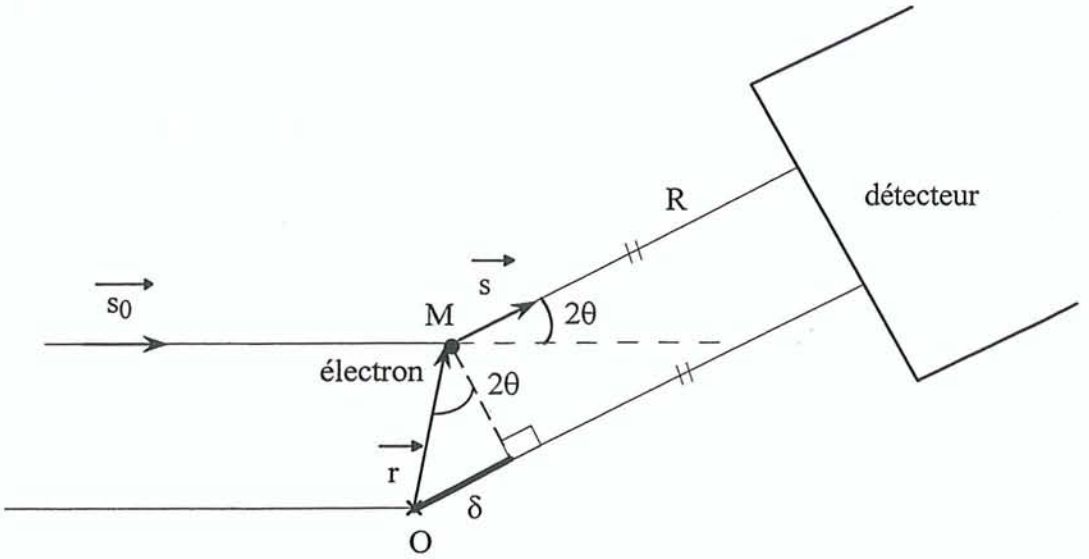


Figure [II.B.2.] : Diffusion d'un faisceau X incident par un électron situé en M dans la direction définie par le vecteur unitaire $\vec{s}$.

L'expression $\left(\frac{2\pi(\vec{s}-\vec{s}_0).\vec{r}}{\lambda}\right)$ qui décrit la différence de phase entre ondes diffusées en O et M, définit le vecteur de diffusion $\vec{S}=\frac{(\vec{s}-\vec{s}_0)}{\lambda}$, de module $|\vec{S}|=\frac{2\sin\theta}{\lambda}$.

L'amplitude $A_j(\vec{S})$ de diffusion cohérente dans la direction $\vec{s}$ d'un atome caractérisé par sa densité électronique $\rho_j(\vec{r})$, s'exprime alors comme une somme continue sur le volume atomique des amplitudes diffusées par chacun des éléments de $\rho_j(\vec{r})d^3\vec{r}$ situé au point $\vec{r}$ dans un volume élémentaire $d^3\vec{r}$ autour de ce point et déphasés de la quantité $2\pi\vec{S}.\vec{r}$ par rapport à l'origine O choisie :

$$\frac{A_j(\vec{S})}{a_e}=\int_{V\,atome}\rho_j(\vec{r})\exp(2i\pi\,\vec{S}.\vec{r})d^3\vec{r}=f_j^{AT}(\vec{S}) \qquad \text{(II.B.3.)}$$

Le facteur de diffusion atomique $f_j^{AT}(\vec{S})$ caractérise donc le pouvoir diffusant de l'atome j et apparaît comme la transformée de Fourier de la densité électronique $\rho_j(\vec{r})$ de cet atome j supposé libre et au repos. Si l'énergie du rayonnement X devient proche des seuils d'absorption impliquant des électrons des couches profondes des atomes ayant un numéro atomique important, des phénomènes de résonance se produisent, c'est-à-dire que le rayonnement diffusé est modifié en amplitude et en phase et de ce fait, le pouvoir de diffusion devient un nombre complexe.

Dans la théorie classique de la diffusion, un électron peut être assimilé à un dipôle harmonique de masse m_e, de charge -e et de facteur d'amortissement k, oscillant à des fréquences propres ω. Soit A_0 l'amplitude de l'onde incidente et ω_s la fréquence de résonance de l'électron, qui définit la constante de rappel k_f de l'oscillateur ($k_f = m_e\omega_s^2$) et qui correspond en fait au seuil d'absorption, l'amplitude A de l'onde diffusée en négligeant le facteur de polarisation s'exprime par :

$$A = -\frac{A_0 r_e}{R}\frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_s^2 - ik\omega} \qquad \text{(II.B.4.a.)}$$

Dans le cas d'un électron libre ($k = 0$ et $\omega_s = 0$), l'expression précédente donne l'amplitude a_e au facteur de polarisation près (équation (II.B.1.)). L'amplitude A (équation (II.B.4.a.)) peut également s'écrire comme la somme d'un terme de diffusion classique de Thomson (équation (II.B.1.)) et d'un autre caractérisant la résonance ω_s, composé d'une partie réelle et d'une partie imaginaire :

$$A = -\frac{A_0 r_e}{R}\left(1 + \frac{\omega^2(\omega_s^2 - k^2) - \omega_s^4}{(\omega^2 - \omega_s^2)^2 + k^2\omega^2} + \frac{ik\omega^3}{(\omega^2 - \omega_s^2)^2 + k^2\omega^2}\right) \qquad \text{(II.B.4.b.)}$$

Alors que la partie imaginaire contribue toujours négativement à l'amplitude (même signe que la diffusion classique d'un électron libre), la contribution réelle est soit négative, si l'amplitude de l'onde diffusée ω est au dessus du seuil d'absorption caractérisé par ω_s, soit positive dans le cas contraire (signe contraire à la diffusion classique d'un électron). Notons toutefois que la théorie classique ne permet pas de connaître le comportement de l'amplitude de diffusion au voisinage immédiat des seuils d'absorption.

Par conséquent, en tenant compte de ces phénomènes de résonance encore appelés phénomènes de dispersion anomale, le facteur de diffusion de l'atome j s'écrit en fait (Coppens[2], 1997) :

$$f_j^{AT}(\vec{S}) + \Delta f_j'(\vec{S},\omega) + i\Delta f_j''(\vec{S},\omega) \qquad \text{(II.B.5.)}$$

$$\text{avec} \quad f_j^{AT} + \Delta f_j'(\omega) = \sum_s g(s)\frac{\omega^2(\omega^2 - \omega_s^2)}{(\omega^2 - \omega_s^2)^2 + k^2\omega^2} \qquad \text{(II.B.5.a.)}$$

si k est petit, nous pouvons également écrire :

$$f_j^{AT} + \Delta f_j'(\omega) = \sum_s g(s) + \sum_s g(s)\frac{\omega_s^2}{\omega^2 - \omega_s^2} \qquad \text{(II.B.5.b.)}$$

$$\text{et} \quad \Delta f_j''(\omega) = \sum_s g(s)\frac{k\omega^3}{(\omega^2 - \omega_s^2)^2 + k^2\omega^2} \qquad \text{(II.B.5.c.)}$$

où g(s) désigne la dégénérescence de chaque couche électronique. Dans les expressions (II.B.5.a.) et (II.B.5.c.), nous avons négligé le terme de dépendance angulaire de diffusion. Les valeurs des facteurs de diffusion d'atome neutre ou ionisé sont données dans les Tables Internationales de Cristallographie, ainsi que les valeurs de $\Delta f_j'$ et $\Delta f_j''$ pour l'ensemble des atomes et différentes radiations X (Creagh et McAuley[3],1995).

Un traitement quantique de l'interaction des rayons X avec les atomes (Coppens[4], 1997) aurait pu être envisagé pour retrouver l'amplitude de diffusion associée à un atome. Cette approche s'appuie en fait sur la première approximation de Born, à savoir que l'interaction entre les photons X et le système diffusant reste faible et qu'aucun état excité n'est impliqué dans le processus de diffusion élastique. L'interaction des électrons de la matière avec le rayonnement X est alors traité comme une perturbation dépendant du temps dans la résolution de l'équation de Schrödinger permettant ainsi de décrire les états dans lesquels se trouvent l'ensemble des électrons constituant l'atome et le pouvoir de diffusion de ce dernier.

II.B.3 Diffraction X par un arrangement périodique d'atomes : cas d'un cristal parfait

Un cristal est un arrangement périodique de mailles élémentaires constituées d'atomes ou de molécules et définies par leurs paramètres $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$. Le matériau cristallin est alors représenté par un réseau tridimensionnel, où un nœud quelconque N (associé à un motif atomique ou moléculaire), appartenant à la rangée [u v w], est repéré par rapport à une origine arbitraire O par le vecteur $\vec{r}_N$ tel que : $\vec{r}_N = u\vec{a} + v\vec{b} + l\vec{c}$ où u, v et w sont des entiers.

A ce réseau direct est associé un réseau réciproque, défini par les vecteurs de base $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$ et $\vec{c}^*$, tels que $\vec{a}_i . \vec{a}_j^* = \delta_{ij}$ (δ_{ij} étant le symbole de Kronecker, où $\delta_{ii} = 1$ et $\delta_{ij} = 0$ si $i \neq j$ avec (i, j) = [1, 3]). Ainsi une famille de plans réticulaires dans le réseau direct peut être définie par les indices de Miller (h k l), où h, k et l sont des entiers correspondant aux composantes d'un vecteur $\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ du réseau réciproque qui sera perpendiculaire à ces plans.

La diffusion d'une onde électromagnétique par un solide cristallin dans une direction donnée nécessite que l'ensemble des atomes équivalents par translation diffuse un rayonnement en phase (interférences constructives) dans cette direction. L'amplitude de diffusion cohérente s'exprime alors comme la somme des amplitudes dues à l'ensemble N_{TOT} des atomes du cristal. Dans l'approximation cinématique, nous supposerons que l'absorption

du rayonnement X incident est suffisamment faible pour que l'échantillon soit éclairé uniformément et que la diffusion secondaire ou multiple du faisceau diffusé à l'intérieur du cristal est négligeable. En notant $\vec{R}j$ la position du $j^{ième}$ atome dans le réseau cristallin, l'amplitude $A(\vec{S})$ de diffusion d'un cristal s'écrira alors :

$$A(\vec{S}) = a_e \sum_{j=1}^{N_{TOT}} f_j^{AT}(\vec{S}) \exp(i2\pi\, \vec{S}.\vec{R}_j) \qquad \text{(II.B.6.)}$$

Chaque onde diffusée par un atome est caractérisée à la fois par son amplitude $f_j^{at}(\vec{S})$ et par son terme de déphasage $\exp(i2\pi\, \vec{S}.\vec{R}_j)$ par rapport à l'origine. En décomposant le vecteur $\vec{R}_j$, comme $\vec{R}_j = \vec{r}_j + n_a\vec{a} + n_b\vec{b} + n_c\vec{c}$, où $\vec{r}_j$ est la position de cet atome dans la maille élémentaire constituée de N_{AT} atomes et n_a, n_b, n_c sont des entiers relatifs permettant de localiser une maille quelconque dans le réseau direct par rapport à une maille origine correspondant à $n_a = n_b = n_c = 0$, nous obtenons à partir de l'expression précédente (II.B.6.) :

$$A(\vec{S}) = a_e \sum_{n_a, n_b, n_c = -\infty}^{+\infty} \exp i\, 2\pi\, \vec{S}.(n_a\vec{a} + n_b\vec{b} + n_c\vec{c}). \sum_{j=1}^{N_{AT}} f_j^{AT}(\vec{S}) \exp(i\, 2\pi\, \vec{S}.\vec{r}_j)$$

ou encore

$$A(\vec{S}) = a_e\, G(\vec{S}).\, F(\vec{S}) \qquad \text{(II.B.7.)}$$

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

II.B.3.a <u>La fonction d'interférence</u>

La fonction d'interférence $G(\vec{S})$ peut se décomposer de la manière suivante :

$$G(\vec{S}) = \left(\sum_{n_a=0}^{N_a-1} \exp i2\pi\, n_a\vec{S}.\vec{a} \right) . \left(\sum_{n_b=0}^{N_b-1} \exp i2\pi\, n_b\vec{S}.\vec{b} \right) . \left(\sum_{n_c=0}^{N_c-1} \exp i2\pi\, n_c\vec{S}.\vec{c} \right) \qquad \text{(II.B.8.)}$$

en considérant uniquement des translations positives ($n_{a,\,b,\,c} = 0$ à $N_{a,\,b,\,c} - 1$). Elle traduit le caractère géométrique lié à l'empilement périodique des N_a, N_b et N_c mailles dans les 3 directions de référence représentées respectivement par les paramètres $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$.

Dans le cas d'un cristal unidimensionnel, si N_a est le nombre total de mailles le long du paramètre $\vec{a}$, la fonction $G_a(\vec{S})$ apparaît comme la somme de N_a termes d'une suite géométrique de raison $(\exp i 2\pi\, \vec{S}.\vec{a})$, d'où

$$G_a(\vec{S}) = \left(\sum_{n_a=0}^{N_a-1} \exp i 2\pi\, n_a \vec{S}.\vec{a} \right) = \frac{1-\exp i 2\pi\, N_a \vec{S}.\vec{a}}{1-\exp i 2\pi \vec{S}.\vec{a}} \qquad \text{(II.B.9.a.)}$$

Notons que le choix de l'origine est sans importance, puisque seul le module au carré de la fonction d'interférence intervient dans l'expression de l'intensité.

$$\left|G_a(\vec{S})\right|^2 = \frac{\sin^2 N_a \pi \vec{S}.\vec{a}}{\sin^2 \pi \vec{S}.\vec{a}} \qquad \text{(II.B.9.b.)}$$

La fonction $\left|G_a(\vec{S})\right|^2$ (schéma [II.B.3.]) présente alors des maxima lorsque le produit scalaire $\vec{S}.\vec{a}$ est égal à un entier, et la largeur à mi-hauteur des pics sur la courbe correspondante est proportionnelle à $1/N_a$.

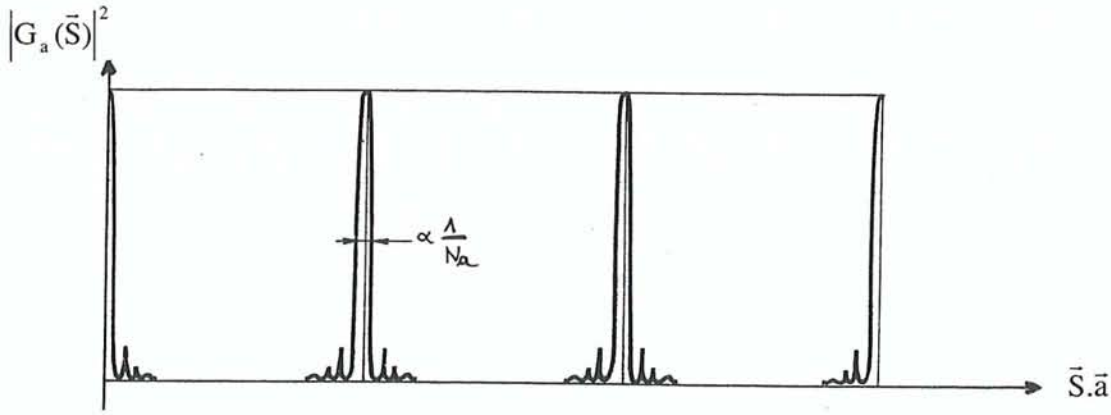


Schéma [II.B.3.] : Représentation de la fonction $\left|G_a(\vec{S})\right|^2$ en fonction de $h = \vec{S}.\vec{a}$, où N_a est le nombre de mailles du réseau unidimensionnel de paramètre $\vec{a}$ et $\vec{S}$ le vecteur de diffusion (d'après Eberhart[5], 1976).

Dans le cas général d'un réseau tridimensionnel, nous aurons :

$$\left|G(\vec{S})\right|^2 = \frac{\sin^2 N_a \pi\, \vec{S}.\vec{a}}{\sin^2 \pi\, \vec{S}.\vec{a}} \times \frac{\sin^2 N_b \pi\, \vec{S}.\vec{b}}{\sin^2 \pi\, \vec{S}.\vec{b}} \times \frac{\sin^2 N_c \pi\, \vec{S}.\vec{c}}{\sin^2 \pi\, \vec{S}.\vec{c}} \qquad \text{(II.B.10.)}$$

La fonction $\left|G(\vec{S})\right|^2$ est non nulle uniquement si les équations suivantes appelées équations de Laue, sont simultanément respectées :

$$\begin{aligned} \vec{S}.\vec{a} &= h \\ \vec{S}.\vec{b} &= k \qquad \text{où (h, k, l) sont des entiers.} \qquad \text{(II.B.11.)} \\ \vec{S}.\vec{c} &= l \end{aligned}$$

Dans l'espace réciproque, la condition de Laue peut être également énoncée de la façon suivante : la diffraction a lieu lorsque le vecteur de diffusion $\vec{S}$ est un vecteur du réseau réciproque $\vec{S} = \vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ de module $\left|\vec{S}\right| = \left|\vec{H}\right| = \left|\frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda}\right| = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$.

Si le cristal est infini (N_a, N_b, $N_c \rightarrow \infty$), la fonction d'interférence devient la distribution mathématique appelée « peigne » de Dirac à 3 dimensions. Elle s'exprime directement comme la transformée de Fourier de la fonction réseau, qui représente le réseau cristallin dans l'espace direct et qui est elle aussi une distribution tridimensionnelle de Dirac. Dans le cas d'un cristal fini, l'amplitude $G(\vec{H})$ peut être assimilée à la transformée de Fourier du produit de convolution du réseau infini par une fonction caractérisant la forme du cristal.

II.B.3.b Le facteur de structure

Lorsque la condition de diffraction est respectée, le facteur de structure $F(\vec{S})$ qui caractérise plus particulièrement la contribution de la maille cristalline s'écrira $F(\vec{H})$. Soit $\rho_j(\vec{r})$ la densité électronique de l'atome j centré en $\vec{r}_j$ dans cette maille et $\rho(\vec{r})$ la densité électronique totale de la maille considérée comme la somme des contributions atomiques $\rho(\vec{r}) = \sum_j \rho_j(\vec{r} - \vec{r}_j)$ (figure [II.B.4.]), le facteur de structure $F(\vec{H})$ peut alors se mettre sous la forme de la transformée de Fourier de la densité électronique en remplaçant $\vec{r} - \vec{r}_j$ par $\vec{r}$ et en utilisant les équations (II.B.3.) et (II.B7.) avec $\vec{S} = \vec{H}$:

$$F(\vec{H}) = \int_{\text{maille}} \rho(\vec{r}) \exp(i2\pi\vec{H}.\vec{r})\, d^3\vec{r} \qquad \text{(II.B.12.)}$$

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

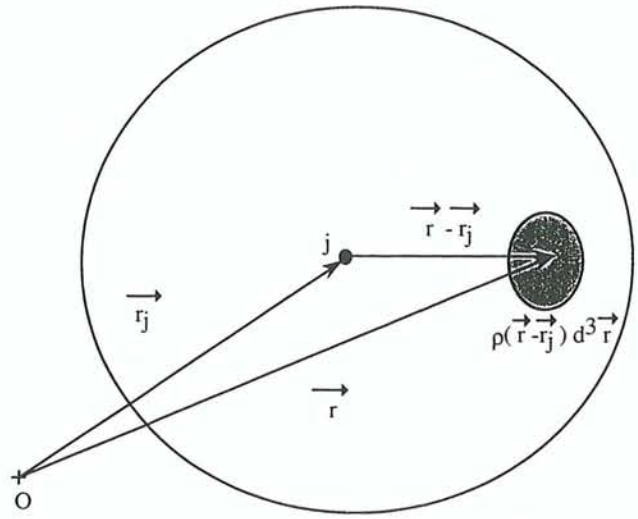


Figure [II.B.4.] : Représentation de la charge électronique $\rho_j(\vec{r}-\vec{r}_j)d^3\vec{r}$ contenue dans l'élément de volume $d^3\vec{r}$, de l'atome j centré en $\vec{r}_j$ par rapport à l'origine O de la maille.

Le facteur de structure est un nombre complexe pouvant s'écrire $F(\vec{H}) = \left|F(\vec{H})\right| \exp i\varphi_{\vec{H}}$ où $\left|F(\vec{H})\right|$ est son module déterminé par l'expérience et $\varphi_{\vec{H}}$ la phase associée. Par transformée de Fourier inverse, la densité électronique $\rho(\vec{r})$ s'exprime comme une somme discrète sur les vecteurs $\vec{H}$.

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V_{maille}} \sum_{\vec{H}} F(\vec{H}) \exp(-i2\pi\vec{H}.\vec{r}) \qquad \text{(II.B.13.)}$$

où V_{maille} est le volume de la maille du réseau direct.

II.B.3.c L'intensité diffractée

L'intensité élastique $I_{él}(\vec{H})$ de diffraction des rayons X dans la direction $\vec{H}$ est le carré de l'amplitude $A(\vec{H})$ (équation (II.B.7.)), c'est-à-dire :

$$I_{él}(\vec{H}) = \left|A(\vec{H})\right|^2 = I_e \left|G(\vec{H})\right|^2 . \left|F(\vec{H})\right|^2 \qquad \text{(II.B.14.a.)}$$

Dans le cas d'un cristal composé d'un nombre total N_m de mailles, tel que $N_m = N_a.N_b.N_c$ (équation (II.B.10.)), l'intensité peut également s'écrire :

$$I_{él}(\vec{H}) = I_e\, N_m^2 \left|F(\vec{H})\right|^2 \qquad \text{(II.B.14.b.)}$$

où I_e correspond à l'intensité diffusée par un seul électron, dont l'amplitude a_e est donnée par l'équation (II.B.1.), et I_0 l'intensité du faisceau X incident, telle que :

$$I_e = a_e^{\ 2} = I_0 \frac{r_e^{\ 2}}{R^2}\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}\right) = \frac{I_0}{R^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 m_e c^2}\right)^2\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}\right) \qquad \text{(II.B.15.)}$$

II.B.4 Représentations géométriques de la condition de diffraction

Dans le cas d'un cristal, la condition de diffraction peut se traduire selon une représentation géométrique soit dans l'espace direct suivant la loi de Bragg, soit dans l'espace réciproque en introduisant la construction d'Ewald.

II.B.4.a La condition de Bragg

La diffraction d'un faisceau de rayons X incident sur deux plans réticulaires successifs appartenant à la famille d'indices (h_n k_n l_n) nécessite que les rayons diffractés par ces deux plans soient en phase, c'est-à-dire que la différence de marche entre les ondes émises soient égale à un nombre entier n fois la longueur d'onde λ de la radiation afin d'obtenir des interférences constructives. La condition de Bragg s'exprime alors comme une réflexion sélective de la radiation de longueur d'onde λ, sur la famille de plans réticulaires (h_n k_n l_n) par la loi :

$$2\,d_{(h_n\,k_n\,l_n)}\sin\theta_n = n\lambda \qquad \text{(II.B.16.)}$$

où $d_{(h_n\,k_n\,l_n)}$ est la distance réticulaire entre plans successifs d'une même famille, telle que $d_{(h_n\,k_n\,l_n)} = \frac{1}{\left|\vec{H}_n\right|} = \frac{1}{\left|h_n\vec{a}^* + k_n\vec{b}^* + l_n\vec{c}^*\right|}$ et n est un entier qui définit l'ordre de la diffraction.

Les directions des faisceaux incident et diffracté forment alors respectivement avec les plans réticulaires un angle θ_n. Cependant dans l'équation précédente (II.B.16.), la notation des indices exige que h_n, k_n et l_n soient des entiers premiers entre eux. La réflexion du nième ordre, d'angle θ_n sur la série de plans réticulaires (h_n k_n l_n) est équivalente à une réflexion d'ordre 1 sur la série (nh_n nk_n nl_n) ou (h k l) d'espacement $d_{(h\,k\,l)} = \frac{d_{(h_n\,k_n\,l_n)}}{n}$.

D'une façon générale, la loi de Bragg s'écrira plutôt :

$$2\,d_{(h\,k\,l)}\sin\theta = \lambda \qquad \text{(II.B.17.)}$$

associant ainsi à une série de plans d'indices (h k l) donné, un seul angle θ de réflexion de Bragg et un vecteur $\vec{H}$ unique dans le réseau réciproque.

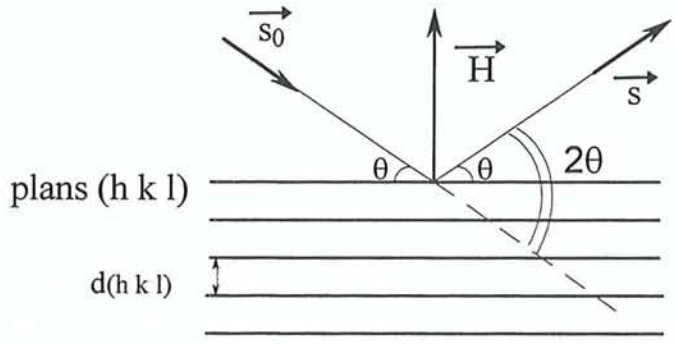


Figure [II.B.5.] : Diffraction d'un faisceau X incident par la famille de plans réticulaires (h k l) selon la loi de Bragg.

Cette loi découle directement de la propriété de périodicité de la structure cristalline et s'appuie sur les plans réticulaires et non atomiques. Toutefois, la relation de Bragg se comprend plus facilement dans le cas simple d'une succession de plans atomiques contenant un seul type d'atomes. Lorsqu'il existe plusieurs types d'atomes dans la maille, le motif atomique influe uniquement sur l'intensité diffractée et non sur le spectre de diffraction.

II.B.4.b La construction d'Ewald

La sphère d'Ewald aussi appelé « sphère de réflexion » se représente comme une sphère de rayon 1/λ et dont le centre coïncide avec la position du cristal. L'origine du réseau réciproque est choisie à l'intersection de la sphère d'Ewald et de la direction $\vec{s}_0$ du faisceau incident (figure [II.B.6.]). Tout nœud du réseau réciproque satisfait aux équations de Laue (équation (II.B.11.)), lorsqu'il rencontre cette sphère. Par conséquent pour amener un nœud quelconque (h k l) correspondant à une famille de plans réticulaires en position de diffraction, il faut tourner le cristal. Le vecteur de diffusion $\vec{S}$ est donc à la fois une sécante reliant deux points

de la surface de la sphère, extrémités des vecteurs incidents $\frac{\vec{s}_0}{\lambda}$ et diffracté $\frac{\vec{s}}{\lambda}$ mais respecte également la condition de Laue, à savoir que $\vec{S}$ doit être un vecteur $\vec{H}$ du réseau réciproque. Cette représentation géométrique nous sera utile par la suite afin de mieux comprendre la géométrie des appareils utilisés dans une mesure expérimentale de diffraction.

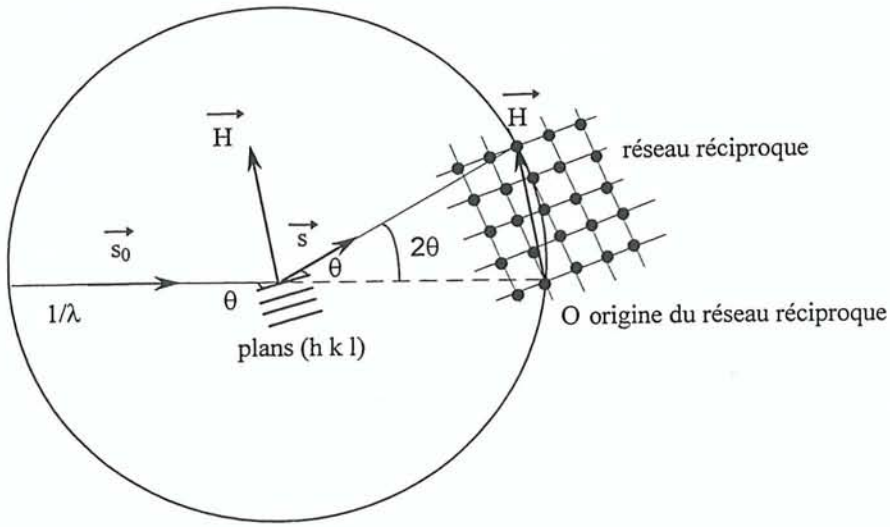


Figure [II.B.6.] : Sphère d'Ewald, représentation géométrique de la condition de diffraction des plans réticulaires (h k l) du réseau cristallin.

II.B.5 Phénomènes d'agitation thermique : Facteur de Debye-Waller

Au sein du cristal, les atomes sont soumis à des oscillations vibratoires sous l'effet de la température autour de leur position moyenne d'équilibre. Cependant comme l'interaction rayons X-matière est beaucoup plus rapide que la période d'oscillation du réseau, la figure de diffraction est alors la somme de plusieurs figures de diffraction instantanées sur les différents modes propres du cristal. Ces derniers sont des ondes associées aux quanta appelés phonons et étendues à tout le cristal, puisque l'ensemble des mouvements atomiques dans toutes les mailles est corrélé. La théorie des vibrations de réseau a été développée initialement par Born et von Kármán (1912[6] ; 1913[7] ; Born et Huang[8], 1954). De ce fait, l'intensité élastique cohérente observée par diffraction de Bragg apparaît comme une diffusion sur une distribution moyennée dans le temps. Le facteur de structure s'écrit alors comme la transformée de Fourier sur une maille élémentaire de la densité électronique totale moyennée

$\langle\rho(\vec{r})\rangle$ sur les différents états d'énergie de vibration thermique des noyaux (Stewart et Feil[9], 1980) :

$$F(\vec{H}) = \int_{\text{maille}} \langle\rho(\vec{r})\rangle \exp(i2\pi\, \vec{H}.\vec{r}) d^3\vec{r} \qquad \text{(II.B.18.)}$$

En théorie, la densité électronique $\langle\rho(\vec{r})\rangle$ peut être considérée comme une moyenne sur les différentes configurations nucléaires affectées d'un certain poids statistique. Cette pondération est décrite par la distribution de probabilité $P(\vec{u}_1,..., \vec{u}_N)$, où $(\vec{u}_1,..., \vec{u}_N)$ est l'ensemble des positions des noyaux à un instant donné par rapport à leur position d'équilibre et $\rho(\vec{r}, \vec{u}_1,..., \vec{u}_N)$ représente la densité électronique dans cet arrangement particulier de noyaux.

$$\langle\rho(\vec{r})\rangle = \int \rho(\vec{r}, \vec{u}_1,..., \vec{u}_N) P(\vec{u}_1,..., \vec{u}_N) d^3\vec{u}_1 ... d^3\vec{u}_N \qquad \text{(II.B.19.)}$$

Avec l'approximation où la densité des électrons $\rho(\vec{r})$ suit les déplacements vibratoires des noyaux atomiques (approximation de Born-Oppenheimer), la densité électronique moyenne d'un seul atome $\langle\rho^{AT}(\vec{r})\rangle$ s'exprime alors par :

$$\langle\rho^{AT}(\vec{r})\rangle = \int \rho^{AT}_{\text{statique}}(\vec{r} - \vec{u}) P(\vec{u}) d^3\vec{u} = \rho^{AT}_{\text{statique}}(\vec{r}) * P(\vec{u}) \qquad \text{(II.B.20.)}$$

Comme le facteur de diffusion d'un atome $f^{AT}_{\text{statique}}(\vec{H})$ est la transformée de Fourier de la densité électronique $\rho^{AT}_{\text{statique}}(\vec{r})$ de ce dernier (expression (II.B.3.) avec $\vec{S} = \vec{H}$), par transformation de Fourier de l'équation (II.B.20.), nous obtenons :

$$\langle f_j^{AT}(\vec{H})\rangle = \int_{\text{atome}} \langle\rho^{AT}(\vec{r})\rangle \exp(i2\pi\vec{H}.\vec{r})\, d^3\vec{r} = f^{AT}_{j\ \text{statique}}(\vec{H}).T(\vec{H}) \qquad \text{(II.B.21.)}$$

où $T(\vec{H})$ est appelé facteur de Debye-Waller ou facteur de température propre à chaque atome, qui apparaît comme la transformée de Fourier de la distribution de probabilité $P(\vec{u})$. Le facteur de structure $F(\vec{H})$ s'écrira par conséquent :

$$F(\vec{H}) = \sum_j f_j^{AT}(\vec{H})\, T_j(\vec{H}) \exp(i2\pi\, \vec{H}.\vec{r}_j) \qquad \text{(II.B.22.)}$$

II.B.5.a Description harmonique des vibrations thermiques

Dans l'approximation harmonique, la fonction de distribution de probabilité d'un oscillateur moyennée sur l'ensemble des niveaux d'énergie occupés peut être décrite comme une fonction de Gauss centrée sur la position moyenne d'équilibre. Dans le cas d'un oscillateur harmonique isotrope, le déplacement quadratique moyen s'écrit $\langle u^2 \rangle$ et la fonction de probabilité s'exprime comme :

$$P(u) = \left(2\pi\langle u^2\rangle\right)^{-3/2} \exp\left[-|u|^2 / 2\langle u^2\rangle\right] \qquad \text{(II.B.23.)}$$

Dans ce cas, le facteur de température $T(\vec{H})$ s'écrit par transformation de Fourier, :

$$T(\vec{H}) = \exp(-2\pi^2 H^2 \langle u^2\rangle) = \exp(-B(\sin\theta/\lambda)^2) \text{ avec } B = 8\pi^2\langle u^2\rangle \qquad \text{(II.B.24.)}$$

Le facteur de Debye-Waller $T(\vec{H})$ est donc une fonction exponentiellement décroissante en fonction du module du vecteur $\vec{H}$ ($<u^2>$ fonction croissante de la température). En augmentant la température par exemple et pour une longueur d'onde donnée, l'intensité diffractée des réflexions (h k l) situées à grand angle θ de Bragg sera réduite.

D'une façon plus générale, le déplacement thermique anisotrope fait intervenir la matrice σ de dispersion ou de variance-covariance, dont les éléments σ_{ij} sont égales aux valeurs moyennes $\langle u_i u_j \rangle$, $P(\vec{u})$ s'écrit sous forme matricielle :

$$P(\vec{u}) = \frac{\left|\sigma^{-1}\right|^{1/2}}{(2\pi)^{3/2}} \exp\left[-\frac{1}{2}\vec{u}^t \sigma^{-1} \vec{u}\right] \qquad \text{(II.B.25.)}$$

où $\left|\sigma^{-1}\right|$ est le déterminant de la matrice inverse de σ. Par transformation de Fourier, $T(\vec{H})$ est également une gaussienne :

$$T(\vec{H}) = \exp\left(-2\pi^2 \vec{H}^t \sigma \vec{H}\right) \qquad \text{(II.B.26.)}$$

En introduisant les termes $\beta^{ij} = 2\pi^2\sigma^{ij}$ sans dimension et le vecteur $\vec{H}$ du réseau réciproque, $\vec{H} = h_1\vec{a}_1{}^* + h_2\vec{a}_2{}^* + h_3\vec{a}_3{}^*$, $T(\vec{H})$ devient :

$$T(\vec{H}) = \exp\left(-\sum_{i,j=1}^{3} \beta^{ij} h_i h_j\right) \qquad \text{(II.B.26.a.)}$$

ou en considérant un repère unitaire réciproque : $\vec{e}_i * = \frac{\vec{a}_j *}{|\vec{a}_j *|}$ et en définissant des paramètres U^{ij} ayant des $Å^2$ pour unité, tels que $\beta^{ij} = 2\pi^2 U^{ij} |\vec{a}_i *| . |\vec{a}_j *|$, le facteur $T(\vec{H})$ s'écrit aussi :

$$T(\vec{H}) = \exp\left(-2\pi^2 \sum_{i,j=1}^{3} U^{ij} |\vec{a}_i *| . |\vec{a}_j *| h_i h_j \right) \qquad \text{(II.B.26.b.)}$$

Les paramètres U^{ij} sont les coefficients du tenseur d'agitation thermique anisotrope, dont la représentation spatiale est un ellipsoïde.

Dans le cas d'une agitation thermique anisotrope, un paramètre $U^{éq}$ équivalent à une vibration isotrope est parfois défini :

$$U^{éq} = \frac{1}{3} \sum_{i,j=1}^{3} U^{ij} |\vec{a}_i *| |\vec{a}_j *| \vec{a}_i . \vec{a}_j \qquad \text{(II.B.27.)}$$

Notons que la réduction de l'intensité de Bragg due aux phénomènes d'agitation thermique s'accompagne en général d'une augmentation de la diffusion inélastique incohérente afin de respecter la conservation de l'énergie. Dans ce cas l'agitation thermique apparaît davantage comme un désordre, dont la contribution s'ajoute au fond continu de la raie d'intensité diffractée. Ce phénomène est appelé diffusion thermique diffuse (TDS – Thermal diffuse scattering).

II.B.5.b Vibration thermique anharmonique : développement de Gram-Charlier

En réalité, le mouvement des atomes dans le cristal est beaucoup plus complexe et il est parfois nécessaire de considérer une oscillation anharmonique de l'agitation thermique.
Il existe en fait 3 représentations permettant de traduire ce phénomène : le développement de Gram-Charlier (Johnson et Levy[10], 1974) , celui des cumulants (Kendal et Stuart[11], 1963 ; Johnson[12], 1969) et le modèle d'un potentiel à une particule ou OPP (*one-particule potential*) (Johnson[13], 1970 ; Scheringer[14], 1985). La méthode la plus utilisée dans les études cristallographiques est celle de Gram-Charlier car elle permet de bien décrire le phénomène d'agitation anharmonique sans problème de convergence et la troncature des séries est identique dans les espaces direct et réciproque.

Dans le développement de Gram-Charlier, la fonction de probabilité normale est alors développée en série de Taylor au voisinage de la position d'équilibre de l'oscillateur.

$$P(\bar{u}) = \left[1 - c^{j}D_{j} + \frac{1}{2!}c^{jk}D_{j}D_{k} - \frac{1}{3!}c^{jkl}D_{j}D_{k}D_{l} + \ldots + \frac{(-1)^{r}}{r!}c^{\alpha_1 \ldots \alpha_r}D_{\alpha_1}\ldots D_{\alpha_r}\right]P_0(\bar{u}) \qquad \text{(II.B.28.)}$$

avec α_i variant de 1 à 3. Les coefficients c^j sont les quasimoments d'ordre j (ou coefficients de Gram-Charlier) de la distribution de probabilité. $D_{\alpha_1}\ldots D_{\alpha_r}$ est l'opérateur représentant la dérivée partielle d'ordre r, $\partial^r/(\partial u^{\alpha_1}\ldots\partial u^{\alpha_r})$, et enfin $P_0(\bar{u})$ est la distribution gaussienne pour le cas d'une oscillation harmonique. Notons que la convention d'Einstein sur les sommations d'indices répétés est utilisée dans l'ensemble des équations pour simplifier l'écriture.

En introduisant les polynômes de Tchebycheff-Hermite $H_{\alpha_1 \ldots \alpha_r}(\bar{u})$ d'ordre r, qui font intervenir les dérivées partielles de la distribution gaussienne par rapport au vecteur déplacement et en supposant une agitation harmonique inchangée, c'est-à-dire que les coefficients c^j et c^{jk} sont nuls ; $P(\bar{u})$ prend la forme :

$$P(\bar{u}) = \left[1 + \frac{1}{3!}c^{jkl}H_{jkl}(\bar{u}) + \ldots + \frac{1}{6!}c^{jklmnp}H_{jklmnp}(\bar{u}) + \ldots\right]P_0(\bar{u}) \qquad \text{(II.B.29.)}$$

où $H_{\alpha_1 \ldots \alpha_r}(\bar{u})\exp(-\frac{1}{2}p_{jk}x^{j}x^{k}) = (-1)^{r}D_{\alpha_1}\ldots D_{\alpha_r}\left[\exp(-\frac{1}{2}p_{jk}x^{j}x^{k})\right]$; les indices j et k étant égaux à 1, 2 ou 3.

Par transformation de Fourier de l'équation (II.B.28.), le facteur de température s'écrit alors dans cette approximation :

$$\begin{aligned} T(\bar{H}) = \Big[& 1 - \frac{4}{3}\pi^{3}ic^{jkl}h_{j}h_{k}h_{l} + \frac{2}{3}\pi^{4}c^{jklm}h_{j}h_{k}h_{l}h_{m} \\ & + \frac{4}{15}\pi^{5}ic^{jklmn}h_{j}h_{k}h_{l}h_{m}h_{n} - \frac{4}{45}\pi^{6}c^{jklmnp}h_{j}h_{k}h_{l}h_{m}h_{n}h_{p} + \ldots\Big]T_0(\bar{H}) \end{aligned} \qquad \text{(II.B.30.)}$$

où $T_0(\bar{H})$ est le facteur de température harmonique.

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

II.B.6 Pouvoir réflecteur et intensité intégrée

Considérons un cristal baigné uniformément par un faisceau X parallèle et monochromatique d'intensité I_0 et tournant autour d'un axe de rotation perpendiculaire au plan contenant les rayons incident et réfléchi sur le plan réticulaire étudié d'indices (h k l) à la vitesse angulaire ω ($\omega = d\theta/dt$). Nous négligerons dans un premier temps le phénomène d'absorption et l'interaction entre les faisceaux incident et diffracté. Le cristal passe successivement de la position (θ_0-ε) à (θ_0+ε) autour de l'angle θ_0 de Bragg avec ε de l'ordre du degré, c'est-à-dire plus grand que le domaine de réflexion sélective et plus grand que la divergence du faisceau. Le pouvoir réflecteur $P(\vec{H})$ est défini par le rapport des intensités diffractée et incidente et s'écrit :

$$P(\vec{H}) = \frac{E\omega}{I_0} \qquad \text{(II.B.31.)}$$

où E désigne l'énergie totale diffractée par le cristal pendant son passage autour de la réflexion sélective du plan réticulaire (h k l). Rappelons que l'intensité $I_{él}$ (équation (II.B.14.a.)) des différents faisceaux diffractés par un cristal pour un plan réticulaire d'indices (h k l), en position de diffraction, c'est-à-dire respectant les équations de Laue (équation (II.B.11.)) ou la condition de Bragg (équation (II.B.17.)), s'écrit alors comme le module au carré de l'amplitude de diffraction $A(\vec{H})$ (équation (II.B.7.)), à partir du facteur de structure $F(\vec{H})$ et de la fonction d'interférence $G(\vec{H})$. Si Ω est l'angle solide balayé pendant la rotation autour du nœud (h k l) de l'espace réciproque, l'énergie par unité de temps I_1 reçue par le détecteur sera $I_1 = \int_\Omega I_{él} d\Omega = \int_\Omega I_e \left|F(\vec{H})\right|^2 . \left|G(\vec{H})\right|^2 d\Omega$ et l'énergie totale E vaudra donc $E = I_1 \frac{d\theta}{\omega}$. Après intégration sur le domaine de réflexion :

$$E = I_e \frac{\lambda^3}{\sin 2\theta} \frac{\left|F(\vec{H})\right|^2}{\omega} \frac{V_{Xtal}}{V_{maille}^2} \qquad \text{(II.B.32.)}$$

où V_{Xtal} est le volume du cristal et V_{maille} celui de sa maille. Le terme $L = \frac{1}{\sin 2\theta}$ est appelé facteur de Lorentz, il caractérise la vitesse de passage du nœud (h k l) dans la sphère d'Ewald. Par conséquent, dans l'approximation cinématique, le pouvoir réflecteur $P(\vec{H})$ s'écrit :

$$P(\vec{H}) = \frac{E\omega}{I_0} = \frac{r_e^2}{R^2}\frac{\left(1+\cos^2 2\theta\right)}{2\sin 2\theta}\lambda^3\left|F(\vec{H})\right|^2 \frac{V_{Xtal}}{V_{maille}^2} \qquad \text{(II.B.33.)}$$

Dans le cas d'un cristal de grande taille, l'approximation cinématique est toujours valable à condition de tenir compte de l'affaiblissement des faisceaux incident et diffracté dû au phénomène d'absorption et d'extinction (voir paragraphes **II.B.7** et **II.B.8**) dans le calcul du pouvoir réflecteur $P(\vec{H})$ du cristal. Cependant pour des cristaux parfaits où l'ordre atomique rigoureux s'étend sur un seul domaine, la théorie dynamique permet en plus de tenir compte de l'interaction entre les rayons incidents et diffractés. Les cristaux réels présentent quant à eux une structure « mosaïque », c'est-à-dire constitués de très petits domaines légèrement désorientés les uns par rapport aux autres. La plupart des cristaux se situent à mi-chemin entre les cristaux parfaits et les cristaux « idéalement imparfaits ». Dans ce dernier cas, peu fréquent, la théorie cinématique reste toutefois applicable du fait de la présence d'imperfections, c'est-à-dire de domaines suffisamment petits pour leur appliquer individuellement cette approximation.

II.B.7 Phénomène d'absorption des rayons X

D'une manière générale, l'absorption du rayonnement incident par la matière s'exprime suivant la loi de Lambert :

$$\frac{I_1}{I_0} = T = \exp(-\mu t) \qquad \text{(II.B.34.)}$$

Dans cette équation, les termes I_0 et I_1 définissent respectivement les intensités incidente et diffractée, t désigne le trajet optique des rayons X dans la matière, μ le coefficient d'absorption linéaire et T le facteur de transmission. Le facteur d'absorption A est défini comme l'inverse du facteur de transmission T (A = 1/T). L'absorption du rayonnement X traduit d'une part l'effet photoélectrique produit au sein de la matière ou absorption vraie et d'autre part, l'atténuation par diffusion, qui reste en général négligeable pour des longueurs d'ondes X mi-durs ($\lambda > 0.5$Å) et des éléments atomiques moyens et lourds. Le facteur de transmission T pour un cristal s'exprime :

$$T = \frac{1}{V_{Xtal}} \int_{V_{Xtal}} \exp(-\mu t)dv \qquad \text{(II.B.35.)}$$

où V_{Xtal} désigne le volume de l'échantillon cristallin et t correspond au trajet parcouru par les rayons X dans la matière. Le coefficient d'absorption linéaire μ est une fonction de l'élément

chimique absorbant suivant son numéro atomique Z et de la longueur d'onde λ de la radiation X incidente. Il présente toutefois des discontinuités qui correspondent à des pics d'absorption des photons X par l'élément atomique irradié. Si ρ_{vol} est la masse volumique du solide et g_i la fraction massique de chaque élément absorbant i du composé, μ s'écrit alors :

$$\mu = \rho_{vol} \sum_i g_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i \qquad \text{(II.B.36.)}$$

Les valeurs des coefficients d'absorption massiques $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i$ pour l'ensemble des éléments chimiques i et différentes longueurs d'onde de radiations X sont données dans les *Tables Internationales de Cristallographie* (Creagh et Hubbell[15], 1995).

II.B.8 Phénomène d'extinction des rayons X

Dans le cas de cristaux réels, le pouvoir réflecteur est plus faible que ce que prévoit la théorie cinématique et plus grand que ce que donne la théorie dynamique. On désigne alors par le terme d'extinction, l'ensemble des phénomènes qui diminuent les valeurs des intensités diffractées. D'une façon générale, ces phénomènes d'extinction traduisent l'écart de la diffraction des rayons X entre le cas des cristaux réels et celui de cristaux « idéalement imparfaits » traités par la théorie cinématique. Deux types d'extinction, primaire ou secondaire, sont à distinguer selon les effets respectivement cohérents ou incohérents d'interférences des diverses ondes interagissant avec la matière.

II.B.8.a L'extinction primaire

L'extinction dite primaire caractérise l'affaiblissement de l'amplitude du faisceau incident par suite de la réflexion non totale et donc de la transmission de ce dernier sur les plans réticulaires parallèles et successifs. Rappelons qu'une réflexion entraîne optiquement un déphasage de $\pi/2$ entre l'onde initiale et réfléchie. Par conséquent une onde réfléchie deux fois est en opposition de phase avec l'onde incidente et de ce fait diminue l'amplitude de cette dernière. Notons que la décroissance est nettement plus importante que celle générée par les phénomènes d'absorption vraie, c'est-à-dire par effet photoélectrique. D'une manière générale, ce phénomène d'extinction primaire est essentiellement présent dans les cristaux parfaits et dans les cristaux réels présentant de larges domaines de perfection.

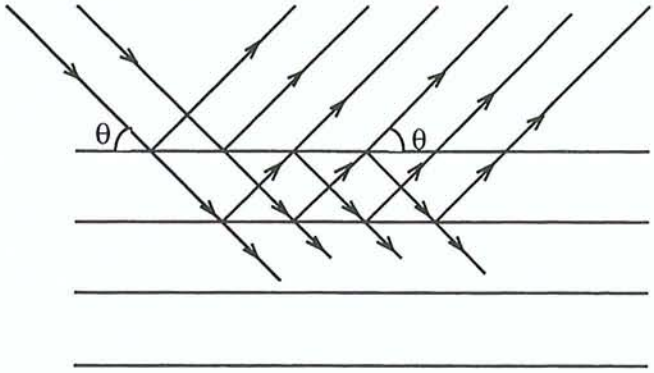


Figure [II.B.7.] : Phénomène d'extinction primaire sur une famille de plans réticulaires.

II.B.8.b L'extinction secondaire

Dans le cas des cristaux réels, lorsqu'un bloc de la mosaïque est en position de réflexion pour une orientation donnée de l'échantillon, d'autres blocs peuvent l'être aussi s'ils sont pratiquement parallèles. Parfois une fraction seulement des domaines traversés par le rayon incident réfléchit ce dernier. L'intensité du faisceau incident s'atténue au fur et à mesure que celui-ci pénètre la matière cristalline, non seulement par absorption vraie mais également par suite de la réflexion de l'énergie rayonnante par les différents blocs mosaïques.

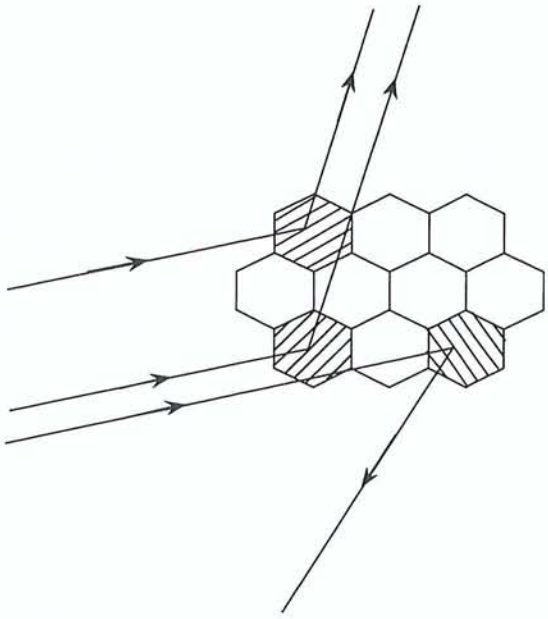


Figure [II.B.8.] : Phénomène d'extinction secondaire sur une mosaïque cristalline.

Alors que dans l'extinction primaire, ce sont les plans réticulaires superficiels qui jouent le rôle d'écran pour les plans les plus profonds de par la réflexion qu'ils engendrent, l'extinction secondaire est par contre davantage liée à la mosaïcité des cristaux réels et concerne la réflexion par blocs entiers. Comme il n'existe pas de cohérence entre les différents blocs désorientés les uns par rapport aux autres, seules les intensités se retranchent et non les amplitudes et l'effet d'extinction secondaire sur l'intensité du faisceau initial est par conséquent moins important que celui de l'extinction primaire. La théorie de l'extinction secondaire fut initialement introduite par Zachariasen[16] (1967) puis développée et généralisée par Becker et Coppens (1974a[17] ; 1974b[18] ; 1975[19]). Les différentes corrections du phénomène d'extinction secondaire seront exposées dans le chapitre **III**.

II.C- LA DETECTION DES RAYONS X

Il existe actuellement deux familles de dispositifs susceptibles de détecter ou de compter les photons X diffractés par un cristal et de les transformer ainsi en une réponse proportionnelle à l'intensité du rayonnement diffracté. Rappelons que l'intensité du rayonnement monochromatique est proportionnelle au nombre de photons reçus par unité de surface et de temps. Il s'agit des détecteurs ponctuels et des détecteurs plans ou bidimensionnels. Ces systèmes sont constitués d'une matrice, qui absorbe les photons X et qui peut être soit un gaz, soit un solide (cristal ou semi-conducteur), et d'un dispositif de comptage à un ou plusieurs canaux reliant ainsi le nombre d'électrons produits par ionisation au nombre de photons incidents. Ces détecteurs peuvent être caractérisés par leur résolution énergétique, par leur efficacité à compter les photons et par la linéarité de leur réponse. Le rapport signal sur bruit, la dynamique et la saturation de comptage sont autant de critères déterminants pour la qualité d'un détecteur.

II.C.1 Détecteurs ponctuels

Il s'agit dans ce cas d'analyser individuellement l'intensité de diffraction des rayons X par chaque famille de plans réticulaires du réseau cristallin, d'où le terme de ponctuel.

II.C.1.a Les précurseurs : la chambre d'ionisation et le compteur Geiger-Müller

La chambre d'ionisation fut le premier appareil de mesure d'intensité des rayons X. Bien que son utilisation actuelle est complètement inadaptée à des mesures précises de diffraction X, son principe de fonctionnement est toutefois intéressant afin de mieux comprendre l'évolution des détecteurs depuis leur création. Chaque photon X absorbé par le gaz (xénon ou argon) régnant à l'intérieur de l'enceinte entraîne une libération d'électrons principalement des couches externes électroniques par ionisation des atomes du gaz. Le courant, très faible, dit courant d'ionisation, dû aux électrons, est mesuré au niveau de la plaque qui constitue l'anode. Le nombre d'électrons est bien entendu proportionnel à celui des photons absorbés, c'est-à-dire rigoureusement proportionnel à l'intensité du rayonnement X détecté. La chambre d'ionisation est encore employée dans certains domaines des rayons X notamment en dosimétrie médicale, cependant en radiocristallographie, les compteurs ont définitivement pris le relais.

Les compteurs de photons X, comme le compteur Geiger-Müller est formée d'une enceinte munie de 2 électrodes, dans laquelle règne une phase gazeuse et fonctionne sur le même principe d'ionisation des atomes du gaz. Un photon provoque au sein du gaz une décharge très intense amorcée entre les deux électrodes, c'est-à-dire que les électrons ainsi libérés et accélérés sous champ électrique, génèrent d'autres électrons secondaires par choc moléculaire, qui à leur tour entraîne une cascade d'électrons dite avalanche de Townsend et ainsi de suite. Un ensemble de circuits électroniques permet alors de compter individuellement le nombre de décharges dans le tube ou de photons pendant un temps donné, mesurant ainsi le nombre de photons incidents sur la fenêtre du détecteur et donc par suite l'intensité du rayonnement. L'efficacité de ce compteur est cependant faible et la linéarité de la réponse est limitée par la durée trop importante du temps mort (environ 200 µs), en dessous duquel la détection de deux photons incidents successifs est impossible. De plus, il n'existe pas de proportionnalité entre la hauteur d'impulsion du signal et l'énergie transportée par un photon, puisque, quelle que soit son énergie supérieure au seuil d'ionisation, un seul photon suffit à déclencher une décharge d'intensité considérable. Par conséquent, le compteur Geiger-Müller ne convient pas vraiment à des mesures d'intensités de rayons X précises.

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

II.C.1.b Les actuels : les compteurs proportionnel et à scintillation

Il existe maintenant d'autre types de compteurs possédant des caractéristiques beaucoup plus intéressantes et qui ont remplacé définitivement les compteurs Geiger-Müller. Il s'agit des compteurs proportionnels et des compteurs à scintillation. Le principe de fonctionnement des détecteurs proportionnels reste identique à celui du compteur Geiger-Müller, il fonctionne cependant dans un régime différent, le régime « proportionnel », c'est-à-dire que la tension appliquée aux bornes des électrodes est plus faible. Ainsi, au lieu que chaque électron provoque une décharge intense et brutale, un nombre fini et déterminé d'électrons secondaires est alors recueilli par le fil constituant l'anode. Un amplificateur est toutefois nécessaire entre le compteur et l'anode. La quantité d'électricité libérée par un photon ou l'impulsion électrique enregistrée est proportionnelle à l'intensité du rayonnement et également à l'énergie des photons incidents sur la fenêtre du détecteur. Un discriminateur électronique de hauteur d'impulsion permet de compter uniquement les photons dont l'énergie est comprise entre deux limites, ce qui permet par exemple de sélectionner pratiquement une seule longueur d'onde. Le temps mort (1μs) est largement plus faible que celui des compteurs Geiger-Müller.

De nos jours, le compteur à scintillation (figure [II.C.1.]) est le compteur le plus souvent utilisé dans les expériences de diffraction des rayons X. Il se compose d'un cristal transparent et fluorescent, en général du type iodure de sodium NaI activé par dopage au thallium, qui transforme le rayonnement X en lumière visible et d'un photomultiplicateur, qui convertit les photons visibles en impulsions électriques afin d'être comptés par un dispositif électronique. En général, la grande absorption des rayons X par le cristal du détecteur offre la possibilité d'une meilleure efficacité de comptage. Son domaine de linéarité est très étendu et il présente un temps mort très faible, de l'ordre de 0.25 μs. Mais sa résolution en énergie est très mauvaise.

Il existe aussi d'autres types de détecteurs solides comme les détecteurs à semi-conducteur de silicium ou de germanium dopé au lithium présentant de bonnes caractéristiques de fonctionnement et dont le principe, identique aux détecteurs semi-conducteurs bidimensionnels à semi-conducteur, sera exposé dans le prochain paragraphe.

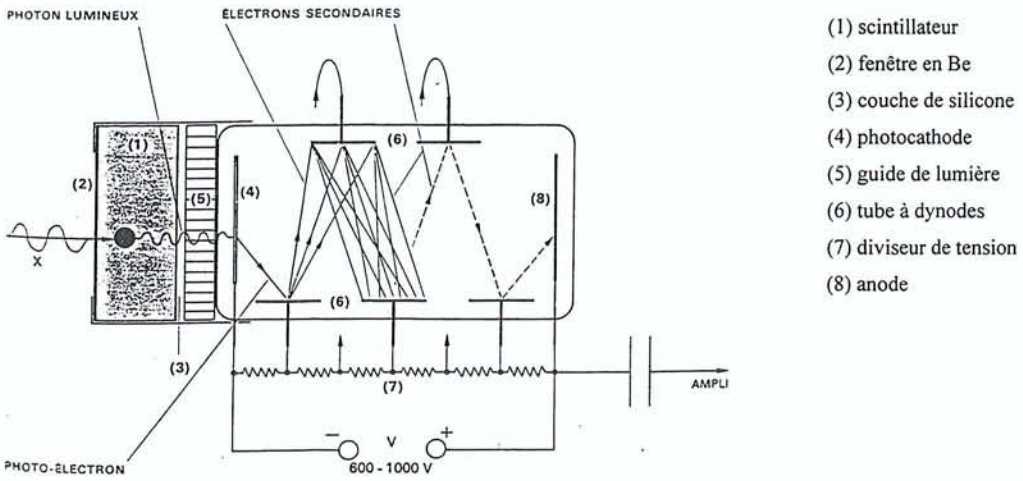


Figure [II.C.1.] : Représentation schématique d'un compteur à scintillation (d'après Eberhart[20], 1976).

II.C.2 Détecteurs plans

Les écrans fluorescents, formés d'une substance, comme la blende ZnS, qui absorbe les rayons X en émettant une onde électromagnétique visible caractéristique et les films photographiques, dont les rayons impressionnent l'émulsion d'halogénure d'argent, furent les premiers supports d'analyse respectivement qualitative et semi-quantitative à deux dimensions. Cependant, une nouvelle génération de détecteurs bidimensionnels, plus sensibles et permettant surtout une analyse quantitative plus précise du rayonnement, est née : il s'agit des plaques de phosphore, appelées « image plate » (plaque image en français) et des récents détecteurs plans à semi-conducteur (CCD).

II.C.2.a Les plaques images

La surface des plaques images est recouverte de petits cristaux de nature inorganique de phosphore photoluminescent, constituée de barium activé à l'europium (BaFX : Eu^{2+}, X : Cl ou Br) (Sonada et coll[21], 1983). L'absorption d'un faisceau de photons X provoque l'ionisation de quelques ions Eu^{2+} devenant Eu^{3+} et libérant ainsi des électrons dans leur bande de conduction. Les électrons sont alors piégés sous forme de centres colorés dans la matière phosphorescente. Le balayage de la plaque par un faisceau laser rouge permet de restituer de l'énergie aux électrons qui quittent la matière phosphorescente pour se combiner à nouveau aux ions Eu^{3+}. Les centres colorés émettent ainsi une lumière bleue visible

proportionnelle au faisceau de rayons X initial, c'est-à-dire au nombre de photons reçus en chaque point de la plaque, appelé aussi *« pixel »*. Un photomultiplicateur permet de déterminer l'intensité de cette lumière émise.

Les plaques images présentent un faible bruit de fond et une grande sensibilité par rapport aux films photographiques. La dynamique de ce support, définie comme le rapport entre l'intensité intégrée de la tache de la réflexion, qui sature le détecteur et celle qui se situe à la limite de la précision (seuil du fond continu), est tout à fait appréciable. Ce type de détecteur offre surtout un gain de temps important, puisqu'il permet de mesurer simultanément sur une même image des réflexions de faible et forte intensité à différents angles de Bragg. La résolution spatiale est grande (100 à 150 μm) et le nombre de réflexions enregistrées par image n'est pas limité, par conséquent ce dispositif est tout à fait adapté à la détermination de structures cristallographiques de grandes molécules comme les macromolécules et les protéines.

Toutefois, les plaques images nécessitent régulièrement une exposition à la lumière blanche pour effacer toute trace de l'incidence des rayons X, surtout pour des fortes intensités comme celles générées par le synchrotron.

II.C.2.b Détecteurs plans à semi-conducteur (CCD)

Les détecteurs plans à semi-conducteur (figure [II.C.2.]) présentent en général une gamme de sensibilité aux ondes électromagnétiques assez étendue selon les caractéristiques du composé, c'est-à-dire qu'ils peuvent déceler des radiations comprises entre les rayons X et le visible, mais également détecter les électrons. Nous étudierons uniquement les semi-conducteurs, qui sont réceptifs à la lumière visible, appelé CCD de l'anglais *Charge Coupled Device*. Les détecteurs CCD sont constitués d'une plaque de phosphore, qui convertit les rayons X en lumière visible, reliée directement à la puce électronique ou « chip » CCD par l'intermédiaire de fibres optiques d'arrangement conique. La puce CCD est une plaque de semi-conducteur de silicium de petite dimension qui constitue l'élément principal du détecteur bidimensionnel. L'absorption de rayons lumineux par le silicium entraîne la production de paires d'électrons-trous par effet photoélectrique. La lecture de la plaque CCD, *pixel* par *pixel* est alors assurée par un ensemble de circuits électroniques, qui détectent les charges accumulées au cours du temps d'exposition de l'échantillon cristallin aux rayons X (Westbrook et Naday[22], 1997). Les détecteurs à semi-conducteur du type CCD possèdent de nombreux avantages par rapport aux plaques images, notamment celui de ne pas accumuler de

l'information laissée par des images enregistrées auparavant. Ils présentent aussi une meilleure résolution spatiale (taille des *pixels* de l'ordre de 80 μm), une dynamique beaucoup plus importante que celle des détecteurs « image plate ». La sensibilité est encore meilleure et le temps de lecture est vraiment optimal grâce à des circuits électroniques de grande qualité.

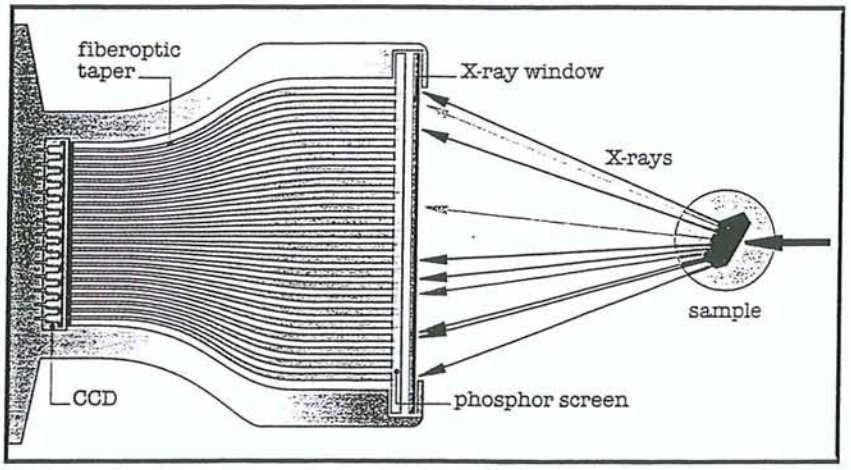


Figure [II.C.2.] : Représentation schématique d'un détecteur plan à semi-conducteur du type CCD (d'après plaquette de présentation du Smart CCD, Siemens-Bruker).

II.D- LA GEOMETRIE D'UNE MESURE DE DIFFRACTION X

La géométrie de diffraction est définie 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 (Helliwell[23], 1995). Dans le cas de monocristaux, il existe plusieurs techniques expérimentales de diffraction associées à des géométries particulières apportant chacune une information cristallographique différente. La technique de Laue, basée sur la géométrie du même nom, fut historiquement la première utilisée et consiste en une exposition du cristal à un faisceau X polychromatique. Les clichés de rayons X enregistrés par cette méthode permettent de déterminer l'orientation et la symétrie des cristaux et d'étudier leur mosaïcité. L'exposition d'un cristal en position fixe à un faisceau monochromatique est destinée quant à elle à une étude des orientations et de la mosaïcité des cristaux (application aux composés macromoléculaires par exemple). La géométrie de rotation ou d'oscillation autour d'un axe quelconque du cristal, celle de rotation et de translation simultanée de l'échantillon cristallin (méthode de Weissenberg), la méthode

de précession et la diffractométrie sont toutes des techniques appliquées aux monocristaux dans les études de structures cristallographiques. Nous ne développerons pas toutes les méthodes, cependant nous nous attacherons uniquement à la description des géométries rencontrées dans les expériences de diffraction X haute résolution sur monocristaux, à savoir la géométrie équatoriale (diffractométrie) utilisée avec des détecteurs ponctuels et celle de rotation-oscillation propre à une détection bidimensionnelle.

II.D.1 Géométrie équatoriale : cas des détecteurs ponctuels

La géométrie équatoriale consiste à placer simultanément dans le plan équatorial de la sphère d'Ewald les faisceaux incident et diffracté par une famille réticulaire (h k l) du cristal, c'est-à-dire à ramener le vecteur $\vec{H}$ correspondant dans ce plan. A cet effet, nous utilisons un diffractomètre équipé d'un détecteur ponctuel (compteur à scintillation) et muni d'un goniomètre du type quatre cercles, dont les angles caractéristiques θ, φ, ω, χ et ψ ont été définis par Hamilton[24] (1974), comme le montre la figure [II.D.1.].

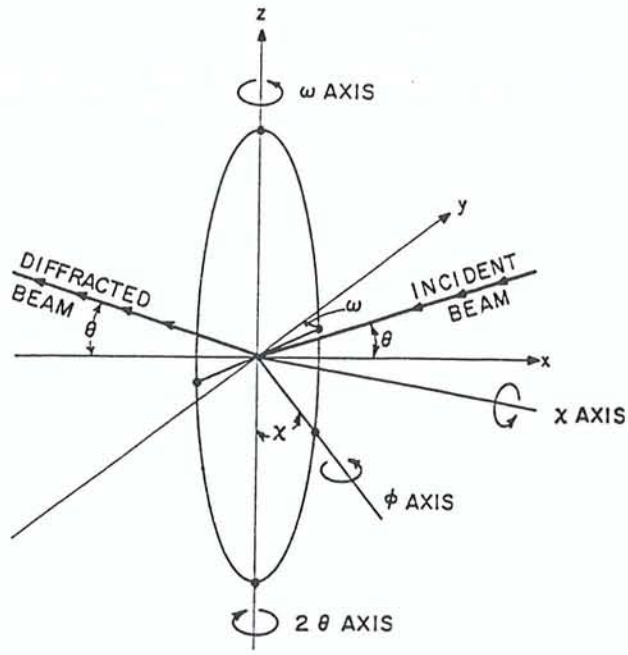


Figure [II.D.1.] : Définition des angles θ, φ, ω et χ et des axes correspondants (d'après Hamilton[24], 1974).

Le centre du cristal, les faisceaux incident et diffracté reçu par le détecteur doivent être contenus rigoureusement dans un même plan, appelé plan de diffraction. L'axe passant par le

cristal et perpendiculaire au plan de diffraction constitue l'axe principal de l'instrument de mesure, aussi appelé axe 2θ, où θ est l'angle défini par la loi Bragg (équation (II.B.17.)). L'axe de rotation χ est contenu dans le plan de diffraction et passe par le cristal. L'axe φ passe également par le cristal et correspond à l'axe de rotation de la tête goniométrique au sommet de laquelle est fixée l'échantillon cristallin par l'intermédiaire d'une tige de silice et permettant le centrage du cristal. L'angle ainsi formé entre les axes 2θ et φ est l'angle χ (figure [II.D.1.]). L'axe φ tourne autour d'un cercle perpendiculaire à l'axe χ et décrit alors un cercle appelé cercle χ ou berceau d'Euler. Un quatrième angle entre le vecteur de diffraction et le plan du cercle χ est défini comme étant l'angle ω. Les axes 2θ et ω coïncident dans cette géométrie. Les rotations de φ et χ suffisent à positionner un nœud (h k l) du réseau réciproque dans le plan équatorial, mais une rotation de ω est nécessaire pour tenir compte de la largeur de la raie de diffraction (mosaïcité du cristal, divergence du faisceau incident…).

Un dernier angle est utilisé dans cette géométrie, l'angle azimutal ψ autour du vecteur de diffraction $\vec{H}$ situé dans le plan équatorial. Un balayage en ψ, combinaison des angles ω, χ et φ, offre la possibilité de mesurer pour une même position de diffraction (h k l), un ensemble d'intensités sous différentes orientations (différentes valeurs des angles φ, χ, et ω), qui permettront de construire une surface de transmission propre à ces plans en vue d'une éventuelle correction d'absorption (voir paragraphe **III.C**).

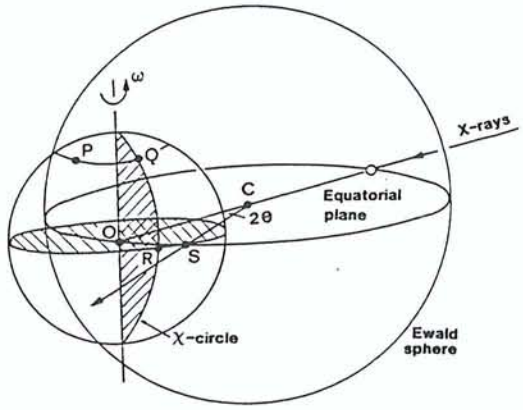


Figure [II.D.2.] : Description de la géométrie équatoriale et des rotations angulaires correspondantes autour des axes φ, χ et ω. Les axes φ et ω sont parallèles dans cette configuration particulière. Les rotations se font respectivement autour des axes suivants : φ de P à Q, χ de Q à R et ω de R à S (d'après Helliwell[23], 1995).

Enfin, le détecteur ponctuel tourne alors autour de l'axe 2θ dans le plan de diffraction sur un cercle de rayon constant récupérant ainsi le faisceau de rayons X diffractés.Cependant dans ce type de diffractomètre, le berceau d'Euler (ou cercle χ) est un dispositif assez volumineux, dont la largeur peut parfois empêcher d'effectuer des mesures à grand angle θ de Bragg. Afin d'éviter les éventuelles collisions du cercle χ avec le tube à rayons X ou le collimateur, il existe un autre type de diffractomètre muni d'un goniomètre à quatre cercles, le diffractomètre Kappa. La géométrie Kappa du goniomètre définit un axe κ incliné à 50° de l'axe ω, autour duquel il peut tourner et qui remplace l'axe χ.

Dans le cas du diffractomètre CAD4 (Enraf-Nonius) utilisé au laboratoire, les axes X, Y et Z du repère lié au centre du goniomètre ont été définis de la manière suivante :

- X vers la source des rayons X
- Z perpendiculaire au plan équatorial de la sphère d'Ewald
- Y dans le sens des θ croissants.

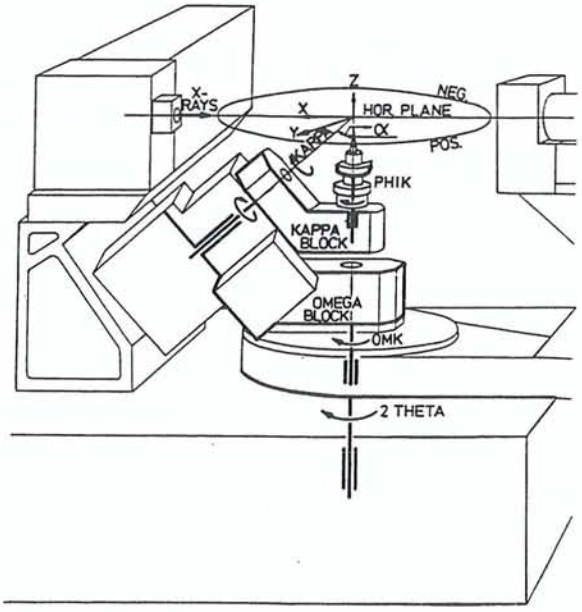


Figure [II.D.3.] : Représentation schématique du diffractomètre automatique du type CAD4 Enraf-Nonius muni d'un goniomètre de géométrie Kappa et d'un détecteur ponctuel (compteur à scintillation) (d'après la notice d'utilisation du diffractomètre CAD4 Enraf-Nonius[25], 1989).

II.D.2 Géométrie de rotation-oscillation : cas des détecteurs bidimensionnels

Le principe de la méthode de rotation est de mesurer une réflexion sur toute la largeur de son profil de raie grâce à une rotation angulaire. La géométrie de rotation ou d'oscillation est basée sur la construction de la sphère d'Ewald (figure [II.B.6.]) décrite précédemment. Le cristal situé au centre de la sphère, tourne autour d'un axe unique en général perpendiculaire au faisceau incident pendant le temps d'exposition aux rayons X. Ainsi pendant cette rotation, des nœuds (h k l) du réseau réciproque vont intercepter la sphère d'Ewald remplissant ainsi la condition de diffraction (équations de Laue (II.B.11.)).

Dans cette géométrie de diffraction, il existe toutefois une région dite aveugle, où les points de l'espace réciproque étant trop proche de l'axe de rotation, n'interceptent par conséquent jamais la sphère d'Ewald. La figure [II.D.4.] ci-dessous montre cette zone aveugle lors de la rotation du cristal.

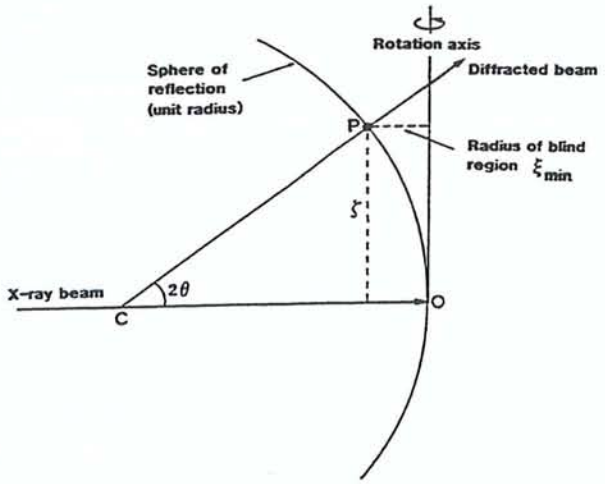


Figure [II.D.4.] : Mise en évidence de la zone aveugle dans la géométrie de rotation autour d'un axe unique (d'après Helliwell[23], 1995).

Pour éviter partiellement cette situation, il faut soit utiliser une longueur d'onde X plus courte, donnant ainsi une sphère d'Ewald de rayon plus grand, soit choisir un autre axe de révolution pour éliminer complètement cette zone aveugle. Sur les clichés de diffraction, il existe également des régions où certaines réflexions trop proches se recouvrent. Ces chevauchements apparaissent souvent dans la région perpendiculaire à l'axe de rotation sur l'image de diffraction et à grand angle θ de Bragg. Ceci correspond en fait aux nœuds du

réseau réciproque qui possèdent une grande vitesse de passage dans la sphère d'Ewald. Ce recouvrement peut être évité en utilisant par exemple des angles de rotation ou d'oscillation plus petits.

CHAPITRE III

LE TRAITEMENT ET LA REDUCTION DES DONNEES DE DIFFRACTION X : LA QUALITE DE LA MESURE

III.A- INTRODUCTION 61

III.B- L'ANALYSE DES PROFILS ET L'INTEGRATION DES INTENSITES 62

III.B.1 Modélisation des largeurs et du profil de raie de l'intensité 62

III.B.2 Centre du pic d'intensité 64

III.B.3 Limites d'intégration du pic d'intensité 65

III.B.4 Intensité nette intégrée 67

III.B.4.a Correction de Lorentz et polarisation 67

III.B.4.b Intégration de l'intensité 68

III.C- LA REMISE A L'ECHELLE DES INTENSITES INTEGREES 68

III.D- LES CORRECTIONS DU PHENOMENE D'ABSORPTION DES RAYONS X 71

III.D.1 Correction d'absorption par intégration numérique 71

III.D.2 Correction empirique d'absorption anisotrope 73

III.E- LA REDUCTION DES DONNEES 74

III.E.1 Moyenne pondérée des réflexions équivalentes 74

III.E.1.a Critères de rejet des réflexions discordantes 76

III.E.1.a.α Rejet des réflexions discordantes de faible intensité 76

III.E.1.a.β Rejet des réflexions anormales suivant l'intensité médiane 77

III.E.1.b Traitements des réflexions discordantes 78

III.E.1.b.α Sous-pondération des réflexions discordantes suivant la médiane de l'échantillon des intensités 78

III.E.1.b.β Pondération basée sur la méthode robuste / résistante 78

III.E.2 Facteurs de consistance interne des données 79

III.F- L'ANALYSE DE VARIANCE 80

III.G- LA CORRECTION DU PHENOMENE D'EXTINCTION 82

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

CHAPITRE III

LE TRAITEMENT ET LA REDUCTION DES DONNEES DE DIFFRACTION X : LA QUALITE DE LA MESURE

III.A- INTRODUCTION

Lorsque les intensités de diffraction X sont enregistrées, plusieurs traitements et corrections sont alors nécessaires avant de disposer de données expérimentales utilisables dans les affinements de structure cristallographique ou de densité électronique. Pour des mesures issues d'un détecteur ponctuel, l'ensemble D.R.E.A.D.D. (*Data Reduction and Error Analysis for single crystal Diffractometer Data*) des programmes de R.H. Blessing (1987[26], 1989[27] ; 1997[28]) permet de procéder au traitement et à la réduction des données ainsi qu'à l'estimation des variances des intensités observées. Le schéma [III.A.1.] ci-dessous montre la chronologie dans l'exécution des programmes ainsi que leur fonction principale dans le traitement des données expérimentales. Suivant l'importance de l'absorption du cristal étudié, le programme ABSORB (DeTitta[29], 1985) peut être introduit dans cette chaîne, nécessitant au préalable la connaissance des dimensions et de l'orientation de l'échantillon cristallin ainsi que des indices de ses faces.

Notons que, dans le cas de données enregistrées sur un diffractomètre muni d'un détecteur bidimensionnel du type CCD, les programmes de traitement des données sont spécifiques à l'appareil et à la géométrie employée (voir chapitre **IX**).

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

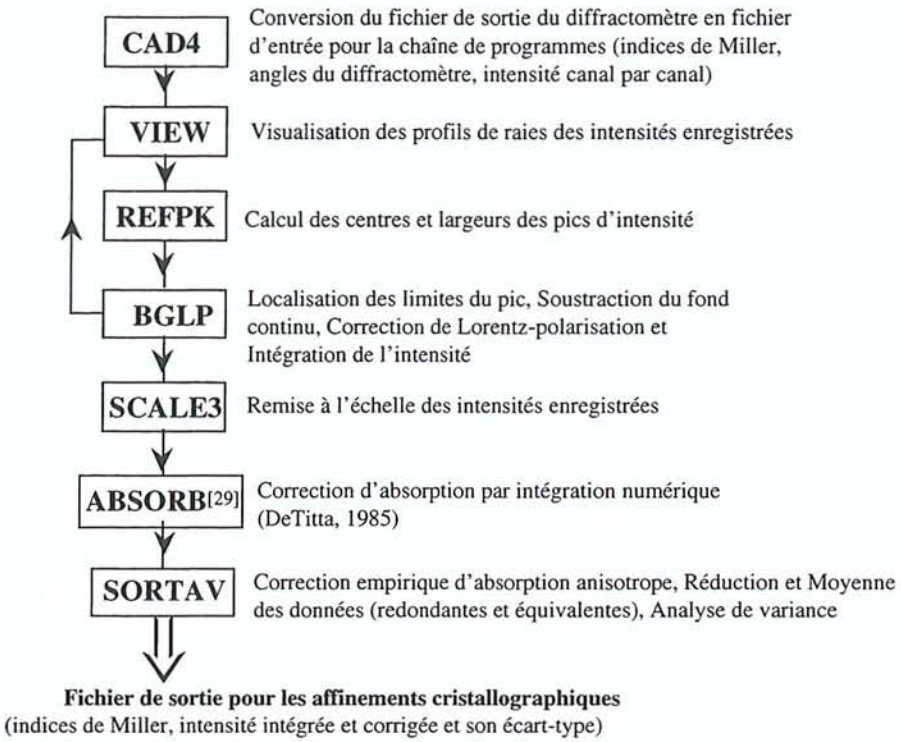


Schéma [III.A.1.] : Chaîne des programmes de traitement et de réduction des données de diffraction X (D.R.E.A.D.D. ; Blessing, 1987[26] ; 1989[27] ; 1997[28] et ABSORB ; DeTitta[29], 1985).

III.B- L'ANALYSE DES PROFILS ET L'INTEGRATION DES INTENSITES

III.B.1 Modélisation des largeurs et du profil de raie de l'intensité (programme REFPK)

Le profil d'une réflexion est assimilé à un produit de convolution multiple des fonctions de distribution instrumentale et spectrale avec les fonctions caractéristiques de la taille et de la mosaïcité du cristal. Plusieurs notations sont alors introduites pour définir le profil d'une raie dans le cas d'un faisceau X issu d'un monochromateur à géométrie perpendiculaire, c'est-à-dire le monochromateur est horizontal et perpendiculaire au plan diffractant du cristal qui est vertical (diffractomètre du type CAD4 Enraf-Nonius), comme le montre la figure [III.B.1.] ci-dessous :

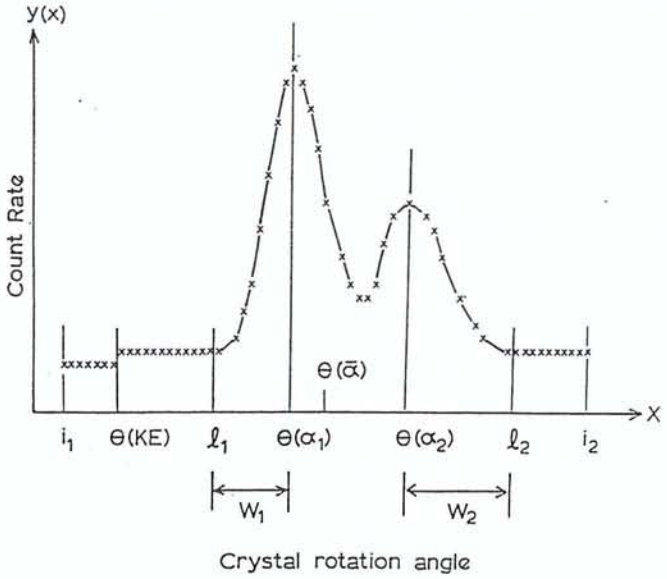


Figure [III.B.1.] : Représentation schématique du profil de la raie d'intensité de diffraction (d'après Blessing[26], 1987).

A grand angle de Bragg, les raies d'intensité sont dédoublées de par la présence des deux radiations $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ dans le faisceau des rayons X incidents. W_1 et W_2 désignent les demi-largeurs de base des pics (Figure [III.B.1.]), correspondant respectivement aux angles de Bragg $\theta(\alpha_1)$ et $\theta(\alpha_2)$, et sont représentés soit par un profil de raie lorentzien :

$$W_i = (Z^t Q_i Z)^{1/2} + T_i \tan\theta \qquad \text{(III.B.1.)}$$

soit par un profil gaussien :

$$W_i = \left[Z^t Q_i Z + (T_i \tan\theta)^2 \right]^{1/2} \qquad \text{(III.B.2.)}$$

où (i = 1, 2). Les deux parties gauche et droite de la raie d'intensité sont alors traitées séparément. La matrice colonne Z (ou sa matrice ligne transposée Z^t) correspond à un vecteur unitaire perpendiculaire au plan de diffraction. Q_i, une matrice carrée représentant un tenseur symétrique de rang 2, traduit l'anisotropie de taille de l'échantillon cristallin et sa mosaïcité. La contribution instrumentale apportée à la largeur du pic, à savoir la taille finie du cristal et la distribution spatiale de l'intensité de la source X, ainsi que la divergence du faisceau sont implicitement contenus dans ce tenseur Q. T_i est un coefficient scalaire proportionnel à la largeur spectrale du faisceau incident. Les valeurs des coefficients T_i sont calculées à partir de données sur les largeurs $\Delta\lambda_i$ des lignes spectrales de la radiation X de longueur d'onde λ_i, correspondant à $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$:

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

$$T_i = \frac{180}{\pi}\frac{c}{2}\left(\frac{\Delta\lambda_i}{\lambda_i}\right) \qquad \text{(III.B.3.)}$$

où $c\frac{\Delta\lambda_i}{2}$ représente l'abscisse correspondante à l'ordonnée située à 1/26 du maximum de la lorentzienne (avec $c_L = 5$) ou de la gaussienne ($c_G = 2.1680$).

Dans les deux équations (III.B.1.) et (III.B.2.), la somme des composantes $\left(Z^tQ_iZ\right)$ et $\left(T_i\tan\theta\right)$ caractérisant la largeur liée respectivement à l'anisotropie du cristal et à la distribution spectrale du faisceau X, traduit bien la largeur de la convolution de ces deux grandeurs physiques. Par conséquent ces équations expriment respectivement la largeur d'une lorentzienne (équation (III.B.1.)) ou d'une gaussienne (équation (III.B.2.)), résultat du produit de convolution de deux lorentziennes ou de deux gaussiennes. Notons que les matrices Z et Q ont des composantes exprimées dans un repère d'axes cartésiens à cristal fixe, qui coïncident avec le système d'axes du diffractomètre en géométrie d'Euler (voir paragraphe **II.D.1**) telle que $\chi = \omega = \varphi = 0$. Pour exprimer ces matrices dans le repère du réseau réciproque, il faut alors utiliser la matrice d'orientation U du cristal, qui permet de transformer un vecteur quelconque du réseau réciproque ($\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$) dans le repère du goniomètre (X, Y, Z). En fait, les largeurs de raies sont estimées à partir des limites du pic, calculées à partir de la méthode de Lehmann-Larsen (voir paragraphe suivant **III.B.3**) pour déterminer ainsi par moindres carrés les coefficients du tenseur Q d'anisotropie du cristal (équations (III.B.1.) et (III.B.2.)). Le choix entre les deux modèles de profil de raie est basé sur la racine carrée de la différence entre les demi-largeurs de base du pic calculée $W_{i,calc}$ et observée $W_{i,obs}$ (Lehmann-Larsen) :

$$\Delta_{rms,i} = \left[\sum_{obs}\left(W_{i,obs} - W_{i,calc}\right)^2 / N_{obs} - N_{par}\right]^{1/2} \qquad \text{(III.B.4.)}$$

où i = (1, 2) et $N_{par} = 6$ est le nombre de coefficients à déterminer pour chaque tenseur Q. Le modèle qui donne alors le plus faible $\Delta_{rms,i}$ est choisi pour calculer les largeurs de base pour chaque ensemble de demi-pics. Précisons qu'il s'agit dans ce cas d'une détermination par moindres carrés des largeurs des pics de réflexion et non pas d'un ajustement par une fonction lorentzienne ou gaussienne du profil de la réflexion.

III.B.2 Centre du pic d'intensité (programme REFPK)

La position du centre des pics de réflexion est estimée par une procédure de troncature similaire à celle décrite par Ladell, Parrish et Taylor[30] (1959). La fonction *y* correspond au

taux de comptage de l'intensité enregistrée par le détecteur et dépend de la rotation x du cristal durant le balayage de la raie d'intensité. Supposons que l'intervalle de l'enregistrement soit assez large et suffisamment centré par rapport au pic d'intensité de la réflexion pour que le taux de comptage décroisse rapidement jusqu'au niveau du fond continu aux extrémités du balayage. Le centre x_0 est alors calculé par :

$$x_0 = \frac{\int_{x_1}^{x_2} x\, p(x)\, \mathrm{d}x}{\int_{x_1}^{x_2} p(x)\, \mathrm{d}x} \approx \frac{\sum_{x_1}^{x_2} x\, p(x)\Delta x}{\sum_{x_1}^{x_2} p(x)\Delta x} \qquad \text{(III.B.5.)}$$

où $p(x) = y(x) - \mathrm{b}(x)$ est égal au taux de comptage du pic d'intensité au dessus du fond continu estimé par la fonction linéaire : $\mathrm{b}(x) = \mathrm{b}_0 + \mathrm{b}_1\, x$. Les coefficients b_0 et b_1 sont déterminés par la méthode des moindres carrés en approchant initialement par une droite la courbe $y(x)$ dans les dix premiers et les dix derniers canaux du profil de raie. Ils seront ensuite calculés à partir des limites obtenues par la méthode de Lehmann-Larsen (voir paragraphe suivant **III.B.3**). Dans le cas du diffractomètre utilisé au laboratoire (du type CAD4 Enraf-Nonius), chaque raie d'intensité est enregistrée sur 96 canaux. Les limites d'intégration du pic x_1 à gauche et x_2 à droite sont choisies de façon à ce que $p(x) \geq 2\ \sigma[p(x)]$, où l'écart-type de $p(x)$ s'écrit $\sigma[p(x)] = \left\{\sigma^2[y(x)] + \sigma^2[\mathrm{b}(x)]\right\}^{1/2}$ avec $\sigma^2[y(x)]$ la variance expérimentale du taux de comptage statistique de Poisson et $\sigma^2[\mathrm{b}(x)] = \sigma^2(\mathrm{b}_0) + \sigma^2(\mathrm{b}_1) + 2x.\mathrm{cov}(\mathrm{b}_0, \mathrm{b}_1)$. L'intensité nette intégrée est alors évaluée en deux étapes. Une première étape permet de déterminer la position et la largeur des pics de réflexions, dont les intensités sont significatives, c'est-à-dire qu'elles sortent nettement du bruit de fond. Ces paramètres seront ensuite utilisés comme observations dans la détermination par moindres carrés des centres et des largeurs des pics de l'ensemble des réflexions même pour celles présentant un faible rapport signal sur bruit. L'affinement par moindres carrés de la position du pic revient simplement à un calcul de matrice d'orientation en utilisant les valeurs des angles θ, ω, φ et χ du diffractomètre.

III.B.3 Limites d'intégration du pic d'intensité (programmes REFPK et BGLP)

Les limites à droite et à gauche du pic d'intensité sont estimées par la méthode de Lehmann-Larsen[31] (1974), généralisée à la diffraction des rayons X par Blessing, Coppens et Becker[32] (1974). Cette méthode est basée sur la recherche de deux points x_1 et x_2 lors du

balayage de la réflexion entre lesquels l'intégration de l'intensité nette I donne le minimum de $\sigma(I)/I$, où $\sigma(I)$ désigne l'écart-type de I :

$$\frac{d}{dx}\left[\frac{\sigma(I)}{I}\right] = -\frac{\sigma(I)}{I^2}\frac{dI}{dx} + \frac{1}{I}\frac{d\sigma(I)}{dx} = 0$$

d'où
$$\frac{dI}{dx} = \frac{I}{\sigma(I)}\frac{d\sigma(I)}{dx} > 0 \qquad \text{(III.B.6.)}$$

Comme $dI/dx > 0$, le critère du minimum de $\sigma(I)/I$ ne correspond pas à celui du maximum de I. L'intensité nette intégrée I sur la moitié du pic et sa variance $\sigma^2(I)$ sont alors estimées par :

$$I = \int_{x_1}^{x_0}[y(x) - b(x)]\,dx = \int_{x_1}^{x_0} y(x)\,dx - \left[\frac{x_0 - x_1}{x_1}\right]\int_0^{x_1} y(x)\,dx = Y - B \qquad \text{(III.B.7.a.)}$$

$$\sigma^2(I) = \sigma^2(Y - B) = Y + \sigma^2(B) = I + B + \sigma^2(B) \qquad \text{(III.B.7.b.)}$$

en considérant dans les équations (III.B.7.a.) et (III.B.7.b.), la limite à gauche x_1, le centre du pic x_0, l'intensité totale du pic Y et le fond continu intégré B, ainsi que leurs variances respectives $\sigma^2(Y) = Y$ (loi de Poisson) et $\sigma^2(B)$. Cependant, la méthode de Lehmann-Larsen donne des limites de pic qui sont légèrement à l'intérieur de celui-ci, c'est-à-dire que l'aire de l'intensité intégrée au dessus du fond continu est légèrement biaisée, comme le montre la figure [III.B.2.] ci-dessous :

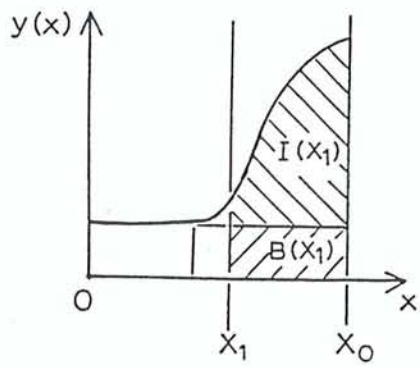


Figure [III.B.2.] : Détermination de la limite à gauche x_1 du pic de centre x_0, d'intensité nette I et d'écart-type $\sigma(I)$, par la méthode de Lehmann-Larsen (d'après Blessing[26], 1987).

La correction apportée considère les nouvelles limites x_1' et x_2' du pic s'exprimant par :

$$\begin{aligned} x_1' &= x_1 - C(x_0 - x_1) \\ x_2' &= x_2 + C(x_2 - x_0) \end{aligned} \qquad \text{(III.A.8.)}$$

où x_1 et x_2 sont les limites déterminées par la minimisation de $\sigma(I)/I$, x_0 étant le centre du pic et C, un coefficient numérique tel que $C = \frac{a}{(2 + I/B)}$, où a est une valeur fixée par l'utilisateur.

III.B.4 Intensité nette intégrée (programme BGLP)

III.B.4.a Correction de Lorentz et polarisation

Comme nous l'avions vu précédemment (voir paragraphe **II.B.6**), le facteur de Lorentz L_i et sa variance $\sigma^2(L_i)$ s'écrivent dans la géométrie équatoriale :

$$L_i = \frac{1}{\sin 2\theta_i} \qquad \text{(III.B.9.a.)}$$

$$\text{et } \sigma^2(L_i) = \left[\frac{-2\cos 2\theta_i}{(\sin 2\theta_i)^2}\right]^2 \sigma^2(\theta_i) \qquad \text{(III.B.9.b.)}$$

où i définit un point quelconque du profil de l'intensité y_i fonction de l'angle de rotation $\theta_i = \theta_0 + \Delta\theta\,(i - i_0)/n$, où θ_0 et i_0 sont respectivement l'angle de Bragg et le canal du centre du pic sur le nombre total n des canaux (n = 96 pour le diffractomètre CAD4 Enraf-Nonius). Pour une radiation X issue d'un monochromateur supposé non parfait (théorie cinématique) et à géométrie perpendiculaire, le facteur de polarisation P_i (équation (II.B.1.)) et sa variance $\sigma^2(P_i)$ s'exprime par :

$$P_i = \frac{\cos^2(2\theta_m) + \cos^2(2\theta_i)}{1 + \cos^2(2\theta_m)} \qquad \text{(III.B.10.a.)}$$

$$\text{et } \sigma^2(P_i) = \left(\frac{-4\cos 2\theta_i \sin 2\theta_i}{1 + \cos^2(2\theta_m)}\right)^2 \sigma^2(\theta_i) \qquad \text{(III.B.10.b.)}$$

où θ_i désigne l'angle de Bragg de la réflexion considérée et θ_m est l'angle du monochromateur.

Chaque ordonnée y_i du profil de raie au dessus du bruit de fond est corrigée ainsi :

$$y_i = \frac{p_i}{L_i P_i} \qquad \text{(III.B.11.a.)}$$

et sa variance est $\sigma^2(y_i) = y_i^2 \left\{ \frac{\sigma^2(p_i)}{p_i^2} + \frac{\sigma^2(L_i)}{L_i^2} + \frac{\sigma^2(P_i)}{P_i^2} + \frac{\sigma(L_i).\sigma(P_i)}{L_i P_i} \right\}$ (III.B.11.b.)

III.B.4.b Intégration de l'intensité

A partir des valeurs du centre x_0 des pics (équation (III.B.5.)), de leurs demi-largeurs à la base W_1 et W_2 (équation (III.B.1.) ou (III.B.2.)) calculées par le programme REFPK et des limites du pic x_1' et x_2' déterminées par la méthode de Lehmann-Larsen (équation (III.B.8.)), le fond continu est estimé par affinement moindres carrés d'une droite joignant les deux ensembles de points du fond continu en dehors de ces limites (programme BGLP). Par la méthode d'intégration des trapèzes, l'intensité nette I corrigée de Lorentz-polarisation et sa variance $\sigma^2(I)$ s'écrivent :

$$I = \sum_{x_1'}^{x_2'} y_i \, \Delta x_i \qquad \text{(III.B.12.a.)}$$

$$\text{et } \sigma^2(I) = \sum_{x_1'}^{x_2'} \left[(\Delta x_i)^2 \, \sigma^2(y_i) + y_i^2 \, \sigma^2(\Delta y_i) \right] \qquad \text{(III.B.12.b.)}$$

où dans le cas d'un pas sur l'axe des abscisses (ou de l'angle de rotation) non constant, $\Delta x_i = \frac{(\theta_{i+1} - \theta_{i-1})}{2}$ et y_i, associé à un canal i, est donné par l'équation (III.B.11.a.). L'estimation de la variance $\sigma^2(I)$ de l'intensité nette I résulte en fait d'une analyse de la propagation de l'erreur, déterminée essentiellement à partir des incertitudes dues au comptage statistique suivant la loi de Poisson, mais tient également compte de l'erreur sur l'angle de balayage de chaque réflexion, de la correction du temps mort et du facteur d'atténuation lié à la présence d'un filtre pour les fortes intensités.

III.C- LA REMISE A L'ECHELLE DES INTENSITES INTEGREES (programme SCALE3)

Lorsqu'une mesure expérimentale de diffraction X dure plusieurs semaines, voire plusieurs mois, comme par exemple pour des études de densité électronique, une remise à l'échelle des intensités s'avère importante. En effet, au cours de l'enregistrement des données, des dérèglements dans le dispositif expérimental, des fluctuations du rayonnement X incident et

des modifications physico-chimiques de l'échantillon (effet de température, variation de la mosaïcité du cristal, réactions photochimiques induites par les rayons X) peuvent se produire. L'enregistrement répété durant la mesure, de réflexions dites de contrôle d'intensité permettent alors de remettre l'ensemble des données à une même échelle. Selon Abrahams[33] (1973), il faut choisir des réflexions de contrôle (en général 3 réflexions de contrôle sont utilisées) ayant respectivement une intensité faible, moyenne et forte, et différemment orientées dans l'espace réciproque. Ces réflexions seront ensuite analysées sous forme de fonction dépendant du temps d'exposition de l'échantillon aux rayons X. Pour chacune des réflexions de contrôle i, les coefficients d'un polynôme f_i linéaire, quadratique ou cubique sont alors déterminés à partir de leurs intensités enregistrées en fonction du temps par régression multiple :

$$f_i = \sum_{n=0}^{N} a_{i,n}\, t^n \qquad \text{(III.C.1.)}$$

où N est l'ordre du polynôme ($N \leq 3$), a_n ses coefficients et t le temps d'exposition au rayonnement. La variance estimée sur la détermination de f_i est donnée par :

$$\sigma^2(f_i) = \sum_{m=0}^{N} \sum_{n=0}^{N} t^{m+n} \operatorname{cov}(a_{i,m}, a_{i,n}) \qquad \text{(III.C.2.)}$$

Le test statistique de la loi F de Fischer-Snedecor permet de fixer l'ordre N du polynôme pour savoir si l'ajout de termes d'ordre supérieur est significatif ou non. Chaque polynôme f_i s'exprime alors comme l'inverse d'un facteur d'échelle associé à la $i^{ème}$ réflexion de contrôle. Afin de remettre à l'échelle l'ensemble des données expérimentales, l'inverse du facteur d'échelle total $\bar{f}$ est alors introduit sous forme d'une moyenne pondérée sur l'ensemble des inverses des facteurs d'échelle f_i obtenus précédemment :

$$\bar{f} = \frac{\sum_i w_i f_i}{\sum_i w_i} \qquad \text{(III.C.3.)}$$

et $\sigma^2(\bar{f})$, la variance de $\bar{f}$ s'écrira alors :

$$\sigma^2(\bar{f}) = \frac{\sum_{i=1}^{n} w_i^2 \sigma^2(f_i)}{\left(\sum_{i=1}^{n} w_i\right)^2} = \left[\frac{1}{(n-1)}\right] \sum_{i=1}^{n} \frac{w_i (f_i - \bar{f})^2}{\sum_{i=1}^{n} w_i} \qquad \text{(III.C.4.a.)}$$

où n est le nombre de f_i et la valeur de $\sigma^2(f_i)$ est donnée par l'équation (III.C.2.). La pondération w_i, associée à chaque réflexion de contrôle est définie comme le produit :

$$w_i = \frac{1}{\sigma^2(f_i)} w_{i,1} \cdot w_{i,2} \cdot w_{i,3} \qquad \text{(III.C.4.b.)}$$

Par l'intermédiaire des différents termes $w_{i,j}$ (avec j = [1, 3]) dans la pondération w_i (équation (III.C.4.a.)) affectée à chacune des i réflexions de contrôle dans la moyenne pondérée $\bar{f}$ (équation (III.C.3.)), la remise à l'échelle de l'ensemble des réflexions enregistrées peut être soit anisotrope ($w_{i,1}$) en s'appuyant davantage sur les réflexions de contrôle dont la direction de leur vecteur de diffraction est proche de celle des réflexions mesurées, soit davantage basée sur leur intensité ($w_{i,2}$) ou sur leur angle de diffraction ($w_{i,3}$). Dans le cas d'une remise à l'échelle normale, les poids $w_{i,j}$ (j = [1, 3]) affectés à chaque réflexion de contrôle sont égaux à 1. L'intensité I initialement corrigée de Lorentz-polarisation (équation (III.B.12.a.)) est alors remise à l'échelle sous la forme :

$$I_{net} = \frac{I}{\bar{f}} \qquad \text{(III.C.5.a.)}$$

et sa variance s'écrit : $$\sigma^2(I_{net}) = \frac{\left[\sigma^2(I) + p^2 I^2\right]}{\bar{f}^2} + \left(\frac{I^2}{\bar{f}^2}\right)\sigma^2(\bar{f}) \qquad \text{(III.C.5.b.)}$$

où p est la constante d'instabilité instrumentale (ou facteur d'appareillage) définie par McCandish, Stout et Andrews[34] (1975), calculée à partir de la moyenne pondérée des facteurs d'appareillage p_i associés aux réflexions de contrôle d'intensité $I_{i\,j,o}$:

$$p_i^2 = \frac{\sum_j (I_{i\,j,o} - I_{i\,j,c})^2 - \sum_j \sigma^2(I_{i\,j,o})}{\sum_j I_{i\,j,o}^2} \qquad \text{(III.C.6.)}$$

où $I_{i\,j,o}$ et $I_{i\,j,c}$ sont respectivement les j intensités observées d'une réflexion de contrôle i et calculées par le polynôme f_i correspondant. Pour obtenir p (équation (III.C.5.b.)), chaque p_i^2 est alors pondéré par le nombre de $I_{i\,j,o}$ de la $i^{ème}$ réflexion de contrôle et par la moyenne au carré de $I_{i\,j,c}$ pour le polynôme f_i.

III.D- LES CORRECTIONS DU PHENOMENE D'ABSORPTION DES RAYONS X

III.D.1 Correction d'absorption (loi de Lambert) par intégration numérique (programme ABSORB ; De Titta[29], 1985)

Nous avons vu au chapitre précédent (voir paragraphe **II.B.7**), que la loi de Lambert permettait d'exprimer l'intensité des rayons X diffusés par la matière comme le produit de l'intensité initiale par le facteur de transmission T (équation (II.B.34.)). Par conséquent, l'intensité du rayonnement X diffracté par une famille de plans réticulaires (h k l) est corrigée du phénomène d'absorption selon :

$$I_{corr}(h\,k\,l) = \frac{I_{net}(h\,k\,l)}{T} \qquad \text{(III.D.1.)}$$

où $I_{net}(h\,k\,l)$ est l'intensité nette intégrée de la réflexion (h k l) (équation (III.C.5.a.). Le coefficient de transmission T (équation (II.B.35.)) peut également s'écrire à partir de la décomposition du trajet t comme la somme des chemins optiques des faisceaux incident t_i et diffracté t_d (figure [III.D.1.]) dans le cristal, de volume V_{Xtal} :

$$T = \frac{1}{V_{Xtal}} \int_{V_{Xtal}} \left(\exp - \mu\,(t_i + t_d)\right) dv \qquad \text{(III.D.2.)}$$

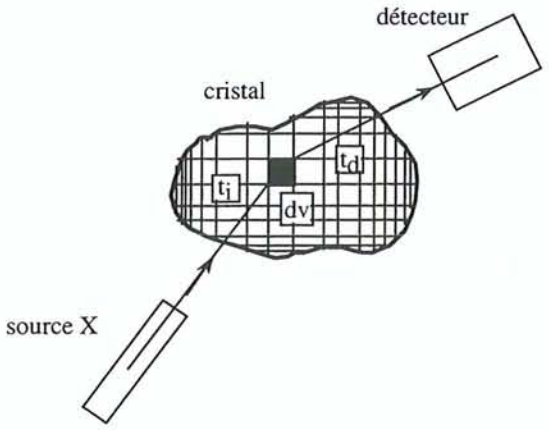


Figure [III.D.1.] : Représentation des chemins optiques des faisceaux incident t_i et diffracté t_d dans le cristal.

Le coefficient d'absorption linéaire μ (équation (II.B.36.)) est caractéristique du composé étudié et dépend de la longueur d'onde de la radiation X utilisée dans l'expérience. Le calcul

du facteur T pour chaque réflexion (h k l) nécessite de déterminer la longueur des trajets t_i et t_d parcourus dans le cristal de sa surface d'entrée au plan (h k l) en position de diffraction. La méthode d'intégration numérique de Gauss, introduite par Busing et Levy[35] (1957) et décrite par Coppens[36] (1970), utilise alors une grille d'intégration pour déterminer les trajets optiques des rayons X. L'échantillon cristallin peut être décrit par un polyèdre délimité par les plans indexés de ses faces. Chaque face est alors définie par ses indices et par sa distance perpendiculaire à une origine quelconque O à l'intérieur ou sur la surface de l'échantillon. La position du cristal est donnée par sa matrice d'orientation U par rapport au référentiel du goniomètre. Pour chaque point de la grille d'intégration, qui découpe le volume du cristal en éléments infinitésimaux dv, les longueurs des trajets optiques t_i et t_d sont évaluées à l'intérieur du cristal. Pour chaque face l du cristal, le produit scalaire $\vec{s}.\vec{u}_l^*$ (ou $\vec{s}_0.\vec{u}_l^*$) est alors calculé, $\vec{s}$ (ou $\vec{s}_0$) désigne le vecteur unitaire définissant la direction du faisceau diffracté (ou incident) et $\vec{u}_l^*$ est le vecteur unitaire perpendiculaire à la face l. Pour que le faisceau quitte ou inversement pénètre l'échantillon cristallin par cette face et l'élément dv, il faut que les produits scalaires précédents soit positifs. Soit $\vec{P}$ le vecteur d'origine O et d'extrémité l'élément de volume dv et d_l, la distance perpendiculaire du point O à la face l du cristal (figure [III.D.2.]), le trajet du faisceau incident $t_{i,l}$ ou diffracté $t_{d,l}$ s'écrira :

$$t_{i,l} = \frac{\left(d_l - \vec{P}.\vec{u}_l^*\right)}{-\vec{s}_0.\vec{u}_l^*} \quad \text{ou} \quad t_{d,l} = \frac{\left(d_l - \vec{P}.\vec{u}_l^*\right)}{\vec{s}.\vec{u}_l^*} \qquad \text{(III.D.3.)}$$

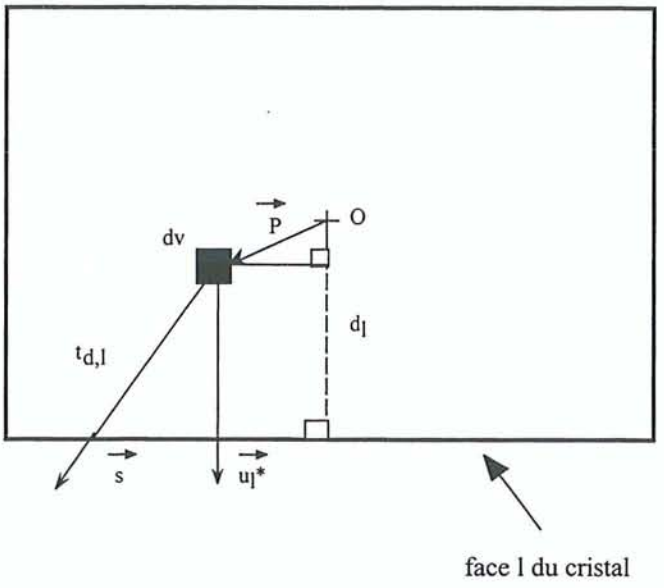


Figure [III.D.2.] : Trajet du rayon diffracté $t_{d,l}$ par rapport à une face l du cristal.

Le facteur de transmission partielle T_j pour le point j de la grille est alors donné par :

$$T_j = w_j . \exp(-\mu t_j) \qquad \text{(III.D.4.)}$$

où la pondération w_j correspond à la fraction du volume cristallin, représenté par le point j et t_j est égal à la somme des trajets des faisceaux incident et diffracté. L'équation précédente suppose que le cristal est à l'air libre. Toutefois le programme est prévu pour corriger également de l'absorption des rayons X due à un capillaire contenant une solution dans laquelle baignerait le cristal, de même qu'il est possible de tenir compte de l'inhomogénéité éventuelle du faisceau de rayons X. La détermination des facteurs de transmission basée sur l'intégration numérique des chemins optiques parcourus dans le cristal, nécessite cependant une connaissance précise de la forme (indices des faces), des dimensions et de l'orientation de l'échantillon étudié.

III.D.2 Correction empirique d'absorption anisotrope (programme SORTAV)

Dans le cas d'un cristal dont la forme et la taille sont mal définies, comme les trajets optiques des rayons X ne peuvent pas être estimés précisément, la correction d'absorption devient empirique et le facteur de transmission T s'écrit alors (Blessing[37], 1995) :

$$T = \frac{T_{sph}}{T_{aniso}} \qquad \text{(III.D.5.)}$$

où $T_{sph} = T_{sph}(\mu, R, 2\theta)$ est le facteur de transmission associé à un cristal de forme sphérique de rayon R, de volume équivalent à l'échantillon étudié, et T_{aniso} l'inverse d'un facteur de transmission traduisant l'absorption anisotrope. La dépendance angulaire est contenue dans le facteur T_{sph}, qui varie pratiquement de façon linéaire en $\sin^2\theta$, où θ est l'angle de Bragg et T_{aniso} tient compte uniquement des dimensions anisotropes du cristal par rapport à la forme sphérique équivalente. Notons que le cristal sphérique associé est défini à partir du volume équivalent dans le cas d'un échantillon de forme cubique, ou si les dimensions de l'échantillon sont très anisotropes (plaquette, aiguille), le rayon de la sphère équivalente peut être estimé comme sa plus petite longueur. Le facteur de transmission anisotrope s'exprime par :

$$T_{aniso} = 1 + \sum_{l=1}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^{l} a_{lm} \left[y_{lm}(-\vec{u}_i) + y_{lm}(\vec{u}_d) \right] / 2 \qquad \text{(III.D.6.)}$$

où les y_{lm} correspondent aux fonctions harmoniques sphériques réelles (expressions cartésiennes données dans l'annexe **1**), $\vec{u}_i$ et $\vec{u}_d$ désignent des vecteurs unitaires

respectivement dans la direction des faisceaux incident et diffracté. Les vecteurs sont déterminés à partir de la matrice d'orientation et de la géométrie de diffraction et sont donnés sous forme de cosinus directeurs par rapport à un référentiel d'axes orthogonaux (X, Y, Z) centré sur le cristal, où les directions de X et Y sont respectivement antiparallèle à la somme et parallèle à la différence des vecteurs diffracté et incident. Les coefficients empiriques a_{lm} sont estimés par la méthode des moindres carrés. Pour cela elle nécessite un grand nombre d'observations équivalentes par symétrie et par rotation azimutale afin de disposer d'un large échantillon de chemins optiques différents pour chaque réflexion. Dans le cas d'un cristal correctement centré et uniformément irradié, sa surface de transmission anisotrope sera centrosymétrique, puisque les directions des faisceaux incident et diffracté sont inversés, les chemins optiques restant identiques. Par conséquent, seules les harmoniques sphériques y_{lm} d'ordre pair ($l = 2n$) seront utilisées pour déterminer la surface de transmission. Les fonctions harmoniques d'ordre impair ($l = 2n + 1$) sont introduites lorsque le cristal n'est pas uniformément éclairé, c'est-à-dire, soit dans le cas d'un faisceau quasi-parallèle inhomogène, soit si le cristal est surdimensionné par rapport à la section du faisceau, soit enfin, si son centre ne coïncide pas exactement avec celui du goniomètre.

III.E- LA REDUCTION DES DONNEES (programme SORTAV)

III.E.1 Moyenne pondérée des réflexions équivalentes

Une collection de données de diffraction contient généralement les mesures d'intensité des réflexions redondantes, équivalentes par symétrie et parfois celles mesurées par rotation azimutale. L'intensité $\bar{I}$ moyennée sur N réflexions équivalentes et/ou redondantes d'intensité I_i est par définition :

$$\bar{I} = \frac{\sum_{i=1}^{N} w_i I_i}{\sum_{i=1}^{N} w_i} \qquad \text{(III.E.1.)}$$

avec une pondération unitaire $w_i = 1$ ou expérimentale $w_i = \frac{1}{\sigma^2(I_i)}$, basée sur les variances de I_i. Le choix de la pondération dépend de la manière dont les N intensités équivalentes I_i et leur écart-type $\sigma(I_i)$ se distribuent les unes par rapport aux autres. Si les I_i et les $\sigma(I_i)$ pour

un échantillon de N réflexions sont « normalement » distribués, la pondération unitaire est suffisante. Si par contre, dans le cas extrême où les données à moyenner sont enregistrées de manière différente (plusieurs cristaux, longueurs d'onde ou vitesses de balayage différentes), la pondération expérimentale est plus que préférable. Dans le cas général, il est toutefois recommandé d'utiliser dans un premier temps, $w_i = 1$ afin de rejeter des réflexions qui s'écartent le plus de la moyenne de l'échantillon des N observations (*gross outliers*). Dans un second temps, la pondération expérimentale des intensités $w_i = \frac{1}{\sigma^2(I_i)}$ permet de mieux estimer la moyenne surtout pour les réflexions de faible intensité. Il faut aussi remarquer que même les réflexions intenses peuvent présenter des fluctuations plus ou moins importantes dans la statistique de leurs mesures d'intensité, ceci étant dû à des phénomènes physiques telles que la diffraction multiple à l'intérieur du cristal et l'extinction anisotrope par exemple ou simplement à cause d'une instabilité dans le dispositif expérimental. Pour chaque réflexion à moyenner, les grandeurs ESD (*Estimated Standard Deviation*) et RMSD (*Root Mean Square Deviation*) sont ainsi introduites :

$$\mathrm{ESD} = \sigma_{ext}(\bar{I}) = \left(\frac{\sum_{i=1}^{N} w_i \sigma^2(I_i)}{\sum_{i=1}^{N} w_i} \right)^{1/2} \qquad \text{(III.E.2.)}$$

$$\mathrm{RMSD} = \sigma_{int}(\bar{I}) = \left(\left(\frac{N}{N-1} \right) \frac{\sum_{i=1}^{N} w_i (I_i - \bar{I})^2}{\sum_{i=1}^{N} w_i} \right)^{1/2} \qquad \text{(III.E.3.)}$$

ESD ou $\sigma_{ext}(\bar{I})$ et RMSD ou $\sigma_{int}(\bar{I})$ représentent les écarts-type basés respectivement sur l'estimation de l'erreur $\sigma(I_i)$ associée à la mesure de l'intensité I_i, d'où le terme « externe », et sur celle qui s'appuie sur la consistance « interne » entre les intensités équivalentes I_i. Ces deux grandeurs ESD et RMSD apportent donc une estimation de l'écart-type sur la population d'un échantillon de l'intensité mesurée de réflexions équivalentes mais pas de la valeur moyenne $\bar{I}$. En effet, l'erreur expérimentale sur la valeur moyenne $\bar{I}$ de l'intensité doit décroître, lorsque le nombre N de réflexions de l'échantillon à moyenner augmente, alors que l'erreur estimée sur la population devrait rester constante. Si les erreurs expérimentales $\sigma(I_i)$ n'étaient pas corrélées, l'écart-type sur la moyenne $\bar{I}$ serait estimé par $\frac{\mathrm{ESD}}{\sqrt{N}}$ ou $\frac{\mathrm{RMSD}}{\sqrt{N}}$.

Toutefois comme elles le sont en réalité, les valeurs de ESD et RMSD surestiment en général l'erreur sur les intensités moyennées par un facteur u compris entre 1 et $\sqrt{N}$ (Blessing[28], 1997). Dans un affinement cristallographique basé sur les intensités observées (ou sur les facteurs de structure), la pondération qui intervient dans les moindres carrés et qui est égale à $\frac{1}{ESD^2}$ ou $\frac{1}{RMSD^2}$ sera donc sous-estimée en moyenne par le facteur $\frac{1}{u}$, où u est compris entre 1 et le nombre moyen de réflexions équivalentes $\overline{N}$. Par conséquent dans ces affinements, le facteur *g.o.f.* (équation (V.A.12.)) sera idéalement plus proche de $\frac{1}{u^{1/2}}$ que de 1 et à la convergence $(g.o.f.) > (g.o.f.)_{min} = \frac{1}{\overline{N}^{1/2}}$. Dans la moyenne des intensités équivalentes, il existe plusieurs façons de traiter les réflexions discordantes. Nous allons donc passer en revue ces différents traitements.

III.E.1.a Critères de rejet des réflexions discordantes

III.E.1.a.α Rejet des réflexions discordantes de faible intensité

Si I_{max} désigne la valeur maximale de l'intensité dans un échantillon de réflexions équivalentes, le programme SORTAV permet de rejeter les réflexions dont l'intensité I_i vérifie :

$$I_i < I_{min} = \{ I_{max} - 2R.SIGMA \} \qquad \text{(III.E.4.a.)}$$

avec SIGMA, l'estimation de l'erreur expérimentale de la population des intensités observées, telle que :

$$SIGMA = \left(Q.\sigma^2(I_{max}) + (p.I_{max})^2\right)^{1/2} \qquad \text{(III.E.4.b.)}$$

Le coefficient d'appareillage p (équation (III.C.6.)) est introduit dans l'expression précédente de SIGMA car si l'erreur expérimentale $\sigma(I_{max})$ est essentiellement basée sur le comptage statistique de Poisson, elle aura tendance à être sous-estimée surtout pour des fortes intensités I_{max}. Le coefficient Q (en général Q = 1), introduit dans la nouvelle version de SORTAV (Blessing[28],1997), peut être utilisé, si lors d'une première exécution du programme, les écarts-type $\sigma(I_i)$ des intensités I_i semblent en moyenne sous ou surestimés par un facteur Q. Le coefficient R définit un intervalle d'intensités mesurées $[I_{min}, I_{max}]$ dans l'hypothèse où l'erreur expérimentale suit une distribution normale, tel que :

$$I_{min} = MU - R.SIGMA \qquad \text{et} \qquad I_{max} = MU + R.SIGMA \qquad \text{(III.E.5.)}$$

où MU représente la moyenne $\bar{I}$ des intensités des réflexions équivalentes. Une valeur de R = 4 conduit à un intervalle $[I_{min}, I_{max}]$ permettant d'inclure pratiquement la totalité des données présentant une distribution normale.

III.E.1.a.β Rejet des réflexions anormales suivant l'intensité médiane

L'intensité médiane $I_{médiane}$ d'une distribution de N intensités telles que $I_1 \leq I_2 \leq \ldots \leq I_{N-1} \leq I_N$ peut s'écrire :

$$\text{si N est impair : } I_{médiane} = I_{\frac{N+1}{2}}$$

$$\text{et si N est pair : } I_{médiane} = \frac{1}{2}\left[I_{\frac{N}{2}} + I_{\frac{N}{2}+1}\right] \qquad \text{(III.E.6.)}$$

L'utilisation de la médiane de l'intensité à la place de la moyenne présente l'avantage d'être moins « draconienne » dans les traitements des réflexions discordantes basés soit sur le rejet, soit sur la pondération. Initialement, les grandeurs ESD et RMSD de la médiane de l'intensité $I_{médiane}$ sont calculées avec une pondération unitaire. Une réflexion discordante est alors rejetée d'un échantillon de N réflexions équivalentes et/ou redondantes dans le cas où :

$$\left|I_i - I_{médiane}\right| > T \qquad \text{(III.E.7.)}$$

où T = MAX ($C_1.I_{médiane}$, C_2.ESD, C_3.RMSD, $C_4.Z_{CRIT}(N)$.MAX(ESD, RMSD)) dans la précédente version du programme SORTAV et dans la nouvelle version, T est la valeur maximale de l'ensemble des termes :

$$C_1.I_{médiane}, \quad C_2.\left[\sigma(I_i)\right]_{médiane}, \quad C_3.\left[\left(\frac{N}{N-1}\right)^{1/2}\left|I_i - I_{médiane}\right|\right]_{médiane} \quad \text{et} \quad C_4.Z_{CRIT}(N).MAX$$

$$\left(\left[\sigma(I_i)\right]_{médiane}, \left[\left(\frac{N}{N-1}\right)^{1/2}\left|I_i - I_{médiane}\right|\right]_{médiane}\right).$$ Le coefficient C_1 (par défaut C_1 = 0.05) est introduit car les valeurs de $\sigma(I_i)$, basées principalement sur le comptage statistique de Poisson, sont sous-estimées pour les réflexions fortes. Les valeurs des coefficients C_2 et C_3 sont en général égaux à 0 et C_4 à 1. Soit une distribution normale des intensités I_i, de moyenne MU = $\bar{I}$ et de variance $SIGMA^2$ (équation (III.E.4.b.)), Z_{CRIT} est la valeur du rapport $Z = \frac{|I_i - MU|}{SIGMA}$ correspondant à l'intégration d'une probabilité normale P pour $Z > Z_{CRIT}$, telle que :

$P = 1 - \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,SIGMA} \int_{-Z_{CRIT}}^{+Z_{CRIT}} \exp\left(\frac{-Z^2}{2}\right) dZ = \frac{1}{2N}$, où N est le nombre de réflexions équivalentes.

Le critère de Chauvenet (Young[38], 1969) suppose en fait qu'une réflexion avec $Z > Z_{CRIT}$ est suffisamment improbable dans une distribution normale pour être rejetée comme discordante dans une moyenne. Lorsque le rejet des réflexions discordantes est effectué, les poids unitaire $w_i = 1$ ou expérimental $w_i = \frac{1}{\sigma^2(I_i)}$, sont utilisés dans le calcul de $\bar{I}$, ESD et RMSD.

III.E.1.b. Traitements des réflexions discordantes

III.E.1.b.α. Sous-pondération des réflexions discordantes suivant la médiane de l'échantillon des intensités (Blessing[39], 1987)

Dans un premier temps, les grandeurs ESD et RMSD sont estimées avec une pondération unitaire et une valeur de l'intensité moyenne $\bar{I}$ (équation (III.E.1.) initialement égale à la médiane $I_{médiane}$ (équation (III.E.6.)). La probabilité normale relative de chaque mesure est alors estimée comme :

$$P_i = \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{(I_i - I_{médiane})}{SIG}\right)^2\right) \qquad \text{(III.E.8.)}$$

où SIG = MAX(ESD, RMSD) (équations (III.E.2.) et (III.E.3.)) dans l'ancienne version de SORTAV ou bien soit SIG = $\sigma(I_i)$, soit $SIG = MAX\left([\sigma(I_i)]_{médiane}, \left[\left(\frac{N}{N-1}\right)^{1/2} |I_i - I_{médiane}|\right]_{médiane}\right)$ dans la nouvelle version du programme. Ensuite, dans la moyenne de chaque intensité, les grandeurs $\bar{I}$, ESD et RMSD (équations (III.E.1.), (III.E.2.) et (III.E.3.)) sont calculées avec la pondération choisie ; soit $w_i = P_i$, soit $w_i = P_i / \sigma^2(I_i)$.

III.E.1.b.β. Pondération basée sur la méthode robuste/résistante (Blessing[28], 1997)

Dans le cas d'un échantillon contenant un grand nombre de réflexions équivalentes et/ou redondantes, les critères appliqués aux réflexions discordantes, de rejet suivant la médiane des intensités (voir paragraphe *III.E.1.a.β*) et de sous-pondération selon une distribution normale

(voir paragraphe *III.E.1.b.α*), sont trop sévères. A cet effet et d'une manière générale, une pondération w_i basée sur la loi robuste/résistante de Tukey (Prince[40],1982 ; Press et coll[41], 1986) est introduite dans la dernière version du programme SORTAV et propose ainsi une alternative dans les moyennes des réflexions collectées :

$$w_i = \left[1 - \left(\frac{z_i}{z_{max}}\right)^2\right] \qquad \text{si } z_i < z_{max}$$
$$w_i = 0 \qquad \text{si } z_i \geq z_{max} \qquad \text{(III.E.9.)}$$

où $z_i = \frac{I_i - I_{médiane}}{SIG}$ et la définition de SIG est celle de la nouvelle version du programme SORTAV. La valeur de facteur z_{max} est fixée par l'utilisateur, $z_{max} = 6$ est généralement utilisé.

III.E.2 Facteurs de consistance interne des données

Les facteurs d'accord R_1, R_2 et R_w permettant de juger de la consistance entre les données équivalentes et/ou redondantes de chaque réflexion sont définis suivant :

$$R_1 = \frac{\sum_{\vec{H}} \sum_{i=1}^{N(\vec{H})} \left|I_i(\vec{H}) - \bar{I}(\vec{H})\right|}{\sum_{\vec{H}} \sum_{i=1}^{N(\vec{H})} \left|I_i(\vec{H})\right|} \quad R_2 = \left[\frac{\sum_{\vec{H}} \sum_{i=1}^{N(\vec{H})} \left(I_i(\vec{H}) - \bar{I}(\vec{H})\right)^2}{\sum_{\vec{H}} \sum_{i=1}^{N(\vec{H})} \left(I_i(\vec{H})\right)^2}\right]^{1/2} \quad R_w = \left[\frac{\sum_{\vec{H}} \sum_{i=1}^{N(\vec{H})} \frac{\left(I_i(\vec{H}) - \bar{I}(\vec{H})\right)^2}{\sigma^2(I_i(\vec{H}))}}{\sum_{\vec{H}} \sum_{i=1}^{N(\vec{H})} \frac{\left(I_i(\vec{H})\right)^2}{\sigma^2(I_i(\vec{H}))}}\right]^{1/2}$$

(III.E.10.)

où $N(\vec{H})$ est le nombre de réflexions équivalentes et/ou redondantes d'intensité $I_i(\vec{H})$ pour une réflexion suivant $\vec{H}$, la pondération utilisée dans l'expression de R_w est $\frac{1}{\sigma^2(I_i)}$, $\sigma^2(I_i)$, étant la variance de l'intensité I_i. De plus, le facteur Z donne une estimation globale sur la pondération de l'ensemble des intensités moyennées :

$$Z = \left[\frac{N_{tot}}{N_{tot} - N_{moy}} \left(\frac{\sum_{\vec{H}} \sum_{i=1}^{N(\vec{H})} \frac{\left(I_i - \bar{I}\right)^2}{\sigma^4(I_i)}}{\sum_{\vec{H}} \sum_{i=1}^{N(\vec{H})} \frac{1}{\sigma^2(I_i)}}\right)\right]^{1/2} \qquad \text{(III.E.11.)}$$

où N_{tot} ($N_{tot} = \sum_{\vec{H}} N(\vec{H})$) est le nombre total de réflexions mesurées à moyenner et N_{moy} celui des réflexions $\vec{H}$ uniques moyennées. Notons que, si Z est inférieur à l'unité, la variance des

réflexions moyennées a tendance à être sous-estimée et dans le cas contraire, elle est surestimée. L'analyse de variance permet alors de rétablir les variances de l'ensemble des réflexions moyennées pour obtenir une valeur de Z proche de 1.

III.F- L'ANALYSE DE VARIANCE (programme SORTAV)

Une fois les moyennes effectuées, la variation du rapport $Q = \frac{RMSD}{ESD} = \sigma_{ext}/\sigma_{int}$ (équations (III.E.2.) et (III.E.3.)) est analysée en fonction de la valeur d'intensité I et de la résolution $S = \sin\theta/\lambda$, afin de mieux estimer l'écart-type des intensités moyennées.

Dans un premier temps, les rapports Q_i sont estimés pour l'ensemble des réflexions uniques moyennées regroupées sous forme d'intervalles de I et de S contenant chacun un échantillon de réflexions uniques de même effectif. Dans chaque bloc (I, S), le rapport moyen $\overline{\left(\frac{RMSD}{ESD}\right)}$ est calculé et regroupé sous forme d'un tableau récapitulatif. Ensuite, la valeur moyenne Q_{moyen} sur l'ensemble des N_{moy} réflexions $\vec{H}$ uniques moyennées, ainsi que l'écart-type associé RMSDQ sont calculés par :

$$Q_{moyen} = \frac{\sum_{i=1}^{N_{moy}} w_i Q_i}{\sum_{i=1}^{N_{moy}} w_i} \quad \text{et} \quad RMSDQ = \left(\frac{N_{moy}}{N_{moy}-1} \frac{\sum_{i=1}^{N_{moy}} w_i (Q_i - Q_{moyen})^2}{\sum_{i=1}^{N_{moy}} w_i} \right)^{1/2} \qquad \text{(III.F.1.a.)}$$

avec $w_i = N_i(\vec{H}) - 1$ et $N_i(\vec{H})$ le nombre de réflexions redondantes et/ou équivalentes de la $i^{ème}$ réflexion unique moyennée. Notons que si $N_i(\vec{H})$ est identique pour chaque i réflexion unique moyennée, Q_{moyen} et RMSDQ s'écrivent :

$$Q_{moyen} = \frac{\sum_{i=1}^{N_{moy}} Q_i}{N_{moy}} \qquad \text{(III.F.2.a.)}$$

et

$$RMSDQ = \left(\frac{\sum_{i=1}^{N_{moy}} (Q_i - Q_{moyen})^2}{N_{moy}-1} \right)^{1/2} \qquad \text{(III.F.2.b.)}$$

Dans un second temps, une surface quadratique Q(I, S) est alors définie telle que :

$$Q(I,S) = A_{11}I^2 + A_{22}S^2 + A_{33} + 2A_{12}I.S + 2A_{13}I + 2A_{23}S \qquad \text{(III.F.3.)}$$

puis affinée par moindres carrés aux données (I_i, S_i, Q_i) de chaque réflexion i unique moyennée en minimisant la quantité :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{N_{moy}} w_i (Q_i - Q(I_i, S_i))^2 \qquad \text{(III.F.4.)}$$

La pondération w_i est identique à celle utilisée dans l'étape précédente et A_{ij} sont les coefficients du polynôme Q(I, S) à déterminer par la méthode des moindres carrés.

Afin de juger de la qualité de l'affinement moindres carrés, le facteur R et le terme *g.o.f.* (*goodness of fit*) sont évalués par :

$$R = \left(\frac{\chi^2}{\sum_{i=1}^{N_{moy}} w_i Q_i^2} \right)^{1/2} \qquad \text{(III.F.5.a.)}$$

$$g.o.f. = \left(\left(\frac{N_{moy}}{N_{moy} - N_{par}} \right) \frac{\chi^2}{\sum_{i=1}^{N_{moy}} w_i} \right)^{1/2} \qquad \text{(III.F.5.b.)}$$

où $N_{par} = 6$ est le nombre de coefficients A_{ij} de la matrice représentant la surface quadratique (équation (III.F.3.)). Finalement, les écarts-type des réflexions observées sont alors modifiées suivant la relation :

$$\sigma_{corr}(I) = \sigma(I) \,.\, Q(I, S) \qquad \text{(III.F.6.)}$$

Si la réflexion est mesurée une seule fois, $\sigma(I)$ est l'erreur expérimentale estimée précédemment (équation III.C.5.b.) ; sinon, $\sigma(I)$ correspond à σ_{ext} ou ESD (équation (III.E.2.)). Q(I, S) est soit calculé à partir de la surface affinée (équation (III.F.3.)) si *g.o.f.* $\leq$ RMSDQ, dans le cas contraire, Q(I, S) est déterminé à partir de $\overline{\left(\frac{RMSD}{ESD}\right)}$ dans les intervalles d'intensité et de résolution correspondants. Dans chaque bloc et pour éviter des valeurs de Q irréalistes, Q est limité à l'intervalle [$Q_{moyen} \pm 2\sigma(Q)$] avec $\sigma(Q)$ = RMSDQ (équation (III.F.2.a.) ou (III.F.2.b.)). Enfin, l'écart–type de chaque réflexion moyennée est choisi comme le maximum des grandeurs σ_{ext} (ESD), σ_{int} (RMSD) et σ_{corr} (I) (équation (III.F.6.)). Notons que si l'analyse de variance n'est pas appliquée, l'écart-type affectée à l'intensité moyennée $\bar{I}$ (équation (III.E.1.)) est égale à la valeur de ESD (équation (III.E.2.)).

Finalement, cette procédure de traitement et de correction des données (D.R.E.A.D.D. ; Blessing, 1987[26] ; 1989[27] ; 1997[28] et ABSORB ; DeTitta[29], 1985) conduit à la création d'un fichier contenant les intensités $\bar{I}$ avec leur écart-type $\sigma(\bar{I})$ estimé tout au long de la réduction des données de l'ensemble des réflexions (h k l) de diffraction et pouvant ainsi être utilisé dans les affinements cristallographiques de structure et de densité électronique. De plus, pour chaque réflexion mesurée, le facteur $\overline{T}$, qui correspond au chemin optique moyen des faisceaux incident et diffracté dans le cristal, ainsi que les cosinus directeurs des vecteurs unitaires incident $\vec{s}_0$ et diffracté $\vec{s}$ par rapport au repère défini par les paramètres de maille $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ du réseau cristallin peuvent être calculés afin de corriger par la suite du phénomène d'extinction qui pourrait affecter les intensités diffractées de manière anisotrope (voir paragraphe **III.G-**).

III.G- LA CORRECTION DU PHENOMENE D'EXTINCTION

Un cristal réel se caractérise par la taille moyenne $\bar{r}$ de ses blocs mosaïques (petits cristaux parfaits) et par la distribution η des désorientations angulaires entre ces blocs. Suivant la dimension moyenne $\bar{r}$ de ces domaines parfaits, la théorie cinématique ou dynamique de la diffraction devra être utilisée pour déterminer le pouvoir réflecteur du cristal. Pour cela, on définit la longueur d'extinction Λ par :

$$\Lambda = \frac{V_{maille}}{P\, r_e \left|F(\vec{H})\right| \lambda} \qquad \text{(III.G.1.)}$$

où V_{maille} est le volume de la maille, λ la longueur d'onde du rayonnement, r_e le rayon classique (équation (II.B.1.)), $P = \dfrac{\cos^2 2\theta_m + \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta_m}$ le facteur de polarisation dans le cas d'un faisceau X polarisé (θ_m angle du monochromateur à géométrie perpendiculaire) et $\left|F(\vec{H})\right|$ le module du facteur de structure observé. Le choix de la théorie est alors donné par la taille moyenne des blocs $\bar{r}$ par rapport à la longueur d'extinction Λ :

si $\bar{r} \ll \Lambda$: l'interaction des rayons incidents et diffractés est suffisamment faible, pour négliger en première approximation l'atténuation du faisceau incident lors de la traversée du cristal, la théorie cinématique peut donc être appliquée.

si $\bar{r} \gg \Lambda$: l'interaction décrite précédemment ne peut plus être négligée, la théorie dynamique doit être appliquée et l'extinction primaire (propre aux cristaux parfaits) est d'autant plus importante que $\left|F(\vec{H})\right|\lambda$ est grand, elle affecte donc essentiellement les réflexions de fortes intensités de faibles indices.

En général, dans les cristaux réels ($\bar{r} \ll \Lambda$), les phénomènes d'extinction primaire et/ou secondaire (voir paragraphe **II.B.8**) ne sont pas négligeables, notamment l'extinction secondaire dans les matériaux minéraux, comme nous le verrons par la suite. Cependant, leur effet reste relativement faible pour être traité comme une perturbation dans la théorie cinématique. Notons que l'utilisation d'une longueur d'onde λ plus courte permet de réduire le phénomène d'extinction. L'effet de l'extinction primaire sur l'intensité d'une réflexion s'exprime par : $I \propto \left|F(\vec{H})\right|^x$ avec $1 < x < 2$ et celui de l'extinction secondaire s'écrit en première approximation : $I \propto \left|F(\vec{H})\right|^2 \exp[-(\mu + g'I)T]$ avec μ le coefficient linéaire d'absorption, T le chemin optique parcouru dans chaque mosaïque du cristal et g' le paramètre d'extinction (Blessing et Lecomte[42], 1991). L'intensité mesurée I est alors corrigée par le facteur d'extinction y :

$$I_{corr} = \frac{I}{y} \qquad \text{(III.G.2.)}$$

D'une manière générale, le facteur y est déterminé par la résolution des équations de transfert basées sur les intensités incidentes et diffractées. Dans la pratique, la correction d'extinction s'effectue lors des affinements conventionnels de structure cristalline ou de densité électronique soit sur les facteurs de structure observés :

$$\left|F(\vec{H})\right| = K^{-1} I_{corr}^{1/2} = K^{-1}\left(\frac{I}{y}\right)^{1/2} \qquad \text{(III.G.3.)}$$

avec K le facteur de remise à l'échelle des données, soit sur leur module au carré $\left|F(\vec{H})\right|^2 = K^{-2} I_{corr}$.

Darwin[43] (1922) donna une expression assez simple du facteur d'extinction y :

$$y = \exp\left(-g' K^{-2} I\right) \approx 1 - g' K^{-2} I \qquad \text{(III.G.4.)}$$

où $K^{-2}I$ est l'intensité remise à l'échelle et dans cette approche, les valeurs typiques de g' sont de l'ordre de 10^{-5}. Dans la correction d'extinction de Zachariasen[16] (1967), le facteur d'extinction y s'écrit :

$$y = (1+2p_z x)^{-1/2} \approx 1 - p_z x + \frac{3}{2}(p_z x)^2 - \frac{5}{2}(p_z x)^3 \qquad \text{(III.G.5.a.)}$$

$$p_z = \frac{[1+\cos^4 2\theta]}{[1+\cos^2 2\theta]} \text{ (faisceau non-polarisé) et } x = \beta\, Q \left[\bar{t} + (\overline{T} - \bar{t}) \left(1 + \left(\frac{\beta}{g} \right)^2 \right)^{-1/2} \right] \qquad \text{(III.G.5.b.)}$$

où $Q = \frac{r_e^2}{V_{maille}^2} \frac{1+\cos^2 2\theta}{2\sin 2\theta} \lambda^3 \left| F(\vec{H}) \right|^2$ relié au pouvoir réflecteur $P(\vec{H}) = QV_{Xtal}$ (équation (II.B.33.)), $\beta \approx r\lambda^{-1}$, r étant le rayon du domaine supposé sphérique, $\bar{t}$, le chemin moyen dans un domaine $\bar{t} = \frac{3r}{2}$ (Zachariasen[16], 1967) ou $\bar{t} = \frac{\pi r}{2}$ (Coppens et Hamilton[44], 1970), $\overline{T}$ le chemin moyen effectif, c'est-à-dire tenant compte de l'effet d'absorption du matériau sur les rayons X. Le paramètre d'extinction g est relié à la largeur de la distribution des désorientations angulaires de la mosaïque, g variant en $\frac{1}{\eta}$. Notons que les phénomènes d'absorption et d'extinction ne peuvent être traités séparément si μR est grand avec R le rayon du cristal de forme sphérique, soit $\mu R > 0.5$ (Becker et Coppens[19], 1975). Généralement, l'extinction primaire peut être négligée et la correction d'extinction ne tient compte que de l'effet de l'extinction secondaire, x s'exprime alors :

$$x \approx \beta\, Q\, \overline{T} \left(1 + \left(\frac{\beta}{g} \right)^2 \right)^{-1/2} \qquad \text{(III.G.5.c.)}$$

Zachariasen[16] (1967) proposa deux types d'extinction secondaire, *I* et *II*, selon la taille et la disposition des blocs mosaïques dans le cristal. L'extinction de type *I* se caractérise par :

$$\beta \gg g, \quad \text{d'où } x \approx gQ\overline{T} \qquad \text{(III.G.5.d)}$$

Dans ce cas, la taille des domaines du cristal mosaïque est supposée uniforme, seule l'extinction dépend de la distribution de l'orientation des domaines ($g \propto \frac{1}{\eta}$), qui peut être modélisée par une fonction gaussienne ou lorentzienne. Les blocs constituant le cristal mosaïque sont soit de grande taille, soit la désorientation angulaire est importante. L'extinction de type *II* se caractérise, elle, par :

$$\beta \ll g, \quad \text{d'où } x \approx \beta\, Q\overline{T} \qquad \text{(III.G.5.e.)}$$

Pour ce type d'extinction, nous considérons uniquement la distribution de taille des domaines ($\beta \approx r\lambda^{-1}$) également modélisable par une fonction gaussienne ou lorentzienne, négligeant ainsi le phénomène de désorientation des domaines. En fait, les blocs de la mosaïque sont soit

petits, soit peu désorientés les uns par rapport aux autres, d'où un alignement possible de plusieurs domaines le long de la direction du faisceau incident (Blessing et Lecomte[42], 1991).

Becker et Coppens donnèrent ensuite une généralisation des corrections d'extinction primaire et secondaire pour un cristal de forme sphérique (1974a[17] ; 1974b[18]) puis étendirent leurs résultats au cas de formes cristallines non-sphériques (1975[19]). Le facteur d'extinction y (équation (III.G.2.)) est égal : $y = y_p \cdot y_s$ avec y_p le facteur concernant l'extinction primaire (p) et y_s celui traduisant l'extinction secondaire (s). D'une façon générale, le facteur d'extinction y pour un faisceau de rayons X polarisés s'écrit alors :

$$y = (\nu_0 + \nu_1)^{-1}(\nu_0 y_0 + \nu_1 y_1) \qquad \text{(III.G.6.a.)}$$

où $\nu_0 = \cos^2 2\theta_m$ (θ_m étant l'angle du monochromateur), $\nu_1 = \cos^2 2\theta$,

$$y_{0(1)} = y_p(\nu_{0(1)}\xi_p).y_s[y_p(\nu_{0(1)}\xi_p)\nu_{0(1)}\xi_s]$$

$$\text{et } y_i = \left(1 + C_i\xi_i + \frac{A_i(\theta)\xi_i^2}{1 + B_i(\theta)\xi_i}\right)^{-1/2} \text{ avec } i = p, s \qquad \text{(III.G.6.b.)}$$

où les valeurs des paramètres A_i, B_i, C_i sont calculés pour l'extinction primaire (p) et secondaire (s) (Gaussienne ou Lorentzienne) (Becker et Coppens, 1974a[17] ; 1974b[18] ; Blessing et Lecomte[42], 1991). Le paramètre ξ_i dépend de $|F|^2$ d'une manière générale, il est également proportionnel à β^2 si i = p et à g (type *I*) ou à β (type *II*) si i = s. Le formalisme de Becker et Coppens (1974a[17] ; 1974b[18]) montre certaines inadéquations de la correction d'extinction de Zachariasen[16] (1967) et permet de tenir compte des variations de la correction d'extinction en fonction de l'angle de diffraction. En première approximation, ces auteurs suggèrent également de négliger le phénomène d'extinction primaire devant celui de l'extinction secondaire, c'est-à-dire que $y_p = 1$, excepté si la taille moyenne des blocs mosaïques est grande. La correction d'extinction secondaire de type *I* ou *II* nécessite également la détermination d'un paramètre d'extinction g ou β, comme pour Zachariasen[16] (1967) et Darwin[43] (1922). Notons que l'extinction secondaire de type *I* et *II* peut être également anisotrope, c'est-à-dire que le domaine est décrit sous forme d'ellipsoïde et la distribution angulaire se traduit par une fonction anisotrope (gaussienne ou lorentzienne). Coppens et Hamilton[44] (1970) furent les premiers à introduire cet effet d'anisotropie dans la correction de l'extinction secondaire en ne considérant que les désorientations dans le plan de diffraction. Thornley et Nelmes[45] (1974) donnèrent alors une généralisation de cette

correction anisotrope de l'extinction en tenant compte cette fois de toutes les désorientations possibles, y compris celles en dehors du plan de diffraction.

Lorsque le phénomène d'extinction affecte considérablement les intensités observées, l'effet de l'extinction primaire doit également être pris en compte. Dans ce cas, l'extinction de type *III*, qui est un cas plus général où l'extinction n'est dominée ni par la taille, ni par la désorientation des blocs ($\beta \approx g$), permet de modéliser l'extinction primaire par le type *II* et l'extinction secondaire par le type *I* (Blessing et Lecomte[42], 1991). En effet, Becker et Coppens (1974a[17] ; 1974b[18] ; 1975[19]) ont montré qu'une forte extinction secondaire est généralement dominée par la désorientation des domaines du cristal mosaïque (type *I*), excepté pour les réflexions à bas angle de Bragg où la taille des blocs (type *II*) intervient davantage. De plus, la distribution angulaire de la mosaïque est plutôt décrite par une fonction lorentzienne que par une gaussienne. Notons que le choix entre une extinction de type *I*, *II* ou *III* est donné par l'accord des facteurs d'accord statistique des affinements (voir paragraphe IV.A.3.b). La correction d'extinction basée sur le formalisme de Becker et Coppens (1974a[17] ; 1974b[18] ; 1975[19]), a été incluse dans le programme MOLLY (Hansen et Coppens[46], 1978). Plusieurs stratégies peuvent alors être choisies : avec ou sans extinction primaire, l'extinction secondaire du type *I*, *II* ou *III*, une distribution gaussienne ou lorentzienne, une fonction isotrope ou anisotrope et un modèle de Coppens-Hamilton[44] (1970) ou de Thornley-Nelmes[45] (1974).

CHAPITRE IV

LA DENSITE ELECTRONIQUE, SA TOPOLOGIE ET LE POTENTIEL ELECTROSTATIQUE : UNE CARACTERISATION FONDAMENTALE DE LA LIAISON CHIMIQUE ET DE L'INTERACTION

IV.A- LA DETERMINATION DE LA DENSITE ELECTRONIQUE EXPERIMENTALE... 87

IV.A.1 Introduction..... 87

IV.A.2 Modélisation de la densité électronique.....89

IV.A.2.a Modèle d'atomes libres..... 89

IV.A.2.b Modèle Kappa de la densité électronique.....90

IV.A.2.c Modèle multipolaire de la densité électronique.....92

IV.A.2.c.α *Généralités sur le formalisme des multipoles*..... 92

IV.A.2.c.β *Description du modèle multipolaire de Hansen-Coppens*.....93

IV.A.3 Représentations de la densité électronique..... 96

IV.A.3.a Densité électronique résiduelle.....96

IV.A.3.b Densité électronique de déformation expérimentale..... 97

IV.A.3.c Densité électronique de déformation dynamique..... 98

IV.A.3.d Densité statique de déformation.....98

IV.B- LA TOPOLOGIE DE LA DENSITE ELECTRONIQUE..... 99

IV.B.1 Notions topologiques de base..... 99

IV.B.1.a Définition des grandeurs fondamentales..... 99

IV.B.1.b Eléments clés de la topologie : les points critiques..... 100

IV.B.2 Frontières atomiques définies par le gradient de $\rho(\vec{r})$..... 102

IV.B.2.a Trajectoires du champ de vecteurs gradient $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$..... 102

IV.B.2.b Eléments de classification des points critiques de liaison..... 104

IV.B.3 Caractérisation de la liaison chimique par le laplacien de $\rho(\vec{r})$.....105

IV.B.3.a Bilan énergétique au sein d'une liaison..... 105

IV.B.3.b Nature de l'interaction atomique..... 106

IV.C- LES PROPRIETES ELECTROSTATIQUES.....108

IV.C.1 Introduction..... 108

IV.C.2 Energie et potentiel électrostatique.....109

IV.C.3 Détermination du potentiel électrostatique.....109

IV.C.3.a Calcul du potentiel électrostatique par sommation de Fourier..... 109

IV.C.3.b Calcul du potentiel électrostatique à partir des charges ponctuelles atomiques.....112

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

CHAPITRE IV

LA DENSITE ELECTRONIQUE, SA TOPOLOGIE ET LE POTENTIEL ELECTROSTATIQUE : UNE CARACTERISATION FONDAMENTALE DE LA LIAISON CHIMIQUE ET DE L'INTERACTION

IV.A- LA DETERMINATION DE LA DENSITE ELECTRONIQUE EXPERIMENTALE

IV.A.1 Introduction

La distribution de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ dans le solide correspond à la répartition spatiale des électrons provenant d'atomes en interaction dans la maille cristalline. Elle constitue donc une propriété physique essentielle à la caractérisation d'un composé par la détermination par exemple des propriétés électrostatiques qui en découlent (moments atomiques, potentiel et champ électrostatiques dans le solide, gradient de champ électrique...). La topologie de $\rho(\vec{r})$, par l'intermédiaire du calcul de son gradient et son laplacien, permet également d'aborder certaines notions fondamentales de l'interaction atomique comme la covalence ou l'ionicité d'une liaison chimique. Nous avons établi précédemment qu'à partir d'une expérience de diffraction X, la densité électronique $\rho(\vec{r})$ (équation (II.B.13)) peut être obtenue par sommation de Fourier des facteurs de structure $F(\vec{H})$ (équation (II.B.12)) sur l'ensemble des réflexions mesurées $\vec{H} = (h\,k\,l)$. Rappelons que le facteur de structure est une quantité complexe, de module $|F(\vec{H})|$ et de phase $\varphi_{\vec{H}}$, qui s'écrit :

$$F(\vec{H}) = |F(\vec{H})| \exp(i\,\varphi_{\vec{H}}) = \sum_{j=1}^{N_{AT}} f_j^{AT}(\vec{H})\, T_j(\vec{H}) \exp(i\,2\pi \vec{H}.\vec{r}_j) \qquad \text{(IV.A.1.)}$$

où la somme de Fourier porte sur les N_{AT} atomes positionnés en $\vec{r}_j$ dans la maille, $f_j^{AT}(\vec{H})$, le facteur de diffusion atomique et $T_j(\vec{H})$ le facteur de température. Nous avons vu également que l'intensité observée $I(\vec{H})$ est proportionnelle au carré du module du facteur de structure (équation (II.B.14.b.)). Par conséquent, seul le module du facteur de structure $\left|F(\vec{H})\right|$ (soit $\left|F(\vec{H})\right| \cong \sqrt{I(\vec{H})}$) est accessible par la mesure, alors qu'aucune information n'est apportée directement sur la phase $\varphi_{\vec{H}}$ de cette grandeur complexe. Cependant, la densité électronique $\rho(\vec{r})$ (équation (II.B.13)) nécessite la connaissance de cette phase pour l'ensemble des facteurs de structure puisque :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V_{maille}} \sum_{\vec{H}} \left[\left| F(\vec{H}) \right| \exp(i\varphi_{\vec{H}}) \right] \exp(-i\,2\pi\,\vec{H}.\vec{r}) \qquad \text{(IV.A.2.)}$$

où V_{maille} est le volume de la maille cristalline. En cristallographie structurale, la phase de chaque facteur de structure $F(\vec{H})$ observé est initialement estimée par la méthode de l'atome lourd ou les méthodes directes. La méthode de l'atome lourd, qui utilise la transformée de Fourier inverse de $\left|F(\vec{H})\right|^2$ appelée fonction de Patterson[47] (1934), permet d'accéder à la position des atomes dans la maille d'un composé possédant au moins un élément chimique de numéro atomique élevé par rapport aux autres. S'il s'agit de composés organiques ou de certains alliages pour lesquels il n'existe pas d'atome d'espèce chimique de numéro atomique plus élevé que les autres, le problème de la phase des facteurs de structure peut être résolu de manière algébrique par les méthodes directes (Karle et Hauptman[48], 1950 ; Sayre, 1951[49] ; 1952a[50] ; 1952b[51]). La détermination de la phase est ensuite améliorée au cours des affinements conventionnels de structure cristalline (positions et facteurs d'agitation thermique des atomes), lorsque tous les atomes de la maille ont été trouvés et affectés d'un tenseur d'agitation thermique anisotrope. Les affinements cristallographiques sont en général basés sur la méthode des moindres carrés qui consiste à minimiser le carré de la différence entre les modules des facteurs de structure $\left|F(\vec{H})\right|$ observés et calculés (voir chapitre **V**) à partir d'un modèle de densité électronique sur l'ensemble des réflexions mesurées $\vec{H}$. Il est bien évident que le modèle de densité électronique choisi aura une influence sur la détermination de la phase des facteurs de structure (voir paragraphe IV.A.2.a). La distribution de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ expérimentale sera ensuite calculée à partir de ce modèle et représentée en tout point de la maille.

IV.A.2 Modélisation de la densité électronique

Quelque soit son domaine d'application, théorique ou expérimentale, la notion de « modèle » présente un intérêt capital dans l'approche scientifique. En effet, il permet de rendre compte d'un phénomène d'une manière analytique et paramétrique. Dans le cas des études de diffraction X, le modèle décrit essentiellement la densité électronique atomique par l'intermédiaire du facteur de diffusion de l'atome. D'une manière générale et quelque soit le modèle utilisé, la densité électronique d'un cristal (ou d'une molécule) sera considérée comme la somme des densités électroniques atomiques individuelles (principe de superposition). Il existe 3 types de modèles de densité électronique : le modèle sphérique, qui suppose les atomes libres et de densité électronique non-déformée, le modèle Kappa (Coppens[52] et coll., 1979) qui tient compte des éventuels transferts de charge entre atomes à symétrie toujours sphérique et enfin le modèle multipolaire qui s'appuie sur la non-sphéricité de la distribution de $\rho(\vec{r})$.

IV.A.2.a Modèle d'atomes libres

Dans le modèle d'atomes libres (IAM - *Independent Atom Model*) ou sphériques, les atomes sont supposés indépendants les uns par rapport aux autres, électriquement neutres et présentent une distribution électronique à symétrie sphérique centrée sur leur noyau. Un pro-cristal (ou une pro-molécule) correspond à une superposition d'atomes libres dont la densité, à symétrie sphérique, est centrée sur les positions nucléaires. La densité électronique $\rho^{pro}(\vec{r})$ en un point $\vec{r}$ de l'espace est la somme des densités au même point des N_{AT} atomes libres centrés en $\vec{r}_j$ constituant ainsi le pro-cristal (ou la pro-molécule) :

$$\rho^{pro}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_{AT}} \rho_j^{AT\,Sph}(|\vec{r}-\vec{r}_j|) \qquad \text{(IV.A.3.)}$$

Chaque atome contribuant par sa densité électronique à symétrie sphérique :

$$\rho_j^{AT\,Sph}(r) = \rho_j^{coeur}(r) + N_j^{val}\,\rho_j^{val}(r) \qquad \text{(IV.A.4.)}$$

où $\rho_j^{coeur}(r)$ et $\rho_j^{val}(r)$ sont respectivement les densités des électrons de cœur et de valence, N_j^{val} désignant le nombre d'électrons de la couche de valence de l'atome libre j. Notons que le modèle sphérique de la densité électronique constitue une bonne approximation pour la

description des structures cristallographiques. Dans ce modèle, le facteur de structure $F_{Sph}(\vec{H})$ s'exprimera ainsi :

$$F_{Sph}(\vec{H}) = \sum_{j=1}^{N_{AT}} \left[f_j^{coeur}(H) + N_j^{val} f_j^{val}(H) \right] T_j(\vec{H}) \exp(i 2\pi \vec{H}.\vec{r}_j) \qquad \text{(IV.A.5.)}$$

$f_j^{coeur}(H)$ et $f_j^{val}(H)$ sont les facteurs de diffusion atomique des couches électroniques de cœur et de valence. Notons que ce dernier facteur est normalisé à un électron. Les valeurs de ces facteurs sont calculées à partir des fonctions d'onde des orbitales atomiques de Hartree-Fock (Clementi et Roetti[53], 1974).

Dans le cas de composés possédant une structure centrosymétrique, les valeurs de la phase $\varphi_{\vec{H}}$ du facteur de structure $F(\vec{H})$ sont égales à 0 ou π, c'est à dire que la grandeur $F(\vec{H})$ est réelle. Par conséquent, le modèle d'atomes libres est en général suffisant pour déterminer sans ambiguïté le signe des facteurs de structure $F(\vec{H})$. Cependant dans le cas de structures non-centrosymétriques, puisque $\varphi_{\vec{H}}$ peut prendre toutes les valeurs comprises entre 0 et 2π, il est nécessaire d'introduire dans le modèle un écart à la densité d'un atome libre sphérique afin d'obtenir une meilleure estimation des phases expérimentales $\varphi_{\vec{H}}$ (Coppens et Becker[54], 1995). L'utilisation d'un modèle plus sophistiqué, comme le modèle multipolaire que nous définirons dans le paragraphe suivant IV.A.2.c, s'avère alors nécessaire. L'influence du modèle utilisé (multipolaire ou sphérique) et donc de la phase du facteur de structure, a été clairement mis en évidence (Lecomte[55], 1991) dans la détermination de la densité électronique de composés peptidiques non-centrosymétriques (Souhassou[56], 1988 ; Souhassou et coll[57], 1991 ; Souhassou et coll[58], 1992).

Nous verrons cependant par la suite que ce modèle sphérique de densité électronique, bien que simpliste, est habituellement utilisé comme référence pour mettre en évidence la déformation du nuage électronique de valence due à une liaison chimique.

IV.A.2.b Modèle Kappa de la densité électronique

Dans le modèle (Coppens[52] et coll, 1979), comme dans le modèle sphérique, la densité électronique de l'atome est toujours considérée à symétrie sphérique. Cependant, seule l'occupation de la couche de valence électronique peut varier. En effet, la différence d'électronégativité entre atomes liés dans une molécule entraîne d'éventuels transferts de charges électroniques entre les couches de valence de ceux-ci. De plus, l'introduction du

paramètre κ (qui a donné son nom au modèle) permet de rendre compte de la contraction ou de la dilatation de la couche des électrons de valence. Cette modification dans la couche électronique de valence est engendrée par l'effet d'écran introduit par les électrons participant à la liaison chimique sur la charge des noyaux des atomes ainsi liés. La densité électronique d'un atome $\rho_j^{AT\,Kap}(r)$ dans ce formalisme est alors décrite comme la somme de la contribution $\rho_j^{coeur}(r)$ des électrons de cœur non perturbés et de celle $\rho'^{\,val}_j(r)$ des électrons de valence perturbés par les atomes environnants :

$$\rho_j^{AT\,Kap}(r) = \rho_j^{coeur}(r) + \rho'^{\,val}_j(r) = \rho_j^{coeur}(r) + P_j^{val}\kappa^3\rho_j^{val}(\kappa\, r) \qquad \text{(IV.A.6.)}$$

Dans cette équation, P_j^{val} est la population atomique de la couche électronique de valence dont $\rho_j^{val}(r)$ est la densité électronique de valence non perturbée et normée à un électron. Le terme κ^3 provient de la normation à l'unité de la densité électronique de valence $\rho'^{\,val}_j$. Si $\kappa > 1$, la densité électronique perturbée de valence à la distance r sera celle d'un atome libre à la distance $\kappa r > r$, par conséquent elle apparaîtra plus contractée. Nous parlerons dans le cas contraire de dilatation du nuage électronique, si $\kappa < 1$. D'une façon générale, les atomes électropositifs (chargés positivement) comme les métaux ou les alcalins par exemple présenteront une couche électronique de valence plutôt contractée ($\kappa > 1$). Inversement, cette dernière sera dilatée ($\kappa < 1$) pour les atomes électronégatifs (chargés négativement), tels que (O, Cl, F…). Dans ce modèle, le facteur de structure $F_{Kap}(\vec{H})$ s'exprimera (Coppens[52] et coll, 1979) :

$$F_{Kap}(\vec{H}) = \sum_{j=1}^{N_{AT}} \left[f_j^{coeur}(H) + P_j^{val} f_j^{val}\left(\frac{H}{\kappa}\right)\right] T_j(\vec{H}) \exp(i\,2\pi\vec{H}.\vec{r}_j) \qquad \text{(IV.A.7.)}$$

$f_j^{coeur}(H)$ et $f_j^{val}\left(\frac{H}{\kappa}\right)$ sont les facteurs de diffusion atomique des couches électroniques de cœur et de valence, ce dernier étant aussi normé à un électron. Les valeurs de ces facteurs sont déterminées de la même manière que dans le cas du modèle d'atomes libres (voir paragraphe IV.A.2.a).

Comme ce modèle tient compte des transferts de charges entre atomes, il est donc particulièrement adapté aux composés à caractère plus ionique que covalent. Ce modèle permet néanmoins de déterminer la charge nette q_j de l'atome j qui s'exprime à partir des populations électroniques de valence de l'atome isolé N_j^{val} et de l'atome perturbé P_j^{val} :

$$q_j = N_j^{val} - P_j^{val} \qquad \text{(IV.A.8.)}$$

Notons par exemple que le potentiel électrostatique de Madelung et l'énergie Coulombienne d'un système (voir paragraphe IV.C.3.b) peuvent être estimés à partir des charges nettes atomiques. Cependant pour décrire l'interaction atomique, le modèle qui consiste à considérer les atomes constituant une molécule ou un cristal à symétrie sphérique n'est évidemment pas toujours très réaliste (sauf pour les cristaux totalement ioniques, s'ils existent). En effet, la formation d'une liaison chimique entre deux atomes voisins aura tendance à polariser leur nuage électronique et donc à rendre la densité électronique non-sphérique.

IV.A.2.c Modèle multipolaire de la densité électronique

IV.A.2.c.α *Généralités sur le formalisme des multipoles*

Le modèle multipolaire traduit la non-sphéricité de la distribution électronique sans introduire trop de paramètres dans la description afin d'avoir des affinements moindres carrés relativement stables. Il permet de tenir compte de la déformation du nuage électronique des atomes due à l'interaction atomique présente dans la liaison chimique. D'une manière générale, la densité électronique $\rho_j^{AT\,Mul}(\vec{r})$ d'un atome dans ce modèle s'exprime par (Lecomte[55], 1991) :

$$\rho_j^{AT\,Mul}(\vec{r}) = \rho_j^{AT\,Kap(Sph)}(|\vec{r}|) + \delta\rho_j^{AT}(\vec{r}) \qquad \text{(IV.A.9.)}$$

où $\rho_j^{AT\,Kap(Sph)}(\vec{r})$ est soit la densité des électrons de cœur et celle de valence à symétrie sphérique (modèle Kappa – Kap) et $\delta\rho_j^{AT}(\vec{r})$, la densité déformée non-sphérique électronique de valence, soit respectivement la densité électronique correspondant à un atome libre (modèle sphérique - Sph) et celle associée à sa déformation. La densité électronique $\delta\rho_j^{AT}(\vec{r})$ est alors décrite comme le produit d'une fonction radiale $R_n(r)$ et d'une fonction angulaire $A_n(\theta, \varphi)$ définie dans un repère cristallographique ou local centré sur l'atome (selon le modèle multipolaire), rappelant le développement des fonctions d'onde en mécanique quantique :

$$\delta\rho_j^{AT}(\vec{r}) = \sum_n C_n R_n(r) A_n(\theta, \varphi) \qquad \text{(IV.A.10.)}$$

où C_n est le paramètre de population du multipole d'ordre n. Les principaux modèles multipolaires ont été établis chronologiquement par Dawson[59] (1967), Stewart[60] (1969), Hirshfeld[61] (1971) et Hansen et Coppens[46] (1978). Hormis le modèle de Hirshfeld[61]

(1971), ceux de Stewart[60] (1969) et de Hansen-Coppens[46] (1978) s'appuient sur le développement de la densité sur une base angulaire de fonctions harmoniques sphériques réelles $y_{lm\pm}(\theta,\varphi)$ (voir annexe **1**) afin de traduire la non-sphéricité de la distribution de densité électronique atomique. Le modèle de Hirshfeld utilise les fonctions trigonométriques de forme $(\cos\theta_K)^n$, où θ_K est l'angle formé entre un axe polaire $\vec{K}$ et le vecteur $\vec{r}$ de la position de l'atome au lieu des fonctions harmoniques sphériques. Le modèle de Stewart utilise des fonctions radiales gaussiennes (programme VALRAY (Stewart, 1969[60] ; 1973[62] ; 1976[63])) et parfois un repère général pour tous les atomes (programme POP (Craven et Weber[64], 1977)). Le modèle multipolaire de Hansen-Coppens[46] (1978) (programme MOLLY) utilise des repères locaux atomiques et des fonctions radiales du type Slater. C'est le modèle que nous utilisons au laboratoire dans nos études de densité électronique, par conséquent, nous nous attacherons uniquement à la description de ce dernier.

IV.A.2.c.β *Description du modèle multipolaire de Hansen-Coppens*[46] (1978)

Le modèle multipolaire de Hansen-Coppens[46] (1978) est construit à partir de celui développé initialement par Stewart[60] (1969). Toutefois, la contribution à symétrie sphérique des électrons de valence à la densité électronique s'appuie sur le formalisme Kappa. La densité électronique totale de l'atome appelé aussi pseudo-atome, s'exprime alors comme la somme d'une contribution à symétrie sphérique (modèle Kappa) et d'une déformation non-sphérique des électrons de valence :

$$\rho_j^{ATMul}(\vec{r}) = \underbrace{\rho_j^{coeur}(r) + \kappa^3 P_j^{val}\rho_j^{val}(\kappa r)}_{\textbf{Kappa}} + \underbrace{\sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa'^3 R_{n_l}(\kappa' r) \sum_{m=0}^{l} P_{jlm\pm}\, y_{lm\pm}(\theta,\varphi)}_{\textbf{Multipolaire}} \qquad \text{(IV.A.11.)}$$

Dans cette expression, comme dans le modèle Kappa, le coefficient κ' traduit l'effet de contraction-dilatation de la densité électronique de déformation non-sphérique de la couche de valence. P_j^{val} et $P_{jlm\pm}$ correspondent aux populations électroniques respectivement de valence (modèle Kappa) et multipolaire de chaque harmonique sphérique $y_{lm\pm}(\theta,\varphi)$ (voir annexe **1**). De plus, les paramètres P_j^{val} et P_{j00} désignent les populations de la couche électronique de valence et sont parfois utilisés simultanément dans le cas des métaux de transition pour

séparer la contribution des électrons du type *s* (*sharp*) et/ou *p* (*principal*) de ceux du type *d* (*diffuse*) ou *f* (*fundamental*). La fonction radiale R_{n_l} est du type Slater :

$$R_{n_l}(r) = N_{n_l} r^{n_l} \exp{-\zeta_l r} \qquad \text{(IV.A.12.)}$$

et est normée par : $\int_{r=0}^{\infty} r^2 R_{n_l}(r) dr = 1$, d'où $N_{n_l} = \frac{\zeta_l^{\,n_l+3}}{(n_l+2)!}$. Les paramètres n_l et ζ_l sont choisis pour chaque ordre *l* des multipoles de façon à faire coïncider la valeur maximale de la fonction radiale ($r_{max} = \frac{n_l}{\zeta_l}$) avec un pic de densité positive (accumulation électronique) située dans une liaison chimique. Notons que n_l est choisi supérieur ou égal à *l* (Stewart[65], 1977) traduisant un potentiel Coulombien (équation électrostatique de Poisson) entre les atomes. De plus, les valeurs de n_l sont déterminées à partir du produit des fonctions d'onde des orbitales qui donne naissance à un multipole particulier d'ordre *l*. Les valeurs des ζ_l sont obtenues par optimisation de l'extension des orbitales d'atomes isolés en minimisant l'énergie du système (Clementi et Raimondi[66], 1963). Elles seront toutefois modulées au cours des affinements moindres carrés multipolaires par le paramètre κ' propre à chaque atome selon $\alpha_l = \kappa' \zeta_l$. Par rapport aux autres modèles, celui de Hansen-Coppens présente l'avantage de tenir compte de la symétrie du site atomique ainsi que de l'environnement chimique de celui-ci. En effet, la déformation non-sphérique de chaque atome est décrite dans un système local d'axes orthogonaux définis à partir d'atomes voisins ou de positions fictives dans la maille choisies judicieusement (respect de la symétrie du site) afin de réduire le nombre de paramètres à affiner. Elle est développée suivant les fonctions harmoniques sphériques réelles $y_{lm\pm}(\theta,\varphi)$ formant une base orthogonale telle que :

$$\int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} y_{lm\pm}(\theta,\varphi)\, y_{l'm'\pm}(\theta,\varphi) \sin\theta \; d\theta \, d\varphi = 0 \quad \text{si } l \neq l' \text{ et/ou } m \neq m' \qquad \text{(IV.A.13.)}$$

L'ordre maximum l_{max} des fonctions harmoniques sphériques est limité volontairement à 4 (hexadécapôle). En fait, cet ordre est suffisant pour décrire la plupart des liaisons atomiques impliquant jusqu'à l'orbitale d. Les harmoniques sphériques réelles $y_{lm\pm}$ peuvent se décomposer suivant un ordre pair y_{lm+} et impair y_{lm-}, de telle façon que la somme de y_{lm+} et y_{lm-} soit égale à la fonction harmonique sphérique complexe Y_{lm} :

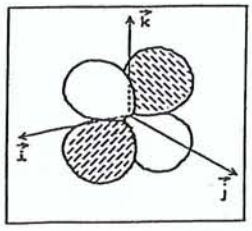
$$y_{lm+} = N_{lm} P_l^m(\cos\theta)\cos(m\varphi)$$

$$y_{lm-} = N_{lm} P_l^m(\cos\theta)\sin(m\varphi) \qquad \text{(IV.A.14.a.)}$$

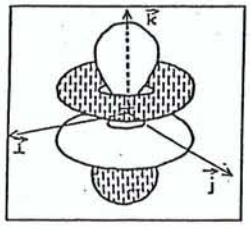
où P_l^m sont les polynômes de Legendre définis par :

$$P_l^m(z) = \frac{\left(1-z^2\right)^{m/2}}{2^l\, l!} \frac{d^{m+l}\left(z^2-1\right)^l}{dz^{m+l}} \qquad \text{(IV.A.14.b.)}$$

avec z = cosθ. La figure ci-dessous (figure [IV.A.1.]) donne une représentation de quelques fonctions harmoniques sphériques utilisées :



y_{21}



y_{30}

Figure [IV.A.1.] : Représentations de deux fonctions harmoniques sphériques $y_{lm\pm}$ pour $l = 2$ et m = 1 (quadrupôle) et $l = 3$ et m = 0 (octupôle) dans le repère local défini par $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$ (d'après Lecomte[55], 1991).

Le facteur de normation N_{lm} (Hansen et Coppens[46], 1978 ; Lecomte[55], 1991) pour chaque harmonique sphérique $y_{lm\pm}$ est donné par :

$$\int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} |y_{lm\pm}| \sin\theta \, d\theta \, d\varphi = \varepsilon \quad \text{avec } \varepsilon = 2 \text{ si } l \neq 0$$

$$\varepsilon = 1 \text{ si } l = 0 \qquad \text{(IV.A.15.)}$$

avec $|y_{lm\pm}|$ le module de l'harmonique sphérique réelle. Cette normation implique donc que si la population d'un multipole d'ordre l ($l \neq 0$) $P_{lm\pm} = 1$, un électron a été transféré du lobe négatif vers le lobe positif de la fonction angulaire $y_{lm\pm}$.

Par transformation de Fourier de la densité électronique atomique (équation (IV.A.11.)), le facteur de structure $F_{Mul}(\vec{H})$ dans le formalisme de Hansen-Coppens[46] s'écrit :

$$F_{Mul}(\vec{H}) = \sum_{j=1}^{N_{AT}} \left[f_j^{coeur}(H) + P_j^{val} f_j^{val}\left(\frac{H}{\kappa}\right) + 4\pi \sum_{l=0}^{l_{max}} i^l \, \Phi_{j n_l}\left(\frac{H}{\kappa'}\right) \sum_{m=0}^{l} P_{jlm\pm} \, y_{jlm\pm}(u,v) \right] T_j(\vec{H}) \exp(i2\pi \vec{H}.\vec{r}_j)$$

(IV.A.16.)

Dans cette expression, $\Phi_{j n_l}(H)$ est la transformée de Fourier-Bessel de la fonction radiale R_{n_l}, qui s'écrit :

$$\Phi_{j n_l}(H) = \int_0^\infty R_{n_l}(r)\, j_l(2\pi\, Hr)\, r^2 dr \qquad \text{(IV.A.17.)}$$

où $j_l(Hr)$ est la fonction de Bessel sphérique d'ordre l.

Nous verrons dans le prochain chapitre, comment la méthode des moindres carrés permet d'accorder le modèle multipolaire à l'information contenue dans les données d'une expérience de diffraction X afin d'accéder aux différents paramètres caractérisant la déformation (sphérique et non-sphérique) de la densité électronique d'un composé.

IV.A.3 Représentations de la densité électronique

Bien que la caractérisation d'une liaison chimique doit être basée sur la densité électronique totale, à la fois de cœur et de valence, la déformation électronique est utile afin d'évaluer la contribution des électrons de valence à la formation d'une liaison, surtout que dans le modèle multipolaire, le cœur est considéré comme non perturbé (*frozen core*) par celle-ci. La déformation de la densité électronique définie à partir du modèle multipolaire de Hansen-Coppens (équation (IV.A.11.)) est alors décrite par les différents paramètres introduits dans le paragraphe précédent : P^{val}, $P_{lm\pm}$ les paramètres de population et κ, κ' les coefficients de contraction-dilatation de la couche des électrons de valence. A l'aide des facteurs de structure observés et calculés à partir du modèle sphérique (équation (IV.A.5.)) et multipolaire (équation (IV.A.16.)) de la densité électronique, nous pouvons représenter la distribution de déformation de la densité électronique dans différents plans de la maille cristalline. Nous allons passer en revue les diverses représentations utilisées dans les études de densité électronique.

IV.A.3.a Densité électronique résiduelle

La densité électronique résiduelle $\Delta\rho^{res}$ peut et doit être calculée à différentes étapes des affinements moindres carrés afin de vérifier l'ajustement du modèle à l'expérience. Elle se calcule comme la différence entre les densités électroniques observée et calculée :

$$\Delta\rho^{\,res}(\vec{r}) = \frac{1}{V_{maille}} \sum_{\vec{H}\ mesurés} \left[\left(K^{-1}\left|F_{obs}(\vec{H})\right| - \left|F_{mod}(\vec{H})\right| \right) e^{i\varphi_{\vec{H}}^{mod}} \right] \exp(-i\,2\pi\,\vec{H}.\vec{r}) \qquad \text{(IV.A.18.)}$$

K est le facteur d'échelle (voir chapitre IV), $\left|F_{obs}(\vec{H})\right|$ et $\left|F_{mod}(\vec{H})\right|$ sont respectivement les modules du facteur de structure observé et calculé à partir du modèle choisi, sphérique ou multipolaire, auxquels est associée la phase du modèle $\varphi_{\vec{H}}^{mod}$. Rappelons que le modèle multipolaire permet d'obtenir des phases plus précises que celles déduites du modèle à symétrie sphérique. Cependant dans le cas de structures à symétrie centrée, les cartes de la densité électronique résiduelle calculées à partir du modèle sphérique permettent d'estimer pratiquement la densité de déformation non-décrite par ce modèle. Au stade final des affinements multipolaires, cette représentation met en évidence des résidus de densité électronique positifs et négatifs correspondant à une densité électronique observée non-décrite par le modèle ou due à un bruit d'origines diverses dans les mesures expérimentales. Afin d'apprécier les détails de la distribution $\Delta\rho^{\,res}$, il est important de comparer celle-ci à l'erreur qui peut lui être associée. L'estimation de cette erreur (Cruickshank[67], 1949 ; Coppens et Hamilton[68], 1968 ; Rees[69], 1976) est soit basée sur la variance σ^2 des données expérimentales :

$$\sigma_1(\Delta\rho^{\,res}(\vec{r})) = \frac{2}{V_{maille}} \left[\sum_{\vec{H}\ mesurés} K^{-2}\sigma^2\left(\left|F_{obs}(\vec{H})\right|\right) \right]^{1/2} \qquad \text{(IV.A.19.a)}$$

soit sur les résidus des affinements :

$$\sigma_2(\Delta\rho^{\,res}(\vec{r})) = \frac{2}{V_{maille}} \left[\sum_{\vec{H}\ mesurés} \left(K^{-1}\left|F_{obs}(\vec{H})\right| - \left|F_{mod}(\vec{H})\right| \right)^2 \right]^{1/2} \qquad \text{(IV.A.19.b)}$$

où K est le facteur d'échelle et $\left|F_{mod}(\vec{H})\right|$ correspond au facteur de structure calculé à partir du modèle sphérique ou multipolaire.

IV.A.3.b Densité électronique de déformation expérimentale

La densité de déformation expérimentale $\Delta\rho^{\,exp}$ est la transformée de Fourier inverse de la différence entre les facteurs de structure observé et calculé dans l'hypothèse d'atomes libres à symétrie sphérique (modèle IAM, équation (IV.A.5.)) :

$$\Delta\rho^{\,exp}(\vec{r}) = \frac{1}{V_{maille}} \sum_{\vec{H}\ mesurés} \left[K^{-1}\left|F_{obs}(\vec{H})\right| e^{i\varphi_{\vec{H}}^{Mul}} - \left|F_{Sph}(\vec{H})\right| e^{i\varphi_{\vec{H}}^{Sph}} \right] \exp(-i\,2\pi\,\vec{H}.\vec{r}) \qquad \text{(IV.A.20.)}$$

Les abréviations Sph et Mul sont relatives aux modèles respectivement sphérique et multipolaire de la densité électronique. La phase $\varphi_{\vec{H}}^{Mul}$ du modèle multipolaire est la meilleure qu'on peut associer au module du facteur de structure observé. Les cartes de déformation expérimentale sont généralement calculées sur les réflexions mesurées jusqu'à une limite de 0.9 $Å^{-1}$ pour représenter uniquement la contribution des électrons de valence à la distribution de la densité électronique dans une liaison chimique. Par conséquent, la densité électronique expérimentale met en évidence l'effet de la liaison chimique, c'est-à-dire la déformation de la densité électronique par rapport à un modèle d'atomes libres à symétrie sphérique et rend donc compte de la qualité des données expérimentales ($\left|F_{obs}(\vec{H})\right|$).

IV.A.3.c Densité électronique de déformation dynamique

Comme dans le cas de la densité électronique de déformation expérimentale, celle de déformation dynamique $\Delta\rho^{dyn}$ fait également référence au modèle d'atomes libres à symétrie sphérique mais considère toutefois le facteur de structure $\left|F_{Mul}(\vec{H})\right|$ calculé avec le modèle multipolaire :

$$\Delta\rho^{dyn}(\vec{r}) = \frac{1}{V_{maille}} \sum_{\vec{H}} \left[\left|F_{Mul}(\vec{H})\right| e^{i\varphi_{\vec{H}}^{Mul}} - \left|F_{Sph}(\vec{H})\right| e^{i\varphi_{\vec{H}}^{Sph}} \right] \exp(-i2\pi\, \vec{H}.\vec{r}) \qquad \text{(IV.A.21.)}$$

Notons que dans cette équation, la somme concerne ici toutes les réflexions $\vec{H}$ permises par le groupe d'espace, jusqu' à 0.9 $Å^{-1}$ pour les mêmes raisons que précédemment et y compris celles qui n'ont pas été mesurées pour avoir tous les termes de Fourier. Les cartes dynamiques sont indépendantes du bruit dans les mesures et renseignent cette fois sur la qualité de description de la densité électronique de déformation par le modèle multipolaire.

IV.A.3.d Densité statique de déformation

Cette représentation permet de s'affranchir de l'effet sur la densité électronique du phénomène d'agitation thermique et apparaît également comme indépendante du bruit expérimental. La densité statique de déformation $\Delta\rho^{stat}$ s'écrit comme la différence des densités électroniques estimées à partir des modèles multipolaire et sphérique (expressions (IV.A.11.) et (IV.A.4.)) :

$$\Delta\rho^{\,stat}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_{AT}} \left(\rho_j^{AT}(\vec{r}) - \rho_j^{AT\,Sph}(r) \right)$$

$$\text{d'où } \Delta\rho^{stat}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_{AT}} \left(\left[\kappa^3 P_j^{val} \rho_j^{val}(\kappa r) - N_j^{val} \rho_j^{val}(r) \right] + \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa'^3 R_{n_l}(\kappa' r) \sum_{m=0}^{l} P_{jlm\pm}\, y_l^{m\pm}(\theta,\varphi) \right)$$

(IV.A.22.)

où N_{AT} est le nombre d'atomes d'une molécule ou d'un groupe d'atomes dans la maille. Cette densité statique sera directement calculée en fin d'affinement et reflétera par conséquent l'écart à la sphéricité de la densité électronique par le modèle multipolaire directement. Ce sont ces cartes qui sont comparées à celles issues de méthodes théoriques.

IV.B- LA TOPOLOGIE DE LA DENSITE ELECTRONIQUE

IV.B.1 Notions topologiques de base

IV.B.1.a Définition des grandeurs fondamentales

D'une manière générale, la distribution de la densité électronique totale (cœur et valence) $\rho(\vec{r})$ d'une molécule (ou cristal) présente soit des concentrations soit des déplétions de charges en des points particuliers. Ces extrema dans la distribution de $\rho(\vec{r})$ traduisent la manifestation physique de forces agissant à l'intérieur du système et caractérise ainsi l'interaction, au sens le plus large, dans la matière. De ce fait, l'étude des dérivées spatiales de $\rho(\vec{r})$ donne ainsi accès à une information plus fine et plus sensible aux moindres variations de la distribution des électrons d'un point à l'autre de la maille cristalline. L'analyse topologique de la densité électronique fut développée par Bader et Nguyen Dang[70] (1981) ainsi que par Bader et Essén[71] (1984), tous trois théoriciens. Les deux grandeurs auxquelles la topologie de $\rho(\vec{r})$ fait appel, le gradient $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$ et le laplacien $\nabla^2\rho(\vec{r})$ de la densité électronique, sont définis de la manière suivante :

$$\vec{\nabla}\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{3} \frac{\partial\rho}{\partial x_i}\,\vec{e}_i \qquad \text{(IV.B.1.)}$$

$$\nabla^2\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{3} \frac{\partial^2\rho}{\partial x_i^2} \qquad \text{(IV.B.2.)}$$

où les vecteurs unitaires $\vec{e}_i$ (i = [1, 3]) définissent un système orthonormé cartésien quelconque et $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité électronique totale calculée au point $\vec{r}$. Notons qu'initialement destinée aux densités électroniques théoriques, l'étude topologique s'est progressivement étendue à la densité électronique expérimentale et est maintenant largement utilisée par la communauté des cristallographes de la diffraction X haute résolution. Ces propriétés topologiques déterminent des points caractéristiques de $\rho(\vec{r})$ appelés points critiques.

IV.B.1.b Eléments clés de la topologie : les points critiques

Un point $\vec{r}_c$ tel que $\vec{\nabla}\rho(\vec{r}_c) = \vec{0}$, c'est-à-dire où les 3 dérivées premières de la densité électronique s'annulent simultanément ($\frac{\partial\rho}{\partial x} = \frac{\partial\rho}{\partial y} = \frac{\partial\rho}{\partial z} = 0$), est appelé *point critique*. Il traduit donc une valeur extrémale localisée dans la distribution de la densité électronique. En ce point, le signe des dérivées secondes de $\rho(\vec{r})$ permet alors de définir la courbure de la densité électronique, c'est-à-dire d'identifier le type d'extremum en question : maximum, minimum ou point selle. Pour analyser d'une manière plus précise cet extremum à trois dimensions, nous introduisons une matrice H dont les éléments H_{ij} s'écrivent :

$$H_{ij} = \frac{\partial^2 \rho}{\partial x_i \, \partial x_j} \qquad \text{(IV.B.3.)}$$

où les indices (i, j) = [1, 3]. Cette matrice d'ordre 3, appelée *matrice Hessienne de la densité électronique*, est symétrique, réelle et donc diagonalisable. Au point critique $\vec{r}_c$, la diagonalisation de la matrice Hessienne de $\rho(\vec{r})$ permet alors de déterminer les valeurs extrémales des courbures correspondant aux valeurs propres λ_i (i = [1, 3]) suivant les directions des vecteurs propres définissant les axes principaux de courbure. La trace de la matrice Hessienne, qui correspond à la somme des éléments diagonaux, est invariante par rotation du système de coordonnées, par conséquent :

$$\sum_{i=1}^{3} \lambda_i = \sum_{i=1}^{3} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x_i^{\,2}} = \nabla^2 \rho(\vec{r}) \qquad \text{(IV.B.4.)}$$

Le point critique est caractérisé alors par le couple de valeurs (ω, σ) : ω, le *rang* du point critique, est égal au nombre de valeurs propres ou courbures de ρ, différentes de zéro, la *signature* σ, correspond à la somme algébrique des signes des valeurs propres au point

critique $\vec{r}_c$ considéré. Nous dénombrons dans le tableau suivant les 4 types de points critiques de rang $\omega = 3$, correspondant à une configuration géométriquement stable, et de signature σ différente.

(ω, σ)	**Description**	**Caractérisation**
(3, -3)	Les trois courbures sont négatives et ρ présente un maximum local au point critique.	**Maxima de densité** : Positions nucléaires par exemple
(3, +3)	Toutes les courbures sont positives et ρ présente un maximum local en ce point.	**Cage de points critiques**
(3, -1)	Existence d'un point selle en $\vec{r}_c$, 2 courbures sont négatives, ρ est maximum en ce point dans le plan défini par les deux axes correspondants et ρ est minimum le long du troisième axe principal perpendiculaire au plan précédent.	**Liaison chimique** covalente par exemple
(3, +1)	Existence d'un point selle en $\vec{r}_c$, le signe des courbures est inversé par rapport au cas précédent (3, -1), c'est-à-dire 2 courbures positives et une négative.	**Anneau de points critiques**

Tableau (IV.B.1.) : Répertoire des différents points critiques de rang $\omega = 3$.

Les maxima de densité électronique situés aux positions nucléaires et représentés par les points critiques (3, -3), sont dus aux forces attractives exercées sur les charges par les noyaux, ceci étant une conséquence de la nature localisée des charges nucléaires. Seuls les points critiques (3, -1) (figure [IV.B.1.]) qui caractérisent la présence d'une liaison chimique entre atomes, seront considérés dans nos études topologiques de la densité électronique. Notons qu'il existe également d'autres éléments caractéristiques d'une structure, les points critiques (3, +1) appelés *anneaux* constitués eux-mêmes de plusieurs points critiques et (3, +3) appelés *cages* formés par au moins deux anneaux (tableau (IV.B.1.)).

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

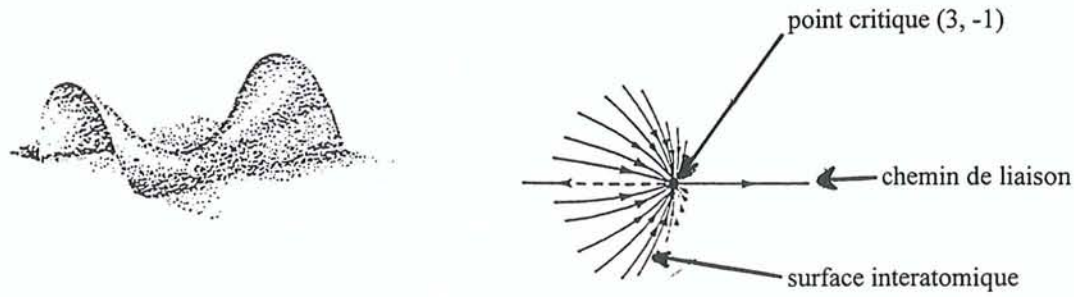


Figure [IV.B.1.] : Représentation d'un point critique (3, -1) ou point selle caractérisant la présence d'une liaison chimique (d'après Bader[72], 1990).

IV.B.2 Frontières atomiques définies par le gradient de $\rho(\vec{r})$

IV.B.2.a Trajectoires du champ de vecteurs gradient $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$

Le champ de vecteurs gradient de la densité électronique est représenté par un ensemble de trajectoires appelées *chemin de gradient* (figure [IV.B.2.]) et auquel le vecteur $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$ est tangent en tout point, de façon analogue aux lignes de champs en électrostatique. Ces trajectoires de $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$ sont perpendiculaires aux lignes d'isodensité, c'est-à-dire à chaque ligne de contour de densité électronique constante, sachant que le vecteur gradient correspondant est dirigé dans le sens croissant de $\rho(\vec{r})$. Chaque trajectoire commence et se termine en un point où le vecteur $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$ s'annule, c'est-à-dire en un point critique. Le champ de vecteurs gradient permet de mettre en évidence des éléments de structure moléculaire. En effet, un point critique (3, -3), apparaissant en position nucléaire sert de point d'arrivée à une trajectoire de $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$ et se définit comme un *point attracteur* (figure [IV.B.2.]). De plus, l'environnement de ce point, délimité par l'annulation du flux de $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$, est en fait une région particulière, appelée *bassin de l'attracteur*. Les limites du bassin ne sont jamais entrecoupées par un vecteur gradient de $\rho(\vec{r})$. Par conséquent, en chaque point $\vec{r}$, la surface qui limite le bassin, est appelée surface à flux nul et se définit par :

$$\vec{\nabla}\rho(\vec{r}).\vec{n}(\vec{r}) = 0 \qquad \text{(IV.B.5.)}$$

où $\vec{n}(\vec{r})$ est le vecteur normal à cette surface au point $\vec{r}$.

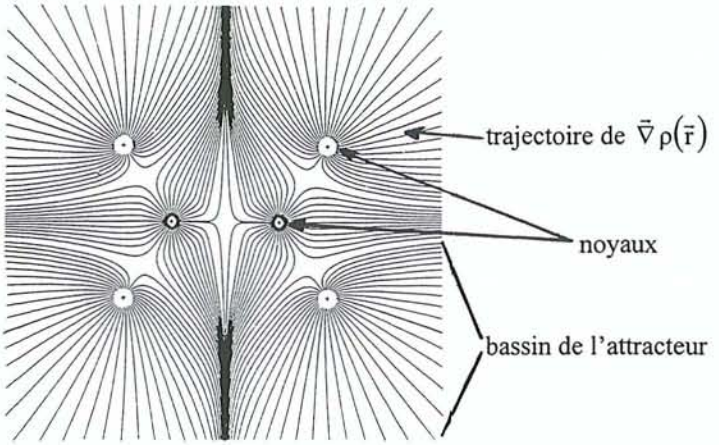


Figure [IV.B.2.] : Représentation des chemins de gradient $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$ d'une position nucléaire définissant ainsi le noyau attracteur (exemple de la molécule C_2H_4, d'après Bader[72], 1990).

Un atome, libre ou lié, résulte alors de l'association d'un point attracteur et de son bassin correspondant (Bader[72], 1990). Au sein d'une molécule, comme le montre l'exemple de la figure [IV.B.3.], un atome peut également être défini par la limite de sa *surface atomique* qui se présente comme l'union de plusieurs *surfaces interatomiques*, formées par les bassins atomiques voisins. Une surface interatomique S_{AB} entre les noyaux A et B caractérise alors l'existence d'un point critique (3, -1) au milieu de la liaison, où la densité électronique présente un maximum. Elle est déterminée par combinaison linéaire des vecteurs propres associés aux 2 courbures négatives (maxima) de ce point selle. Le vecteur propre restant associé à la seule courbure positive, met en évidence une ligne d'interaction atomique entre atomes voisins, le long de laquelle les charges électroniques sont accumulées. Par conséquent une ligne d'interaction atomique dans une configuration nucléaire stable, satisfait à la fois aux conditions nécessaires et suffisantes de liaison entre atomes. Dans le cas d'atomes liés, la ligne d'interaction s'appelle alors le *chemin de liaison* (*bond path*) dont le tracé peut être différent du segment reliant les deux atomes, et le point critique (3, -1), le *point critique de liaison* (*bond critical point*). Rappelons qu'en ce point, la distribution de densité électronique présente un minimum suivant le chemin de liaison et deux maxima dans le plan perpendiculaire à cette direction. Les valeurs propres de la matrice Hessienne $\lambda_3 > 0$ et (λ_1, λ_2) < 0 correspondent respectivement à la courbure positive le long du chemin de liaison et aux courbures négatives perpendiculairement à cette direction.

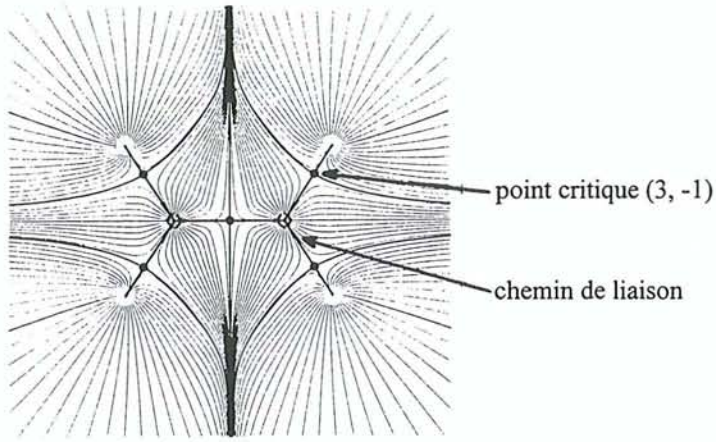


Figure [IV.B.3.] : Caractérisation de la molécule C_2H_4 (d'après Bader[72], 1990) par les trajectoires de $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$ et par la mise en évidence des bassins et des surfaces atomiques, des points critiques et des chemins de liaison.

IV.B.2.b Eléments de classification des points critiques de liaison

Lorsque deux atomes sont liés entre eux par une liaison chimique, l'interaction atomique existante peut être qualifiée selon plusieurs critères de classification, tels que l'ordre et le rayon de liaison, l'angle du chemin de liaison et l'ellipticité de cette dernière. L'*ordre d'une liaison* chimique est défini par la valeur de la densité de charges électroniques $\rho(\vec{r}_c)$ au point critique de liaison (3, -1) en $\vec{r}_c$. L'étendue de l'accumulation de charges sur la surface interatomique, le long du chemin de liaison, augmente avec le nombre de paire d'électrons de liaison, ce qui se reflète dans la valeur de $\rho(\vec{r}_c)$ au point critique $\vec{r}_c$. Le *rayon de liaison* R_l d'un atome, qui représente la distance entre le noyau et le point (3, -1), est en relation avec l'électronégativité relative des atomes liés. Nous avons déjà vu au paragraphe précédent, qu'un chemin de liaison, à moins d'être imposé par la symétrie, ne coïncide pas nécessairement avec l'axe internucléaire. Dans ce cas, la longueur du chemin de liaison R_l peut être parfois supérieure à la véritable distance internucléaire R_e. Ce type de chemins de liaison présentant une courbure apparaît dans des systèmes moléculaires où il existe des tensions entre atomes. Afin de caractériser cette courbure du chemin de liaison, nous déterminons alors la différence d'angles $\Delta\alpha = \alpha_l - \alpha_e$ entre α_l appelé *angle de chemin de liaison* et formé par la paire de chemins issus d'un noyau pris comme origine, reliant ainsi les deux noyaux voisins et α_e, l'angle géométrique de liaison entre le noyau origine et les deux

autres voisins. Cette différence mesure en fait le degré de relaxation de la densité électronique, par rapport à la contrainte géométrique imposée par le squelette nucléaire. Enfin, l'ellipticité d'une liaison ε donne une mesure relative de l'extension de charges électroniques accumulées préférentiellement dans un plan particulier, le long du chemin de liaison et se calcule suivant :

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_2} \qquad \text{(IV.B.6.)}$$

où λ_1 et λ_2 sont les valeurs propres négatives de la matrice Hessienne diagonalisée représentant le point critique (3, -1) et correspondant aux maxima de densité électronique dans le plan internucléaire.

IV.B.3 Caractérisation de la liaison chimique par le laplacien de $\rho(\vec{r})$

IV.B.3.a Bilan énergétique au sein d'une liaison

La densité d'énergie $L(\vec{r})$ est reliée au laplacien de $\rho(\vec{r})$ par :

$$L(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{4m_e}\nabla^2\rho(\vec{r}) \qquad \text{(IV.B.7.)}$$

où $\hbar$ est la constante réduite de Planck ($\hbar$ = 1.0546.10^{-34} J.s) et m_e la masse de l'électron. $L(\vec{r})$ intervient directement dans l'expression locale du théorème du Viriel :

$$\frac{\hbar^2}{4m_e}\nabla^2\rho(\vec{r}) = 2t(\vec{r}) + v(\vec{r}) \qquad \text{(IV.B.8.)}$$

où $t(\vec{r})$ désigne la densité d'énergie électronique cinétique et $v(\vec{r})$ celle de l'énergie potentielle. Nous pouvons également définir la densité d'énergie totale électronique $E(\vec{r})$ comme la somme des densités $t(\vec{r})$ et $v(\vec{r})$:

$$E(\vec{r}) = t(\vec{r}) + v(\vec{r}) \qquad \text{(IV.B.9.)}$$

La quantité L(Ω), intégrale de $L(\vec{r})$ sur le volume Ω de l'atome, s'annule suivant la condition limite de flux nul. Rappelons que cette contrainte définit en fait un atome dans une molécule, comme un sous-système limité par la surface S à flux de gradient nul (voir paragraphe précédent).

$$L(\Omega) = -\frac{\hbar^2}{4m_e}\int_\Omega \nabla^2\rho(\vec{r})\,d^3\vec{r} = -\frac{\hbar^2}{4m_e}\oiint_S \vec{\nabla}\rho(\vec{r}).\vec{n}(\vec{r})\,dS(\Omega,\vec{r}) = 0 \qquad \text{(IV.B.10.)}$$

Comme L(Ω) s'annule pour un atome, la quantité intégrée T(Ω), correspondant à l'énergie cinétique électronique de l'atome, est alors parfaitement finie. De ce fait, en intégrant l'équation précédente sur tout le volume atomique et en tenant compte de l'équation (IV.B.8.), nous retrouvons ainsi le théorème du Viriel, à savoir $2T(\Omega) + V(\Omega) = 0$ avec $V(\Omega)$ l'énergie potentielle de l'atome. L'énergie électronique totale E(Ω) s'écrit alors :

$$E(\Omega) = \int_{\Omega} E(\vec{r})\, d^3\vec{r} = -T(\Omega) = \frac{1}{2} V(\Omega) \qquad \text{(IV.B.11.)}$$

D'autre part, le signe du laplacien permet de déterminer les concentrations et les déplétions de charges dans la distribution de la densité électronique. Notons que si le laplacien est négatif, la densité est localement concentrée en ce point et le signe positif de $\nabla^2\rho(\vec{r})$ traduit un minimum dans la distribution de charge. Notons qu'en général nous représentons plutôt la grandeur $-\nabla^2\rho(\vec{r})$, ce qui permet d'associer à une concentration de charges électroniques, une grandeur positive : $-\nabla^2\rho(\vec{r}) > 0$ et à un déplétion d'électrons, une valeur négative : $-\nabla^2\rho(\vec{r}) < 0$, de façon analogue à la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Une telle représentation donne accès au modèle en couches de l'atome (Bader et Essén[71], 1984), couches symbolisées successivement par un excès et un déficit de charges. Comme les densités d'énergies potentielle $v(\vec{r})$ et cinétique $t(\vec{r})$ sont partout respectivement négative et positive, le signe du laplacien permet alors de définir la contribution dominante à l'énergie totale de la distribution électronique. En effet, dans les régions où $\nabla^2\rho(\vec{r}) < 0$, c'est-à-dire quand les charges électroniques sont concentrées, l'énergie potentielle domine dans l'expression de l'énergie totale. Enfin, l'énergie cinétique apporte une contribution dominante sur l'énergie potentielle, lorsque $\nabla^2\rho(\vec{r}) > 0$ et à cet endroit il existe une déplétion de densité $\rho(\vec{r})$. Notons également qu'une densité d'énergie est, du point de vue dimension, une force par unité de surface correspond donc à une pression. Le laplacien apparaît alors comme une mesure de la pression exercée sur la densité de charges électroniques, relativement à la valeur zéro, correspondant au théorème du Viriel : $2T(\Omega) + V(\Omega) = 0$.

IV.B.3.b Nature de l'interaction atomique

Alors que le champ de vecteurs gradient identifie l'ensemble des interactions atomiques à l'intérieur d'un système quantique, rendant ainsi compte de sa structure, le laplacien $\nabla^2\rho(\vec{r})$ permet de caractériser les interactions. La topologie de $\rho(\vec{r})$ en un point critique de liaison

(3, -1) présente des propriétés intéressantes, pour les deux cas extrêmes d'interactions dites « partagée » et à « couches fermées ». La distinction entre ces deux types d'interaction est plus ou moins nette selon la nature des atomes liés. *La formation d'une liaison chimique apparaît comme le résultat de la compétition entre les deux phénomènes suivants : d'une part les contractions perpendiculaires de* $\rho(\vec{r})$*, suivant les directions de courbures négatives de la densité et vers le chemin de liaison entraînant également une concentration de charges le long de cette ligne et d'autre part la dilatation parallèle de* $\rho(\vec{r})$ *suivant l'axe de courbure positive, qui tente de séparer les concentrations de charges dans chaque bassin atomique* (Bader[72], 1990). Le signe du laplacien au point critique $\vec{r}_c$ détermine alors la contribution dominante. Si la charge électronique est partagée entre les deux atomes liés, nous parlerons d'*interaction partagée*. Ce type d'interaction intervient dans le cas de liaison à caractère covalent. La valeur négative de $\nabla^2\rho(\vec{r}_c)$ ainsi que sa grande amplitude expriment une concentration de charges électroniques dans la région internucléaire, ceci étant le résultat de la dominance des contractions perpendiculaires de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ le long de la ligne d'interaction. Notons également que la densité électronique $\rho(\vec{r}_c)$ au point critique (3, -1) présente une valeur importante dans ce cas. Cette interaction se traduit par un rapport $|\lambda_1|/\lambda_3$ supérieur à 1, des valeurs propres λ_1, négative, et λ_3, positive caractérisant respectivement les contractions perpendiculaires et dilatation parallèle de densité électronique. L'*interaction* à *couches fermées* (Bader et Essén[71], 1984) entre atomes se caractérise par une densité électronique $\rho(\vec{r}_c)$ au point critique $\vec{r}_c$ relativement plus faible que dans le cas précédent et par une valeur positive du laplacien $\nabla^2\rho(\vec{r}_c)$. Les gaz rares, ou les composés possédant soit des liaisons ioniques soit des liaisons hydrogène, présentent ce caractère de systèmes à couches fermées. Le principe d'exclusion de Pauli, qui domine cette interaction, entraîne un déficit de charges électroniques dans la surface interatomique et une contraction vers les noyaux. Dans ce cas, la valeur du rapport $|\lambda_1|/\lambda_3$ est inférieur à 1. Cependant entre ces deux situations extrêmes, il existe d'autres types de comportement qui sont qualifiées d'*interactions intermédiaires*. Le signe négatif de $\nabla^2\rho(\vec{r})$ obtenu dans le cas de liaisons covalentes entre certains atomes de la première rangée de la classification périodique, n'est pas vérifié pour des liaisons covalentes impliquant des atomes plus lourds tels que le silicium dans Si-O par exemple, où $\nabla^2\rho(\vec{r}) > 0$ au point critique. En général, les interactions intermédiaires se caractérisent par un signe positif du laplacien, bien que leurs caractéristiques ne correspondent pas à celles d'interactions à couches fermées. En fait, le

signe positif de $\nabla^2\rho(\vec{r})$ implique simplement une contribution ionique non négligeable à ces liaisons. Notons que la contribution covalente associée à ce type d'interaction sera confirmée par l'analyse des composantes de $\nabla^2\rho(\vec{r}_c)$ (valeurs propres de la matrice Hessienne) et de la densité électronique $\rho(\vec{r}_c)$ au point critique.

IV.C- LES PROPRIETES ELECTROSTATIQUES

IV.C.1 Introduction

Le calcul du potentiel électrostatique (ou potentiel Coulombien) créé par une molécule ou un ensemble (*cluster*) d'atomes dans un cristal permet d'étudier les interactions et la réactivité chimique. Cette propriété électrostatique est particulièrement intéressante aussi bien pour les composés moléculaires que pour les matériaux minéraux. Le potentiel électrostatique peut être déterminé soit à partir de la distribution de densité électronique décrite par le formalisme multipolaire de Hansen-Coppens[46] (1978) dans l'espace direct (Ghermani et coll., 1992[73] ; 1993[74]), soit par sommation de Fourier à partir des facteurs de structure dans l'espace réciproque (Stewart[75], 1979 ; Spackman et Stewart[76], 1981 ; Stewart[77], 1982). La sommation de Fourier s'applique uniquement au cristal, alors que le premier calcul peut être fait pour une entité moléculaire ou un groupe d'atomes. Nous nous intéresserons en particulier à la détermination du potentiel électrostatique généré par des charges ponctuelles sur les sites atomiques dans le cristal (potentiel de Madelung) après un affinement Kappa (voir paragraphe IV.A.2.b). Nous rappellerons les calculs permettant d'obtenir le potentiel à partir de la modélisation de la densité électronique qui permettent de faire le lien et de comprendre l'approche par les charges ponctuelles.

IV.C.2 Energie et potentiel électrostatique

L'énergie d'interaction électrostatique $E_{AB}^{élec}$ entre deux systèmes A et B de distributions continues de charges positives ou négatives $\rho_A(\vec{r})$ et $\rho_B(\vec{r}\,')$ s'écrit par définition :

$$E_{AB}^{élec} = \iint \frac{\rho_A(\vec{r})\,\rho_B(\vec{r}\,')}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}\, d^3\vec{r}\, d^3\vec{r}\,' \qquad \text{(IV.C.1.)}$$

où les densités de charges $\rho_A(\vec{r})$ et $\rho_B(\vec{r}\,')$ sont exprimées en unité de charge élémentaire (e = 1.602 .10^{-19} C) par unité de volume. L'énergie électrostatique $E_{AB}^{élec}$ du système A dans le champ de B est reliée au potentiel électrostatique $V_B(\vec{r})$ généré par la densité de charge $\rho_B(\vec{r}\,')$ du système B :

$$E_{AB}^{élec} = \int \rho_A(\vec{r})\, V_B(\vec{r})\, d^3\vec{r}$$

$$\text{avec } V_B(\vec{r}) = \int \frac{\rho_B(\vec{r}\,')}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}\, d^3\vec{r}\,' \qquad \text{(IV.C.2.)}$$

Le potentiel $V_B(\vec{r})$ correspond donc à l'énergie électrostatique d'interaction entre la densité de charge $\rho_B(\vec{r}\,')$ centré au point $\vec{r}\,'$ et une charge positive ponctuelle unitaire (celle d'un proton par exemple) située au point $\vec{r}$.

IV.C.3 Détermination du potentiel électrostatique

IV.C.3.a <u>Calcul du potentiel électrostatique par sommation de Fourier</u> (Stewart et Spackman[76], 1981 ; Stewart[77], 1982)

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, le potentiel électrostatique est directement relié à la densité de charges (équation (IV.C.2.)), il peut être estimé par sommation de Fourier. Le potentiel électrostatique $V(\vec{r})$ en un point $\vec{r}$ créé par une distribution de densité totale de charges $\rho_{tot}(\vec{r}\,')$ constituée d'une distribution de charges électroniques $\rho(\vec{r}\,')$ et de charges nucléaires ponctuelles Z_j positionnées en $\vec{R}_j$, s'écrit dans le cristal :

$$V(\vec{r}) = \int_{cristal} \frac{\rho_{tot}(\vec{r}\,')}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}\, d^3\vec{r}\,' \qquad \text{(IV.C.3.a.)}$$

$$\text{où } \rho_{tot}(\vec{r}\,') = \rho_{noy}(\vec{r}\,') - \rho(\vec{r}\,') = \sum_{j=1}^{noyaux} Z_j\,\delta(\vec{r}\,' - \vec{R}_j) - \rho(\vec{r}\,') \qquad \text{(IV.C.3.b.)}$$

Si nous développons la quantité $\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}$ du potentiel $V(\vec{r})$ en série de Fourier dans l'espace réciproque (espace des vecteurs $\vec{K}$), nous obtenons :

$$\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|} = \frac{1}{2\pi^2}\int \frac{1}{K^2}\exp[-i\vec{K}.(\vec{r}-\vec{r}\,')]\,d^3\vec{K} \qquad \text{(IV.C.4.)}$$

L'équation (IV.C.3.) s'écrit alors en tenant compte du développement précédent :

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{2\pi^2}\iint \frac{1}{K^2}\,\rho_{tot}(\vec{r}\,')\exp[i\vec{K}.\vec{r}\,']\exp[-i\vec{K}.\vec{r}]\,d^3\vec{r}\,'d^3\vec{K} \qquad \text{(IV.C.5.)}$$

Sachant que le facteur de structure total $F_{tot}(\vec{K})$ s'exprime de la même façon que le facteur de structure électronique (équation (II.B.12.)) :

$$F_{tot}(\vec{K}) = \int_{maille} \rho_{tot}(\vec{r}\,')\exp[i\vec{K}.\vec{r}\,']\,d^3\vec{r}\,' \qquad \text{(IV.C.6.a.)}$$

$$F_{tot}(\vec{K}) = F_{noy}(\vec{K}) - F(\vec{K}) \qquad \text{(IV.C.6.b.)}$$

avec $F_{noy}(\vec{K}) = \sum_{j=1}^{noyaux} Z_j \exp[i\vec{K}.\vec{R}_j]$ et $F(\vec{K})$ le facteur de structure électronique. Finalement, $V(\vec{r})$ s'exprime ainsi :

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{2\pi^2}\int \frac{1}{K^2}F_{tot}(\vec{K})\exp[-i\vec{K}.\vec{r}]\,d^3\vec{K} \qquad \text{(IV.C.7.)}$$

Comme la densité électronique $\rho(\vec{r}\,')$ est une fonction périodique dans l'espace direct, le potentiel électrostatique $V(\vec{r})$ l'est donc aussi. En posant $\vec{r} = \vec{x} + \vec{r}_l$, où $\vec{x}$ est un vecteur restreint à la maille cristalline et $\vec{r}_l$ désigne un vecteur de translation du réseau direct tel que $\vec{r}_j = l_1\vec{a} + l_2\vec{b} + l_3\vec{c}$ avec (l_1, l_2, l_3) des entiers quelconques et $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ les paramètres du réseau, nous pouvons donc écrire que :

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{2\pi^2}\int \frac{1}{K^2}F_{tot}(\vec{K})\exp[-i\vec{K}.\vec{x}]\sum_{l}^{réseau}\exp[-i\vec{K}.\vec{r}_l]\,d^3\vec{K} \qquad \text{(IV.C.8.)}$$

où la somme sur l porte sur l'ensemble des mailles du réseau. Notons que si le nombre de mailles l tend vers l'infini, la quantité $\sum_{l}^{réseau}\exp[-i\vec{K}.\vec{r}_l]$ tend vers la distribution delta de Dirac $\delta(\vec{K} - 2\pi\vec{H})$, où $\vec{H}$ est un vecteur du réseau réciproque. L'équation (IV.C.8.) peut alors s'écrire :

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{1}{K^2} F_{tot}(\vec{K}) \exp[-i\vec{K}.\vec{x}]\, \delta(\vec{K} - 2\pi\vec{H})\, d^3\vec{K} \qquad \text{(IV.C.9.)}$$

En remplaçant alors l'élément de volume de l'espace réciproque $d^3\vec{K}$ par celui du réseau réciproque $d^3\vec{H}$: $d^3\vec{K} = \frac{(2\pi)^3}{V_{maille}} d^3\vec{H}$ avec V_{maille} le volume de la maille cristalline, $V(\vec{r})$ s'exprime alors sous forme de sommation de Fourier dont les coefficients sont $\frac{F_{tot}(\vec{H})}{H^2}$:

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{\pi\, V_{maille}} \sum_{\vec{H}} \frac{F_{tot}(\vec{H})}{H^2} \exp[-i\, 2\pi\, \vec{H}.\vec{r}] \qquad \text{(IV.C.10.)}$$

Il existe d'après l'expression (IV.C.10.) une singularité apparente, lorsque $\vec{H}$ est égal à $\vec{0}$, c'est-à-dire quand on tend vers l'infini (ou vers les limites du cristal) (Stewart et Spackman[76], 1981 ; Stewart[77], 1982). Les problèmes de convergence de la série peuvent être contournés en utilisant le potentiel électrostatique de déformation $\Delta V(\vec{r})_{élec}$ dû aux charges électroniques (Stewart et Spackman[76], 1981 ; Stewart[77], 1982) défini tel que :

$$\Delta V(\vec{r})_{élec} = -\frac{1}{\pi V_{maille}} \sum_{\vec{H} \neq \vec{0}} \frac{[|F| e^{i\varphi_{\vec{H}}^{Mul}} - |F_{Sph}| e^{i\varphi_{\vec{H}}^{Sph}}]}{H^2} \exp(-i\, 2\pi \vec{H}.\vec{r}) \qquad \text{(IV.C.11.)}$$

où $|F|$ est soit le module du facteur de structure observé ou calculé, les abréviations Mul et Sph faisant référence au modèle respectivement multipolaire (voir paragraphe IV.A.2.c) et sphérique ou IAM (*Independent Atom Model*) (voir paragraphe IV.A.2.a). Le potentiel $V(\vec{r})$ s'écrit alors :

$$V(\vec{r}) = \Delta V(\vec{r})_{élec} + V(\vec{r})_{IAM} + V(0) \qquad \text{(IV.C.12.)}$$

Dans cette expression, $V(\vec{r})_{IAM}$ est le potentiel généré par un modèle d'atomes libres (modèle IAM) incluant ainsi les contributions positive des noyaux et négative de la densité électronique. La contribution électronique de $V(\vec{r})_{IAM}$ est compensée par celle du terme F_{Sph} dans la sommation de Fourier de $\Delta V(\vec{r})_{élec}$ (équation (IV.C.11.)). Calculé dans l'espace direct, $V(\vec{r})_{IAM}$ converge rapidement et ne nécessite pas de calculs très étendus. Le potentiel V(0) correspond au potentiel moyen régnant dans le cristal :

$$V(0) = \int_{maille} V(\vec{r})\, d^3\vec{r} \qquad \text{(IV.C.13.)}$$

Cette quantité est surtout importante dans le cas d'études comparatives, V(0) permet de remettre le potentiel électrostatique total à l'échelle absolue. Elle a initialement été estimée pour la microscopie électronique (Bethe[78], 1928). Ce dernier montra en fait que le potentiel

moyen interne est relié au moment quadrupolaire de la maille. Utilisé pour la première fois par des cristallographes (Spackman et Stewart[76], 1981 ; Stewart[77], 1982) dans le calcul du potentiel électrostatique, V(0) fut assimilé au potentiel moyen interne du pro-cristal basé sur le modèle IAM d'atomes libres (voir IV.A.2.a) :

$$V(0)_{Sph} = -\frac{2\pi}{3V_{maille}} \int_{maille} r^2 \rho_j^{AT\,Sph}(r)\, d^3\vec{r} \qquad \text{(IV.C.14.)}$$

Becker et Coppens[79] (1990) ont estimé le potentiel moyen V(0) pour $\vec{H} = \vec{0}$, comme :

$$V(0) = \lim_{\vec{K}\to 0} \frac{\langle F(\vec{K})\rangle}{\pi\, V_{maille} K^2}$$

avec $\langle F(\vec{K})\rangle = \int F(\vec{K})\, d\hat{K}$, la moyenne angulaire du facteur de structure $F(\vec{K})$. Dans ce cas, le potentiel moyen V(0) est essentiellement dû à une contribution quadrupolaire de la densité de charge totale $\rho_{total}(\vec{r})$ (Becker et Coppens[79], 1990) :

$$V(0) = \frac{2\pi}{3V_{maille}} \int_{maille} r^2 \rho_{total}(\vec{r})\, d^3\vec{r} \qquad \text{(IV.C.16.)}$$

Le potentiel moyen V(0) pour un cristal supposé infini et isotrope est soit calculé dans l'espace direct en accord avec les paramètres multipolaires de la densité électronique des pseudo-atomes (équation (IV.A.11.)) dans le modèle de Hansen-Coppens[46] (1978), soit estimé à partir des facteurs de structures totaux dans l'espace réciproque (Becker et Coppens[79], 1990 ; Coppens[80], 1997). Enfin, O'Keeffe et Spence[81] (1994) suggérèrent d'utiliser de préférence la valeur expérimentale de V(0) estimée à partir d'hologrammes électroniques (Gajdardziska-Josifoska[82] et coll, 1993), plutôt que celle issue du calcul.

IV.C.3.b <u>Calcul du potentiel électrostatique à partir des charges ponctuelles atomiques</u> (potentiel de Madelung)

D'une manière générale, l'énergie totale d'un système en mécanique quantique, s'écrit comme la somme des énergies cinétique T, Coulombienne E_{Coul}, d'échange E_x et de corrélation E_{corr} des électrons (Coppens, 1997) :

$$E = T + E_{Coul} + E_x + E_{corr} \qquad \text{(IV.C.17.)}$$

Seule l'énergie de Coulomb E_{Coul} ou d'interaction électrostatique peut être déduite directement de la distribution de densité électronique. Sa contribution à l'énergie totale peut également être estimée à partir des charges nettes atomiques q_i du système :

$$E_{Coul} = \frac{1}{2} \sum_{i}^{réseau} \sum_{j}^{maille} \frac{q_i q_j}{R_{ij}} \qquad \text{(IV.C.18.)}$$

où q_i pouvant être soit des charges formelles, soit des charges déterminées par affinement basés sur le modèle Kappa. Le modèle des charges ponctuelles (Bertaut, 1952[83] ; 1978[84]) est purement électrostatique, il permet d'exprimer l'énergie d'un cristal pour un ensemble d'ions en interaction. Notons que dans le cas de cristaux ioniques, le modèle des charges ponctuelles placées aux positions nucléaires est suffisant pour estimer l'énergie de cohésion du cristal. Le potentiel électrostatique est estimé au point $\vec{r}$ quelconque de la maille cristalline, donc aussi sur les sites atomiques (Potentiel de Madelung) par :

$$V(\vec{r}) = \sum_{l}^{réseau} \sum_{j}^{maille} \frac{q_j}{\left|\vec{r} - (\vec{R}_j + \vec{X}_l)\right|} \qquad \text{(IV.C.19.)}$$

Dans cette expression, q_j est la charge nette de l'atome j situé au point $\vec{R}_j$ et $\vec{X}_l$ sont les vecteurs de translation dans le réseau direct du cristal. La somme dans l'équation (IV.C.19.) est normalement étendue à l'infini, c'est-à-dire estimée pour un cristal de taille infinie. La méthode d'Ewald[85] (1921) est habituellement utilisée dans ce cas et consiste à séparer la somme en deux parties, une dans l'espace direct et l'autre dans l'espace réciproque pour accélérer la convergence (Williams[86], 1989). Le potentiel de Madelung sur les sites atomiques R_j (Nijboer et De Wette[87], 1957) s'exprime par :

$$V(R_j) = \sum_{l,k} \frac{\Gamma(1/2, W^2 R_{jlk}{}^2)}{\Gamma(1/2)} \frac{q_k}{R_{jlk}} + \frac{1}{\pi V_{maille}} \sum_{\vec{H} \neq \vec{0}} \frac{F(\vec{H})}{H^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 H^2}{W^2}\right) - \frac{2}{\pi^{1/2}} W q_j$$

(IV.C.20.)

où la fonction $\Gamma(1/2, x^2) = \int_{x^2}^{\infty} t^{-1/2} \exp(-t)\, dt$ [$\Gamma(1/2) = \Gamma(1/2, 0)$] et $R_{jlk} = \left|\vec{R}_j - (\vec{R}_k + \vec{X}_l)\right|$.

$F(\vec{H})$ est le facteur de structure défini par $F(\vec{H}) = \sum_{k}^{maille} q_k \cos 2\pi (\vec{H}.\vec{R}_k)$. W est un paramètre permettant de faire converger les deux sommes. On peut tout à fait éliminer la sommation dans l'espace réciproque à condition de prendre un paramètre W de valeur faible (de l'ordre de 0.1) et d'étendre la somme directe. Le dernier terme de l'équation (IV.C.20.) correspond à la limite lorsque $\vec{H} \to \vec{0}$. Williams[86] (1989) a également montré que la convergence est atteinte plus rapidement en choisissant une maille cristalline neutre et non dipolaire. La méthode que nous avons développée dans ce travail (Kuntzinger et Ghermani[88], 1999) est légèrement différente mais aboutit aux mêmes résultats (testée sur des structures simples

telles que NaCl ou CsCl). Comme nous nous sommes intéressés par le potentiel non pas seulement aux sites atomiques mais à n'importe quel point de la maille, le dernier terme de l'équation (IV.C.20.) n'est plus utilisable. Nous avons eu alors recours au calcul du potentiel moyen tel qu'il a été défini par Becker et Coppens[79] (1990). La sommation est effectuée dans l'espace direct étendu à des couches de 4 à 5 mailles pour la convergence et à laquelle on ajoute le potentiel moyen V(0), ce qui est équivalent à avoir un potentiel nul à l'infini.

$$V(0) = -\frac{2\pi}{3\,V_{maille}} \sum_{j}^{maille} q_j\, R_j^2 \qquad \text{(IV.C.21.)}$$

CHAPITRE V

LA METHODE STATISTIQUE DES LEVIERS DANS LES AFFINEMENTS PAR MOINDRES CARRES : UNE ANALYSE QUALITATIVE DE L'INFORMATION DANS LES DONNEES

V.A- LES AFFINEMENTS PAR LA METHODE DES MOINDRES CARRES..... 115

V.A.1 Introduction..... 115

V.A.2 Généralités sur la méthode des moindres carrés linéaires..... 116

V.A.3 Application de la méthode des moindres carrés aux données de diffraction X.....117

V.A.3.a Linéarisation du système d'équations des observations.....117

V.A.3.b Contrôle de la qualité et de la convergence des affinements par moindres carrés..... 120

V.A.3.c Matrice de variance-covariance des paramètres affinés.....120

V.B- LA METHODE STATISTIQUE DES LEVIERS..... 122

V.B.1 Analyse de l'information apportée par la diffraction X..... 122

V.B.1.a Définition de la matrice chapeau H.....122

V.B.1.b Propriétés de la matrice chapeau H.....124

V.B.2 Analyse des résidus des affinements des moindres carrés..... 126

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....129

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

CHAPITRE V

LA METHODE STATISTIQUE DES LEVIERS DANS LES AFFINEMENTS PAR MOINDRES CARRES : UNE ANALYSE QUALITATIVE DE L'INFORMATION DANS LES DONNEES

V.A- LES AFFINEMENTS PAR LA METHODE DES MOINDRES CARRES

V.A.1 Introduction

Afin d'obtenir la structure cristalline et la densité électronique d'un composé, il nous faut déterminer pour chaque atome, d'une part ses paramètres conventionnels tels que la position atomique (x, y, z), les paramètres d'agitation thermique (harmonique anisotrope (U^{ij}) et/ou anharmonique (Gram-Charlier c^{jkl} ...)) et éventuellement l'occupation du site atomique (système désordonné), et d'autre part les variables liées au modèle multipolaire de Hansen-Coppens (équation (IV.A.11.)) : P^{val}, P_{lm}, κ et κ'. Nous avons donc au total une quarantaine de paramètres à affiner par atome de l'unité asymétrique. De plus, un facteur K de remise à l'échelle des facteurs de structure observés et un coefficient d'extinction y (Becker et Coppens, 1974a[17] et b[18] ; 1975[19]) sont également déterminés lors des affinements. Pour obtenir toutes ces variables, nous avons à résoudre un système d'équations dans lequel les intensités ou les facteurs de structure mesurés correspondent aux observations et les inconnues sont les paramètres donnés ci-dessus. Notons qu'en cristallographie, le nombre d'observées excède en général largement le nombre de variables à déterminer. Par conséquent, le système d'équations à résoudre est surdimensionné et ne peut donc être résolu directement. La méthode des moindres carrés de Gauss (Whittaker et Robinson[89], 1967) est particulièrement adaptée à ce type de système (Hughes[90], 1941).

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

V.A.2 Généralités sur la méthode des moindres carrés linéaires (Hamilton[91], 1964 ; Antoniadis et coll[92], 1992 ; Coppens[93], 1997)

Supposons que nous ayons n observations expérimentales o_i (i = [1, n]) et que dans le modèle considéré, chacun des o_i dépend linéairement de m variables x_j (j = [1, m]). Nous pouvons écrire les n équations linéaires (équations des observations) :

$$o_i = \sum_{j=1}^{m} a_{ij} x_j + \varepsilon_i \qquad i = [1, n] \qquad \text{(V.A.1.)}$$

où le coefficient a_{ij} correspond à $a_{ij} = \dfrac{\partial o_i}{\partial x_j}$ et ε_i, une variable aléatoire de l'erreur inconnue dans l'absolu et associée à chaque observation expérimentale o_i. Les équations précédentes peuvent également s'écrire sous forme matricielle :

$$O_{(n,1)} = A_{(n,m)} X_{(m,1)} + E_{(n,1)} \qquad \text{(V.A.2.)}$$

où les indices (n, m) désigne le nombre de lignes n et de colonnes m de chaque matrice et A est appelée *matrice des régresseurs*. La méthode des moindres carrés permet de donner une estimation de la matrice X des inconnues notée X^{est} en minimisant la somme S, des carrés des n différences, appelée fonction erreur et définie par :

$$S = \sum_{i=1}^{n} w_i \left(o_i - o_i^{est}\right)^2 = \sum_{i=1}^{n} w_i \Delta_i^2 \qquad \text{(V.A.3.a.)}$$

Dans cette équation, w_i est la pondération affectée à chaque observation o_i et o_i^{est} est la valeur de la $i^{ème}$ observation basée sur la meilleure estimation X^{est}. La somme S s'écrit également sous forme du produit matriciel :

$$S = V^t M_o^{-1} V \qquad \text{(V.A.3.b.)}$$

en introduisant la matrice colonne V de dimension n telle que : $V = O - O^{est} = O - A X^{est}$ et la matrice carrée M_o d'ordre n appelée matrice de variance-covariance des observations. Si le coefficient γ_{ij} décrit la corrélation entre les observations i et j, un élément quelconque de la matrice M_o s'écrit : $M_{oij} = \gamma_{ij} \sigma_i \sigma_j$ (covariance) et un élément diagonal : $M_{oii} = \sigma_i^2$ (variance). Notons que si les observations i et j sont indépendantes, la matrice M_o sera diagonale et son inverse M_o^{-1} correspond simplement à la matrice de pondération, c'est-à-

dire : $M_{oii}^{-1} = w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$ où σ_i^2 est la variance estimée sur l'observation o_i. La minimisation de S est donnée par :

$$\delta S = \delta\left(V^t M_o^{-1} V\right) = 0 \qquad \text{(V.A.4.)}$$

ce qui revient à écrire pour les m inconnues : $\frac{\partial S}{\partial x_j} = 0$ avec j = [1, m]. Après développement et minimisation de S, nous obtenons finalement un système de m équations appelées équations normales des moindres carrés :

$$\left(A^t M_o^{-1} A\right) X^{est} = A^t M_o^{-1} O$$

ou bien

$$B X^{est} = A^t M_o^{-1} O \qquad \text{(V.A.5.)}$$

en introduisant la matrice B, appelée matrice des équations normales, telle que : $B = A^t M_o^{-1} A$. B est une matrice carrée d'ordre m symétrique et dans le cas simple où les observations ne sont pas corrélées, ses éléments s'écrivent : $B_{jk} = \sum_{i=1}^{n} w_i \left(\frac{\partial o_i}{\partial x_j}\right)\left(\frac{\partial o_i}{\partial x_k}\right)$ (o_i calculé à l'aide du modèle considéré). A partir de l'équation (V.A.5.), la meilleure estimation des m paramètres à déterminer est donnée alors par :

$$X^{est} = B^{-1} A^t M_o^{-1} O \qquad \text{(V.A.6.)}$$

à condition que B soit inversible, c'est-à-dire que son déterminant ne soit pas nul. Notons que dans cette équation seules les matrices O et M_o^{-1} sont directement liées à l'expérience, les autres quantités sont déduites après mise en équation du système à résoudre (équations (V.A.3.a.) et (V.A.3.b.)).

V.A.3 Application de la méthode des moindres carrés aux données de diffraction X

V.A.3.a Linéarisation du système d'équations des observations

Dans le cas d'une étude cristallographique de diffraction X, la quantité S (équation (V.A.3.a.)) à minimiser est :

$$S = \sum_{i=1}^{n} w_i \left(K^{-1} |F_{obs}|_i - |F_{calc}|_i\right)^2 = \sum_{i=1}^{n} w_i \Delta_i^2 \qquad \text{(V.A.7.)}$$

où K^{-1} est le facteur d'échelle des n données expérimentales, $|F_{obs}|_i$ et $|F_{calc}|_i$ (ou $|F_{obs(calc)}(\vec{H}_i)|$) sont les modules des facteurs de structure observé et calculé à partir du modèle de densité électronique de la réflexion i (ou en $\vec{H}_i$) (i = [1, n]) et la pondération w_i s'écrit $w_i = \frac{1}{K^{-2}\sigma^2(|F_{obs}|_i)}$. Notons que les affinements par moindres carrés peuvent être basés sur le carré du module des facteurs de structure $|F_{obs\,(calc)}|^2$ au lieu du module $|F_{obs\,(calc)}|$. Comme nous l'avons vu dans le chapitre **IV**, quelque soit le modèle de densité électronique choisi, le module du facteur de structure (expressions (IV.A.5.), (IV.A.7.) ou (IV.A.16.)) ne dépend pas linéairement de tous les paramètres du modèle, comme dans le cas traité précédemment (voir paragraphe **V.A.2**). La seule manière de rendre linéaire le système d'équations est de considérer, non pas les m paramètres x_j (j = [1, m]) eux-mêmes, mais leurs variations δx_j. Dans ce cas, le système d'équations des observations (équation (V.A.2.)) s'exprime ainsi :

$$\Delta F = A\,\Delta X + E \qquad \text{(V.A.8.)}$$

Dans cette expression, la différence des facteurs de structure observé et calculé est $\Delta F_i = K^{-1}|F_{obs}|_i - |F_{calc}(X^0)|_i$ (i = [1, n]) et $\Delta X_j = X_j^1 - X_j^0$ (j = [1, m]), où X^0 et X^1 sont respectivement les vecteurs dont les composantes sont les valeurs initiales des paramètres x_j^0 et affinées x_j^1. Notons que la matrice E joue le même rôle que précédemment (équation (V.A.2.)). La condition de linéarité se traduira par l'annulation des dérivées secondes des facteurs de structure et celles d'ordre supérieur. Cependant comme ces dernières ne sont pas du tout nulles, cette approximation nécessite l'application de la méthode des moindres carrés de façon itérative afin d'obtenir une bonne convergence des affinements. Pour justifier l'approximation linéaire et exprimer les équations normales des moindres carrés (équation (V.A.7.)), S est développée sous forme de série de Taylor au voisinage de X^0 (matrice des variables courantes) jusqu'à l'ordre 1. Soit la dérivée première S_j' de la fonction erreur par rapport à la variable x_j (Coppens[93], 1997 ; Prince et Spiegelman[94], 1995) :

$$S_j'(X) = \frac{\partial S}{\partial x_j} \qquad \text{(V.A.9.a.)}$$

$$S_j'(X) = S_j'(X^0) + \sum_{k=1}^{m}\left(\frac{\partial S_j'}{\partial x_k}\right)_{X^0} \delta x_k \qquad \text{(V.A.9.b)}$$

où $\delta x_k = x_k - x_k^0$ correspond à la variation du paramètre x_k. En développant les deux termes dans l'expression précédente et en négligeant les dérivées partielles du facteur de structure d'ordre supérieur à 2, nous aurons :

$$S_j'(X) = -2\left(\sum_{i=1}^{n} w_i\left(K^{-1}|F_{obs}|_i - |F_{calc}|_i\right)\frac{\partial|F_{calc}|_i}{\partial x_j}\right)_{X^0} + 2\sum_{k=1}^{m}\left\{\left[\sum_{i=1}^{n} w_i\left(\frac{\partial|F_{calc}|_i}{\partial x_j}\right)\left(\frac{\partial|F_{calc}|_i}{\partial x_k}\right)\right]_{X^0}\delta x_k\right\}$$

(V.A.9.c.)

La minimisation de S implique que $S_j'(X) = 0$ pour j = [1, m], nous obtenons alors un ensemble de m équations, telles que :

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

(V.A.9.d.)

L'ensemble de ces équations peut également s'écrire comme un produit de matrices, rappelant la forme des équations normales des moindres carrés définies au paragraphe précédent (équation (V.A.5.)) :

$$B\,\Delta X^{est} = A^t M_o^{-1}\,\Delta F \qquad \text{(V.A.10.)}$$

Dans cette équation, la matrice M_o est la matrice diagonale de pondération des facteurs de structure observés (indépendants les uns des autres), les éléments de la matrice A de dimension (n, m), s'écrivent $A_{ij} = \left(\frac{\partial|F_{calc}|_i}{\partial x_j}\right)_{X^0}$ et ceux de la matrice carrée B d'ordre m ($B = A^t M_o^{-1} A$), $B_{jk} = \sum_{i=1}^{n} w_i\left(\frac{\partial|F_{calc}|_i}{\partial x_j}\right)_{X^0}\left(\frac{\partial|F_{calc}|_i}{\partial x_k}\right)_{X^0}$. A partir de l'équation (V.A.10.)), l'estimation des m inconnues est alors donnée par :

$$\Delta X^{est} = B^{-1}\,A^t M_o^{-1}\,\Delta F \qquad \text{(V.A.11.)}$$

Etant donné les n écarts $\Delta F_i = K^{-1}|F_{obs}|_i - |F_{calc}(X^0)|_i$ (i = [1, n]), nous avons donc accès, non plus directement à la matrice X^{est} des meilleures estimations (au sens des moindres carrés) des m paramètres, mais à la matrice variation $\Delta X^{est} = (X^{est})^1 - X^0$ par rapport aux valeurs initiales représentées par X^0. Une fois la matrice ΔX^{est} déterminée par l'équation (V.A.11.), les nouvelles valeurs initiales des paramètres utilisées dans l'affinement suivant seront $X^0 + \Delta X^{est}$. Notons qu'il faut en général plusieurs itérations pour atteindre la convergence des paramètres x_j, celle-ci étant obtenue lorsque $\Delta X = 0$.

V.A.3.b Contrôle de la qualité et de la convergence des affinements par moindres carrés

Les facteurs d'accord statistiques R(F), $R_w(F)$ et le *g.o.f.* (*goodness of fit*) (Hamilton[95], 1965) permettent de juger de la bonne convergence des affinements par moindres carrés (ici basés sur les modules des facteurs de structure) :

$$R(F) = \frac{\sum_{i=1}^{n} \left| K^{-1}|F_{obs}|_i - |F_{calc}|_i \right|}{\sum_{i=1}^{n} K^{-1}|F_{obs}|_i} \quad ; \quad R_w(F) = \left[\frac{\sum_{i=1}^{n} w_i \left(K^{-1}|F_{obs}|_i - |F_{calc}|_i\right)^2}{\sum_{i=1}^{n} w_i K^{-2}|F_{obs}|_i^{\,2}} \right]^{1/2}$$

$$\text{et } g.o.f. = \left[\frac{\sum_{i=1}^{n} w_i \left(K^{-1}|F_{obs}|_i - |F_{calc}|_i\right)^2}{n-m} \right]^{1/2} = \left[\frac{\sum_{i=1}^{n} w_i \Delta_i^{\,2}}{n-m} \right]^{1/2} \qquad \text{(V.A.12.)}$$

où K^{-1} est le facteur d'échelle, $|F_{obs}|_i$ et $|F_{calc}|_i$ désignent les modules des facteurs de structure observé et calculé et n et m étant les nombres respectivement de réflexions observées et de paramètres affinés. Notons que (n - m) est le nombre de degrés de liberté en statistique et qu'en cristallographie nous avons toujours n » m. La pondération w_i est reliée généralement à la variance σ^2 du facteur de structure observé : $w_i = \frac{1}{K^{-2}\sigma^2(|F_{obs}|_i)}$. Notons que le poids affecté à certaines observations influence parfois les valeurs de paramètres déterminées dans les affinements moindres carrés (Rollett[96], 1984 ; Hong et Robertson[97], 1985). Les facteurs résiduels non-pondéré R(F) et pondéré $R_w(F)$ tendent en général vers une valeur proche de 0, si la convergence des affinements est atteinte. Lorsque le poids w_i affecté à chaque facteur de structure i est plutôt réaliste et que le modèle est adéquat, w_i tend alors d'une manière générale vers la quantité $\Delta_i^{-2} = \left(K^{-1}|F_{obs}|_i - |F_{calc}|_i\right)^{-2}$ (Coppens[93], 1997). Dans ce cas, le *g.o.f.* converge alors vers 1. Généralement, si le *g.o.f.* présente une valeur inférieure à 1, le schéma de pondération aura tendance à être surestimé et inversement si le *g.o.f.* > 1. Notons que les indices résiduels R et R_w peuvent également être définis de la même façon à partir des intensités au lieu des facteurs de structure.

V.A.3.c Matrice de variance-covariance des paramètres affinés

La matrice M_x de variance-covariance (Coppens[93], 1997) des paramètres peut se calculer à partir de l'estimation des paramètres par la méthode des moindres carrés :

$$M_x = est\left[\left(X^{est} - X^{vrai}\right)\left(X^{est} - X^{vrai}\right)^t\right] \qquad \text{(V.A.13.a.)}$$

où le symbole *est* désigne une estimation de l'écart entre X^{est} et X^{vrai}, les matrices respectives des valeurs estimées des paramètres par la méthode des moindres carrés et de leurs valeurs « vraies » bien entendu inconnues dans l'absolu. La relation (V.A.13.a.) ressemble à l'estimation de la variance $\sigma^2(Z)$ sur une grandeur quelconque Z : $\sigma^2(Z) = \overline{Z^2} - \overline{Z}^2$ avec $\overline{Z}$ la valeur moyenne de Z. Ces dernières sont développées suivant l'équation (V.A.11.) faisant apparaître la matrice de variance-covariance des observations $M_o = est\left[\left(F - F^{vrai}\right)\left(F - F^{vrai}\right)^t\right]$. Ainsi l'équation précédente conduit à :

$$M_x = B^{-1} \qquad \text{(V.A.13.b.)}$$

Notons que seules les valeurs relatives des variances et covariances des observations de la matrice M_o peuvent être estimées. Par conséquent, si nous remettons à l'échelle absolue les éléments de M_o^{-1}, la matrice M_x de variance-covariance des paramètres s'écrira :

$$M_x = \sigma^2 (A^t P_o A)^{-1} \qquad \text{(V.A.14.)}$$

où σ^2 est un facteur d'échelle dont la valeur ne peut qu'être estimée puisqu'il est inconnu. Ce facteur est associé à la variance d'une observation de poids unitaire. La matrice P_o correspond à l'inverse de la matrice de variance-covariance des observations remises à l'échelle absolue, cependant dans la pratique, P_o est une matrice diagonale dont les éléments sont les poids affectés à chaque facteur de structure observé, $P_o = M_o^{-1}$. $\sigma^{2\,est}$, la meilleure estimation de σ^2, est en moyenne égale au carré des différences pondérées $w_i \Delta_i^2$ (équation (V.A.7.)) entre les facteurs de structure observés et calculés dans l'hypothèse où le nombre d'inconnues m s'approche de celui des observations n (Coppens[93], 1997) :

$$\sigma^{2\,est} = \frac{\sum_{i=1}^{n} w_i \Delta_i^2}{n - m} \qquad \text{(V.A.15.)}$$

Cette quantité correspond en fait au carré du *g.o.f.* défini précédemment (équation (V.A.12.)). Finalement la matrice de variance-covariance des paramètres peut être calculée par :

$$M_x = \frac{\sum_{i=1}^{n} w_i \Delta_i^2}{n - m} (A^t P_o A)^{-1} = (g.o.f.)^2 \, (A^t P_o A)^{-1} = (g.o.f.)^2 \, B^{-1} \qquad \text{(V.A.16.)}$$

où $P_{o\,ii} = M_o^{-1}{}_{ii} = w_i$. Nous pouvons alors remarquer que si n = m, les équations des observations (équation (V.A.8.)) sont exactes, mais que les variances et covariances sont indéterminées (Coppens[93], 1997).

Parfois, la matrice symétrique $B = A^t M_o^{-1} A$ peut être mal conditionnée et donc conduire à une détermination de paramètres dont les valeurs sont complètement aberrantes. Comme par exemple lorsque le déterminant de cette matrice est proche de 0, la méthode de Gauss d'inversion de la matrice B ne peut être appliquée. Dans ce cas, la méthode de Choleski ou celle de triangularisation de Householder (Lascaux et Theodor[98], 1986) sont plus appropriées et conduisent généralement à des résultats plus stables (voir par exemple, Bouhmaida[99], 1993 ; Ghermani et coll[74], 1993). D'autre part, l'analyse en composantes principales (PCA) ou la décomposition en valeurs singulières (SVD) (Watkin[100], 1994 ; Francl et coll[101], 1996) permettent de mettre en évidence les singularités de la matrice $A^t M_o^{-1} A$. Pour remédier au mauvais conditionnement de la matrice B, l'introduction de contraintes sur les paramètres à déterminer est parfois recommandé (El Haouzi[102] et coll, 1996). Ces contraintes peuvent avoir ou non une signification physique ou chimique. Notons que cette incertitude dans la détermination d'un paramètre, qui se traduit par une singularité dans la méthode SVD, provient parfois d'un manque d'information dans les données expérimentales. Une autre manière de quantifier l'information apportée par chaque observation est d'appliquer aux données expérimentales la méthode des leviers que je vais décrire dans le paragraphe suivant.

V.B- LA METHODE STATISTIQUE DES LEVIERS

V.B.1 Analyse de l'information dans les données de diffraction X

V.B.1.a Définition de la matrice chapeau H

Lorsque la structure cristalline ou la densité électronique est affinée par la méthode des moindres carrés, les paramètres ainsi déterminés peuvent parfois entraîner des désaccords entre certaines valeurs observées et calculées des facteurs de structure. Cependant, la suppression de ces réflexions n'implique pas forcément une grande modification des paramètres du modèle, comme toutes les observations ne véhiculent pas à priori la même information nécessaire à l'affinement de ces derniers (Schoemaker[103], 1968 ; Prince et Nicholson[104], 1985). Par conséquent, la détermination de l'incidence de chaque réflexion mesurée sur les paramètres affinés permettrait de mieux contrôler les résultats obtenus par moindres carrés. A ce titre, la méthode des leviers est une analyse statistique de l'influence de

chaque observation expérimentale dans la méthode des moindres carrés (Atkinson[105], 1985 ; Antoniadis et coll[92], 1992 ; Prince[106], 1994 ; Prince et Boggs[107], 1995 ; Nicholson et coll[108], 1982). En cristallographie, elle permet donc de quantifier l'information apportée par les données de diffraction X, les facteurs de structure observés, sur la détermination globale du facteur calculé à travers des paramètres estimés. Cette méthode statistique a été initialement utilisée par Prince et Nicholson[104] (1985) pour des affinements cristallographiques conventionnels de structure sur le composé d'acide tartrique (phase D(+)). Nous l'avons adapté au modèle multipolaire de la densité électronique obtenue à partir de la diffraction X haute résolution et introduit dans le programme MOLLY (Hansen et Coppens[46], 1978). Cette analyse statistique est directement reliée aux équations normales des moindres carrés définies précédemment (équations (V.A.10.) et (V.A.11.)). Pour simplifier l'écriture des équations et en supposant que la matrice M_o^{-1} de variance-covariance des observations est diagonale, nous écrirons les éléments de ΔF et A comme des quantités pondérées :

$$\Delta F_i = w_i^{1/2}\left(K^{-1}\left|F_{obs}\right|_i - \left|F_{calc}(X^0)\right|_i\right) = \frac{\left(K^{-1}\left|F_{obs}\right|_i - \left|F_{calc}(X^0)\right|_i\right)}{K^{-1}\sigma(\left|F_{obs}\right|_i)}$$

$$A_{ij} = w_i^{1/2}\left(\frac{\partial\left|F_{calc}\right|_i}{\partial x_j}\right)_{X^0} = \frac{1}{K^{-1}\sigma(\left|F_{obs}\right|_i)}\left(\frac{\partial\left|F_{calc}\right|_i}{\partial x_j}\right)_{X^0} \qquad \text{(V.B.1.)}$$

où i = [1, n] et j = [1, m]. Par conséquent, l'équation (V.A.11.) s'écrit simplement :

$$\Delta X^{est} = B^{-1}\, A^t\, \Delta F \qquad \text{(V.B.2.)}$$

avec $B^{-1} = (A^t A)^{-1}$ où la nouvelle expression de A est donnée par (V.B.1.). En multipliant chaque membre de l'équation précédente par la matrice A, nous obtenons alors :

$$A\Delta X^{est} = A\, B^{-1}\, A^t\, \Delta F$$

$$\text{ou} \quad A\Delta X^{est} = H\, \Delta F \qquad \text{(V.B.3.a.)}$$

Dans cette équation, la matrice carrée H d'ordre n (n étant le nombre d'observées), appelée *matrice chapeau** (Antoniadis et coll[92], 1992), est définie par :

$$H = A\,(A^t A)^{-1}\, A^t \qquad \text{(V.B.3.b.)}$$

* *chapeau* car en statistique l'accent circonflexe sur une variable X désigne sa valeur estimée $\hat{X}$ et que $\hat{Y}(\hat{X}) = HY$, Y étant l'observation.

V.B.1.b Propriétés de la matrice chapeau H

Etant donné que $\Delta X^{est} = X^1 - X^0$ et que $\Delta F = F_{obs} - F^0_{calc}$ (au facteur d'échelle près, équation (V.B.1.)), nous pouvons ainsi développer l'expression (V.B.3.a.) en utilisant également les équations d'observations (équation (V.A.8.)) :

$$A X^0 = H F^0_{calc} = F^0_{calc} \qquad \text{(V.B.4.a.)}$$

$$A X^1 = H F_{obs} = F^1_{calc} \qquad \text{(V.B.4.b.)}$$

avec F^1_{calc}, le vecteur estimé de dimension n du vecteur F_{obs} des facteurs de structure observés. D'après la seconde égalité de l'équation (V.B.4.a.), le vecteur F^0_{calc} des facteurs de structure calculés à partir des valeurs initiales X^0 des paramètres du modèle est invariant par l'application de la matrice H (Prince et Nicholson[104] ; 1985). La matrice chapeau H est également connue sous le nom de *matrice de prédiction* car elle permet d'après l'équation (V.B.4.b.) de prédire la valeur de l'ensemble des facteurs de structure calculés à partir des observées. En fait, le vecteur F^1_{calc} est la projection orthogonale du vecteur F_{obs} de dimension n sur le sous-espace à m dimensions des solutions ou des régresseurs (Antoniadis et coll[92], 1992), c'est-à-dire le sous-espace engendré par les m vecteurs colonnes à n dimensions de la matrice A, d'où également le nom de *matrice de projection* attribué à H. Notons que l'opérateur H peut aussi être assimilé à un projecteur, car il est auto-adjoint (matrice réelle, symétrique) et $H^2 = H$. Nous pouvons ajouter que F^1_{calc} est l'image de F_{obs} par H et que la matrice A constitue le *plan de l'expérience*. Un élément quelconque de la matrice H_{ik} donne la relation existante entre la valeur estimée $w_i^{1/2} \left|F^1_{calc}\right|_i$ du facteur de structure calculé de la $i^{ème}$ réflexion et le facteur de structure observé $w_k^{1/2} K^{-1} \left|F_{obs}\right|_k$ de la réflexion k. Au sens statistique, l'estimation de $w_i^{1/2} \left|F^1_{calc}\right|_i$ par la détermination des m paramètres par moindres carrés s'explique donc à priori par plusieurs observations. L'élément diagonal H_{ii} de la matrice de prédiction représente une mesure de l'influence du $i^{ème}$ facteur de structure observé $\left|F_{obs}\right|_i$ sur la prédiction de la valeur calculée $\left|F^1_{calc}\right|_i$ pour la réflexion i, d'où le nom de *levier* de la réflexion i donné à H_{ii}.

Voici quelques propriétés générales de la matrice H (Hoaglin et Welsch[109], 1978) qui nous seront utiles par la suite :

$$\sum_{i=1}^{n} H_{ii} = m \quad \Rightarrow \quad \langle H_{ii} \rangle = \frac{m}{n} \text{ (valeur moyenne du levier i)}$$

$$0 \le H_{ii} \le 1 \qquad \forall i = [1, n]$$

$$-0.5 \le H_{ik} \le 0.5 \qquad \forall (i \ne k) = [1, n]$$

$$\text{si } H_{ii} = 1 \text{ ou } H_{ii} = 0 \text{ alors } H_{ik} = 0 \qquad \forall (i \ne k) = [1, n] \qquad \text{(V.B.5.)}$$

Etant donné que $(A^tA)^{-1} = B^{-1} = M_x$ (équation (V.A.13.b.)) correspond à la matrice de variance-covariance des éléments de X^{est}, H est par conséquent la matrice de variance-covariance des facteurs de structure F^1_{calc} calculés à partir des éléments de X^{est} (Prince et Spiegelman[94], 1995).

De la même façon que pour les matrices M_o (voir paragraphe **V.A.2**) ou M_x (équation (V.A.14.)), la matrice de variance-covariance des facteurs de structure calculés s'écrira aussi à un facteur σ^2 estimé à $(g.o.f.)^2$ (équation (V.A.16.)). Par conséquent, si H_{ii} est grand, la valeur estimée $\left|F^1_{calc}\right|_i$ est mal définie par les éléments du vecteur des paramètres X^{est}, autrement dit certains de ces éléments nécessitent une mesure très précise de l'observée $\left|F_{obs}\right|_i$ et donc la détermination se limite dans ce cas à un nombre très restreint d'observations parfois même une seule.

Comme en cristallographie, le nombre n d'observations est en général beaucoup plus grand que le nombre m de paramètres à déterminer, les leviers H_{ii} présentent en moyenne des valeurs très faibles. L'analyse individuelle de l'influence de chaque observation i sur l'estimation du $i^{ème}$ facteur de structure calculé, se fait donc par l'intermédiaire des valeurs de H_{ii}. Toutefois seules les réflexions les plus influentes ou les forts leviers présentent un intérêt pour l'analyse de l'information apportée par une réflexion sur la détermination des inconnues. En effet, dans les affinements par moindres carrés, le modèle sera contraint de tenir compte d'une observation de fort levier entraînant ainsi une importante influence de cette réflexion sur l'estimation des paramètres affinés (Prince et Spiegelman[94], 1995). Velleman et Welsch[110] (1981) ont proposé alors comme critère de forte influence pour une réflexion, un levier H_{ii} vérifiant $H_{ii} > \frac{3m}{n}$ dans le cas d'un système tel que, m > 6 et (n - m) > 12. Il existe bien entendu d'autres critères consistant à limiter le plan d'expérience, par exemple de

considérer comme influente, les observations ayant un H_{ii} compris entre 0.2 et 0.5 (Huber[111], 1981 ; Antoniadis et coll[92], 1992) ou encore de prendre $\frac{2m}{n}$ comme seuil inférieur d'influence (Hoaglin et Welsch[109], 1978). Notons que durant les affinements moindres carrés, la détermination du levier des réflexions permet de caractériser l'influence de ces dernières sur un seul ou plusieurs types de paramètres à la fois (Prince et Nicholson[104], 1985). Nous pouvons néanmoins accéder à une information individuelle, paramètre par paramètre, en calculant le levier partiel $(\eta_j)_i$ (Velleman et Welsch[110], 1981) d'une réflexion i sur la détermination du $j^{ème}$ paramètre.

V.B.2 Analyse des résidus des affinements des moindres carrés

Pour chacune des i réflexions influentes (i = [1, n]), nous définissons alors le *résidu* e_i (qui est une estimation de ε_i dans l'expression (V.A.1.) ou $e_i = \hat{\varepsilon}_i$) ou le *résidu pondéré* e_{wi} (Antoniadis et coll[92], 1992), tels que :

$$e_i = K^{-1}|F_{obs}|_i - |F^1_{calc}(X^1)|_i \qquad \text{(V.B.6.a.)}$$

$$e_{wi} = \frac{K^{-1}|F_{obs}|_i - |F^1_{calc}(X^1)|_i}{K^{-1}\sigma(|F_{obs}|)_i} \qquad \text{(V.B.6.b.)}$$

Notons que les résidus e_{wi} sont préférables dans notre cas, comme il s'agit d'affinements par moindres carrés pondérés. D'une façon générale, la matrice colonne des résidus pondérés E_w (ou $E_w = [e_{wi}]$) de dimension n est une estimation du vecteur non-observable $E_w = M_o^{-1/2} E = P_o E$, où E (ou E = $[\varepsilon_i]$) est défini dans les équations d'observations (expression (V.A.8.)) :

$$E_w = F_{obs} - F^1_{calc}(X^1) = (1-H)F_{obs} \qquad \text{(V.B.6.c.)}$$

où les matrices colonnes F_{obs}, $F^1_{calc}(X^1)$ sont des quantités pondérées et H est la matrice chapeau. Il existe d'autres façons de définir les résidus en statistique dans les méthodes de régression, les *résidus standardisés* T_i (*Studendized Residuals*) et les *résidus par validation croisée* T_i* (Antoniadis et coll[92], 1992) basés sur les résidus e_i (équation (V.B.6.a.)) ou les résidus pondérés e_{wi} (équation (V.B.6.b.)) :

$$T_i = \frac{e_{wi}}{g.o.f.\sqrt{1-H_{ii}}} \qquad \text{(V.B.7.a.)}$$

$$T_i^* = \frac{e_{wi}}{g.o.f._{(i)}\sqrt{1-H_{ii}}} \qquad \text{(V.B.7.b.)}$$

où H_{ii} correspond au levier de la réflexion i et le *g.o.f.* est donné par l'équation (V.A.12.) alors que le $g.o.f._{(i)}$ est estimé de la même manière que ce dernier mais sans la contribution de la réflexion i. De part leur définition, les résidus pondérés T_i et T_i^* éliminent l'inhomogénéité des variances des résidus des observées e_i (ou e_{wi}), ils apparaissent ainsi comme des résidus normalisés. Notons que les résidus par validation croisée T_i^* permettent de vérifier l'adéquation d'une observation i au modèle, c'est-à-dire de savoir si la suppression du $i^{ème}$ facteur de structure observé a une incidence sur sa valeur calculée. Ces résidus ont en fait la même signification que la statistique F (Antoniadis et coll[92], 1992 ; Prince[106], 1994) donnant l'influence d'un régresseur (colonne de la matrice A des régresseurs) sur l'estimation de paramètres. Dans la pratique, nous verrons que leurs valeurs s'approchent en général des résidus pondérés ou non. D'autres grandeurs comme la *distance de Welsch-Kuh* WK_i et la *distance de Cook* C_i permettent aux statisticiens d'analyser les résultats obtenus par la méthode des moindres carrés :

$$WK_i = |T_i^*|\sqrt{\frac{H_{ii}}{1-H_{ii}}} \qquad \text{(V.B.8.a.)}$$

$$C_i = \frac{1}{m}\frac{H_{ii}}{1-H_{ii}}T_i^2 \qquad \text{(V.B.8.b.)}$$

avec m, le nombre de variables à déterminer. La détermination des réflexions dites aberrantes, c'est-à-dire ayant un fort résidu pondéré ou non, permet de mettre en évidence une mauvaise aptitude du modèle à transcrire l'information contenue dans les observations. Pour chaque réflexion aberrante, il nous faut alors définir la cause de cette aberration, c'est-à-dire soit dans la mesure expérimentale elle-même, soit dans le traitement des données, soit dans la mauvaise correction d'un phénomène comme l'absorption ou l'extinction s'il s'agit de réflexions de fortes intensités situées à bas angle. Par conséquent, la mise en évidence des réflexions influentes pour la détermination des paramètres du modèle dans les affinements moindres carrés doit obligatoirement s'accompagner d'une analyse des résidus afin de juger de la qualité du modèle à traduire les données expérimentales. Notons toutefois que les réflexions ayant les plus forts leviers ne présentent pas nécessairement les plus forts résidus et inversement. Comme nous le verrons par la suite, l'analyse simultanée des leviers et des résidus des observations peut parfois mettre en évidence des éventuelles indéterminations sur un type de paramètres dans les affinements par moindres carrés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Schwarzenbach, D., (1993). dans *« Cristallographie »*, Presses polytechniques et universitaires romandes ; p145.

[2] Coppens, P., (1997). dans *« X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding »*, IUCR Oxford Science Publications, University Press ; pp11-18.

[3] Creagh, D. C. & McAuley, W. J., (1995). dans *« International Tables of Crystallography »*, Vol. **C**, édité par A. J. C. Wilson, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, Tableau 4.2.6.8 ; pp219-222.

[4] Coppens, P., (1997). dans *« X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding »*, IUCR Oxford Science Publications, University Press ; pp3-21.

[5] Eberhart, J. P., (1976). dans *« Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides »*, Doin Editeurs, Paris (France) ; p 54.

[6] Born, M. & von Kármán, T., (1912). *Phys. Zeit.* **13** ; p297.

[7] Born, M. & von Kármán, T., (1913). *Phys. Zeit.* **14** ; p15.

[8] Born, M. & Huang, K., (1954). dans *« Dynamical Theory of the Crystal Lattice »*, Clarendon, Oxford (U.K.).

[9] Stewart, R. F. & Feil, D., (1980). *Acta Cryst.* A**36** ; pp503-509.

[10] Johnson, C. K. & Levy, H. A., (1974). dans *« International Tables for X-ray Crystallography »*, Vol. **IV**, Kynoch Press : Birmingham, England ; pp314-319.

[11] Kendal, M. G. & Stuart, A., (1963). *« The Advanced Theory of Statistics »*, Vol. **1**, Chap. 2, 3 et 6, London : Griffin.

[12] Johnson, C. K., (1969). *Acta Cryst.* A**25** ; pp187-194.

[13] Johnson, C. K., (1970). dans *« Thermal Neutron Diffraction »*, édité par B. T. M. Willis, Oxford Univ. Press, London.

[14] Scheringer, C., (1985). *Acta Cryst.* A**41** ; pp73-79.

[15] Creagh, D. C. & Hubbell, J. H., (1995). dans *« 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.

[16] Zachariasen, W. H., (1967). *Acta Cryst.* A**23** ; pp558-564.

[17] Becker, P. J. & Coppens P., (1974a). *Acta Cryst.* A**30** ; pp129-147.

[18] Becker, P. J. & Coppens P., (1974b). *Acta Cryst.* A**30** ; pp148-153.

[19] Becker, P. J. & Coppens P., (1975). *Acta Cryst.* A**31** ; pp417-425.

[20] Eberhart, J. P., (1976). dans *« Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides »*, Doin Editeurs, Paris (France) ; p 135.

[21] Sonada, M., Takano, M., Miyahara, J. & Kato, H., (1983). *Radiology*, **148** ; pp833-838.

[22] Westbrook, E. M. & Naday, I., (1997). dans « *Methods in Enzymology* » **276**, Academic Press. Inc. ; pp244-268.

[23] Helliwell, J. R., (1995). dans « *International Tables of Crystallography* », Vol. **C**, édité par A. J. C. Wilson, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London ; pp24-41.

[24] Hamilton, W. C., (1974). dans « *International Tables for X-ray Crystallography* », Vol. **IV**, Kynoch Press : Birmingham, England ; pp273-284.

[25] Enraf-Nonius, (1989). CAD4 Diffractometer Software. Version 5.0 Enraf-Nonius, Delft (The Netherlands).

[26] Blessing, R. H., (1987). *Cryst. Rev.* **1** ; pp3-58.

[27] Blessing, R. H., (1989). *J. Appl. Cryst.* **22** ; pp396-397.

[28] Blessing, R. H., (1997). *J. Appl. Cryst.* (1997). 30 ; pp421-426.

[29] De Titta, G. T., (1985). *J. Appl. Cryst.* **18** ; pp75-79.

[30] Ladell, J., Parrish, W. & Taylor, J., (1959). *Acta Cryst.* **12** ; pp561-567.

[31] Lehmann, M. S. & Larsen, F. K., (1974). *Acta Cryst.* A**30** ; pp580-584.

[32] Blessing, R. H., Coppens, P. & Becker, P., (1974). *J. Appl. Cryst.* **7** ; pp488-492.

[33] Abrahams, S. C., (1973). *Acta Cryst.* A**29** ; pp111-116.

[34] McCandlish, L. E., Stout, G. D. & Andrews, L. C., (1975). *Acta Cryst.* A**31** ; pp245-249.

[35] Busing, W. R. & Levy, H. A., (1957). *Acta Cryst.* **10** ; p180.

[36] Coppens, P., (1970). dans « *Crystallographic Computing* », édité par Ahmed, F.R., Hall, S.R. and Huber, C.P., Copenhagen : Munksgaard Publishers Ltd ; pp255-270.

[37] Blessing, R. H., (1995). *Acta Cryst.* A**51** ; pp33-38.

[38] Young, H. D., (1969). dans « *Statistical Treatment of Experimental Data* », 162. New York : McGraw-Hill Book Co. ; p78.

[39] Blessing, R. H., (1987). *J. Appl. Cryst.* **20** ; pp427-428.

[40] Prince, E., (1982). dans « *Mathematical Techniques in Crystallography and Materials Science* », Springer-Verlag New York (U.S.A.) ; pp77-86.

[41] Press, W. H., Flannery, B. P., Teukolsky, S. A. & Vetterling, W. T., (1986). « *Numerical Recipes : The Art of Scientific Computing* », Cambridge University Press ; pp229-233 et pp539-542.

[42] Blessing, R. H. & Lecomte, C., (1991). dans « *The Application of Charge Density Research to Chemistry and Drug Design* », édité par G. A. Jeffrey & Piniella, Plenum Press, New York ; pp155-185.

[43] Darwin, C. G., (1922). *Philos. Mag.* **43** ; pp800-829.

[44] Coppens, P. & Hamilton, W. C., (1970). *Acta Cryst.* A**26** ; pp71-83.

[45] Thornley, F. R. & Nelmes, R. J., (1974). *Acta Cryst.* A**30** ; pp748-757.

[46] Hansen, N. K. & Coppens, P., (1978). *Acta Cryst.* A**34** ; pp909-921.

[47] Patterson, A. L., (1934). *Phys. Rev.* **46** ; pp372-376.

[48] Karle, J. & Hauptman, H., (1950). *Acta Cryst.* **3** ; pp181-187.

[49] Sayre, D., (1951). *Acta Cryst.* **4** ; pp362-367.

[50] Sayre, D., (1952a). *Acta Cryst.* **5** ; pp60-65.

[51] Sayre, D., (1952b). dans « *Computing Methods and the phase problem in X-ray Crystal analysis* », édité par R.Pepinsky, State College, Penn. State Univ. ; pp361-390.

[52] Coppens, P., Guru, T. N., Leung, P., Stevens, E. D., Becker, P. & Yang, Y. W., (1979). *Acta Cryst.* A**35** ; pp63-72.

[53] Clementi, E. & Roetti, C., (1974). dans « *Atomic Data and Nuclear Data Tables* », édité par Academic Press, New York, Vol. **14** ; pp177-478.

[54] Coppens, P. & Becker, P., (1995). dans « *International Tables for Crystallography* », édité par A. J. C. Wilson, The International Union of Crystallography, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, Vol. **C** ; pp627-645.

[55] Lecomte, C., (1991). dans « *The Application of Charge Density Research to Chemistry and Drug Design* », édité par G. A. Jeffrey & Piniella, Plenum Press, New York ; pp121-153.

[56] Souhassou, M., (1988). Thèse de l'Université de Nancy 1 (France).

[57] Souhassou, M., Lecomte, C., Blessing, R. H., Aubry, A., Rohmer, M. M., Wiest, R., Benard, M., Marraud, M., (1991). *Acta Cryst.* B**47** ; pp253-266.

[58] Souhassou, M., Lecomte, C., Ghermani, N. E., Rohmer, M. M., Wiest, R., Benard, M., & Blessing, R. H., (1992). *J. Am. Chem. Soc.* **114**, n°7 ; pp2371-2382.

[59] Dawson, B., (1967). *Proc. R. Soc. London* A, **298** ; pp 255-263.

[60] Stewart, R. F., (1969). *J. Chem. Phys.* **51** ; pp4569-4577.

[61] Hirshfeld, F. L., (1971). *Acta Cryst.* B**27** ; pp769-781.

[62] Stewart, R. F., (1973). *J. Chem. Phys.* **58** ; pp1668-1676.

[63] Stewart, R. F., (1976). *Acta Cryst.* A**32** ; pp565-574.

[64] Craven, B. M., & Weber, H. P., (1977). The POP Least-Squares Refinement Procedure, Tech. Rep., Department of Crystallography, Univ. of Pittsburgh.

[65] Stewart, R. F., (1977). *Isr. J. Chem.* **16** ; pp124-131.

[66] Clementi, E. & Raimondi, D. L., (1963). *J. Chem. Phys.* **38** ; pp2686-2689.

[67] Cruickshank, D. W. J., (1949). *Acta Cryst.* **2** ; pp65-82.

[68] Coppens, P. & Hamilton, W. C., (1968). *Acta Cryst.* B**24** ; pp925-929.

[69] Rees, B., (1976). *Acta Cryst.* A**32** ; pp483-488.

[70] Bader, R. F. W. & Nguyen Dang, T. T., (1981). *Adv. Quantum Chem.* **14** ; p63.

[71] Bader, R. F. W. & Essén, H., (1984). *J. Chem. Phys.* **80** ; pp1943-1960.

[72] Bader, R. F. W., (1990). dans *« Atoms in Molecules : a Quantum Theory »*, Oxford : Oxford Science Publications.

[73] Ghermani, N. E., Bouhmaida, N. & Lecomte, C., (1992). ELECTROS, STATDENS. *Computer Programs to Calculate Electrostatic Properties from High-Resolution X-ray Diffraction*, Internal report URA CNRS 809, Université Henri Poincaré, Nancy (France).

[74] Ghermani, N. E., Bouhmaida, N. & Lecomte, C., (1993). *Acta Cryst.* A**49** ; pp781-789.

[75] Stewart, R. F., (1979). *Chem. Phys. Lett.* **67**, n°2 ; pp335-342.

[76] Spackman, M. A. & Stewart, R. F., (1981). dans « *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials* », Politzer, P. Truhlar, D.G. Eds. Plenum, New York (U.S.A.).

[77] Stewart, R. F., (1982). *God. Jugosl. Cent. Krist.* **17** ; pp1-24.

[78] Bethe, H. A., (1928). *Ann. Phys. (Leipzig)* **87** ; pp55-128.

[79] Becker, P. J. & Coppens, P., (1990). *Acta Cryst.* A**46** ; pp254-258.

[80] Coppens, P., (1997). dans « *X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding* », IUCR Oxford Science Publications, University Press ; pp165-191.

[81] O'Keeffe, M. & Spence, J. C. H., (1994). *Acta Cryst.* A**50** ; pp33-45.

[82] Gajdardziska-Josifovska, M., McCartney, M. R., de Ruijter, W. J., Smith, D. J., Weiss, J. K. & Zuo, J. M., (1993). *Ultramicroscopy* **50** ; pp285-299.

[83] Bertaut, E. F., (1952). *J. Phys. Radium* **13** ; pp499-505.

[84] Bertaut, E. F., (1978). *J. Phys. Chem. Solids* **39** ; pp1331-1348.

[85] Ewald, P. P., (1921). Ann. Phys. (Leipzig) **64** ; pp253-287.

[86] Williams, D. E., (1989). *Cryst. Rev.* **2** ; pp163-166.

[87] Nijboer, B. R. & De Wette, F. W., (1957). *Physica* **23** ; p309.

[88] Kuntzinger, S. & Ghermani, N. E., (1999). *Acta Cryst.* B**55** ; pp273-284.

[89] Whitthaker, E. & Robinson, G., (1967). *« The Calculus of Observations »*, Dover Press, New York (U.S.A.).

[90] Hughes, E., (1941). *J. Am. Chem. Soc.* **63** ; p1737.

[91] Hamilton, W. C., (1964). *« Statistics in Physical Science : Estimation, Hypothesis Testing and Least-squares »*, Ronald Press, New York (U.S.A.).

[92] Antoniadis, A., Berruyer, J. & Carmona, R., (1992). dans *« Régression Non Linéaire et Application »*, Economica, Paris (France) ; pp1-44.

[93] Coppens, P. (1997). dans *« X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding »*, IUCR Oxford Science Publications, University Press, pp73-89.

[94] Prince, E. & Spiegelman, C. H., (1995). dans *« International Tables for Crystallography »*, édité par A. J. C. Wilson, The International Union of Crystallography, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, Vol. **C** ; pp618-624.

[95] Hamilton, W. C., (1965). *Acta Cryst.* **18** ; pp502-510.

[96] Rollett, J. S., (1984). dans *« Methods and Applications in Crystallographic Computing »*, édité par S. R. Hall & T. Ashida, Oxford Science Publications ; pp161-173.

[97] Hong, W. & Robertson, B. E., (1985). dans *« Structure and Statistics in Crystallography »*, édité par A. J. C. Wilson, Adenine Press, New York ; pp125-136.

[98] Lascaux, P. & Theodor, R., (1986). dans *« Analyse Numérique Matricielle Appliquée à l'Art de l'Ingénieur »*, Vol. **I**, Masson, Paris (France).

[99] Bouhmaida, N. (1993). Thèse de l'Université de Nancy 1 (France).

[100] Watkin, D., (1994). *Acta Cryst.* A**50** ; pp411-437.

[101] Francl, M. M., Carey, C. & Chirlian, L. E., (1996). *J. Comput. Chem.* **17** ; pp367-383.

[102] El Haouzi, A., Hansen, N. K., Le Hénaff, C. & Protas, J., (1996). *Acta Cryst.* A**52** ; pp291-301.
[103] Shoemaker, D. P., (1968). *Acta Cryst* A**24** ; pp136-142.

[104] Prince, E. & Nicholson, W. L., (1985). dans *« Structure and Statistics in Crystallography »*, édité par A. J. C. Wilson, Adenine Press, New York (U.S.A.) ; pp183-195.

[105] Atkinson, A. C., (1985). dans *« Plots, Transformations and Regression »*, Oxford : Oxford Science Publications.

[106] Prince, E., (1994). *« Mathematical Techniques in Crystallography and Materials Science »*, Springer-Verlag, New-York (U.S.A.) ; pp107-123.

[107] Prince, E. & Boggs, P. T., (1995). dans « *International Tables for Crystallography* », édité par A. J. C. Wilson, The International Union of Crystallography, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, Vol. **C** ; pp594-624.

[108] Nicholson, W. L., Prince, E., Buchanan, J. & Tucker, P., (1982). dans *« Crystallographic Statistics »*, édité par S. Ramaseshan, M. F. Richardson, & A. J. C. Wilson, Indian Academy of Sciences, Bangalore ; p229.

[109] Hoaglin, D. C. & Welsch, R. E., (1978). *Am. Stat.* **32** ; pp17-22.

[110] Velleman, P. F. & Welsch, R. E., (1981). *Am. Stat.* **35** ; pp234-242.

[111] Huber, P., (1981). dans *« Robust Statistics »*, édité par J. Wiley & Sons, New York (U.S.A.).

EXPERIENCES

ET

AFFINEMENTS

CHAPITRE VI

LES EXPERIENCES DE DIFFRACTION X SUR NOS MATERIAUX : LE CHOIX DES ECHANTILLONS CRISTALLINS, LES CONDITIONS DE MESURE ET LE TRAITEMENT DES DONNEES

VI.A- LES CRISTAUX DE SILICATES 135

VI.A.1 Sources et critères de sélection des cristaux pour les mesures de diffraction X 135

VI.A.2 Description des cristaux de silicates étudiés 136

VI.A.2.a La Natrolite $Na_2Al_2Si_3O_{10}.2H_2O$ 137

VI.A.2.b La Scolécite $CaAl_2Si_3O_{10}.3H_2O$ 138

VI.A.2.c Le Spodumène α $LiAlSi_2O_6$ 138

VI.B- LES CONDITIONS EXPERIMENTALES DE DIFFRACTION X 139

VI.B.1 Mesure sur la natrolite 140

VI.B.2 Mesure sur la scolécite 142

VI.B.3 Mesures sur le spodumène α 144

VI.C- L'ANALYSE ET LE TRAITEMENT DES DONNEES 146

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

CHAPITRE VI

LES EXPERIENCES DE DIFFRACTION X SUR NOS MATERIAUX : LE CHOIX DES ECHANTILLONS CRISTALLINS, LES CONDITIONS DE MESURE ET LE TRAITEMENT DES DONNEES

VI.A- LES CRISTAUX

VI.A.1 Sources et critères de sélection des cristaux pour les mesures de diffraction X

Les cristaux minéraux utilisés dans les expériences de diffraction X, sont en grande majorité d'origine naturelle, issus de recherches géologiques ou minières. Notons toutefois que certains composés existant à l'état naturel, peuvent aussi être synthétisés à partir de certaines concentrations de complexants (ex : TEA triéthanolamine) sous des conditions particulières de température. Les paramètres qui régissent la formation des cristaux influencent également la taille et la qualité des échantillons (voir par exemple la série de synthèses de cristaux zéolithiques A et X réalisée au laboratoire (Porcher[1], 1998)). L'industrie, quant à elle, met en œuvre des méthodes de synthèse qui favorisent préférentiellement la production en masse à moindre coût de cristaux sous forme d'agrégats polycristallins. Cependant, comme ces cristaux sont de très petites dimensions (1 µm de diamètre), ils ne peuvent être utilisés dans nos mesures de diffraction X. Différentes collections privées ou publiques et musées à travers le monde fournissent gracieusement des échantillons aux chercheurs, comme le musée d'Histoire Naturelle de Paris. Des collections telles que celle du Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de Paris VI fournissent également des cristaux. Signalons aussi qu'il existe des sociétés privées, telles que la société MIKON *Mineralien-Kontor* (Seeburg, Allemagne), qui commercialisent différents échantillons de toutes tailles et de toutes qualités. C'est par l'intermédiaire de Mr. M. Barian, ancien conservateur du Musée Minéralogique de l'Université de Paris VI, que nous avons eu des échantillons de scolécite, ceux de natrolite et de spodumène venant quant à eux de collections de minéraux du laboratoire (Mr. Y. Dusausoy).

L'utilisation d'échantillons de petites dimensions (de l'ordre de quelques 1/10ème de millimètres) est nécessaire dans les études cristallographiques (de structure ou de densité électronique) par diffraction X, de manière à ce que le cristal baigne entièrement et uniformément dans le faisceau incident quelque soit son orientation. Cependant, comme le pouvoir réflecteur d'un cristal est proportionnel au volume de l'échantillon (voir paragraphe **II.B.6**), la taille des cristaux ne doit pas être trop petite non plus, notamment pour pouvoir enregistrer les réflexions de faible intensité. Les échantillons ne sont pas toujours monocristallins et parfois la présence de macle ou de dédoublement de cristaux (*twinned crystals*) qui correspond à l'association fréquente de cristaux de même espèce suivant des lois géométriques réticulaires (exemple des macles par mériédrie ou pseudo-mériédrie) et des lois génétiques (par contact ou par pénétration), les rendent inutilisables dans nos expériences. Pour s'assurer de la bonne qualité cristalline des échantillons, l'observation de ces derniers sous microscope à lumière polarisée permet d'apprécier l'uniformité du cristal. Nous pouvons ainsi détecter dans un premier temps la présence éventuelle de cristaux maclés. Les méthodes expérimentales du « cristal tournant » et de Weissenberg donnent des clichés sur lesquels l'analyse de l'aspect des taches de diffraction permet aussi de déceler une mauvaise qualité cristalline de l'échantillon considéré et d'une macle éventuelle. Les études de la densité électronique par diffraction X nécessitent aussi des mesures expérimentales précises et des corrections significatives des phénomènes, comme l'absorption (voir paragraphe **II.B.7**), due à la densité du matériau ou à la présence d'éléments lourds, et surtout l'extinction (voir paragraphe **II.B.8**), caractéristique des composés à tendance ionique. Notons que l'analyse chimique de la pureté du cristal, réalisée par microsonde électronique, est également à considérer sérieusement avant de déterminer la structure et la densité électronique de celui-ci.

VI.A.2 Description des cristaux des silicates étudiés

Les cristaux de silicates présentent en général une *couleur* caractéristique des cations qu'ils renferment comme par exemple la fayalite Fe_2SiO_4 (groupe des olivines), dont la couleur verte est due aux ions Fe^{2+} alors que les olivines synthétiques contenant les ions Co^{2+} ou (Co^{2+}, Mg^{2+}) ont une coloration rouge rubis. Cependant bon nombre d'échantillons peuvent apparaître sans couleur particulière, blanchâtre, transparent ou opaque, comme c'est le cas des cristaux que nous avons étudiés. Le degré de *pureté* du matériau silicaté, déterminé par microsonde électronique, s'exprime par rapport à sa formulation chimique idéale et dépend de son origine géologique. La *densité* des matériaux silicatés est plutôt moyenne (2.6 à 3.3), elle

dépend bien entendu des paramètres de maille et de la composition chimique du cristal. Leur *dureté*, qui traduit la résistance des cristaux à une attaque mécanique, est assez élevée (plus de 6 en général) dans les silicates. Cette propriété est reliée à la structure et à l'énergie du réseau, c'est-à-dire aux forces d'interaction dans le matériau. Cependant, comme la plupart des cristaux minéraux, ces composés silicatés possèdent des plans de clivage. Le *clivage* s'explique alors par la présence de forces de liaison de faible intensité entre certains plans réticulaires et facilite alors l'obtention de cristaux de petite taille pourront être utilisés en radiocristallographie.

VI.A.2.a La Natrolite $Na_2Al_2Si_3O_{10}.2H_2O$

Un bloc cristallin de natrolite, transparent et sans coloration, en provenance de Marienberg (Ùsti et Labem, Ancienne République de Tchécoslovaquie) a été choisi pour sa structure parfaitement ordonnée au niveau des sites tétraédriques (Si, Al) du squelette zéolithique. Cette propriété a pu être mise en évidence par l'intermédiaire de la différence b – a entre les paramètres de réseau, comme l'avait suggéré Pauling[2] (1930) et plus tard confirmé par Meier[3] (1960) et Peacor[4] (1973). En effet, la différence entre les valeurs des paramètres b et a augmente de 0 dans la phase désordonnée à 0.35 Å dans la phase ordonnée entraînant ainsi une diminution de la valeur du paramètre c de 0.027 Å (Alberti et Vezzalini[5], 1981). La différence b – a se justifie alors par la rotation et l'enroulement de la chaîne de tétraèdres (Si, Al)O_4 sous l'influence du cation Na^+. Un cristal de natrolite, provenant du même site, fut considéré comme un bon échantillon (b – a = 0.351 Å) et son étude structurale fut déterminée initialement par Kirfel et coll[6] (1984). Nous verrons que dans notre expérience de diffraction X, la détermination des paramètres de maille a conduit à une différence b – a de 0.343 Å (voir tableau (VI.B.1.)) pour le cristal de natrolite choisi. Une analyse chimique sur cinq échantillons provenant du même bloc a été réalisée par microsonde électronique (Service Commun de Microanalyse, Mr. J. M. Claude ancien responsable). Grâce à cette expérience, un rapport Si/Al = 1.5 a été décelé de manière identique pour l'ensemble des échantillons et la présence notable d'un pôle purement sodique (Na) a été confirmée. Les résultats de ces analyses sont regroupées dans l'annexe **2**. La densité calculée de ce minéral aluminosilicaté est de 2.25 et sa dureté, déterminée expérimentalement, est proche de 5 (Deer et coll[7], 1963). Parmi plusieurs échantillons cristallins maclés, obtenus par clivage, un seul a été sélectionné pour sa bonne qualité cristalline (monocristal) testée sous microscope polarisé et surtout sur les clichés de diffraction de « cristal tournant » et de Weissenberg. De dimensions (0.10 ×

0.16×0.44 mm^3), l'échantillon utilisé se présente sous forme d'un prisme dont le sommet se termine par une pyramide et dont les faces latérales sont les faces de clivage naturel $(1\,1\,0)$ et $(1\,\bar{1}\,0)$.

VI.A.2.b La Scolécite $CaAl_2Si_3O_{10}.3H_2O$

Nous disposions de quelques échantillons naturels de scolécite, translucides et sans coloration particulière, sous forme de barreaux de grande taille, en provenance de Poona (Inde). Ces cristaux de scolécite présentent une distribution tout à fait ordonnée par rapport aux tétraèdres $(Si, Al)O_4$ du squelette, confirmée par la différence b – a entre les paramètres de maille (voir paragraphe VI.A.2.a) de 0.47 Å (voir tableau (VI.B.2.)). La microsonde électronique a révélé un rapport Si/Al de 1.5 et la présence d'un pôle purement calcique (Ca) (voir annexe **2**). La densité du cristal de scolécite (2.28) est légèrement supérieure à celle de la natrolite (2.25), mais sa dureté (5) est identique (Deer et coll[7], 1963). Par découpes successives d'un gros barreau de scolécite (scie diamant) et par clivage manuel, nous avons finalement obtenu un échantillon monocristallin de bonne qualité sous forme d'un parallélépipède délimité par les faces $(1\,1\,0)$, $(1\,\bar{1}\,0)$ (faces de clivage naturel) et $(0\,0\,1)$. Les dimensions de celui-ci, adaptées à une expérience de diffraction X, sont : $0.16 \times 0.20 \times 0.32$ mm^3.

VI.A.3.c Le Spodumène α $LiAlSi_2O_6$

Un cristal de spodumène de phase α (monoclinique), sans couleur particulière, d'origine naturelle (Afghanistan) et de bonne qualité cristalline a été découpé sous forme de parallélépipède à partir d'un spécimen de grande taille. L'analyse chimique par microsonde électronique sur plusieurs échantillons de spodumène n'a révélé aucun problème notable d'impureté (voir annexe **2**). Notons que la densité calculée du matériau (3.18) est plus importante que dans les matériaux zéolithiques, ceci étant du à la compacité des chaînes de tétraèdres SiO_4 dans les pyroxènes et à l'absence de canaux ou de cavités dans leur structure. La dureté du cristal de spodumène est également plus importante, de l'ordre de 6.5 à 7. Par clivage naturel des faces $(1\,1\,0)$ et $(1\,\bar{1}\,0)$, nous avons alors obtenu à partir du bloc cristallin, un échantillon de taille adaptée à nos mesures expérimentales ($0.06 \times 0.18 \times 0.36$ mm^3) et

présentant à ses extrémités des faces en biseau, d'indices $(4\,\bar{8}\,7)$ et $(4\,\bar{8}\,\bar{7})$. L'indexation des faces du cristal a été effectuée grâce à la procédure MICROR-MICROS de la chaîne de programmes du diffractomètre CAD4 Enraf-Nonius[8] (1989).

VI.B- LES CONDITIONS EXPERIMENTALES DE DIFFRACTION X

L'ensemble des mesures de diffraction X sur les composés natrolite, scolécite et spodumène, a été effectué sur un diffractomètre automatique du type CAD4 Enraf-Nonius (voir figure [II.D.3.]) utilisant la géométrie Kappa (voir paragraphe **II.D.1**). Une fois le cristal collé sur une tige de silice, celui-ci est placé sur une tête goniométrique qui facilite ainsi le centrage de ce dernier par des translations axiales (en hauteur) et latérales. Le rayonnement utilisé est celui issu d'un tube à rayons X conventionnel (puissance maximale de 2 kW) muni d'une anode fixe constituée d'une cible métallique au molybdène ou à l'argent selon l'expérience. Un monochromateur de graphite permet de sélectionner la raie $K\alpha$ du rayonnement X produit par le tube.

Etant donné la structure rigide des minéraux et comme les molécules d'eau dans les deux zéolithes (natrolite et scolécite) sont fortement liées au squelette, toutes nos expériences de diffraction X ont été réalisées à la température ambiante. Notons qu'une mesure à température ambiante impose moins de contraintes et permet d'éviter les inconvénients expérimentaux tels que l'apparition de glace sur l'échantillon, le décentrage du cristal, l'instabilité des appareils de mesure, etc... Par contre, comme les composés moléculaires présentent une agitation thermique nettement plus importante, les études de densité électronique nécessitent obligatoirement dans ce cas l'utilisation de la basse température (azote ou hélium).

La maille du cristal étudié (paramètres et angle caractéristiques) est déterminée par une procédure de la chaîne de programmes du diffractomètre CAD4 (Enraf-Nonius[8], 1989). Le mode de réseau, sa matrice d'orientation et les paramètres de maille du cristal sont obtenus et affinés par méthode des moindres carrés à partir de la mesure d'un ensemble de réflexions (25 en général) présentant des orientations et des angles de Bragg différents. Le mode d'enregistrement (mode « zig-zag ») de l'intensité des réflexions est caractéristique du diffractomètre CAD4 (Enraf-Nonius[8], 1989), cependant plusieurs paramètres (vitesse de pré-balayage, angle de balayage, ouverture du détecteur...) peuvent être ajustés pour optimiser au mieux la mesure. Pour une étude précise de densité électronique, toutes les intensités des

réflexions dans la sphère de diffraction de rayon $\left|\vec{H}\right| = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$ doivent être mesurées de manière à disposer d'une redondance importante et donc d'une bonne statistique de mesure sur les intensités des réflexions équivalentes (redondantes et/ou symétriques). Dans le cas d'une structure non-centrosymétrique présentant de la diffusion anomale, les paires de Friedel (réflexions $(h\,k\,l)$ et $(\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l})$) doivent obligatoirement être mesurées.

VI.B.1 Mesure sur la natrolite

La mesure de diffraction X de la natrolite a été réalisée (Ghermani et coll[9], 1996) avec une radiation monochromatique MoKα (λ = 0.7107 Å) obtenue par une tension de 55 kV et une intensité de 26 mA appliquées au tube à rayons X. Les paramètres de maille (voir tableau (VI.B.1.)) ont été déterminés et affinés par moindres carrés à partir de la mesure d'un ensemble de 25 réflexions, d'angle θ de Bragg compris entre 9 et 23° dans le groupe spatial *Fdd2* à symétrie orthorhombique. Ils présentent des valeurs légèrement plus faibles que celles estimées par Stuckenschmidt et coll (1993) dans la symétrie du groupe *Fdd2* : a = 18.2929 (7), b = 18.6407 (9), c = 6.5871 (6) Å. Un total de 8250 réflexions a été mesuré avec un balayage en ω – 2θ (Blessing et Lecomte [10], 1991), jusqu'à la limite de $(\sin\theta/\lambda)_{max} = 1.10$ $Å^{-1}$ (correspondant à une résolution de 0.45 Å). Notons que les données avaient été collectées jusqu'à 1.32 $Å^{-1}$ (0.38 Å), mais la mauvaise qualité de ces dernières à haute résolution nous a obligée à les rejeter dans les affinements. Afin d'améliorer la statistique sur les réflexions équivalentes de basse résolution contribuant à la densité électronique de valence, nous avons complété la collection des données par une mesure des intensités des réflexions de Friedel $(\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l})$ ainsi que les réflexions équivalentes $(\bar{h}\,\bar{k}\,l)$ dans le groupe de Laue mmm. Les réflexions $(11\ 11\ 1)$, $(10\ 4\ 4)$ et $(0\ 0\ 8)$ ont été choisies comme réflexions de contrôle afin de vérifier la variation des intensités au cours de la mesure. Elles ont été enregistrées toutes les deux heures. Les réflexions $(11\ 11\ 1)$, $(10\ 4\ 4)$ et $(12\ 12\ \bar{4})$ ont été mesurées toutes les 200 réflexions afin de contrôler régulièrement l'orientation du cristal. La durée totale d'exposition aux rayons X de l'échantillon a été de 211 heures (195 heures jusqu'à 1.10 $Å^{-1}$). L'ensemble des conditions expérimentales pour la mesure de diffraction de la natrolite est regroupé dans le tableau (VI.B.1.).

Formule chimique	$Na_2Al_2Si_3O_{10}.2H_2O$
Masse molaire (g.mole^{-1})	380.2
Système cristallin	orthorhombique
Groupe d'espace	*Fdd2*
Paramètres de maille a, b et c (Å)	18.288 (2), 18.631 (2) et 6.583 (1)
Volume de la maille (Å^3)	2242.9 (5)
Z	8
Paramètre de Flack *x*	0.21 (7)
Densité calculée	2.25
Coefficient d'absorption linéaire μ (mm^{-1})	0.70
Facteurs de transmission T_{min}, T_{max}	0.87 - 0.93
Dureté	5
Forme de l'échantillon	parallélépipède
Dimensions de l'échantillon (mm^3)	$0.10 \times 0.16 \times 0.44$
Couleur de l'échantillon	transparent
Appareil de mesure	Diffractomètre automatique CAD4 Enraf-Nonius
Radiation et longueur d'onde (Å)	MoKα, $\lambda = 0.7107$ Monochromateur graphite
Température	ambiante
Type de balayage	$\omega - 2\theta$
Résolution maximale $(\sin\theta/\lambda)_{max}$ (Å^{-1})	1.10
Limites h, k, l	$-40 \leq h \leq 40$ $-40 \leq k \leq 40$ $-14 \leq l \leq 14$
Temps d'exposition X (h)	195
Réflexions de contrôle d'intensité (toutes les 2 heures)	(11 11 1), (10 4 4), (0 0 8)
Réflexions de contrôle d'orientation (toutes les 200 réflexions)	(11 11 1), (10 4 4), (12 12 $\bar{4}$)
Nombre total de réflexions mesurées	7822 ($(\sin\theta/\lambda)_{max} \leq 1.1$ Å^{-1})
Nombre de réflexions uniques moyennées en mmm	2815
Nombre de réflexions [I > 3 σ(I)]* (mmm)	2812

* Seules les réflexions d'intensité [I > 3 σ(I)] (σ(I) l'écart-type de I) sont utilisées dans nos affinements (voir paragraphe VII.B.1.a).

Tableau (VI.B.1.) : Détails de la mesure réalisée sur la natrolite.

Dans le cas de structure non-centrosymétrique, la polarité de l'énantiomorphe doit être estimée, c'est-à-dire déceler la présence éventuelle d'une macle, et s'évalue à partir de l'analyse de l'effet de la diffusion anomale sur les données expérimentales. Le paramètre x de Flack[11] (1983), déterminé à partir du programme d'affinement de structure SHELXL93 (Sheldrick[12], 1993) en fin d'affinement de la structure du composé, est préférable au paramètre de Rogers[13] (1981), qui, en général, converge moins vite et a tendance à surestimer la polarité de l'énantiomorphe pour des structures proches de la centrosymétrie. Une valeur de x proche de 0 (avec une marge d'erreur de trois fois son écart-type) confirme que la chiralité de la structure a bien été correctement déterminée. Si les coordonnées atomiques et le cristal ont une chiralité opposée, x est égal à 1, la structure de celui-ci doit être alors inversée. Une valeur de x comprise entre 0 et 1, peut se comprendre en terme de cristaux dédoublés, c'est-à-dire que le cristal contient $100.(1 - x)$ % d'un énantiomorphe représenté par l'ensemble des coordonnées atomiques ainsi obtenu et $100x$ % d'un autre énantiomorphe relié au précédent par un élément de symétrie (Flack[11], 1983). Dans notre cas, nous avons obtenu une valeur de x égale à 0.21 (7) ce qui a confirmé l'absence de centrosymétrie dans la natrolite.

VI.B.2 Mesure sur la scolécite

Une mesure de diffraction X haute résolution de la scolécite a été réalisée en utilisant cette fois-ci la longueur d'onde AgKα (λ = 0.5609 Å). Notons qu'une autre expérience de diffraction X avec une radiation MoKα (λ = 0.7107 Å) avait été effectuée précédemment sur un échantillon de scolécite de plus petite taille ($0.038 \times 0.095 \times 0.24$ mm^3) provenant du même barreau. L'étude préliminaire de la densité électronique à partir de cette mesure avait alors fait l'objet de mon stage de DEA au laboratoire (Kuntzinger[14], 1996). L'utilisation dans la présente étude d'une radiation de plus courte longueur d'onde (AgKα) nous a permis d'une part d'accéder à une plus haute résolution et d'autre part de réduire les effets de l'absorption et de l'extinction affectant les intensités mesurées. Dans cette nouvelle expérience, la puissance fournie au tube à rayons X étaient de 1.3 kW, soit 50 kV et 26 mA. Les paramètres de maille dans le groupe d'espace *F1d1* (voir paragraphe I.B.2.a) ont été obtenus sur un ensemble de 25 réflexions d'angle θ compris entre 10 et 28°. Les paramètres (voir tableau (VI.B.2.)) sont légèrement différents de ceux trouvés par Joswig et coll[15] (1984) par diffraction neutronique : a = 18.508 (5), b = 18.980 (5), c = 6.527 (2) Å et β = 90.64 (1)°

Formule chimique	$CaAl_2Si_3O_{10}.3H_2O$
Masse molaire (g.mole^{-1})	392.3
Système cristallin	Monoclinique (pseudo-orthorhombique)
Groupe d'espace	*F1d1* (*Cc*)
Paramètres de maille a, b, c (Å) et β (°)	18.489 (2), 18.959 (2), 6.519 (1) et 90.61 (1)
Volume de la maille (Å^3)	2284.8 (5)
Z	8
Paramètre de Flack *x*	-0.12 (3)
Densité calculée	2.28
Coefficient d'absorption linéaire μ (mm^{-1})	0.54
Facteurs de transmission T_{min} - T_{max}	0.87 - 0.92
Dureté	5
Forme de l'échantillon	Parallélépipède
Dimensions de l'échantillon (mm^3)	$0.16 \times 0.20 \times 0.32$
Couleur de l'échantillon	translucide
Appareil de mesure	Diffractomètre automatique CAD4 Enraf-Nonius
Radiation et longueur d'onde (Å)	AgKα, λ = 0.5609 Monochromateur graphite
Température	ambiante
Type de balayage	ω – 2θ
Résolution maximale $(\sin\theta/\lambda)_{max}$ (Å^{-1})	1.28
Limites h, k, l	$-47 \leq h \leq 47$ $-48 \leq k \leq 48$ $-16 \leq l \leq 16$
Temps d'exposition X (h)	456
Réflexions de contrôle d'intensité (toutes les 2 heures)	$(\bar{1}5\ 9\ \bar{1})$, $(\bar{6}\ 8\ 2)$, $(9\ 7\ \bar{3})$
Réflexions de contrôle d'orientation (toutes les 200 réflexions)	$(\bar{1}1\ 13\ \bar{1})$, $(\bar{6}\ 8\ 2)$, $(10\ 14\ \bar{2})$
Nombre total de réflexions mesurées	29794
Nombre de réflexions uniques moyennées en 2/m	9740
Nombre de réflexions [I > 3 σ(I)]* (2/m)	6610

* Seules les réflexions d'intensité [I > 3 σ(I)] (σ(I) l'écart-type de I) sont utilisées dans nos affinements (voir paragraphe VII.B.1.a).

Tableau (VI.B.2.) : Détails de la mesure réalisée sur la scolécite.

et assez comparables à ceux déterminés par diffraction X par Stuckenschmidt et coll[16] (1997) : a = 18.502 (1), b = 18.974 (2), c = 6.525 (1) Å et β = 90.615 (7)°. Un ensemble de 29794 intensités a été mesuré en balayage ω – 2θ dans le groupe *F1d1* jusqu'à la limite de $(\sin\theta/\lambda)_{max} = 1.28$ Å^{-1} (correspondant à une résolution de 0.39 Å), de la manière suivante : la sphère complète, c'est-à-dire les réflexions (h k l), leurs équivalentes par symétrie et leurs « Friedel », a été enregistrée jusqu'à 0.9 Å^{-1}, puis la demi-sphère (k ≥ 0) pour les réflexions dans la gamme de résolution comprise entre 0.9 et 1.28 Å^{-1}. Nous avons choisi comme réflexions de contrôle d'intensité $(\overline{15}\ 9\ \bar{1})$, $(\bar{6}\ 8\ 2)$ et $(9\ 7\ \bar{3})$ enregistrées toutes les deux heures. Les réflexions $(\overline{11}\ 13\ \bar{1})$, $(\bar{6}\ 8\ 2)$ et $(10\ 14\ \bar{2})$ ont été mesurées toutes les 200 réflexions afin de détecter une éventuelle désorientation du cristal. Le temps total d'exposition aux rayons X du cristal a été de 456 heures. Nous avons réuni l'ensemble des détails expérimentaux dans le tableau (VI.B.2.).

Dans le cas de structure non-centrosymétrique, comme pour la natrolite, nous avons déterminé la polarité de l'énantiomorphe. Une valeur du paramètre *x* de Flack[11] (1983) de -0.12 (3), déterminée à partir de l'affinement structural (programme SHELXL93 ; Sheldrick[12], 1993), a confirmé l'absence de centrosymétrie dans la scolécite.

VI.B.3 Mesures sur le spodumène α

Une première mesure de diffraction X avait été réalisée avec la radiation MoKα (50 kV et 32 mA). Une seconde mesure avec la radiation AgKα (50 kV et 26mA) a été effectuée sur le même échantillon cristallin également à la température ambiante. La maille du spodumène α a été déterminée dans le groupe d'espace *C2/c* avec les radiations monochromatiques (graphite) MoKα (λ = 0.7107 Å) et AgKα (λ = 0.5609 Å). Un ensemble de 25 réflexions mesurées, différent dans les deux expériences, nous a permis de déterminer des paramètres de maille systématiquement plus grands que ceux obtenus par Clark et coll[17] (1969) par diffraction sur poudre : a = 9.449 (3), b = 8.386 (1), c = 5.215 (2) Å et β = 110.10 (2)°) (voir tableau (VI.B.3.)). De plus, ces derniers présentent des valeurs légèrement plus faibles avec la radiation AgKα par rapport à MoKα (différence de 5 à 6 fois leurs écarts-type). Notons qu'en accord avec Clark et coll[17] (1969), quelques réflexions interdites par la symétrie du miroir *c* perpendiculaire à $\vec{b}$ (du type (h 0 l) avec l = 2n + 1) ont été observées dans notre étude, les réflexions suivantes : pour MoKα (2 0 3), (0 0 1) et pour AgKα $(\bar{2}\ 0\ 1)$ et (0 0 1),

	MoKα	**AgKα**
Formule chimique	$LiAl(SiO_2)_6$	-
Masse molaire ($g.mole^{-1}$)	186.1	-
Système cristallin	Monoclinique	-
Groupe d'espace	*C2/c*	-
Paramètres de maille a, b, c (Å) et β (°)	9.462 (1), 8.392 (1), 5.221 (1) 110.18 (1)	9.456 (1), 8.386 (1), 5.216 (1) 110.13 (1)
Volume de la maille ($Å^3$)	389.12 (8)	388.36 (9)
Z	4	-
Densité calculée	3.18	-
Coefficient d'absorption linéaire μ (mm^{-1})	1.05	0.54
Facteurs de transmission T_{min} - T_{max}	0.68 - 0.95	0.82 - 0.97
Dureté	6.5-7	-
Forme de l'échantillon	Parallélépipède	-
Dimensions de l'échantillon (mm^3)	0.06 × 0.18 × 0.36	-
Couleur de l'échantillon	translucide	-
Appareil de mesure	Diffractomètre automatique CAD4 Enraf-Nonius	-
Radiation et longueur d'onde (Å)	MoKα, λ = 0.7107 Monochromateur graphite	AgKα, λ = 0.5609 Monochromateur graphite
Température	Ambiante	
Type de balayage	ω – 2θ	
Résolution maximale $(\sin\theta/\lambda)_{max}$ ($Å^{-1}$)	1.22	1.26
Limites h, k, l	-22 ≤ h ≤ 22 -18 ≤ k ≤ 20 -12 ≤ l ≤ 11	-23 ≤ h ≤ 23 -21 ≤ k ≤ 21 -13 ≤ l ≤ 13
Temps d'exposition X (h)	298	430
Réflexions de contrôle d'intensité (toutes les 2 heures)	$(7\ \bar{5}\ \bar{2})$, $(0\ 0\ \bar{6})$, $(8\ 2\ 2)$	$(\bar{3}\ 3\ \bar{3})$, $(\overline{10}\ 0\ 0)$, $(\bar{2}\ 4\ 2)$, $(\bar{7}\ 5\ 0)$
Réflexions de contrôle d'orientation (toutes les 200 réflexions)	$(7\ 7\ 0)$, $(9\ 1\ \bar{2})$, $(6\ \bar{6}\ \bar{4})$	$(\bar{3}\ 3\ \bar{3})$, $(\bar{2}\ 4\ 2)$, $(\bar{7}\ 7\ 0)$
Nombre total de réflexions mesurées	12984	15850
Nombre de réflexions uniques moyennées en 2/m	2945	3241
Nombre de réflexions [I > 3 σ(I)]* (2/m)	2366	2261

* Seules les réflexions d'intensité [I > 3 σ(I)] (σ(I) l'écart-type de I) sont utilisées dans nos affinements (voir paragraphe VII.B.1.a).

Tableau (VI.B.3.) : Détails des mesures réalisées sur le spodumène α (MoKα et AgKα).

étaient les plus significatives ($I > 3\sigma(I)$). Toutefois ces réflexions n'ont pas été utilisées dans les affinements, comme l'avait suggéré Graham[18] (1975), étant donné qu'elles apparaissent comme des « artefacts » dus à la présence d'autres phases (voir paragraphe I.C.2.a). 12984 réflexions pour la radiation MoKα et 15850 pour AgKα ont été enregistrées respectivement jusqu'à $(\sin\theta/\lambda)_{max} = 1.22$ Å^{-1} (correspondant à une résolution de 0.41 Å) et 1.26 Å^{-1} (0.40 Å) en balayage $\omega - 2\theta$. Nous avons complété les deux collections de données MoKα et AgKα en mesurant la totalité des réflexions jusqu'à une résolution de 0.5 Å^{-1} en balayage ψ (*Psi-scans*, voir paragraphe **II.D.1**) afin de corriger par méthode empirique le phénomène d'absorption (voir paragraphe **III.D.2**). Nous avons choisi les réflexions $(7\ \bar{5}\ \bar{2})$, $(0\ 0\ \bar{6})$, $(8\ 2\ 2)$ pour la radiation MoKα et $(\bar{3}\ 3\ \bar{3})$, $(\overline{10}\ 0\ 0)$, $(\bar{2}\ 4\ 2)$, $(\bar{7}\ 5\ 0)$ pour AgKα pour contrôler les variations de l'intensité au cours de l'expérience ainsi que $(7\ 7\ 0)$, $(9\ 1\ \bar{2})$, $(6\ \bar{6}\ \bar{4})$ (MoKα) et $(\bar{3}\ 3\ \bar{3})$, $(\bar{2}\ 4\ 2)$, $(\bar{7}\ 7\ 0)$ (AgKα) pour vérifier l'orientation du cristal. Les durées totales d'exposition aux rayons X du cristal de spodumène ont été de 298 et 430 heures respectivement pour les radiations MoKα et AgKα. Tous les détails expérimentaux des deux collections des données sont résumés dans le tableau (VI.B.3.).

VI.C- L'ANALYSE ET LE TRAITEMENT DES DONNEES

Le traitement et la réduction des données ainsi que l'analyse de variance des intensités mesurées, ont été réalisés grâce à la chaîne de programmes D.R.E.A.D.D. (Blessing, 1987[19] ; 1989[20]) décrite au chapitre **III**. Dans cette partie, nous ne donnerons pas tous les détails des résultats obtenus par chaque programme de la chaîne, mais uniquement ce qui nous seront utiles pour juger la qualité des données enregistrées.

Rappelons simplement que cette chaîne de programmes (schéma (III.A.1.)) débute par la visualisation (programme VIEW) et l'analyse des profils de raie des intensités (voir paragraphe **III.B-**) : centre, largeur de base (programme REFPK) et limites droite-gauche des pics (programme REFPK et BGLP). D'une façon générale, pour toutes les collections de données, le modèle Lorentzien a été choisi pour déterminer les largeurs de base des pics (équation (III.B.1)). Ensuite, le fond continu est soustrait des intensités qui sont corrigées par la suite de Lorentz-polarisation et intégrées en sommant la contribution de chaque canal (96

au total dans le cas du CAD4 Enraf-Nonius) à l'intensité totale entre les limites du pic (programme BGLP). Les variances des intensités nettes $\sigma_c^2(I)$ résultent d'une analyse de la propagation de l'erreur, déterminée à partir des incertitudes dues au comptage statistique (loi de Poisson), à l'erreur sur l'angle de balayage ($\sigma(\omega) = 0.005°$), à la correction du temps mort et au facteur d'atténuation dû à la présence d'un filtre pour les fortes intensités (programme BGLP).

L'affinement de polynômes décrivant la variation de l'intensité des réflexions de contrôle d'intensité en fonction du temps (voir paragraphe **III.C-**) a permis de corriger les fluctuations rencontrées au cours de l'expérience (programme SCALE3). Les tableaux (VI.C.1), (VI.C.2.) et (VI.C.3.) regroupent l'ensemble des valeurs des coefficients p_i d'instabilité instrumentale associés aux i réflexions de contrôle dans chaque expérience réalisée respectivement sur la natrolite, la scolécite et le spodumène. Le facteur d'appareillage p (McCandlish[21], 1975), moyenné sur l'ensemble des coefficients p_i des réflexions de contrôle de chaque collection permet d'améliorer l'estimation de la variance de chaque intensité suivant :

$$\sigma^2(I) = \sigma_c^2(I) + p^2 I^2 \qquad \text{(VI.C.1.)}$$

Les corrections d'absorption ont été effectuées par intégration numérique Gaussienne (programme ABSORB ; De Titta[22], 1985) (voir paragraphe **III.D.1**), l'indexation des faces de chaque cristal ayant été préalablement déterminée par la procédure MICROR-MICROS de la chaîne de programmes du CAD4 (Enraf-Nonius[8], 1989). Le coefficient d'absorption linéaire μ (équation (II.B.36.)) des matériaux étudiés ainsi que les valeurs minimale et maximale des facteurs de transmission du faisceau diffracté, respectivement T_{min} et T_{max}, sont donnés dans les tableaux expérimentaux correspondant (tableaux (VI.B.1.), (VI.B.2.) et (VI.B.3.)). Afin de tenir compte de l'éventuelle inhomogénéité du faisceau incident, la correction empirique d'absorption de Blessing[23] (1995) (voir paragraphe **III.D.2**) a également été considérée pour les données sur la scolécite et le spodumène (programme SORTAV), comme nous avions collecté un grand nombre de réflexions équivalentes présentant des chemins optiques différents dans le cristal (balayage en angle ψ). L'ensemble des fonctions harmoniques sphériques d'ordre l pair et impair jusqu'à respectivement $l_{0max} = 8$ et $l_{1max} = 7$ ont permis de décrire les surfaces de transmission et d'obtenir les meilleurs facteurs d'accord interne des données (voir paragraphe **III.E.2**). Notons qu'en ce qui concerne la natrolite, une telle correction n'a pas été très efficace et seule la correction d'absorption numérique a été effectuée.

(h k l)	sinθ/λ	I_{min} -I_{max}	σ(I_{min}) - σ(I_{max})	I_{moy}	RMSD/ESD	p_i	σ(p_i)
11 11 1	0.43	448.65 - 502.09	4.38 - 4.64	473.60	12.21/4.50	0.00772 0.00581	0.00006 0.00003
10 4 4	0.42	1092.45 - 1267.53	7.02 - 7.65	1200.74	33.67/7.40	0.01172 0.01377	0.00014 0.00020
0 0 8	0.61	2126.58 - 2367.30	13.49 - 13.56	2249.63	63.07/13.52	0.00844 0.00212	0.00007 0.00001
						p	**σ(p)**
						0.00754	0.00006

Tableau (VI.C.1.) : Caractéristiques des réflexions (h k l) de contrôle d'intensité de l'expérience réalisée sur la natrolite, leur résolution sinθ/λ (en $Å^{-1}$), leurs intensités extrémales (I_{min}, I_{max}) et moyennes I_{moy} et leur coefficient d'instabilité instrumentale p_i et moyenne p.

(h k l)	sinθ/λ	I_{min} -I_{max}	σ(I_{min}) - σ(I_{max})	I_{moy}	RMSD/ESD	p_i	σ(p_i)
-15 9 -1	0.48	250.40 - 295.09	2.47 - 2.69	264.08	4.11/2.54	0.0122	0.0002
-6 8 2	0.31	202.63 - 251.78	2.09 - 2.34	228.73	6.02/2.23	0.0244	0.0006
9 7 -3	0.38	543.36 - 576.06	5.50 - 5.66	559.96	6.16/5.58	0.00192	0.00001
						p	**σ(p)**
						0.0100	0.0001

Tableau (VI.C.2.) : Caractéristiques des réflexions (h k l) de contrôle d'intensité de l'expérience réalisée sur la scolécite. La légende est identique à celle du tableau (VI.C.1.).

(h k l)	sinθ/λ	I_{min} -I_{max}	σ(I_{min}) - σ(I_{max})	I_{moy}	RMSD/ESD	p_i	σ(p_i)
7 -5 -2	0.48	1009.32 - 1192.73	8.64 - 9.43	1120.64	25.98/9.13	0.0152	0.0002
0 0 -6	0.61	730.09 - 825.77	8.63 - 9.21	781.34	18.68/8.95	0.00831	0.00007
8 2 2	0.57	357.66 - 399.27	5.71 - 6.01	376.62	9.04/5.85	0.0	0.0
						p	**σ(p)**
						0.0128	0.0002

Tableau (VI.C.3.a.) : Caractéristiques des réflexions (h k l) de contrôle d'intensité de l'expérience réalisée sur le spodumène pour la radiation MoKα. La légende est identique à celle du tableau (VI.C.1.).

(h k l)	sinθ/λ	I_{min} -I_{max}	$\sigma(I_{min})$ - $\sigma(I_{max})$	I_{moy}	RMSD/ESD	p_i	$\sigma(p_i)$
-3 3 -3	0.44	155.53 - 182.09	2.77 - 2.98	171.69	5.15/2.89	0.0240	0.0006
-10 0 0	0.56	282.10 - 310.61	4.34 - 4.54	296.23	5.08/4.44	0.00517	0.00003
-2 4 2	0.31	192.00 - 218.56	2.50 -2.67	199.11	3.57/2.55	0.00884	0.00008
-7 5 0	0.49	561.86 - 686.34	5.69 - 6.28	603.11	12.35/5.87	0.0174	0.0003
						p	**σ(p)**
						0.0160	0.0003

Tableau (VI.C.3.b.) : Caractéristiques des réflexions (h k l) de contrôle d'intensité de l'expérience réalisée sur le spodumène pour AgKα. La légende est identique à celle du tableau (VI.C.1.)

Les moyennes des intensités (voir paragraphe **III.E-**), données en fonction de sinθ/λ (tableaux (VI.C.4), (VI.C.5) et (VI.C.6.)) et en fonction des facteurs de structure au carré (tableaux (3.1.), (3.2.) et (3.3.) de l'annexe **3**) ainsi que l'analyse de variance sur ces dernières (voir paragraphe **III.F-**) (tableaux (3.4.), (3.5.) et (3.6.) de l'annexe **3**) ont alors été effectuées (programme SORTAV) afin de juger de la consistance interne et de la qualité des données dans chaque mesure. Dans les structures non-centrosymétriques comme la natrolite et la scolécite, la moyenne des réflexions a été réalisée initialement dans les groupes respectifs mm2 et m afin de tenir compte de la diffusion anomale (voir paragraphe VII.A.1.b). Une fois atteinte la convergence des affinements par la méthode des moindres carrés, le phénomène de diffusion anomale a été corrigé dans chacun de ces composés. De plus dans le cas de la scolécite, la moyenne des intensités mesurées a alors été effectuée dans le groupe de Laue correspondant 2/m et les affinements ont ensuite été repris sur les données ainsi moyennées. Dans le cas de la structure centrosymétrique du spodumène, les données ont été moyennées directement en 2/m. Dans tous les cas, nous avons préférentiellement choisi une pondération en $w_i = 1/\sigma_i(I_i)$, où $\sigma_i(I_i)$ correspond à l'écart-type sur la $i^{ème}$ intensité I_i et un traitement des réflexions discordantes comme une sous-pondération de ces dernières par rapport à la médiane de l'échantillon des intensités équivalentes (voir paragraphe *III.E.1.b.α*).

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

$S = \frac{\sin\theta}{\lambda}$	R_1	R_2	R_w	Z	N_{tot}	N_{moy}
0. < S < 0.500	0.0100	0.0138	0.0113	1.038	1236	320
0.500 < S < 0.600	0.0179	0.0260	0.0235	1.147	488	230
0.600 < S < 0.650	0.0072	0.0086	0.0138	0.982	433	145
0.650 < S < 0.700	0.0195	0.0219	0.0258	1.141	365	172
0.700 < S < 0.750	0.0258	0.0284	0.0306	0.987	54	27
0.750 < S < 0.800	0.0205	0.0154	0.0323	1.095	42	21
0.800 < S < 0.850	0.0339	0.0338	0.0398	1.171	44	22
0.850 < S < 0.900	0.0348	0.0276	0.0464	1.037	48	24
0.900 < S < 0.950	0.0680	0.0631	0.0651	1.343	46	23
0.950 < S < 1.000	0.0451	0.0320	0.0593	1.249	58	29
1.000 < S < 1.050	0.0621	0.0505	0.0729	1.237	54	27
1.050 < S < 1.100	0.0673	0.0425	0.0666	1.153	58	29
0 < S < 1.100	0.0102	0.0116	0.0152	1.065	2926	1069

Tableau (VI.C.4.) : Facteurs de consistance interne R_1, R_2, R_w et Z (équations (III.E.10.) et (III.E.11.)) des données moyennées en mm2 de la natrolite pour chaque intervalle de $S = \sin\theta/\lambda$ et sur la totalité (dernière ligne). N_{tot} et N_{moy} sont respectivement le nombre total de réflexions mesurées à moyenner et de réflexions uniques moyennées.

$S = \frac{\sin\theta}{\lambda}$	R_1	R_2	R_w	Z	N_{tot}	N_{moy}
0. < S < 0.500	0.0186	0.0292	0.0151	0.963	4907	1148
0.500 < S < 0.600	0.0240	0.0264	0.0322	1.212	1684	842
0.600 < S < 0.650	0.0285	0.0299	0.0385	1.254	1116	558
0.650 < S < 0.700	0.0270	0.0278	0.0364	1.124	1244	622
0.700 < S < 0.750	0.0344	0.0357	0.0443	1.076	1496	748
0.750 < S < 0.800	0.0458	0.0450	0.0571	1.056	1734	867
0.800 < S < 0.850	0.0455	0.0449	0.0583	1.096	1842	921
0.850 < S < 0.900	0.0613	0.0641	0.0710	1.094	1804	902
0.900 < S < 0.950	0.0542	0.0548	0.0631	0.950	106	53
0.950 < S < 1.000	0.1097	0.1059	0.1146	1.151	108	54
1.000 < S < 1.050	0.0873	0.0973	0.0880	0.999	112	56
1.050 < S < 1.100	0.1389	0.1420	0.1198	1.083	120	60
1.100 < S < 1.150	0.1537	0.1620	0.1262	0.920	130	65
1.150 < S < 1.200	0.1500	0.1399	0.1202	0.935	126	63
1.200 < S < 1.250	0.2581	0.2359	0.1931	1.111	138	69
1.250 < S < 1.300	0.2899	0.3120	0.2262	1.054	78	39
0 < S < 1.280	0.0205	0.0293	0.0232	1.045	16745	7067

Tableau (VI.C.5.) : Facteurs de consistance interne des données moyennées en m de la scolécite pour chaque intervalle de $\sin\theta/\lambda$ et sur la totalité (dernière ligne). Les légendes sont identiques à celles du tableau (VI.C.4.).

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

$S = \frac{\sin\theta}{\lambda}$	R_1	R_2	R_w	Z	N_{tot}	N_{moy}
0. < S < 0.500	0.0210	0.0342	0.0148	0.876	3620	207
0.500 < S < 0.600	0.0160	0.0227	0.0173	0.825	741	146
0.600 < S < 0.650	0.0125	0.0152	0.0151	0.867	541	94
0.650 < S < 0.700	0.0160	0.0218	0.0184	0.762	434	111
0.700 < S < 0.750	0.0242	0.0254	0.0255	0.918	510	130
0.750 < S < 0.800	0.0253	0.0284	0.0275	0.937	606	152
0.800 < S < 0.850	0.0257	0.0292	0.0268	0.924	650	160
0.850 < S < 0.900	0.0303	0.0328	0.0295	0.804	782	189
0.900 < S < 0.950	0.0343	0.0322	0.0344	0.895	836	210
0.950 < S < 1.000	0.0371	0.0365	0.0352	0.879	918	236
1.000 < S < 1.050	0.0358	0.0338	0.0348	0.845	1011	255
1.050 < S < 1.100	0.0423	0.0366	0.0408	0.955	840	282
1.100 < S < 1.150	0.0412	0.0320	0.0443	1.085	606	303
1.150 < S < 1.200	0.0448	0.0344	0.0467	1.115	614	307
1.200 < S < 1.250	0.0424	0.0313	0.0463	1.210	224	112
0 < S < 1.220	0.0214	0.0331	0.0212	0.903	12933	2894

Tableau (VI.C.6.a.) : Facteurs de consistance interne (équation (III.E.10.)) des données du spodumène avec la radiation MoKα, pour chaque intervalle de $\sin\theta/\lambda$ et sur la totalité (dernière ligne). Les légendes sont identiques à celles du tableau (VI.C.4.).

$S = \frac{\sin\theta}{\lambda}$	R_1	R_2	R_w	Z	N_{tot}	N_{moy}
0. < S < 0.500	0.0181	0.0280	0.0143	0.789	3517	207
0.500 < S < 0.600	0.0155	0.0249	0.0162	0.821	908	145
0.600 < S < 0.650	0.0193	0.0253	0.0225	0.943	456	95
0.650 < S < 0.700	0.0183	0.0215	0.0208	0.862	430	110
0.700 < S < 0.750	0.0259	0.0269	0.0264	0.896	510	130
0.750 < S < 0.800	0.0288	0.0297	0.0291	0.845	587	151
0.800 < S < 0.850	0.0338	0.0313	0.0337	0.928	632	161
0.850 < S < 0.900	0.0422	0.0442	0.0361	0.868	737	188
0.900 < S < 0.950	0.0514	0.0465	0.0425	0.866	830	210
0.950 < S < 1.000	0.0558	0.0514	0.0450	0.907	923	238
1.000 < S < 1.050	0.0556	0.0467	0.0462	0.964	998	252
1.050 < S < 1.100	0.0732	0.0595	0.0555	0.970	1115	284
1.100 < S < 1.150	0.0947	0.0752	0.0656	0.895	1200	303
1.150 < S < 1.200	0.1092	0.0826	0.0732	0.928	1312	335
1.200 < S < 1.250	0.1366	0.1161	0.0861	0.928	1452	369
1.250 < S < 1.300	0.1204	0.0917	0.0798	0.949	242	62
0 < S < 1.260	0.0213	0.0280	0.0250	0.877	15849	3240

Tableau (VI.C.6.b.) : Facteurs de consistance interne des données moyennées en 2/m du spodumène avec la radiation AgKα pour chaque intervalle de $\sin\theta/\lambda$ et sur la totalité (dernière ligne). Les légendes sont identiques à celles du tableau (VI.C.4.).

Une fois le traitement des données expérimentales achevé, les intensités des réflexions pourront être utilisées dans les affinements par moindres carrés, dont la méthode a été décrite au chapitre **V**. Le modèle multipolaire de la densité électronique de Hansen et Coppens[24] (1978) permettra de modéliser cette distribution dans les composés étudiés et le formalisme du modèle Kappa de Coppens et coll[25] (1979) d'obtenir les charges atomiques (voir chapitre **VII**). Un certain nombre d'hypothèses seront alors établies et des stratégies d'affinement élaborées afin de mener à mieux ces affinements dans chacun des composés et de déterminer avec précision la densité électronique et les propriétés électrostatiques de ces matériaux.

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

CHAPITRE VII

GENERALITES SUR LA DETERMINATION DE STRUCTURE ET DE DENSITE ELECTRONIQUE DANS LES COMPOSES ETUDIES : LES HYPOTHESES, LES STRATEGIES ET LES AFFINEMENTS

VII.A- LES HYPOTHESES DE TRAVAIL 155

VII.A.1 Facteurs de diffusion atomique 155

VII.A.1.a Contributions des électrons de cœur et de valence 155

VII.A.1.b Corrections du phénomène de diffusion anomale 159

VII.A.2 Paramètres du modèle multipolaire 164

VII.A.2.a Extension de la déformation non-sphérique 164

VII.A.2.b Définition des fonctions radiales 164

VII.A.2.c Choix des repères locaux 165

VII.A.2.d Contraintes dans les affinements 168

VII.A.2.d.α Contrainte d'électroneutralité 168

VII.A.2.d.β Contraintes de symétrie 168

VII.A.2.d.γ Contrainte du type «natrolite» dans les affinements de la scolécite 169

VII.B- LES STRATEGIES D'AFFINEMENT 171

VII.B.1 Redétermination précise de la structure des matériaux étudiés 172

VII.B.1.a Affinement avec toutes les données 173

VII.B.1.b Affinement avec les données haut angle 174

VII.B.2 Affinement multipolaire de la densité électronique 174

VII.B.2.a Populations de valence et coefficients de contraction-dilatation κ 175

VII.B.2.b Populations multipolaires et coefficients de contraction-dilatation κ' 175

VII.B.3 Affinement Kappa : obtention des charges atomiques des silicates 177

VII.C- LES APPLICATIONS AUX COMPOSES ETUDIES 178

VII.C.1 La natrolite 178

VII.C.1.a Affinements structural et multipolaire 178

VII.C.1.b Affinement Kappa 181

VII.C.2 La scolécite 182

VII.C.2.a Affinements structural et multipolaire 182

VII.C.2.b Affinement Kappa 186

VII.C.3 Le spodumène α 190

VII.C.3.a Affinements structural et multipolaire 190

VII.C.3.b Affinement Kappa 195

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 199

CHAPITRE VII

GENERALITES SUR LA DETERMINATION DE STRUCTURE ET DE DENSITE ELECTRONIQUE DANS LES COMPOSES ETUDIES : LES HYPOTHESES, LES STRATEGIES ET LES AFFINEMENTS

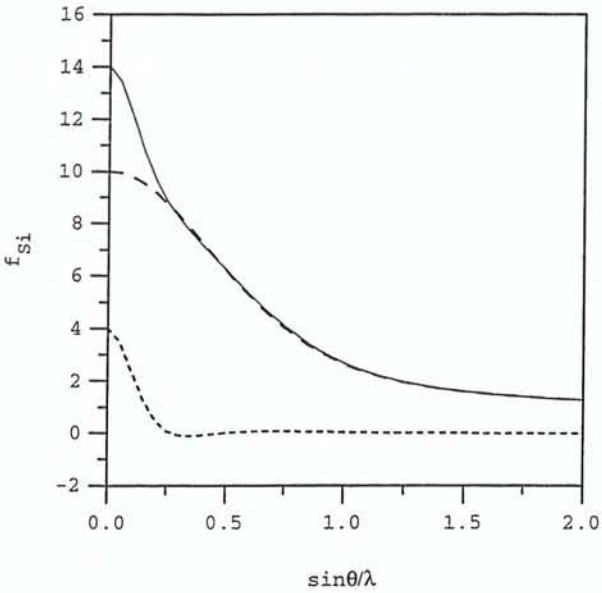
VII.A- LES HYPOTHESES DE TRAVAIL

VII.A.1 Facteurs de diffusion atomique

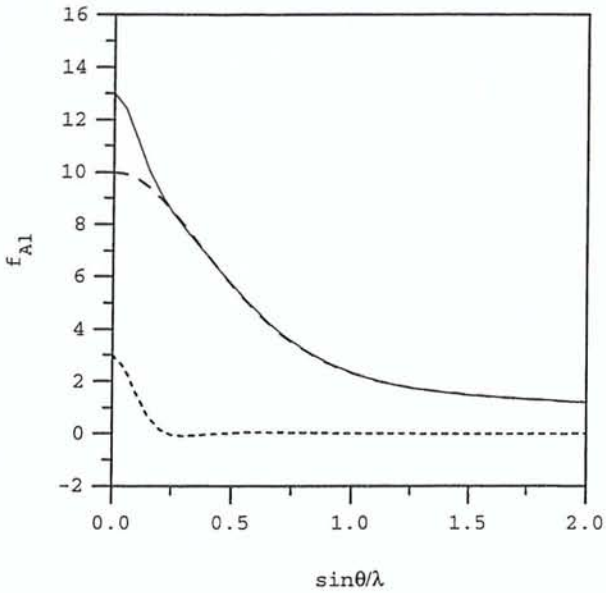
VII.A.1.a Contributions des électrons de cœur et de valence

Les facteurs de diffusion $f(H)$ des atomes (équation (II.B.3.)) présents dans les différents matériaux silicatés que nous avons considérés, sont basés sur les fonctions d'onde des orbitales atomiques de Hartree-Fock (Cromer et Waber[26], 1974) dont le calcul peut se faire à partir des coefficients de Clementi et Roetti[27] (1974). Afin de les introduire directement dans le formalisme sphérique, Kappa (Coppens et coll[25], 1979) ou multipolaire de Hansen-Coppens[24] (1978) de la densité électronique (voir paragraphes IV.A.2.a, IV.A.2.b et IV.A.2.c), ces facteurs s'expriment suivant deux contributions dues aux électrons de cœur et à ceux de valence (Cromer et Waber[26], 1974). La figure [VII.A.1] montre les variations en fonction de $|\vec{H}|/2 = \sin\theta/\lambda$ des facteurs de diffusion du cœur et de la valence des atomes neutres de silicium, d'aluminium et d'oxygène, rencontrés dans les silicates étudiés :

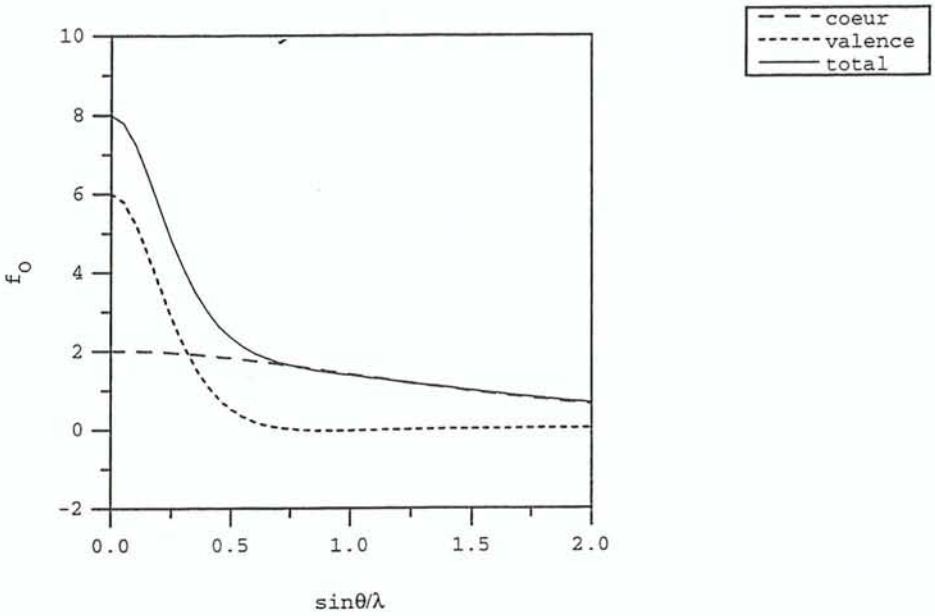
Le facteur de diffusion d'un atome correspond à la somme des facteurs de diffusion des électrons de cœur et de valence. Rappelons que le facteur de diffusion de valence $f^{val}(H)$ est normé à un électron dans le modèle multipolaire de la densité électronique de Hansen-Coppens[24] (1978) (équation (IV.A.16.)).



(a)



(b)



(c)

Figures [VII.A.1.] : Contributions des électrons de cœur $f^{coeur}(H)$ et de valence $f^{val}(H)$ aux facteurs de diffusion $f(H)$ pour les atomes : Si (a), Al (b) et O (c) en fonction de $|\vec{H}|/2 = \sin\theta/\lambda$ (en $Å^{-1}$).

Comme les configurations de valence des atomes Si, Al et O sont successivement $3s^2 3p^2$, $3s^2 3p^1$ et $2s^2 2p^4$, les facteurs de diffusion sphériques correspondants sont calculés à partir des contributions de chacune des orbitales pondérées par leurs populations électroniques respectives de la manière suivante :

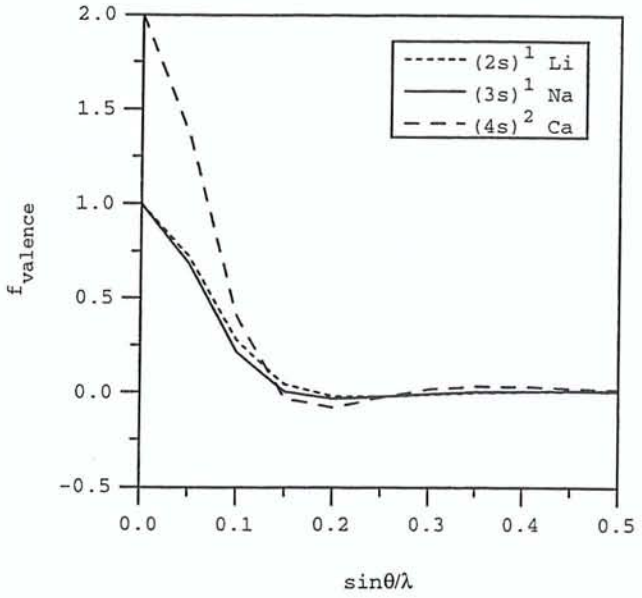
$$f_{Si}^{val}(H) = \frac{1}{4}\left(2f_{Si}^{3s}(H) + 2f_{Si}^{3p}(H)\right) = \frac{1}{2}\left(f_{Si}^{3s}(H) + f_{Si}^{3p}(H)\right)$$

$$f_{Al}^{val}(H) = \frac{1}{3}\left(2f_{Al}^{3s}(H) + f_{Al}^{3p}(H)\right) \qquad \text{(VII.A.1.)}$$

$$f_{O}^{val}(H) = \frac{1}{6}\left(2f_{O}^{2s}(H) + 4f_{O}^{2p}(H)\right) = \frac{1}{3}\left(f_{O}^{2s}(H) + 2f_{O}^{2p}(H)\right)$$

Dans le modèle multipolaire de Hansen-Coppens[24] (1978), la déformation électronique (non-sphérique) de valence sera traduite, quant à elle, par les fonctions angulaires harmoniques sphériques réelles modulées par les fonctions radiales du type Slater (équation (IV.A.12.)).

Dans le cas des atomes de sodium (natrolite), de calcium (scolécite) et de lithium (spodumène), les facteurs de diffusion seront ceux d'atomes ionisés. En effet, le facteur de diffusion des électrons de valence du type s (2s, 3s ou 4s) n'a de valeurs significatives que très près de l'origine du réseau réciproque (figure [VII.A.2.]) ce qui correspond à une densité électronique de la couche s, très diffuse dans l'espace direct. Très peu de réflexions apporteront donc une information sur la valence de ces atomes. Ce nombre de réflexions situées à très bas angle de Bragg dépend bien entendu des valeurs des paramètres de la maille cristalline.



Figures [VII.A.2.] : Contributions des électrons de valence au facteur de diffusion des atomes Li ($2s^1$), Na ($3s^1$) et Ca ($4s^2$) en fonction de $\sin\theta/\lambda$ (en $Å^{-1}$).

La figure [VII.A.3.] montre les variations des facteurs de diffusion des cations Na^+, Ca^{2+} et Li^+ dont les valeurs sont données dans les *Tables Internationales de Cristallographie* (Cromer et Waber[28], 1974) :

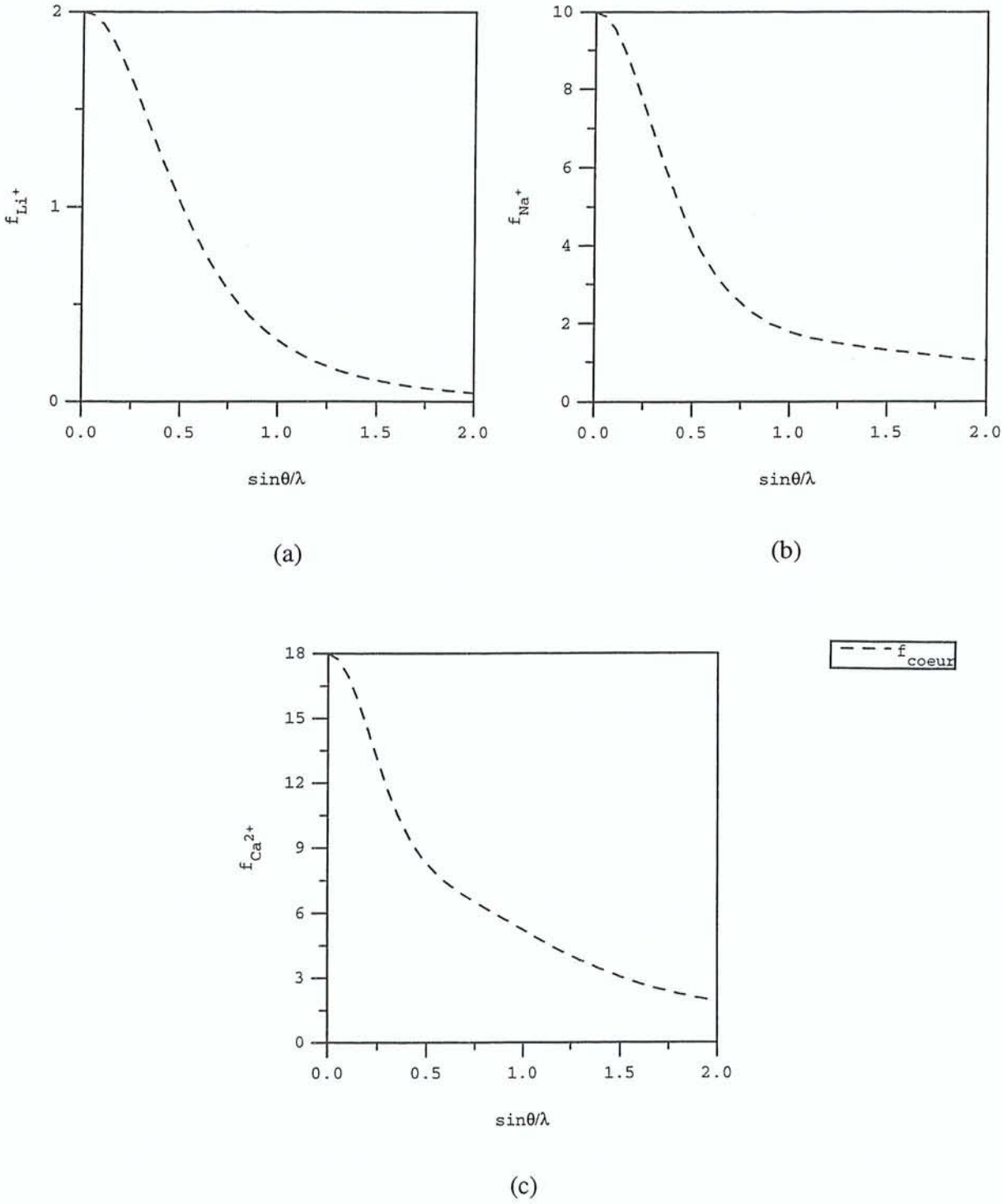


Figure [VII.A.3.] : Contributions des électrons de cœur au facteur de diffusion des cations Li^+ (a), Na^+ (b) et Ca^{2+} (c) en fonction de $\sin\theta/\lambda$ (en $Å^{-1}$).

Etant donné la faible information apportée par les données expérimentales à la fonction de valence de ces cations, leurs populations P^{val} (équations (IV.A.6.) et (IV.A.7.)) ne seront donc pas affinées. Comme d'une manière générale, l'électroneutralité de l'unité asymétrique est imposée durant les affinements, pour respecter la neutralité électrique du cristal (Coppens[29], 1997), l'excédent de charge 1+ dans la natrolite (Na^+) et le spodumène (Li^+) est réparti respectivement sur les cinq et les trois atomes d'oxygène de l'unité asymétrique correspondante. Dans la scolécite, la charge 2+ du cation Ca^{2+} est partagée par les dix atomes O. Par conséquent, les populations de valence initiales des atomes O seront de 6.2 au lieu de 6.0 pour le squelette zéolithique (natrolite et scolécite) et de 6.17 pour le spodumène. En ce qui concerne l'atome d'hydrogène des molécules d'eau des zéolithes (natrolite et scolécite), il sera considéré comme un atome d'hydrogène lié (Stewart et coll[30], 1965).

VII.A.1.b Corrections du phénomène de diffusion anomale

Au facteur de diffusion $f_j^0(H)$ de chaque atome j (symbole 0 pour l'absence de diffusion anomale) s'ajoute la contribution des coefficients $\Delta f_j'$ et $\Delta f_j''$ (équation (II.B.5.)), constants sur toute la résolution et traduisant le phénomène de diffusion anomale :

$$f_j^0 + \Delta f_j' + i\Delta f_j'' = |f_j| e^{i\delta_j} \qquad \text{(VII.A.2.)}$$

où dans le second membre de cette équation, $|f_j|$ et δ_j désigne respectivement le module et la phase du facteur de diffusion. Les valeurs de $\Delta f_j'$ et $\Delta f_j''$ sont regroupés dans le tableau (VII.A.1.) suivant (Creagh et McAuley[31], 1995).

Les coefficients de la diffusion anomale de $\Delta f_j'$ et $\Delta f_j''$ sont inclus dans le facteur de structure calculé $F_{calc}(\vec{H})$ pour les affinements de structure, cependant leur contribution doit être retirée des facteurs de structure observé $|F_{obs}(\vec{H})|$ et calculé (module $|F_{calc}(\vec{H})|$ et phase $\varphi_{\vec{H}\,calc}$) dans la représentation de la densité électronique par synthèse de Fourier (Souhassou et coll[32], 1995).

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

	MoKα		AgKα	
	$\Delta f_j'$	$\Delta f_j''$	$\Delta f_j'$	$\Delta f_j''$
Li	-0.0003	0.0001	-0.0004	0.0
O	0.0106	0.0060	0.0056	0.0036
Na	0.0362	0.0249	0.0218	0.0150
Al	0.0645	0.0514	0.0406	0.0313
Si	0.0817	0.0704	0.0522	0.0431
Ca	0.2262	0.3064	0.1611	0.1926

Tableau (VII.A.1.) : Coefficients de diffusion anomale de $\Delta f_j'$ et $\Delta f_j''$ pour les radiations MoKα et AgKα des atomes étudiés.

Le facteur de structure calculé sans tenir compte du phénomène de diffusion anomale (symbole 0) s'exprime par :

$$F^0_{calc}(\vec{H}) = A^0_{calc} + i B^0_{calc}$$

avec $A^0_{calc} = \sum_j \left|f^0_j(\vec{H})\right| T_j(\vec{H}) \cos\left(2\pi\, \vec{H}.\vec{r}_j\right)$ et $B^0_{calc} = \sum_j \left|f^0_j(\vec{H})\right| T_j(\vec{H}) \sin\left(2\pi\, \vec{H}.\vec{r}_j\right)$ (VII.A.3.)

où $T_j(\vec{H})$ désigne le facteur de température de l'atome j. En tenant compte de la diffusion anomale (équation (VII.A.2.)), $F_{calc}(\vec{H})$ s'écrira :

$$F_{calc}(\vec{H}) = \left|F_{calc}(\vec{H})\right| e^{i\varphi_{\vec{H}\,calc}} = A_{calc} + i B_{calc}$$

$$A_{calc} = \sum_j \left|f_j(\vec{H})\right| T_j(\vec{H}) \cos\left(2\pi\, \vec{H}.\vec{r}_j + \delta_j(\vec{H})\right) \text{ et } B_{calc} = \sum_j \left|f_j(\vec{H})\right| T_j(\vec{H}) \sin\left(2\pi\, \vec{H}.\vec{r}_j + \delta_j(\vec{H})\right)$$

(VII.A.4.)

De la même manière, le facteur de structure observé et affecté par le phénomène de diffusion anomale s'exprime par :

$$F_{obs}(\vec{H}) = A_{obs} + i B_{obs}$$

$$\text{avec } A_{obs} = \left|F_{obs}\right| \frac{A_{calc}}{\left|F_{calc}\right|} \text{ et } B_{obs} = \left|F_{obs}\right| \frac{B_{calc}}{\left|F_{calc}\right|} \qquad \text{(VII.A.5.a.)}$$

c'est-à-dire que la phase $\varphi_{\vec{H}}$ associée au facteur de structure observé F_{obs} sera celle du facteur de structure calculé F_{calc} tenant compte de la contribution de la diffusion anomale :

$$\tan(\varphi_{\vec{H}}) = \frac{B_{obs}}{A_{obs}} = \frac{B_{calc}}{A_{calc}} \qquad \text{(VII.A.5.b.)}$$

Une première méthode permettant de corriger les facteurs de structure observés de la diffusion anomale consiste à écrire (Souhassou et coll[32], 1995) :

$$F^0_{obs}(\vec{H}) = A^0_{obs} + i\,B^0_{obs}$$

$$\text{avec } A^0_{obs} = A_{obs} - (A_{calc} - A^0_{calc}) \text{ et } B^0_{obs} = B_{obs} - (B_{calc} - B^0_{calc}) \qquad \text{(VII.A.6.)}$$

Seules les valeurs du module du facteur de structure $\left|F^0(\vec{H})\right|$ et de sa phase $\varphi^0_{\vec{H}}$ peuvent être utilisées dans la synthèse de Fourier :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V}\sum_{\vec{H}}\left|F^0(\vec{H})\right| T_j(\vec{H}) \exp[i\,\varphi^0_{\vec{H}} - 2\pi i \vec{H}.\vec{r}] \qquad \text{(VII.A.7.)}$$

Cette correction de la diffusion anomale a été utilisée dans les données mesurées sur la natrolite et la scolécite. Dans le cas du spodumène, nous avons considéré une seconde méthode permettant d'éviter que la diffusion anomale n'affecte le facteur de structure observé, qui intervient dans la synthèse de Fourier lors de la représentation de la densité électronique (programme JIMMY ; Hansen et Coppens[24], 1978)). Le facteur de structure observé auquel la contribution de la diffusion anomale a été retirée s'écrira alors :

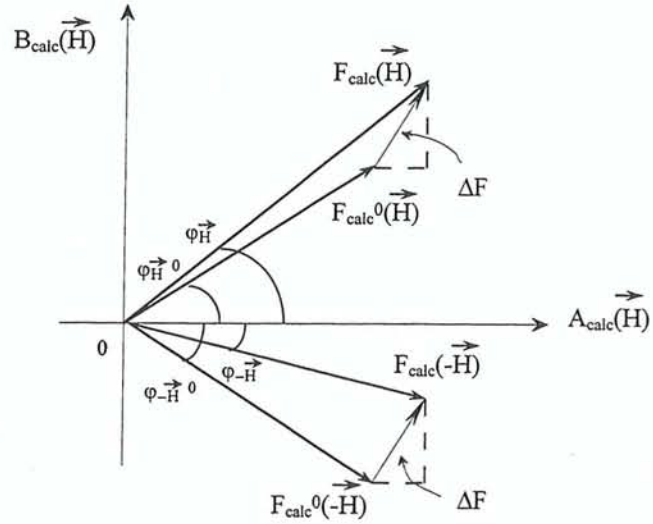
$$F^0_{obs}(\vec{H}) = A^0_{obs} + i\,B^0_{obs}$$

$$\text{où } A^0_{obs} = \left|F_{obs}(\vec{H})\right| \cos\varphi'^0 \text{ et } B^0_{obs} = \left|F_{obs}(\vec{H})\right| \sin\varphi'^0$$

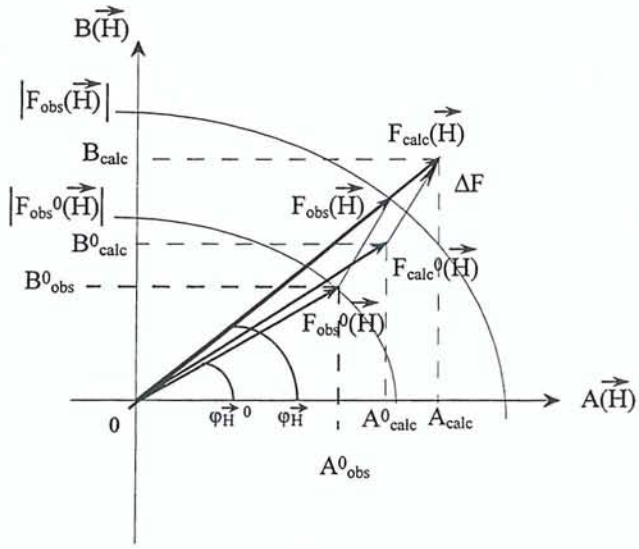
$$\text{avec } \left(\cos\varphi'^0 = \frac{A^0_{calc}}{\left|F_{calc}(\vec{H})\right|} ; \sin\varphi'^0 = \frac{B^0_{calc}}{\left|F_{calc}(\vec{H})\right|} \right) \qquad \text{(VII.A.8.)}$$

Nous verrons dans le cas d'une structure non-centrosymétrique comme la natrolite et la scolécite, comment l'effet de la diffusion anomale peut être corrigé par ces méthodes en fin d'affinement afin de respecter la loi de Friedel $I(\vec{H}) = I(-\vec{H})$, ou encore $F^*(\vec{H}) = F(-\vec{H})$, le symbole * désignant la quantité complexe conjuguée du facteur de structure $F(\vec{H})$ (schéma [VII.A.4.]).

Dans le cas d'une structure centrosymétrique comme le spodumène, nous introduirons simplement les coefficients f ' et f " dans les facteurs de structure calculés mais sans apporter de corrections supplémentaires car la loi de Friedel ($I(\vec{H}) = I(-\vec{H})$ ou $F^*(\vec{H}) = F(-\vec{H})$) est respectée dans ce cas (schéma [VII.A.5.]).

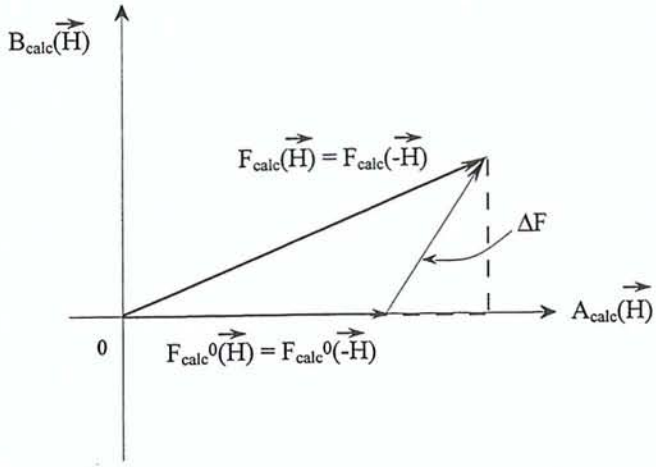


(a)

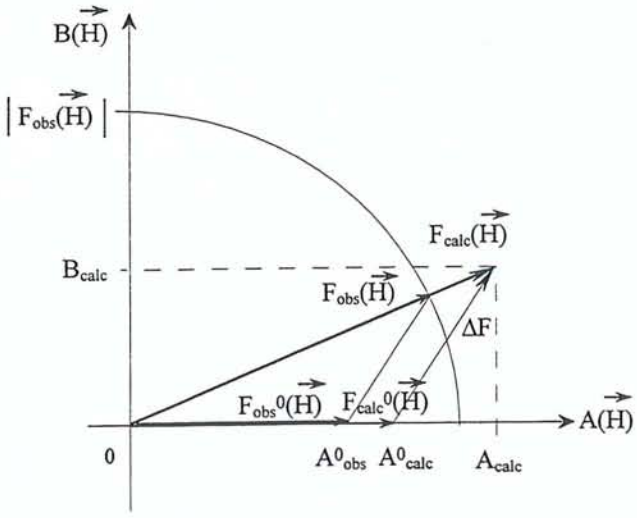


(b)

<u>Schéma</u> [VII.A.4.] : Représentation du facteur de structure $F(\vec{H})$ et de $F(-\vec{H})$ pour une structure non-centrosymétrique en tenant compte de la contribution de la diffusion anomale (a) ($\Delta F = \sum_j (\Delta f_j' + i\Delta f_j'')\, T_j(\vec{H}) \exp(2i\pi \vec{H}.\vec{r}_j)$ volontairement exagérée sur le schéma) et interprétation graphique de la correction apportée dans ce cas (b).



(a)



(b)

Schéma [VII.A.5.] : Représentation du facteur de structure $F(\vec{H})$ dans le cas d'une structure centrosymétrique en tenant compte de la contribution de la diffusion anomale (a) ($\Delta F = \sum_j (\Delta f_j' + i\Delta f_j'')\, T_j(\vec{H}) \exp(2i\pi \vec{H}.\vec{r}_j)$ volontairement exagérée sur le schéma) et interprétation graphique de la correction apportée dans ce cas (b).

VII.A.2 Paramètres du modèle multipolaire

VII.A.2.a Extension de la déformation non-sphérique

Pour les atomes Si (en site tétraédrique) et Al (en site tétraédrique ou octaédrique), la modélisation multipolaire (Hansen et Coppens[24], 1978) de la déformation non-sphérique du pseudo-atome a été étendue aux hexadécapôles (l_{max} = 4). Dans le cas des atomes O des molécules d'eau ou ceux du squelette silicaté ou aluminosilicaté, l'ordre l_{max} = 3 (octupôles) est suffisant pour décrire leur déformation électronique. Quant aux atomes d'hydrogène des molécules d'eau des zéolithes, les dipôles (l_{max} = 1) permettent généralement de décrire la déformation de la densité électronique de ces atomes au sein de la molécule d'eau (liaison H-O) ou d'une liaison hydrogène (H...O). L'ordre quadrupôlaire (l = 2) pour les atomes H nécessite en général des données de diffraction des neutrons. Notons que les populations multipolaires P_{lm} des cations Li^+, Na^+ et Ca^{2+} comme leurs populations de valence sphériques P^{val} ne seront pas déterminées dans les affinements.

VII.A.2.b Définition des fonctions radiales

Comme nous l'avons évoqué précédemment dans le chapitre **IV**, les fonctions radiales utilisées dans le modèle multipolaire de Hansen-Coppens[24] (1978) sont des fonctions du type Slater R_{n_l} (équation (IV.A.12.)) dépendant des coefficients ζ_l et n_l définis pour chaque atome et chaque ordre l de l'extension multipolaire. Les coefficients ζ_l sont obtenus à partir des fonctions d'onde de Clementi et Raimondi[33] (1963) pour les différentes couches électroniques de l'atome. Nous supposerons que la déformation non-sphérique de la densité électronique d'un atome peut être décrite par l'ensemble de ses électrons de valence. Dans la pratique, pour chaque atome, un seul coefficient ζ sera donné pour $l = [1, l_{max}]$, puisqu'on ne peut affiner dans la version actuelle du programme MOLLY (Hansen et Coppens[24], 1978) qu'un seul paramètre κ' pour l'ensemble des électrons de valence. La valeur de ζ utilisée correspond à la moyenne des ζ_l des couches électroniques participant à la densité électronique de valence (tableau (VII.A.2.)). Rappelons que les coefficients n_l sont choisis supérieurs ou égaux à l et de telle manière à ce que le maximum de la fonction R_{n_l} se situe en $r_{max} = n_l / \zeta$ ou $r_{max} = n_1 / \kappa' \zeta$, lorsque le coefficient de contraction-dilatation κ' est affiné (voir paragraphe *IV.A.2.c.β*). Les meilleures valeurs des n_l peuvent être accordées en fonction des

résidus de densité électronique (Souhassou et coll[32], 1995) dans les liaisons atomiques (tableau (VII.A.2.)).

	ζ		n_l			
	(bohr^{-1})	(Å^{-1})	$l = 1$	$l = 2$	$l = 3$	$l = 4$
Si	3.05	1.614	6 4 4	6 4 4	6 4 4	6 4 4
Al	2.72	1.439	6 4 4	6 4 4	6 4 4	6 4 4
O	4.50	2.381	2 2 2	2 2 2	3 3 3	
H	2.26	1.196	1 1 -			

Tableau (VII.A.2.) : Ensemble des coefficients des fonctions radiales ζ_l et n_l pour chaque atome et ordre l dans les différents composés étudiés (1 bohr = 0.529 Å). Pour les n_l, 1ère ligne : natrolite, 2ème ligne : scolécite et 3ème ligne : spodumène.

Rappelons que les coefficients $\alpha = \kappa' \zeta$ seront modifiés par les valeurs des coefficients κ' durant l'affinement multipolaire.

VII.A.2.c Choix des repères locaux

Dans le formalisme de Hansen-Coppens[24] (1978), les paramètres multipolaires P_{lm} de la densité électronique de chaque pseudo-atome sont déterminés dans un repère cartésien orthonormé (x, y, z) centré sur ce dernier. Le choix du repère ne devrait pas affecter la densité électronique de l'atome, car la description de cette dernière par les paramètres du modèle n'est pas unique quand on change de repère. Toutefois, certains repères sont plus judicieux que d'autres (respect de la symétrie du site et de l'environnement atomique), car ils permettent de réduire le nombre de paramètres multipolaires à affiner sans tronquer pour autant la distribution de densité électronique. Quelque soit le matériau étudié, l'atome de

silicium apparaît toujours en site tétraédrique (même déformé) entouré de quatre atomes d'oxygène. Le repère de base orthogonale associé à Si, peut être choisi suivant les axes binaires du groupe ponctuel cubique du tétraèdre (23) T^1 (figure [VII.A.6.]). Il en est de même de l'atome d'aluminium en site tétraédrique, se substituant à Si dans les zéolithes considérées, natrolite et scolécite. Dans le cas de l'atome de silicium du spodumène, les directions de liaison Si – O_1 et Si – O_2 ont été choisies comme axes *x* et *y* respectivement.

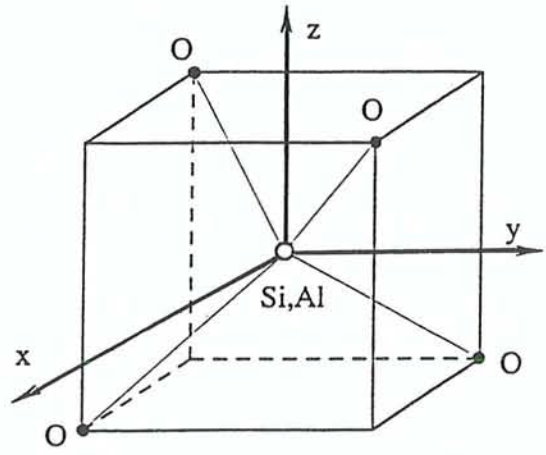


Figure [VII.A.6.] : Repères locaux centrés sur les atomes en site tétraédrique : Si et Al uniquement dans les composés zéolithiques étudiés.

Dans le spodumène, l'atome Al est en coordination octaédrique, nous utiliserons un repère où l'axe *x* est parallèle à l'axe binaire suivant $\vec{b}$ et l'axe *y* est dirigé vers un oxygène de la base de l'octaèdre (figure [VII.A.7.]). L'axe *z* est pratiquement parallèle à la direction reliant les atomes d'oxygène situés aux sommets de l'octaèdre. La symétrie de l'axe 2 étant respectée, elle permettra de réduire le nombre de paramètres multipolaires à déterminer (voir paragraphe VII.A.2.d.β). D'autres repères auraient bien entendu pu être choisis dans cette configuration, comme par exemple un repère dont les axes *x* et *y* sont dirigés vers deux atomes O de la base de l'octaèdre, symétriques par l'axe binaire. Cependant dans ce cas, l'angle entre *x* et *y* n'étant pas exactement égal à 90°, nous n'aurions pas rigoureusement respecté la symétrie de l'axe 2 pour peupler les populations des atomes O symétriques.

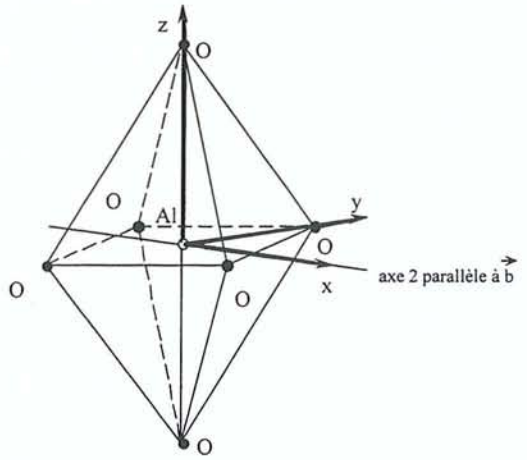


Figure [VII.A.7.] : Repère local associé à l'atome Al en coordination octaédrique dans le spodumène.

Pour les atomes d'oxygène, la direction de l'axe x sera choisie parallèle aux liaisons (Si, Al) – O pointant vers les atomes Si ou Al, l'axe y sera dans le plan des liaisons Si-O-Si ou Si-O-Al et l'axe z sera dirigé perpendiculairement à ce plan. Dans les molécules d'eau, pour les atomes d'oxygène, les axes x et y seront dirigés vers les deux H de la molécule et réciproquement les atomes H présenteront une direction x pointant vers l'oxygène.

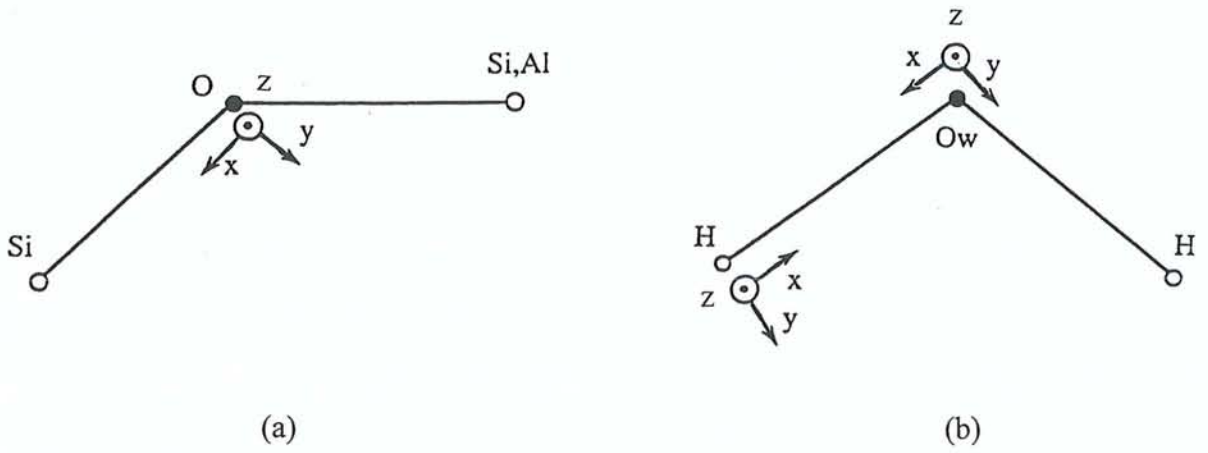


Figure [VII.A.8.] : Repères locaux centrés sur les atomes d'oxygène du squelette silicaté ou aluminosilicaté (a) et sur les molécules H_2O des matériaux zéolithiques (b).

Notons que les axes x et y (ou x et z) que nous donnons ne sont pas nécessairement orthogonaux, l'estimation de l'axe z (ou y) perpendiculaire au plan (x, y) (ou (x, z)) permet alors de compléter le trièdre rectangle direct par la donnée d'un nouvel axe y (ou z).

VII.A.2.d Contraintes dans les affinements

VII.A.2.d.α Contrainte d'électroneutralité

Comme nous l'avons dit précédemment, l'unité asymétrique est contrainte à rester neutre lors des affinements. Dans la pratique, le nombre d'électrons de valence de l'unité asymétrique doit rester constant, lorsque les populations de valence P^{val} sont affinées. Cette contrainte a une signification physique puisqu'un cristal est globalement neutre (Coppens[29], 1997). Dans le cas des zéolithes (natrolite et scolécite), indépendamment de la contrainte d'électroneutralité appliquée au squelette aluminosilicaté, une contrainte de neutralité sur la charge totale de chaque molécule d'eau a été appliquée. Par conséquent, les transferts entre les molécules H_2O et le squelette aluminosilicaté ne sont pas autorisés. Notons que tout essai de libération de cette contrainte s'est avéré sans signification. Dans la pratique, les populations de valence P^{val} de l'atome O et d'un seul H sont affinées. Le paramètre P^{val} de l'autre H est alors fixé par la somme constante des P^{val} des atomes de H_2O.

VII.A.2.d.β Contraintes de symétrie

Lorsqu'un atome est en position spéciale, la symétrie du site doit être respectée dans l'affinement des populations multipolaires (Kurki-Suonio[34], 1977). Comme nous l'avons déjà dit, il est préférable de choisir un repère associé à l'atome en accord avec la symétrie locale pour limiter ainsi le nombre de paramètres à considérer. Pour les atomes Si dans la natrolite et Al dans le spodumène, situés respectivement sur l'axe binaire parallèle à $\vec{c}$ (en $x = y = 0$ et $x = y = 1/4$) et $\vec{b}$ (en $x = 0$ et $y = 1/4$), les populations multipolaires (voir l'expression cartésienne des fonctions angulaires dans l'annexe **1**) à considérer, étant donné le repère local choisi dans chacun des cas, sont les suivantes :

Pour l'atome Si situé à l'origine (natrolite) :	P_{10}	($l = 1$)
	P_{20}, P_{22+}, P_{22-}	($l = 2$)
	P_{30}, P_{32+}, P_{32-}	($l = 3$)
	P_{40}, P_{42+}, P_{42-}, P_{44+}, P_{44-}	($l = 4$)

sachant que ($x \rightarrow \bar{x}$; $y \rightarrow \bar{y}$; $z \rightarrow z$).

Pour l'atome Al (spodumène) : P_{20}, P_{21-}, P_{22+} ($l = 2$)

P_{31+}, P_{32-}, P_{33+} ($l = 3$)

P_{40}, P_{41-}, P_{42+}, P_{43-}, P_{44+} ($l = 4$)

sachant que ($x \rightarrow \bar{x}$; $y \rightarrow y$; $z \rightarrow \bar{z}$).

La contrainte cubique, quant à elle, permet de réduire le nombre de paramètres multipolaires à déterminer sans modifier l'extension de la densité électronique et en considérant comme précédemment le repère local respectant la symétrie cubique. Nous avons utilisé cette contrainte dans le cas de la scolécite dont l'unité asymétrique contient 25 atomes, étant donné le grand nombre de paramètres à affiner (environ 120). Dans ce cas, la déformation non-sphérique de la densité électronique des atomes Si et Al est décrite par les harmoniques cubiques comprenant un octupôle (l = 3) et deux hexadécapôles (l = 4) dont leurs populations sont contraintes par la relation $P_{44+} = 0.74\ P_{40}$. Par conséquent, au lieu d'affiner 24 P_{lm} par atome (3 pour l = 1 ; 5 pour l = 2 ; 7 pour l = 3 ; 9 pour l = 4), seuls 2, voire 3 paramètres multipolaires sont suffisants pour décrire la densité électronique de ces atomes. Cette contrainte est en fait équivalente à une hybridation sp^3, c'est-à-dire que la population multipolaire est identique pour les quatre orbitales moléculaires pointant vers les atomes d'oxygène du tétraèdre $(Si, Al)O_4$.

VII.A.2.d.γ Contrainte du type « natrolite » dans les affinements de la scolécite

Comme nous l'avions déjà évoqué dans le chapitre **I** (voir paragraphe I.B.2.a), le passage de la natrolite à la scolécite se fait par remplacement dans le canal de deux cations Na^+ dans la natrolite par un cation Ca^{2+} et une molécule H_2O dans la scolécite. Cette substitution s'accompagne alors d'une perte de symétrie dans la scolécite (de *Fdd2* (natrolite) à *F1d1* (scolécite)). Cependant, la structure et la symétrie du squelette aluminosilicaté de la scolécite restent sensiblement identiques à celles de la charpente zéolithique de la natrolite (*Fdd2*). Notons que les deux molécules d'eau qui existent à la fois dans la natrolite et la scolécite, ont quasiment les mêmes positions dans les deux zéolithes. Par conséquent, dans un premier temps afin de réduire le nombre de paramètres du modèle à considérer dans les affinements multipolaires, la symétrie de la natrolite peut être imposée à la densité électronique des atomes dans la scolécite, c'est-à-dire qu'on impose un pseudo-miroir *d* translatoire perpendiculaire à $\vec{a}$ et donc un pseudo-axe 2 parallèle à $\vec{c}$. Les atomes du squelette notés Si_2, Al_1, O_1, O_2, O_3, O_4, O_5 et ceux de la molécule d'eau Ow_1, H_{11}, H_{12} présentent alors

respectivement les mêmes paramètres multipolaires, à savoir P^{val}, P_{lm}, κ et κ', que Si_{20}, Al_{10}, O_{10}, O_{20}, O_{30}, O_{40}, O_{50} et Ow_{10}, H_{101}, H_{102} (figure [VII.A.9.]). Afin de comparer les atomes équivalents dans les composés natrolite et scolécite, nous avons utilisé la notation introduite initialement par Joswig et coll[15] (1984), où les atomes pseudo-symétriques dans la scolécite sont caractérisés par le symbole 0.

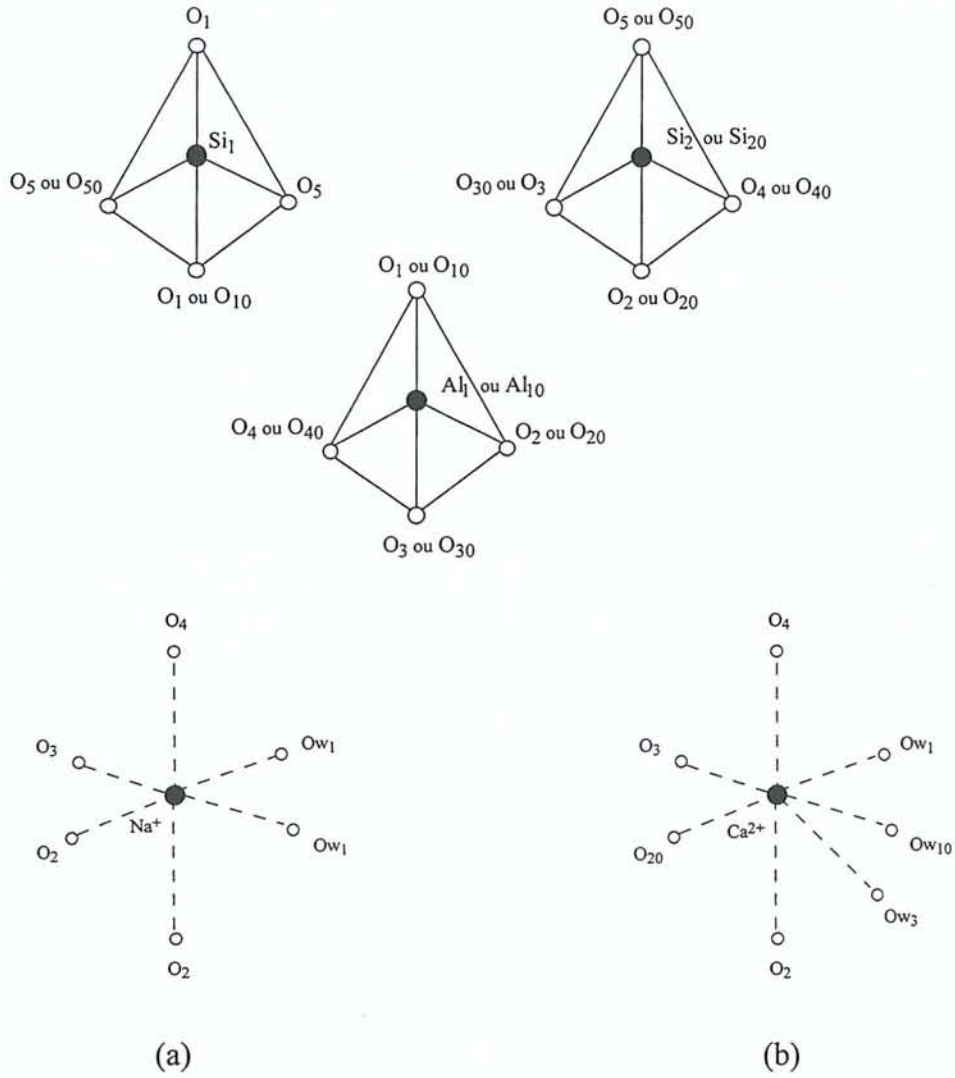


Figure [VII.A.9.] : Environnement des atomes Si_1, $Si_{(2, 20)}$ et $Al_{(1, 10)}$ ainsi que des cations Na^+, Ca^{2+} dans les zéolithes correspondantes, natrolite (a) et scolécite (b).

Nous obtenons ainsi une distribution de densité électronique moyenne des atomes contraints par pseudo-symétrie dans la scolécite. Quant aux paramètres des atomes restants, c'est à dire l'atome noté Si_1 (silicium proche de l'origine) invariant par symétrie de l'axe 2 parallèle à $\vec{c}$ dans la natrolite et la 3ème molécule d'eau, qui n'existe pas dans la natrolite, les

paramètres décrivant leurs densité électronique ont été affinés sans contrainte. Notons toutefois que la contrainte imposée possède ses limites. En effet, pour deux atomes O quelconques, les populations électroniques sont contraintes à être identiques, bien que ces derniers n'aient pas tout à fait le même environnement chimique au niveau de la cavité (exemple de O_3 et O_{30} qui voit respectivement un cation Ca^{2+} et une molécule H_2O). Une fois que tous les affinements (multipolaire et Kappa) ont été menés jusqu'à convergence, la contrainte du type « natrolite » peut être alors relâchée et tous les paramètres multipolaires sont affinés suivant les stratégies décrites dans le paragraphe suivant (**VII.B.2**).

Notons qu'il existe également d'autres types de contraintes, comme ceux d'ordre chimique, qui peuvent être appliqués sur des atomes de même nature dans un environnement chimique identique. Toutefois, comme dans nos composés l'environnement chimique des atomes (Si, Al, O) et donc la géométrie de leur coordination sont souvent assez différents d'une liaison à l'autre, l'application de cette contrainte ne présente pas une véritable signification dans nos études. En fait, cette dernière ne ferait que moyenner la distribution de densité électronique sur les liaisons atomiques contraintes.

VII.B- LES STRATEGIES D'AFFINEMENT

La structure cristallographique et la distribution de densité électronique des composés étudiés, natrolite, scolécite et spodumène, ont été affinées à partir des facteurs de structure observés (équation (III.G.3.)) et du modèle multipolaire de densité électronique (Hansen et Coppens[24], 1978) par la méthode des moindres carrés (voir chapitre **V**) utilisée dans le programme MOLLY. Le grand nombre de paramètres du modèle et la quasi non-linéarité des équations de moindres carrés par rapport à certaines variables rendent parfois les affinements difficiles (Watkin[35], 1994) et engendrent des instabilités sur les valeurs déterminées. De plus, la corrélation entre certaines variables, comme par exemple les populations de valence P^{val} et les coefficients de contraction-dilatation κ, nécessitent l'utilisation de stratégies dans les affinements par moindres carrés. Il en est de même des coefficients κ' (équations (IV.A.11.) et (IV.A.16.)) qu'il est souvent difficile d'affiner en même temps que les populations multipolaires P_{lm}. En dehors des problèmes de convergence que nous avons rencontrés sur quelques paramètres (exemple du coefficient κ de l'atome Al dans le cas du spodumène), les stratégies d'affinement que nous avons adoptées pour l'ensemble des composés silicatés

considérés, sont le fruit des travaux antérieurs réalisés au laboratoire LCM^{3}B et de l'expérience de ses chercheurs.

VII.B.1 Redétermination précise de la structure des matériaux étudiés

Quand nous avons entrepris notre étude de densité électronique, les structures cristallographiques de l'ensemble des matériaux considérés étaient déjà connues. Ces dernières nous ont donc servies de point de départ dans nos affinements. La structure de la natrolite a été déterminée par diffraction X à température ambiante (Pauling[2], 1930 ; Taylor et coll[36], 1933 ; Meier[3], 1960 ; Kirfel et coll[6], 1984 ; Stuckenschmidt et coll[37], 1993) ainsi que par diffraction neutronique à température ambiante (Torrie et coll[38], 1964 ; Pechar et coll, 1983[39]) et à 20 K (Artioli et coll[40], 1984). La diffraction X à différentes hautes températures, celles-ci restant néanmoins inférieures à celle de déshydratation totale (350°C ; Peng[41], 1955 ; Van Reeuwijk[42], 1972) de la natrolite (25, 88, 146 et 198°C ; Peacor[4], 1973), a permis de mettre en évidence la rotation des chaînes silicatées et le mouvement du cation sodium (Alberti et Vezzalini[43], 1983). La structure d'une phase de natrolite présentant une distribution de tétraèdres (Si, Al)O_4 partiellement désordonnée (voir paragraphe VI.A.2.a) a même été déterminée (Pabst[44], 1971 ; Alberti et Vezzalini[5], 1981 ; Hesse[45], 1983). Pour la scolécite, une première étude structurale a été réalisée par diffraction X (Fälth et Hansen[46], 1979 ; Smith et coll[47], 1984 ; Stuckenschmidt et coll[16], 1997)) et par diffraction neutronique à température ambiante (Joswig et coll[15], 1984) et à 20 K (Kvick et coll[48], 1985). En ce qui concerne le spodumène, rappelons que sa structure fut initialement déterminée par diffraction X, à température ambiante, par Clark et coll[17] (1969) dans le groupe spatial *C2* (voir paragraphe I.C.2.a), puis déterminée dans le groupe *C2/c* (Cameron et coll[49], 1973 ; Graham[18], 1975 ; Sasaki[50], 1976) et en fonction de la température, 300, 460 et 760°C (Cameron et coll[49], 1973).

Notre contribution dans ce domaine (Ghermani et coll[9], 1996 ; Kuntzinger et coll[51], 1998 ; Kuntzinger et Ghermani[52], 1999) s'appuie principalement sur des données à plus haute résolution (jusqu'à 1.2-1.3 $Å^{-1}$ en général) associées à des corrections appropriées (des phénomènes d'absorption, d'extinction ...) menant à une meilleure précision de la structure des composés et surtout à une meilleure évaluation des facteurs de température.

VII.B.1.a Affinement avec toutes les données

D'une manière générale, les réflexions que nous utilisons dans les affinements, de structure ou de densité électronique, sont uniquement celles dont l'intensité I est significative, telle que $I > 3\sigma(I)$ (Watkin[35], 1994), où $\sigma(I)$ est l'écart-type. Ce critère de rejet qui consiste à ne pas tenir compte des réflexions de faible intensité par rapport à leur incertitude ($I < 3\sigma(I)$) dans les affinements, est habituellement rencontré dans la plupart des études de densité électronique, puisque le nombre de réflexions généralement significatives est grand, bien que celui-ci dépend bien entendu de l'estimation même des σ sur les intensités. D'autre part, les réflexions à bas angle de Bragg et contribuant à la valence électronique ne sont pas touchées par ce critère. La distribution des erreurs sur les données de diffraction X, comme l'influence de celles-ci sur les résultats obtenus, est encore assez mal connu (Schwarzenbach et coll[53], 1989). Notons que certains auteurs pensent que ce critère de rejet tend à biaiser les réflexions situées aux grands angles de Bragg, en rejetant les réflexions d'intensité sous-estimée et en ne conservant que celle d'intensité surestimée (Hirshfeld et Rabinovich[54], 1973). Les premiers affinements sont en général basés sur le modèle sphérique décrit dans le chapitre **IV** (voir paragraphe IV.A.2.a). Les atomes Si, Al et O sont d'abord considérés comme électriquement neutres. Les molécules H_2O des zéolithes sont globalement contraintes à être également neutres et leurs atomes O et H ont des populations d'atomes libres. Rappelons que pour les cations Na^+, Ca^{2+} et Li^+, $P^{val} = 0$ et que les atomes O des squelettes silicatés et aluminosilicatés compensent ces excédents de charges positives dus aux cations. Initialement, les coordonnées des atomes (x, y, z) sont celles de la structure du composé déterminée auparavant et l'agitation thermique est considérée comme isotrope au début de l'affinement. Notons aussi que la position des atomes H des molécules d'eau des zéolithes est généralement délicate à déterminer par les rayons X car il ne possède qu'un seul électron supposé appartenir à sa couche électronique de valence. Par conséquent, les coordonnées de ces atomes seront celles des études par diffraction neutronique réalisées sur la natrolite et la scolécite. Une fois affinées par la suite avec toutes les données, les distances O – H seront fixées à 0.95 ou 0.96 Å pour éviter une divergence de celles-ci et pour une meilleure estimation des populations multipolaires des atomes d'hydrogène. Le facteur d'échelle K est tout d'abord affiné avec toutes les réflexions afin de remettre les données à l'échelle absolue. Il sera déterminé avec d'autres paramètres tout au long des affinements. Les positions atomiques avec K et les paramètres d'agitation thermique isotrope seront affinés alternativement puis simultanément.

Le paramètre d'extinction g (voir paragraphe (**III.G-**)) sera également déterminé à ce niveau s'il n'y a pas de problème de convergence, c'est-à-dire si sa valeur ne devient pas négative comme ce fut le cas dans les premiers cycles d'affinement de la scolécite. Une fois la convergence de l'ensemble de ces paramètres atteinte, l'agitation thermique est évaluée de façon anisotrope.

VII.B.1.b Affinement avec les données haut angle

Un affinement des positions atomiques et de l'agitation thermique excepté pour les atomes H, est basé sur les réflexions situées aux grands angles de Bragg. L'affinement aux grands angles, initialement proposé par (Jeffrey et Cruickshank[55], 1953) permet de séparer les contributions des électrons de cœur et de valence, c'est-à-dire aussi la densité électronique de valence et l'agitation thermique. D'une manière générale, étant donné les facteurs de diffusion des atomes étudiés (figures [VII.A.1.]), nous avons choisi un seuil de 0.9 $Å^{-1}$ au delà duquel la contribution est principalement celle des électrons de cœur. Notons qu'en général, le facteur d'échelle K n'est pas affiné avec les données haut angle. Sa valeur est fixée à celle obtenue précédemment avec toutes les données, surtout dans le cas où le facteur d'échelle, pour des raisons expérimentales, dépend de la résolution (basse et haute résolution) ou de l'intensité des réflexions. La valeur du paramètre d'extinction est également fixée à celle obtenue dans les affinements avec toutes les données, puisque seules les réflexions de fortes intensités situées aux bas angles de Bragg influent sur ce paramètre.

VII.B.2 Affinement multipolaire de la densité électronique

Une étude X-X* de la densité électronique du composé natrolite (Stuckenschmidt et coll[56], 1994) a été menée jusqu'à une résolution maximale de $(\sin\theta/\lambda)_{max} = 0.9$ $Å^{-1}$, mais sans utilisation d'un modèle de pseudo-atomes (uniquement un modèle sphérique). Notons que l'interprétation des cartes de densité de déformation est problématique dans le cas d'un composé cristallisant dans un groupe non-centrosymétrique, car, rappelons-le, la phase des

* densité électronique de déformation X-X (rayons X) $\rho_{déf}^{X-X}(\vec{r})$, calculée à partir des paramètres de position et d'agitation thermique définis par les données aux grands angles de Bragg (*high order* HO) :

$$\rho_{déf}^{X-X}(\vec{r}) = \frac{1}{V}\sum_{\vec{H}} (F_{obs,X} - F_{calc,X\,HO}) \exp(-2i\pi\,\vec{H}.\vec{r})$$ (Coppens[57], 1997)

facteurs de structure, qui varie entre 0 et 2π, peut être mal estimée par le modèle sphérique. Quant au spodumène, Sasaki et coll[58] (1980) ont déterminé les charges atomiques par une méthode qui consiste à utiliser le facteur de diffusion atomique dans différents états ioniques puis à intégrer le nombre d'électrons dans une sphère définie par l'extension radiale de la densité électronique autour de chaque atome pour obtenir leurs charges. Les données de diffraction X utilisées dans cette expérience sont issues de la haute résolution mais cette étude ne fait pas non plus appel à un modèle sophistiqué de densité électronique tenant compte de sa déformation.

VII.B.2.a Populations de valence et coefficients de contraction-dilatation κ

Les paramètres de position et d'agitation thermique de l'ensemble des atomes sont fixées aux valeurs déterminées lors de l'affinement aux grands angles, excepté pour les atomes H dont les valeurs sont celles de l'affinement avec toutes les données. Seul le facteur d'échelle K et le paramètre d'extinction g seront réajustés à la structure haut angle obtenue précédemment. Les cartes de densité résiduelle ont été calculées par différence de Fourier (équation (IV.A.18.)) à partir des (x, y, z) et U^{ij} déterminés aux grands angles. Cependant, à ce stade des affinements, l'imprécision sur la phase des facteurs de structure, notamment dans le cas de structures non-centrosymétriques comme la natrolite et la scolécite, peut affecter la distribution de densité électronique. Rappelons qu'à ce niveau, les phases sont celles calculées à partir du modèle d'atomes supposés libres. Nous avons toujours affiné les populations de valence P^{val} de l'ensemble des atomes de l'unité asymétrique avec le facteur d'échelle K et le paramètre d'extinction g, tout en respectant la contrainte d'électroneutralité (voir paragraphe *VII.A.2.d.α*), ainsi que leur coefficient de contraction-dilatation κ, de manière alternée pendant plusieurs cycles puis simultanément. Bien que la population P^{val} soit affinée pour les atomes H dans la scolécite, leur coefficient κ a été fixé à la valeur initiale de 1.16 correspondant à un atome d'hydrogène lié (Stewart et coll[30], 1965) à cause de son instabilité. Notons que dans le cas de la natrolite, ce dernier paramètre a pu être affiné sans problème.

VII.B.2.b Populations multipolaires et coefficients de contraction-dilatation κ'

Les populations multipolaires P_{lm} sont déterminées en respectant l'extension de la déformation de la densité électronique (voir paragraphe VII.A.2.a), le choix des fonctions

radiales (voir paragraphe VII.A.2.b) et des repères locaux (voir paragraphe VII.A.2.c) ainsi que l'application de contraintes à certains atomes (voir paragraphe VII.A.2.d). Elles peuvent être affinées alternativement par rapport aux populations P^{val} jusqu'à convergence. Ensuite les coefficients de contraction-dilatation κ' de tous les atomes sauf ceux des cations sont estimés alternativement puis simultanément avec les autres coefficients κ. Nous pouvons également alterner l'affinement des paramètres (P^{val} + P_{lm}) et des coefficients κ jusqu'à la convergence de ces derniers. Ces étapes sont répétées de façon cyclique afin d'assurer une parfaite convergence des affinements et d'améliorer progressivement la phase des facteurs de structure. Cependant, les coefficients κ' sont généralement très instables. Leurs valeurs divergent rapidement si les affinements ne sont pas menés avec précaution à cause de la non-linéarité du modèle par rapport à ces variables. Par conséquent, il est préférable de ne pas les affiner simultanément avec l'ensemble des paramètres multipolaires excepté avec κ. Parfois certains paramètres tendent à diverger au cours des affinements, il est donc nécessaire de fixer leurs valeurs et de ne les réajuster qu'en fin d'affinement, seuls ou avec tous les autres paramètres.

Les paramètres de position et d'agitation thermique des atomes sont ensuite réajustés avec toutes les données. Enfin, chaque type de paramètres multipolaires est à nouveau affiné séparément puis simultanément avec tous les autres coefficients y compris les coordonnées atomiques et les déplacements thermiques. A ce stade, la structure et surtout les paramètres thermiques U^{ij} sont les meilleurs, puisque la phase des facteurs de structure évaluée à partir du modèle multipolaire de la densité électronique, est plus précise.

A chaque étape des affinements, les facteurs statistiques R, R_w et *g.o.f.* (équation (V.A.12.)) ainsi que la représentation de la densité électronique résiduelle (voir paragraphe IV.A.3.a) dans les plans atomiques des composés (programme JIMMY ; Hansen et Coppens[24], 1978) permettent de suivre la correspondance et l'adéquation entre le modèle et la mesure. Au cours de l'affinement multipolaire, les cartes de densité électronique de déformation expérimentale, dynamique (voir paragraphes IV.A.3.b et IV.A.3.c) (programme JIMMY ; Hansen et Coppens[24], 1978) et statique (voir paragraphe IV.A.3.d) (programme STATDENS ; Ghermani et coll[59], 1992) sont représentées pour illustrer la déformation électronique de valence dans les différentes liaisons chimiques.

VII.B.3 Affinement Kappa : obtention des charges atomiques des silicates

Rappelons que l'affinement Kappa (Coppens et coll[25], 1979) permet d'obtenir les charges nettes atomiques (équation (IV.A.8.)), qui sont des paramètres fondamentaux pour la détermination, par exemple, des propriétés électrostatiques d'un composé (voir paragraphe IV.C.3.b). Cet affinement se fait généralement après l'affinement multipolaire, car les positions atomiques et les U^{ij} ont la meilleure estimation (voir paragraphe VII.B.2.b). Dans l'expression multipolaire (Hansen et Coppens[24], 1978) de la densité électronique du pseudo-atome (équation (IV.A.11.)), la partie de la déformation non-sphérique est annulée, c'est-à-dire que les populations multipolaires sont remises à 0 et que les coefficients de contraction-dilatation κ' sont fixés à 1.0. Notons qu'initialement nous avons conservé les valeurs des populations de valence P^{val} et des coefficients de contraction-dilatation κ obtenues à la fin de l'affinement multipolaire, mais nous aurions pu aussi prendre $P^{val} = N^{val}$ et $\kappa = 1.0$ correspondant au cas d'atomes libres. Un ou deux cycles d'affinement du facteur d'échelle (K) et du paramètre d'extinction (g) permettent généralement de réajuster les facteurs de structure observés au modèle Kappa. Dans l'affinement Kappa, les valeurs des paramètres P^{val} et celles de κ sont déterminées d'abord de manière alternée puis simultanée, avec K et g. Parfois les populations de valence ou les charges nettes (équation (IV.A.8.)) de certains atomes ne semblaient pas très « réalistes ». Ce fut notamment le cas dans la scolécite où après le relâchement de la contrainte du type « natrolite » (voir paragraphe *VII.A.2.d.γ*), certains atomes, principalement d'aluminium, pseudo-équivalents dans la scolécite (ou équivalents dans la natrolite), présentèrent des charges atomiques vraiment très différentes et donc inexplicables par rapport à leur entourage atomique respectif. A différentes étapes de l'affinement des données de ce composé, les éléments diagonaux de la matrice chapeau (voir paragraphe **V.B-**) ont été calculés afin de détecter les réflexions influentes selon le critère de Velleman et Welsch[60] (1981) (voir paragraphe V.B.1.b) dans la détermination des populations de valence de ces atomes (ou des charges nettes). L'inspection des résidus pondérés (équation (V.B.6.b.)) de ces réflexions, a permis de définir celles qui sont aberrantes.

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

VII.C- LES APPLICATIONS AUX COMPOSES ETUDIES

Les hypothèses et les stratégies des affinements par moindres carrés, décrites dans les paragraphes précédents (**VII.A-** et **VII.B-**), ont été appliquées aux données expérimentales de la natrolite, de la scolécite et du spodumène afin d'obtenir leur structure, leur densité électronique et leurs charges nettes atomiques. Nous allons maintenant nous intéresser en détail aux résultats de ces affinements pour chacun de nos composés.

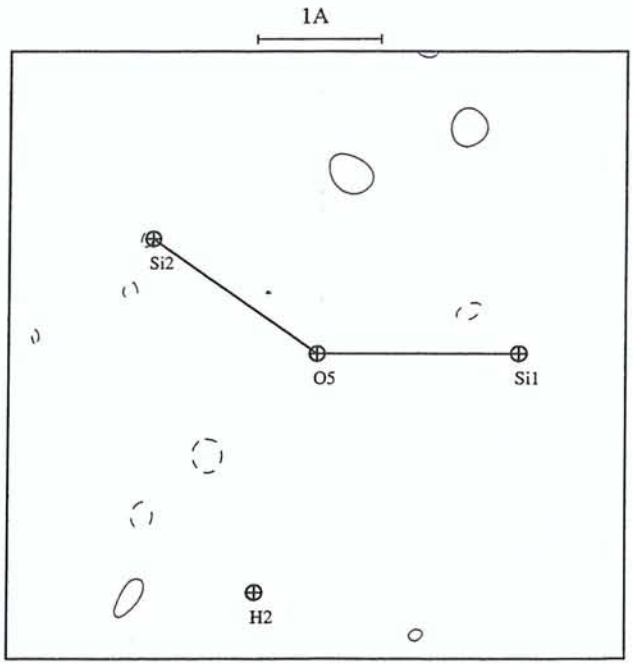
VII.C.1 La natrolite

VII.C.1.a Affinements structural et multipolaire

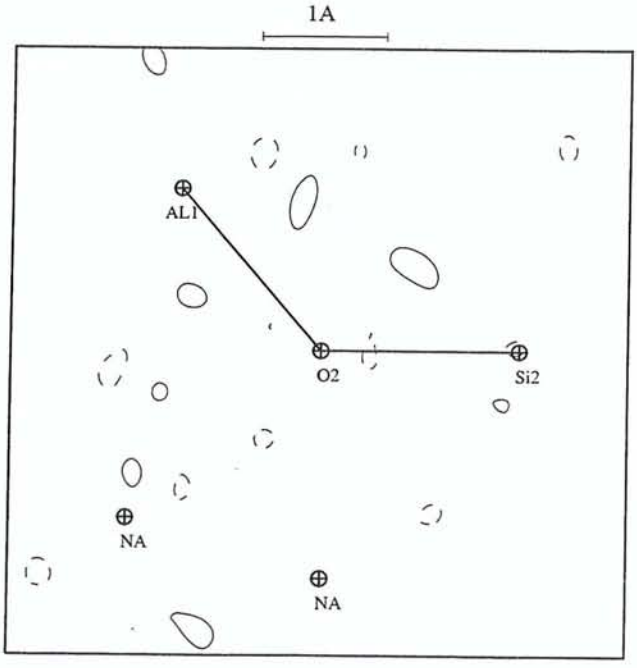
La structure qui a été utilisée au départ dans l'affinement avec toutes les données (voir paragraphe VII.B.1.a) est celle obtenue par Stuckenschmidt et coll[37] (1993) (coordonnées atomiques et paramètres d'agitation thermique isotrope). Les coordonnées initiales des atomes H de la molécule d'eau ont été celles déterminées par diffraction neutronique de Pechar et coll[39] (1983). Notons qu'il y a 12 atomes dans l'unité asymétrique de la natrolite et qu'une maille contient 16 positions atomiques équivalentes par symétrie *Fdd2*. La maille de la natrolite contient donc 8 unités formulaires ($Na_2Al_2Si_3O_{10}.2H_2O$). Nous disposions alors de 5191 réflexions moyennées dans le groupe mm2 (voir paragraphe **VI.C-**), présentant une intensité $I > 3\sigma(I)$ jusqu'à la résolution maximale de 1.1 $Å^{-1}$. Rappelons que durant tous les affinements, l'effet de la diffusion anomale a été inclus dans le calcul des facteurs de structure par l'intermédiaire des coefficients $\Delta f'$ et $\Delta f''$, caractéristiques de l'atome et de la radiation X considérée (tableau (VII.A.1.) et équation (VII.A.2.)).

Dans un premier temps, les données à haute résolution ($0.9 \leq \sin\theta/\lambda \leq 1.1 Å^{-1}$, soit 1961 réflexions de $I > 3\sigma(I)$) ont permis d'affiner les paramètres d'agitation thermique anisotrope ainsi que les coordonnées de position de l'ensemble des atomes excepté pour les atomes d'hydrogène (voir paragraphe VII.B.1.b). Ces derniers ont été affinés avec toutes les données avec un facteur thermique isotrope et les distances O – H des molécules d'eau ont été fixées durant les affinements à 0.96 Å, distances qui correspondent à celles déterminées par diffraction neutronique. Ces dernières sont finalement relaxées en fin d'affinement multipolaire sans variation significative (tableau (5.1.) de l'annexe **5**).

L'affinement multipolaire a été réalisé ensuite sur toutes les données moyennées en mm2 de la natrolite jusqu'à la résolution maximale, à partir de la structure déterminée à haut angle et suivant les stratégies décrites précédemment (voir paragraphe **VII.B.2**). La contrainte d'électroneutralité (voir paragraphe *VII.A.2.d.α*) a été respectivement appliquée d'une part au squelette aluminosilicaté et d'autre part à la molécule d'eau de l'unité asymétrique. La contrainte de symétrie, décrite au paragraphe *VII.A.2.d.β* pour la natrolite a également été imposée aux populations multipolaires de l'atome Si_1 situé à l'origine de la maille sur l'axe binaire parallèle à $\vec{c}$. Une fois la convergence atteinte, nous avons alors corrigé les facteurs de structure observés et calculés de l'effet de la diffusion anomale d'après la méthode décrite par Souhassou et coll[32] (1995) (voir paragraphe (VII.A.1.b) et moyenné les données dans le groupe de Laue mmm. L'affinement de l'ensemble des paramètres du modèle multipolaire (Hansen et Coppens[24], 1978) a ensuite été repris à partir des facteurs de structure moyennés en mmm et suivant les mêmes stratégies (voir paragraphe **VII.B.2**). Les positions ainsi que les paramètres d'agitation thermique anisotrope obtenus en fin d'affinement multipolaire sur les données moyennées en mmm, sont donnés pour l'ensemble des atomes constituant l'unité asymétrique de la natrolite dans l'annexe **4** (tableaux (4.1.a.) et (4.1.b.)). Les valeurs significatives des paramètres du modèle (Hansen et Coppens[24], 1978) P^{val}, P_{lm}, κ et κ' de chaque atome, obtenues en fin d'affinement multipolaire, sont également rassemblées dans l'annexe **4** (tableau (4.1.c.)). Nous avons également tenu compte dans tous les affinements du phénomène d'extinction (voir paragraphe **II.B.8**). L'extinction secondaire a été corrigée de manière isotrope correspondant au modèle Lorentzien, de type *I* du formalisme de Becker et Coppens (1974a[61] ; 1974b[62] ; 1975[63]) (voir paragraphe **III.G-**). La valeur du paramètre d'extinction g est de 7 (1).10^2. Les intensités mesurées par diffraction sur la natrolite sont faiblement affectées par le phénomène d'extinction secondaire ($y_{(351)} = 0.97$) (équation (III.G.2.)) pour la réflexion $(3\,5\,1)$, la plus affectée). La figure [VII.C.1.] montre la densité électronique résiduelle (voir paragraphe IV.A.3.a) obtenue en fin d'affinement multipolaire. Les maxima et les minima de densité électronique, sont situés en dehors des liaisons atomiques et n'excèdent pas 0.1 e/Å^3 et -0.1 e/Å^3 respectivement. La densité électronique a donc été correctement extraite des données expérimentales et reproduite par le modèle multipolaire utilisé, si on compare les valeurs de ces résidus à celle des erreurs estimées sur la densité électronique : $\sigma_1(\Delta\rho^{res}) = 0.05$ e/Å^3 et $\sigma_2(\Delta\rho^{res}) = 0.06$ e/Å^3 (voir paragraphe IV.A.3.a).



(a)



(b)

Figure [VII.C.1] : Cartes de densité résiduelle dans les plans atomiques $Si_1 - O_5 - Si_2$ (a) et $Si_2 - O_2 - Al_1$ (b) de la natrolite. Le pas des contours est de 0.1 e/Å^3. Les contours positifs et négatifs sont respectivement en trait continu et en pointillé. La sommation de Fourier est calculée sur 1736 réflexions ($I > 3\ \sigma(I)$) jusqu'à une résolution de 0.9 Å^{-1}.

VII.C.1.b Affinement Kappa

L'affinement Kappa (voir paragraphe **VII.B.3**) effectué sur toutes les données (moyennées en mmm) a ensuite permis d'accéder aux populations de valence P^{val} et aux coefficients de contraction-dilatation κ de chaque atome. Le tableau (4.1.d.) de l'annexe **4** regroupe les paramètres κ et P^{val} des atomes de l'unité asymétrique de la natrolite en fin d'affinement Kappa.

Le tableau (VII.C.1.) suivant donne les facteurs statistiques d'accord (équation (V.A.12.)) calculés à l'issue de chaque étape d'affinement réalisée sur les données de la natrolite moyennées en mm2 et en mmm.

Type d'affinement	R(F) (%)	$R_w(F)$ (%)	*g.o.f.*	n [I>3σ(I)]	m
Données moyennées en mm2 Affinement sphérique $0. \leq \sin\theta/\lambda \leq 1.1$ Å^{-1}	2.54	3.00	1.71	5191	87
Affinement sphérique aux grands angles $0.9 \leq \sin\theta/\lambda \leq 1.1$ Å^{-1}	3.91	4.12	1.25	1961	85
Affinement multipolaire $0. \leq \sin\theta/\lambda \leq 1.1$ Å^{-1}	2.16	2.20	1.27	5191	238
Données moyennées en mmm Affinement multipolaire $0. \leq \sin\theta/\lambda \leq 1.1$ Å^{-1}	1.70	1.72	0.98	2812	238
Affinement Kappa $0. \leq \sin\theta/\lambda \leq 1.1$ Å^{-1}	1.94	2.07	1.13	2812	24

Tableau (VII.C.1.) : Facteurs statistiques R(F), $R_w(F)$ et *g.o.f.* des affinements des données de la natrolite.

Remarquons la diminution significative des indices résiduels R(F) et $R_w(F)$ des affinements, lorsqu'on passe du modèle sphérique au modèle multipolaire.

VII.C.2 La scolécite

VII.C.2.a Affinement structural et multipolaire

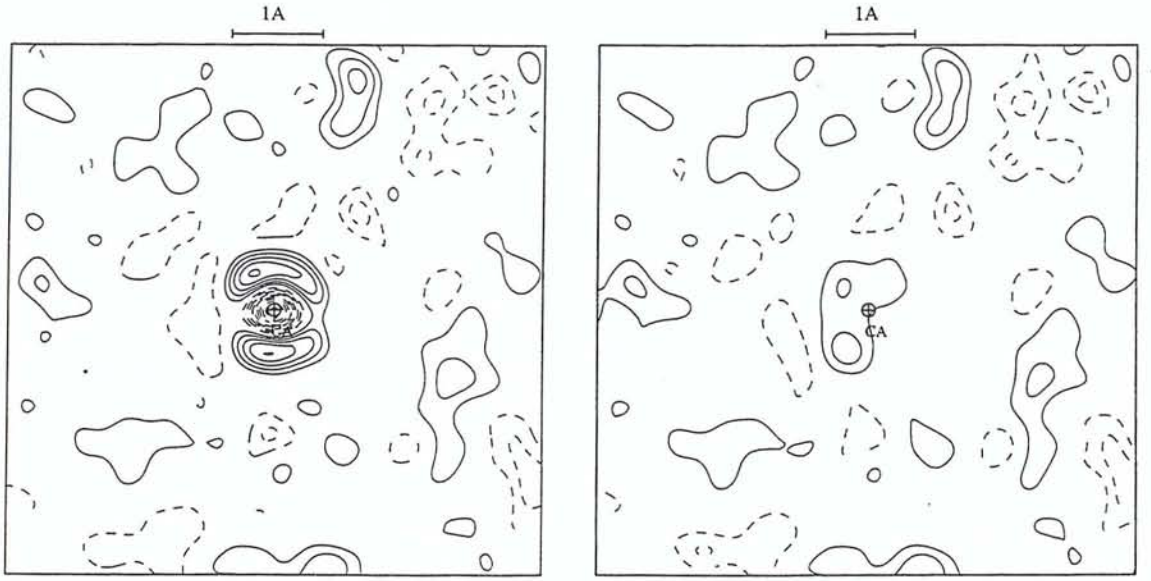
Les coordonnées atomiques et les paramètres d'agitation thermique isotrope équivalents déterminés par diffraction neutronique à température ambiante (Joswig et coll[15], 1984) ont été utilisés dans nos premiers cycles d'affinement. Le nombre d'atomes dans l'unité asymétrique de la scolécite est pratiquement le double de celui de la natrolite, soit 25 atomes et 8 positions atomiques équivalentes par la symétrie *F1d1* dans la maille correspondante. Cette dernière contient par conséquent 8 unités formulaires ($CaAl_2Si_3O_{10}.3H_2O$) comme la natrolite, pour un volume de maille équivalent. Afin de tenir compte de l'effet de la diffusion anomale sur les intensités des paires de Friedel, les affinements ont initialement été réalisés sur les données moyennées dans le groupe m, soit 12959 réflexions avec $I > 3\sigma(I)$ jusqu'à $(\sin\theta/\lambda)_{max} = 1.28$ Å^{-1}. De la même manière que pour la natrolite, la contribution de la diffusion anomale a été incluse dans les facteurs de diffusion atomique.

Un affinement sur les 6581 données ($I > 3\sigma(I)$) moyennées en m et situées aux grands angles de Bragg (voir paragraphe VII.B.1.b), telles que $0.9 \leq \sin\theta/\lambda \leq 1.28$ Å^{-1}, ont permis de séparer la contribution électronique du cœur et de la valence de l'ensemble des atomes excepté pour les hydrogènes des molécules d'eau. De la même façon que pour la natrolite, l'agitation thermique de ces atomes a été traitée de manière isotrope avec toutes les données et leurs coordonnées atomiques ont été affinées en contraignant les distances O – H des molécules H_2O à être égales à 0.95 Å jusqu'à la fin des affinements multipolaires, où elles ont été relaxées, mais sans variation significative (tableau (5.2.) de l'annexe **5**).

L'affinement multipolaire a été réalisé tout d'abord sur l'ensemble des données moyennées en m jusqu'à la résolution maximale de la mesure ($\sin\theta/\lambda = 1.28$ Å^{-1}). Rappelons qu'en plus de la contrainte d'électroneutralité du squelette et des molécules H_2O appliquée lors des affinements des populations de valence P^{val}, les fonctions harmoniques cubiques (voir paragraphe *VII.A.2.d.β*) ont été considérées pour l'affinement des populations multipolaires des atomes Si et Al dans toutes les stratégies d'ajustement. Nous avons initialement imposé aux paramètres du modèle multipolaire (P^{val}, P_{lm}, κ et κ') des atomes de l'unité asymétrique de la scolécite, la contrainte du type « natrolite » (voir paragraphe *VII.D.2.d.γ*). Par conséquent, les nombres d'atomes dans l'unité asymétrique et donc de paramètres à déterminer ont été réduits dans un premier temps respectivement de 25 à 12 et de 507 à 390.

Lorsque la convergence fut atteinte, la contrainte du type « natrolite » a été levée et l'ensemble des paramètres a été affiné à nouveau sur les données moyennées en m. Nous avons alors corrigé les facteurs de structure du phénomène de diffusion anomale suivant la 1ère méthode décrite au paragraphe VII.A.1.b (Souhassou et coll[32], 1995). Les données ont ensuite été moyennées à nouveau dans le groupe de Laue 2/m. Tous les paramètres de la densité électronique des pseudo-atomes ont ensuite été réajustés étape par étape en suivant la même stratégie que précédemment avec et sans la contrainte du type « natrolite » sur les données moyennées en 2/m. Notons que le facteur R_1 (équation (III.E.10.)) de consistance interne (programme SORTAV) avant et après correction de la diffusion anomale a diminué significativement de 3.21 % à 3.05 %. Les positions ainsi que les paramètres d'agitation thermique anisotrope obtenus après l'affinement multipolaire à partir des données moyennées en 2/m sont donnés dans l'annexe **4** (tableaux (4.2.a.) et (4.2.b.)). Notons que chaque position générale (*x*, *y*, *z*) de l'ensemble des atomes de l'unité asymétrique de la natrolite (4.1.b.) de l'annexe **4**), à l'exception de l'atome Si_1, en position spéciale sur l'axe binaire, se scinde en deux positions cristallographiques indépendantes dans l'unité asymétrique de la scolécite : Si_2 (natrolite) $\leftrightarrow$ Si_2 et Si_{20} (scolécite) ou $O_2 \leftrightarrow O_2$ et O_{20}. Nous remarquerons que la symétrie de l'axe binaire parallèle à l'axe $\vec{c}$ existant dans la natrolite (groupe *Fdd2*) subsiste quasiment pour la plupart des atomes dans la scolécite. Comme il a été constaté par Stuckenschmidt et coll[16] (1997), l'ion calcium et les deux molécules d'eau Ow_1 et Ow_2 apparaissent légèrement déplacés de leur position équivalente dans la natrolite, la 3ème molécule d'eau Ow_3, par contre, occupe dans la scolécite une position différente de celle du cation sodium correspondant dans la natrolite. En comparant les vibrations thermiques U^{ii} parallèles aux axes cristallographiques (tableaux (4.1.b.) et (4.2.b.) de l'annexe **4**) des atomes dans la natrolite et la scolécite, nous pouvons dire d'ores et déjà que ces derniers sont plus faibles en moyenne sur les atomes pseudo-équivalents de la scolécite que sur ceux correspondants de la natrolite, exception faite pour les atomes d'oxygène (O_2, O_{20}) (ou O_2 de la natrolite) et ceux des molécules d'eau de la scolécite. Dans le chapitre **VIII**, nous tenterons d'expliquer ces différences entre les deux composés zéolithiques en reliant leurs paramètres d'agitation thermique $U^{éq}$ d'équivalence isotrope (équation (II.B.27.)) à l'environnement chimique et à la géométrie locale des atomes dans chacune des structures. L'analyse des cartes de densité résiduelle (équation (IV.A.18.)) au niveau de l'affinement sphérique avait révélé une forte accumulation de densité de charges positives et négatives autour du cation calcium (environ 0.5 e/Å^3). Ceci a été assimilé à un phénomène d'agitation thermique anharmonique (figure [VII.C.2.a.]), très souvent rencontré pour les cations dans les cavités structurales. Nous avions par conséquent ajouté au facteur de

température harmonique de Ca^{2+}, les coefficients de Gram-Charlier (voir paragraphe II.B.5.b) jusqu'à l'ordre maximum de 6 (figure [VII.C.2.b.]). Les valeurs des coefficients de Gram-Charlier, ainsi obtenues en fin d'affinement multipolaire, sont données dans l'annexe **4** (tableau (4.2.c.)) (Kuhs[64], 1983). Notons que les éléments diagonaux des tenseurs C (équation (II.B.30.)), les plus grands et les plus significatifs, correspondent à des vibrations parallèles à l'axe $\bar{c}$ cristallographique de la scolécite.

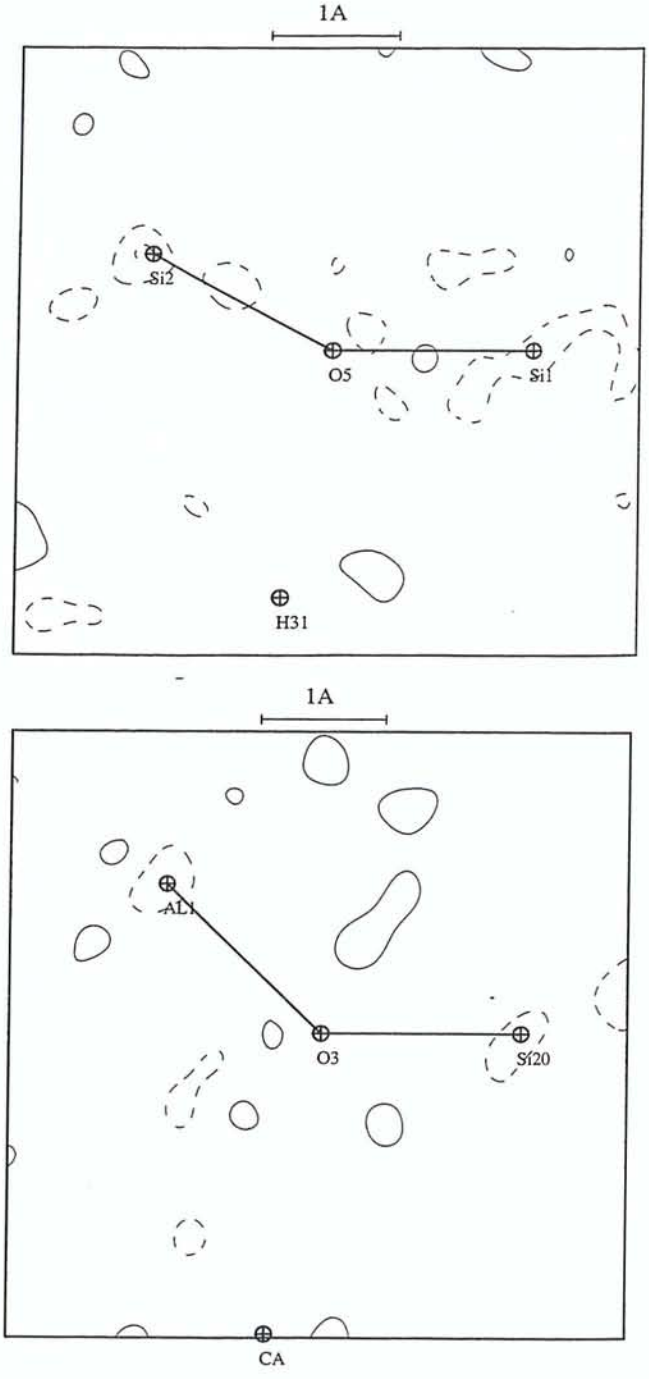


(a) (b)

Figure [VII.C.2] : Cartes de densité résiduelle autour du cation Ca^{2+} de la scolécite, avant l'affinement des paramètres d'agitation anharmonique (a) et après (b). Le pas des contours est celui de la figure [VII.C.1.]. La sommation de Fourier est calculée sur 3229 réflexions ($I > 3\ \sigma(I)$) jusqu'à une résolution de 0.9 $Å^{-1}$.

Les valeurs des paramètres du modèle de Hansen-Coppens[24] (1978), obtenues en fin d'affinement multipolaire sur les données moyennées en 2/m, sont regroupés dans l'annexe **4** (tableau (4.2.d.)). Différents modèles d'extinction secondaire (type *I* ou *II*, isotrope ou anisotrope (Coppens et Hamilton[65], 1970 ; Thornley et Nelmes[66], 1974) basée sur le formalisme de Becker et Coppens (1974a[61] ; 1974b[62] ; 1975[63]) ont également été considérés au cours des affinements afin de corriger au mieux ce phénomène. La distribution lorentzienne de la mosaïque cristalline, isotrope, de type *I*, a donné le meilleur accord. Notons

que la réflexion (3 5 1), la plus affectée par le phénomène d'extinction secondaire, est éteinte à 17 % (y = 0.83) et que le paramètre d'extinction g vaut $4.1(2).10^3$. Les pics et les trous sur les cartes de densité électronique résiduelle (équation (IV.A.18.)) n'excèdent pas 0.1 et -0.2 e/Å^3, de l'ordre des erreurs estimées sur la densité : $\sigma_1(\Delta\rho^{res}) = 0.08\ e/Å^3$ et $\sigma_2(\Delta\rho^{res}) = 0.05\ e/Å^3$ (voir paragraphe IV.A.3.a).



(a)

(b)

Figure [VII.C.3] : Cartes de densité résiduelle dans les plans atomiques $Si_1 - O_5 - Si_2$ (a) et $Si_{20} - O_3 - Al_1$ (b) de la scolécite. Le pas des contours est celui de la figure [VIII.C.1.]. La sommation de Fourier porte sur les mêmes réflexions que pour la figure [VIII.C.2.].

VII.C.2.b Affinement Kappa

L'affinement Kappa a été réalisé avec et sans la contrainte du type « natrolite », à partir des paramètres de position et d'agitation thermique des atomes, obtenus en fin d'affinement multipolaire sur les données moyennées en 2/m. Les paramètres κ et P^{val} dans chacun des affinements Kappa, sont donnés dans le tableau (4.2.e.) de l'annexe **4**. A l'issue de ces cycles et étant donné la différence de charges atomiques pour certains atomes entre le cas contraint et non-contraint, nous nous sommes interrogés quant à la confiance que l'on pouvait avoir dans l'estimation de ces paramètres. Dans le but d'obtenir des valeurs de charges nettes atomiques « réalistes », nous avons alors analysé avec attention les résultats obtenus par l'application de la méthode statistique des leviers (voir paragraphe **V.B-**). Les éléments diagonaux de la matrice chapeau ou les leviers H_{ii} des réflexions de la scolécite ont été calculés à la fin des affinements multipolaires contraint et non-contraint (données moyennées en 2/m). Le nombre de paramètres P^{val} à affiner était donc de 8 dans le modèle contraint et 15 dans celui non-contraint, en ne considérant pas les molécules d'eau dans cette analyse. Dans les affinements basés sur la contrainte du type « natrolite », seules 201 réflexions ont été qualifiées d'influentes par analyse de leurs leviers selon le critère de Velleman et Welsch[60] (1981) (soit $H_{ii} > 3\,m/n$) parmi les 6610 (n) observations, pour la détermination des 7 (m) paramètres P^{val}. Remarquons que la contrainte d'électroneutralité réduit d'une unité le nombre de paramètres p à déterminer (m = 8 – 1 = 7). L'ensemble des réflexions pouvant être considérées comme influentes pour la détermination des populations de valence est issu de la très basse résolution ($\sin\theta/\lambda \leq 0.4$ Å^{-1}). Dans ce cas, les réflexions les plus influentes, c'est-à-dire celles qui présentent des valeurs des leviers H_{ii} les plus grandes, sont très peu nombreuses. Il s'agit des réflexions (1 1 1), (4 2 0) et (2 4 0) de leviers respectifs 0.45, 0.42 et 0.32. Une analyse des résidus pondérés e_{wi} des 201 réflexions déterminantes (équation (V.B.6.b.)) a ensuite été effectuée afin de détecter des éventuelles aberrations dans les données expérimentales ou dans les affinements. Notons que cette analyse a été réalisée au niveau du modèle multipolaire et non du modèle Kappa pour éviter que l'imprécision sur la phase de certains facteurs de structure n'entraînent des aberrations qui ne seraient pas essentiellement liées à l'indétermination des charges nettes atomiques dans la scolécite mais plutôt au modèle contraint du type « natrolite ». Le tableau (VII.C.2.) donne la liste des 7 réflexions influentes présentant les résidus pondérés les plus élevés dans l'affinement contraint.

Nous avons également calculé pour ces 7 réflexions dans le cas des affinements contraint et non-contraint, les résidus e_i (équation (V.B.6.a.)), les résidus standardisés T_i et par validation croisée T_i* (équations (V.B.7.a.) et (V.B.7.b.)) ainsi que les distances de Welsh-Kuh WK_i et de Cook C_i (équations (V.B.8.a.) et (V.B.8.b.)). Ces grandeurs (tableau (4.2.f.) de l'annexe **4**) présentent sensiblement pour chacune des réflexions le même comportement que les résidus e_{wi}. Remarquons, par exemple, que les réflexions les plus influentes ne présentent pas nécessairement les résidus pondérés les plus importants, comme les réflexions (1 1 1) et (4 2 0) présentant dans cet affinement des faibles valeurs de e_{wi} égales à 0.5 et 1.8 respectivement, par rapport aux autres résidus (valeurs non reportées dans le tableau (VII.C.2.)). Inversement, les 7 réflexions aberrantes regroupées dans le tableau (VII.C.2.) ne sont pas les plus influentes dans la détermination des P^{val} contraints (ex : (0 2 0) e_{wi} = 14.96 et H_{ii} = 0.004 ; ($\bar{1}$ 5 3) e_{wi} = 8.20 et H_{ii} = 0.04).

		AFFINEMENT CONTRAINT		**AFFINEMENT NON-CONTRAINT**	
Réflexions (h k l)	$\frac{\sin\theta}{\lambda}$ ($Å^{-1}$)	**Leviers H_{ii}**	**Résidus pondérés e_{wi}**	**Leviers H_{ii}**	**Résidus pondérés e_{wi}**
($\bar{1}$ 5 3)	0.27	0.040	8.20	0.084	4.40
(0 2 0)*	0.05	0.004	14.96	0.854	0.86
(1 9 1)	0.25	0.030	3.99	0.063	2.37
(2 4 2)	0.19	0.060	4.43	0.179	2.16
(3 3 1)	0.14	0.068	4.75	0.223	0.06
(7 3 1)	0.22	0.135	3.05	0.163	1.09
(9 1 1)	0.26	0.013	3.34	0.029	1.02

* Réflexion présentant un levier anormalement élevé dans l'affinement non-contraint

Tableau (VII.C.2.) : Eléments diagonaux de la matrice chapeau H_{ii} et résidus pondérés e_{wi} des réflexions influentes sur la détermination des populations de valence P^{val} de la scolécite dans les affinements multipolaires contraint (du type « natrolite ») et non-contraint.

De la même manière, l'analyse statistique des leviers et des résidus pondérés a été effectuée en fin d'affinement multipolaire non-contraint. Nous avons alors estimé sensiblement le même nombre de réflexions influentes, selon le critère de Velleman et Welsch[60] (1981) (voir paragraphe V.B.1.b) : 212 réflexions influentes parmi les n = 6610 réflexions sur la détermination des m = 14 populations de valence (m = 15 – 1 = 14). Nous avons alors complété le tableau (VII.C.2.) en y ajoutant les valeurs des résidus pondérés, à ce stade de l'affinement, des 7 réflexions que nous avions qualifiées d'aberrantes lors de la première analyse (fin d'affinement multipolaire contraint). Globalement, nous pouvons constater que les résidus pondérés sont plus faibles dans le modèle contraint que dans le non-contraint (modèle plus complet). Seule la réflexion (0 2 0) a une valeur de levier anormalement grande, H_{ii} = 0.85 et une valeur de résidu pondéré très faible e_{wi} = 0.86. Notons que cette réflexion particulière est interdite dans la natrolite, de par la présence du miroir *d* perpendiculaire à $\bar{a}$. Ceci explique partiellement le résidu élevé de cette réflexion dans l'affinement multipolaire contraint du type « natrolite » ((0 2 0) e_{wi} = 14.96). Par contre, pour les autres réflexions interdites dans la natrolite et permises dans la scolécite, comme par exemple les réflexions (0 2 4), (0 4 2) et (0 6 0) ne présentent ni d'aberration dans l'affinement contraint (e_{wi} = 0.8, 1.2 et 0.9 respectivement), ni de leviers anormalement élevés dans l'affinement décontraint. Pour voir leur influence, nous avons alors effectué un affinement Kappa sans les 7 réflexions reportées dans le tableau (VII.C.2.). Les valeurs obtenues à la convergence des paramètres κ et P^{val} des atomes sont donnés dans le tableau (4.2.g.) de l'annexe **4**. Nous avons également calculé dans la dernière colonne de ce tableau la différence entre les valeurs des populations de valence des atomes dans les affinements non-contraint avec toutes les réflexions et sans ces 7 réflexions. Nous nous sommes alors aperçus qu'un affinement Kappa réalisé sans la réflexion (0 2 0), c'est-à-dire la réflexion la plus influente dans la détermination des P^{val} non-contraint de la scolécite, conduisait pratiquement aux mêmes valeurs des paramètres de l'affinement sans les 7 réflexions. Cette réflexion seule, à très bas angle de Bragg ($\sin\theta/\lambda$ = 0.05 Å^{-1}) semble être responsable de l'incertitude dans la détermination des paramètres de valence. Nous pouvons par conséquent conclure que seulement 7 réflexions parmi les 6610 observations, détectées par la matrice chapeau, sont influentes pour la détermination des charges nettes atomiques du squelette de la scolécite. Ce nombre est bien trop faible pour différencier les charges nettes des atomes symétriquement non-équivalents dans la scolécite. Il est donc plus raisonnable de considérer les charges nettes atomiques issues de l'affinement Kappa contraint ou de celui sans les 7 réflexions comme le

meilleur plutôt que celui effectué suivant un modèle non-contraint avec toutes les données. L'analyse statistique des leviers nous a permis de quantifier l'information apportée par chacune des réflexions à la détermination des paramètres P^{val} des atomes du squelette de la scolécite. Du point de vue cristallographique, le passage de la natrolite à la scolécite se manifeste par la perte du miroir *d* perpendiculaire à $\vec{a}$, faisant ainsi apparaître un nombre insuffisant de réflexions telles que la réflexion $(0\ 2\ 0)$, pour différentier les structures somme toute identiques des deux zéolithes. Il s'agit donc là d'un problème de pseudo-symétrie.

Les facteurs d'accord statistique (équation (V.A.12.)) obtenus aux différents stades des affinements réalisés sur les données moyennées dans les groupes m et 2/m sont présentés dans le tableau (VII.C.3.) suivant.

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

Type d'affinement	R(F) (%)	$R_w(F)$ (%)	*g.o.f.*	n [I>3σ(I)]	m
Données moyennées en m Affinement sphérique $0. \leq \sin\theta/\lambda \leq 1.28$ Å^{-1}	3.68	3.56	1.29	12959	245
Affinement sphérique aux grands angles $0.9 \leq \sin\theta/\lambda \leq 1.28$ Å^{-1}	6.72	7.32	1.29	6581	162
Affinement multipolaire **C** $0. \leq \sin\theta/\lambda \leq 1.28$ Å^{-1} **NC**	3.41 3.37	3.15 3.05	1.15 1.11	12959	390 507
Données moyennées en 2/m Affinement multipolaire **C** $0. \leq \sin\theta/\lambda \leq 1.28$ Å^{-1} **NC**	2.73 2.65	3.15 3.05	1.15 1.11	6610	390 507
Affinement Kappa **C** $0. \leq \sin\theta/\lambda \leq 1.28$ Å^{-1} **NC**	2.86 2.83	2.85 2.67	1.00 0.94	6610	24 41
Affinement Kappa – sans les 7 réflexions $0. \leq \sin\theta/\lambda \leq 1.28$ Å^{-1} **NC**	2.82	2.61	0.92	6603*	41

* Les 7 réflexions considérées comme aberrantes dans l'affinement contraint des P^{val} (tableau (VII.C.2.)) ont été retirées de l'affinement Kappa non-contraint.

Tableau (VII.C.3.) : Facteurs statistiques R(F), $R_w(F)$ et *g.o.f.* des affinements moindres carrés de la scolécite des données moyennées en m et 2/m. Pour les affinements multipolaires et Kappa : **C** = Contraint du type « natrolite » et **NC** = Non-Contraint.

Comme pour la natrolite, la diminution des indices résiduels R(F) et $R_w(F)$ des affinements est notoire lorsque le modèle multipolaire est utilisé au lieu du modèle sphérique.

VII.C.3 Le spodumène α

VII.C.3.a Affinements structural et multipolaire

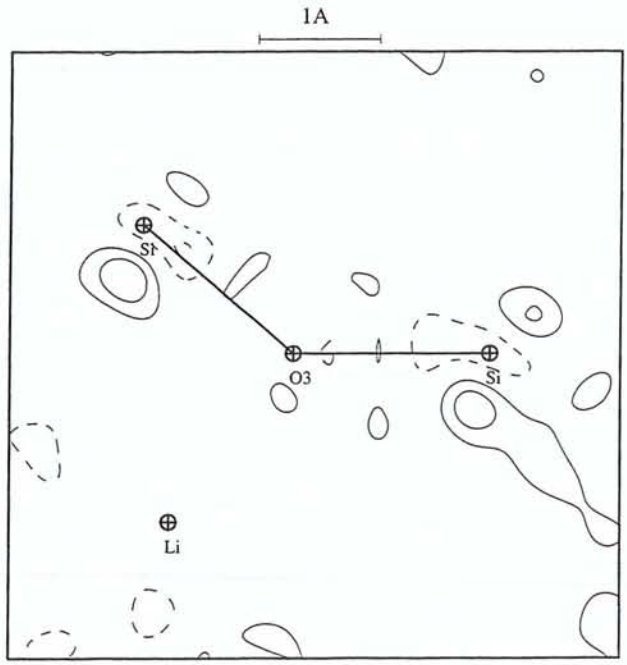
Les paramètres structuraux du spodumène α (monoclinique *C2/c*) obtenus par Clark et coll[17] (1969) par diffraction X ont été utilisés initialement dans nos affinements. Seuls 6

atomes, dont 2 en positions spéciales (Al et Li sur l'axe binaire parallèle à $\vec{b}$), sont présents dans l'unité asymétrique du spodumène et sa maille contient 8 positions atomiques équivalentes par symétrie *C2/c*. Le nombre d'unités formulaires ($LiAlSi_2O_6$) dans la maille du spodumène est de 4. La moyenne des données dans le groupe de Laue 2/m (voir paragraphe **VI.C-**) à l'aide du programme SORTAV (Blessing, 1987[19] ; 1989[20]) nous a permis de disposer de 2366 jusqu'à la résolution de 1.22 $Å^{-1}$ et de 2261 réflexions ($I > 3\sigma(I)$) jusqu'à 1.26 $Å^{-1}$ respectivement pour les radiations MoKα et AgKα. Comme le composé possède une structure centrosymétrique, les données peuvent être moyennées dans le groupe de Laue 2/m (voir paragraphe VII.A.1.b). Nous avons tenu compte de l'effet de la diffusion anomale dans le calcul des facteurs de structure des deux ensembles de données et retiré cette contribution des facteurs de structure observés lors de la représentation de la densité électronique (voir paragraphe VII.A.1.b).

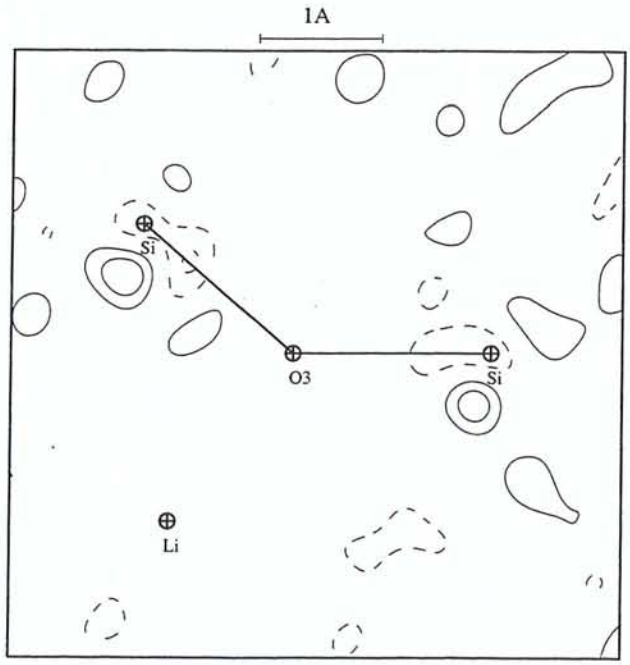
Comme pour les composés précédents et quelque soit la radiation MoKα ou AgKα, le seuil de la basse résolution a été fixée à 0.9 $Å^{-1}$. Les affinements aux grands angles (voir paragraphe VII.B.1.b) de Bragg comptent 1301 réflexions ($I > 3\sigma(I)$) pour MoKα ($0.9 \leq \sin\theta/\lambda \leq 1.22$ $Å^{-1}$) et 1255 réflexions ($I > 3\sigma(I)$) pour AgKα ($0.9 \leq \sin\theta/\lambda \leq 1.26$ $Å^{-1}$).

L'affinement multipolaire (voir paragraphe **VII.B.2**) a été effectué pour chacune des deux radiations MoKα et AgKα sur l'ensemble des données, jusqu'à la résolution maximale des deux expériences. Les coordonnées fractionnaires, ainsi que les paramètres d'agitation thermique anisotrope des atomes de l'unité asymétrique du spodumène, obtenus en fin d'affinement multipolaire, sont donnés dans les tableaux (4.3.a.) et (4.3.b.) de l'annexe **4** pour les deux radiations de mesure. En ce qui concerne l'ion de lithium, nous n'avons décelé aucune perturbation anharmonique dans son agitation thermique. Remarquons que les paramètres d'agitation thermique U^{ij} obtenus (tableau (4.3.b.) de l'annexe **4**) sont systématiquement plus élevés pour la radiation AgKα par rapport à ceux obtenus avec la radiation MoKα (sauf certains de Li^+). La même observation avait été constatée dans une étude récente de diffraction X réalisée avec ces deux longueurs d'onde sur le composé ammonium bis-μ-oxalatotitanate (III) dihydraté $NH_4[Ti(C_2O_4)_2].2H_2O$ (Sheu et coll[67], 1996). Les populations multipolaires P_{lm} et de valence P^{val} ainsi que les coefficients de contraction-dilatation κ et κ' de l'ensemble des atomes du spodumène pour chacune des radiations sont réunis dans l'annexe **4** (tableau (4.3.c.) et (4.3.d.)). La meilleure correction d'extinction (Becker et Coppens, 1974a[61] ; 1974b[62] ; 1975[63]) a été obtenue avec un modèle isotrope de

type *I* (désorientation des blocs) et une distribution mosaïque Lorentzienne (voir paragraphe III.G-) pour les deux longueurs d'onde MoKα et AgKα. Le paramètre d'extinction g vaut pour les deux ensembles de données 5.0 (1).10^3. La réflexion $(\bar{2}\ 2\ 1)$ est la plus affectée par l'extinction conduisant à un facteur d'extinction $y = 0.58$ pour la radiation MoKα et $y = 0.68$ pour AgKα, soit une perte d'intensité de 42 % et 32 % respectivement. Notons que les maxima et les minima de densité électronique des cartes de densité électronique résiduelle, obtenues en fin d'affinement multipolaire, sont situés en dehors des liaisons atomiques et qu'ils n'excèdent pas 0.3 e/Å^3 et –0.2 e/Å^3 respectivement. Notons toutefois la présence d'un pic de densité positive proche de l'atome de silicium et de l'aluminium, dont l'amplitude diminue lorsque la longueur d'onde AgKα est utilisée. Ceci semble étroitement lié à l'extinction, puisque lorsque nous retirons les quelques facteurs de structure fortement touchés par l'extinction, ces pics disparaissent pratiquement. Les valeurs des résidus de densité sur ces cartes sont faibles par rapport aux erreurs estimées de la densité électronique : $\sigma_1(\Delta\rho^{res}) = 0.047$ e/Å^3 et $\sigma_2(\Delta\rho^{res}) = 0.062$ e/Å^3 pour la radiation MoKα et $\sigma_1(\Delta\rho^{res}) = 0.057$ e/Å^3 et $\sigma_2(\Delta\rho^{res}) = 0.057$ e/Å^3 pour la radiation AgKα (voir paragraphe IV.A.3.a).

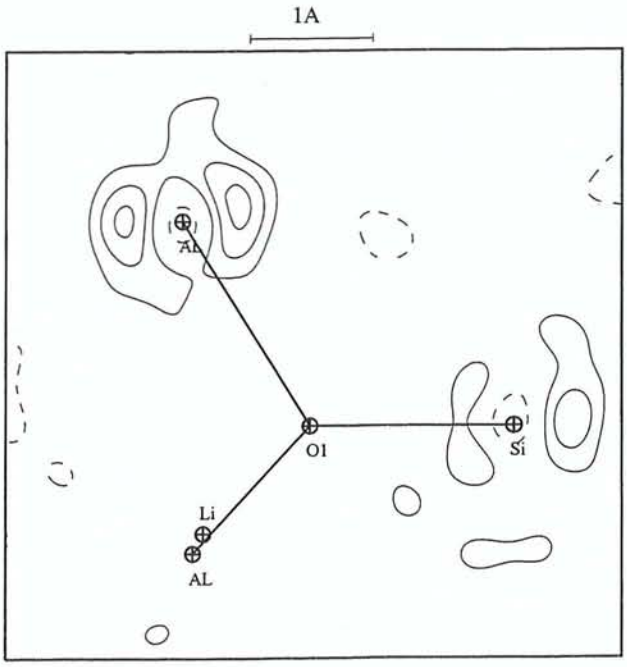


(α)

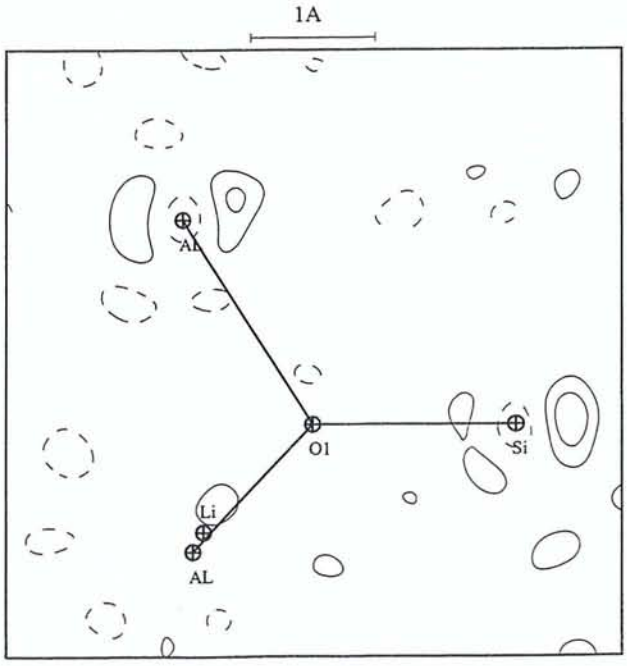


(β)

Figure [VII.C.4.a.] : Cartes de densité résiduelle dans le plan atomique Si – O_3 – Si du spodumène α pour les radiations MoKα (α) et AgKα (β). Le pas des contours est celui de la figure [VIII.C.1.]. La sommation de Fourier est calculée sur 1065 et 1006 réflexions ($I > 3\ \sigma(I)$) respectivement pour les radiations MoKα et AgKα jusqu'à une résolution de 0.9 $Å^{-1}$.



(α)



(β)

Figure [VII.C.4.b] : Cartes de densité résiduelle dans le plan atomique Si – O_1 – Al du spodumène α pour les radiations MoKα (α) et AgKα (β). Le pas des contours est celui de la figure [VIII.C.1.]. La sommation de Fourier est calculée sur 1065 et 1006 réflexions ($I > 3\ \sigma(I)$) respectivement pour les radiations MoKα et AgKα jusqu'à une résolution de 0.9 $Å^{-1}$.

VII.C.3.b Affinement Kappa

L'affinement Kappa (voir paragraphe **VII.B.3**) a été mené sur l'ensemble des données des deux radiations. L'ensemble des paramètres κ et P^{val} obtenus à la convergence de l'affinement Kappa, est regroupé pour les deux radiations MoKα et AgKα dans le tableau (4.3.e.) de l'annexe **4**. Nous pouvons remarquer que les valeurs des paramètres κ et P^{val} de l'atome d'aluminium sont très différents selon qu'elles sont déterminées à partir des données issues de la radiation MoKα ou AgKα (différences de 0.27 (6) et 0.40 (6) e sur les paramètres respectifs κ et P^{val} de l'atome Al entre les deux radiations). Nous avons alors vérifié par la méthode du test F (Prince[68], 1994) que la valeur du coefficient de contraction-dilatation de l'atome d'aluminium était bien différente de 1.0 de manière significative. Plusieurs stratégies ont alors été testées à nouveau dans les affinements : en alternant les paramètres P^{val} et κ de l'ensemble des atomes, en affinant ces derniers simultanément ou en fixant le paramètre κ de l'atome Al à une valeur de 1.0 et en relaxant la contrainte une fois la convergence atteinte. Toutefois, ces différentes procédures ont conduit aux mêmes valeurs P^{val} et κ de l'atome Al que celles obtenues auparavant. Aucune influence particulière des réflexions les plus affectées par l'extinction n'a néanmoins été observée sur les valeurs P^{val} et κ de cet atome, c'est-à-dire qu'en enlevant ces réflexions des affinements, les paramètres n'ont pratiquement pas varié. Nous avons seulement confirmé la présence d'une forte corrélation entre ces derniers paramètres. En effet, en imposant au coefficient κ de Al une valeur fixe de 1.10 (MoKα) dans l'affinement Kappa des données AgKα, les valeurs affinées des charges nettes atomiques non seulement de l'atome Al mais également de l'ensemble des atomes du squelette silicaté du spodumène, sont très proches de celles déduites des données MoKα. Inversement une valeur de κ de l'atome Al, fixée à 1.37 (AgKα) dans l'affinement des données MoKα, a conduit à des charges atomiques similaires à celles obtenues avec les données AgKα.

Les facteurs statistiques, obtenus aux différents stades des affinements pour les deux radiations MoKα et AgKα, figurent dans le tableau (VII.C.4.).

Comme pour les deux composés précédents, natrolite et scolécite, les indices résiduels R et R_w de l'affinement des données MoKα et AgKα diminuent de façon significative lorsque la densité électronique est décrite par le modèle multipolaire. Nous constatons également que les données de la radiation MoKα donnent les meilleures valeurs des facteurs statistiques (faibles R, R_w et *g.o.f.* proche de 1.0) pour l'affinement multipolaire, même si le nombre de réflexions dans ce cas est légèrement plus important par rapport à celui de AgKα.

Type d'affinement	R(F) (%)	$R_w(F)$ (%)	*g.o.f.*	n [I>3σ(I)]	m
Données moyennées en 2/m MoKα Affinement sphérique $0. \leq \sin\theta/\lambda \leq 1.22$ Å^{-1}	1.72	2.56	1.68	2366	48
Affinement sphérique aux grands angles $0.9 \leq \sin\theta/\lambda \leq 1.22$ Å^{-1}	1.90	1.89	0.87	1301	46
Affinement multipolaire $0. \leq \sin\theta/\lambda \leq 1.22$ Å^{-1}	1.37	1.45	0.97	2366	138
Affinement Kappa $0. \leq \sin\theta/\lambda \leq 1.22$ Å^{-1}	1.58	1.85	1.21	2366	12
Données moyennées en 2/m AgKα Affinement sphérique $0. \leq \sin\theta/\lambda \leq 1.26$ Å^{-1}	1.93	2.64	1.44	2261	48
Affinement sphérique aux grands angles $0.9 \leq \sin\theta/\lambda \leq 1.26$ Å^{-1}	2.24	2.13	0.75	1255	46
Affinement multipolaire $0. \leq \sin\theta/\lambda \leq 1.26$ Å^{-1}	1.55	1.51	0.84	2261	138
Affinement Kappa $0. \leq \sin\theta/\lambda \leq 1.26$ Å^{-1}	1.77	1.94	1.05	2261	12

Tableau (VII.C.4.) : Facteurs statistiques R(F), $R_w(F)$ et *g.o.f.* des affinements moindres carrés des données pour les deux radiations MoKα et AgKα utilisées pour le spodumène α.

L'ensemble des paramètres obtenus par affinement des données de diffraction X dans chacun des matériaux étudiés, vont nous permettre de caractériser aussi bien les liaisons Si – O et Al – O que les interactions existantes entre ces atomes et les cations présents au sein de ces structures (Na^+, Ca^{2+} et Li^+). L'interprétation des résultats nécessite non seulement une étude individuelle composé par composé mais également une étude comparative des deux zéolithes d'une part et du pyroxène considéré d'autre part. Une analyse précise de l'arrangement structural de ces silicates devrait nous conduire à une meilleure compréhension de la distribution et de la topologie de leur densité électronique ainsi que de leurs propriétés électrostatiques.

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Porcher, F., (1998). Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1 (France).

[2] Pauling, L., (1930). *Proc. Natl Acad. Sci. U.S.A.* **16** ; pp453-459.

[3] Meier, W. M., (1960). *Z. Krist.* **113** ; pp430-444.

[4] Peacor, D. R., (1973). *Am. Miner.* **58** ; pp676-680.

[5] Alberti A. & Vezzalini, G., (1981). *Acta Cryst.* B**37** ; pp781-788.

[6] Kirfel, A., Orthen, M. & Will, G., (1984). *Zeolites* **4** ; pp140-146.

[7] Deer, W. A., Howie, R. A. & Zussman, J., (1963). dans *« Rock-Forming Minerals »*, Vol. **2** et **4** Longmans, London (U.K.).

[8] Enraf-Nonius, (1989). CAD4 Diffractometer Software. Version 5.0 Enraf-Nonius, Delft (The Netherlands).

[9] Ghermani, N. E., Lecomte, C., & Dusausoy, Y., (1996). *Phys. Rev.* B **53** ; pp5231-5239.

[10] Blessing, R. H. & Lecomte, C., (1991). dans « *The Application of Charge Density Research to Chemistry and Drug Design* », édité par G. A. Jeffrey & Piniella, Plenum Press, New York ; pp155-185.

[11] Flack, H. D., (1983). *Acta Cryst.* A**39** ; pp876-881.

[12] Sheldrick, G. M., (1993). SHELXL93, Program for the Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen (Germany).

[13] Rogers, D., (1981). *Acta Cryst.* A**37** ; pp734-741.

[14] Kuntzinger, S., (1996). DEA de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1 (France).

[15] Joswig, W., Bartl, H. & Fuess, H., (1984). *Z. Krist.* **166** ; pp219-223.

[16] Stuckenschmidt, E., Joswig, W., Baur, W. H. & Hofmeister, W., (1997). *Phys. Chem. Minerals* **24** ; pp403-410.

[17] Clark, J. R., Appleman, D. E. & Papike, J. J., (1969). *Miner. Soc. Am. Spec. Pap.* **2** ; pp 31-50.

[18] Graham, J., (1975). *Am. Miner.* **60** ; pp 919-923.

[19] Blessing, R. H., (1987). *Cryst. Rev.* **1** ; pp3-58.

[20] Blessing, R. H., (1989). *J. Appl. Cryst.* **22** ; pp396-397.

[21] McCandlish, L. E., Stout, G. D. & Andrews, L. C., (1975). *Acta Cryst.* A**31** ; pp245-249.

[22] De Titta, G. T., (1985). *J. Appl. Cryst.* **18** ; pp75-79.

[23] Blessing, R. H., (1995). *Acta Cryst.* A**51** ; pp33-38.

[24] Hansen, N. K. & Coppens, P., (1978). *Acta Cryst.* A**34** ; pp909-921.

[25] Coppens, P., Guru, T. N., Leung, P., Stevens, E. D., Becker, P. & Yang, Y. W., (1979). *Acta Cryst.* A**35** ; pp63-72.

[26] Cromer, D. T. & Waber, J. T., (1974). dans « *International Tables for X-ray Crystallography* », Vol. **IV**, Kynoch Press : Birmingham, U.K., Tableau (2.2.D.) ; pp103-146.

[27] Clementi, E. & Roetti, C., (1974). dans « *Atomic Data and Nuclear Data Tables* », édité par Academic Press, New York, Vol. **14** ; pp177-478.

[28] Cromer, D. T. & Waber, J. T., (1974). dans « *International Tables for X-ray Crystallography* », Vol. **IV**, Kynoch Press : Birmingham, U.K., Tableau (2.2.A.) ; pp72-98.

[29] Coppens, P., (1997). dans « *X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding* », IUCR Oxford Science Publications, University Press ; pp49-71.

[30] Stewart, R. F., Davidson, E. R. & Simson, W. T., (1965). *J. Chem. Phys.* **43** ; pp175-187.

[31] Creagh, D. C. & McAuley, W. J., (1995). dans « *International Tables of Crystallography* », Vol. **C**, édité par A. J. C. Wilson, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, Table 4.2.6.8 ; pp219-222.

[32] Souhassou, M., Espinosa, E., Lecomte, C. & Blessing, R. H., (1995). *Acta Cryst.* B**51** ; pp661-668.

[33] Clementi, E. & Raimondi, D. L., (1963). *J. Chem. Phys.* **38** ; pp2686-2689.

[34] Kurki-Suonio, K., (1977). *Isr. J. Chem.* **16** ; pp115-123.

[35] Watkin, D., (1994). *Acta Cryst.* A**50** ; pp411-437.

[36] Taylor, W. H., Meek, C. A. & Jackson, W. W., (1933). *Z. Krist.* **84** ; pp373-398.

[37] Stuckenschmidt, E., Joswig, W. & Baur, W. H., (1993). *Phys. Chem. Minerals* **19** ; pp562-570.

[38] Torrie, B. H., Brown, I. D. & Petch, H. E., (1964). *J. Phys.* **42** ; pp229-240.

[39] Pechar, F., (1981). *Acta Cryst.* B**37** ; pp1909-1911.

[40] Artioli, G. & Smith, J. V., (1984). *Acta Cryst.* C**40** ; pp1658-1662.

[41] Peng, C. J., (1955). *Am. Miner.* **40** ; pp834-856.

[42] Van Reewijk, L. P., (1972). *Am. Miner.* **57** ; pp499-510.

[43] Alberti, A. & Vezzalini, G., (1983). *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* **3** ; pp135-144.

[44] Pabst, A., (1971). *Am. Miner.* **56** ; pp560-569.

[45] Hesse, K. F., (1983). *Z. Krist.* **163** ; pp69-74.

[46] Fälth, L. & Hansen, S., (1979). *Acta Cryst.* B**35** ; pp1877-1880.

[47] Smith, J. V., Pluth, J. J., Artioli, G., Ross, F. K., (1984). Proc. Vith Int. Zeol. Conf., Heyden, London ; pp842-850.

[48] Kvick, A., Ståhl, K. & Smith, J. V., (1985). *Z. Krist.* **171** ; pp141-154.

[49] Cameron, M., Sueno, S. Prewitt, C. T. & Papike, J. J., (1973). *Am. Miner.* **58** ; pp594-618.

[50] Sasaki, S., (1976). MSc thesis submitted to Dept Earth Sciences, Kanazawa Univ.

[51] Kuntzinger, S., Ghermani, N. E., Dusausoy, Y. & Lecomte, C., (1998). *Acta Cryst.* B**54** ; pp819-833.

[52] Kuntzinger, S. & Ghermani, N. E., (1999). *Acta Cryst.* B**55** ; pp273-284.

[53] Schwarzenbach, D., Abrahams, S. C., Flack, H. D., Gonschorek, W., Hahn, T., Hulm, K., Marsh, R. E., Prince, E. Robertson, B. E., Rollett, J. S. & Wilson, A. J. C., (1989). *Acta Cryst.* A**45** ; pp 63-75.

[54] Hirshfeld, F. L. & Rabinovich, D., (1973). *Acta Cryst.* A**29** ; pp510-513.

[55] Jeffrey, G. A. & Cruickshank, (1953). D. W. J., *Quart. Rev. Chem. Soc. Lond.* **7** ; p335.

[56] Stuckenschmidt, E., Joswig, W. & Baur, W. H., (1994). *Phys. Chem. Minerals* **21** ; pp309-316.

[57] Coppens, P., (1997). dans *« X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding »*, IUCR Oxford Science Publications, University Press ; pp90-120.

[58] Sasaki, S., Kiyoshi F., Takéuchi, Y. & Sadanaga, R., (1980). *Acta Cryst.* A**36** ; 904-915.

[59] Ghermani, N. E., Bouhmaida, N. & Lecomte, C., (1992). ELECTROS, STATDENS. *Computer Programs to Calculate Electrostatic Properties from High-Resolution X-ray Diffraction*, Internal report URA CNRS 809, Université Henri Poincaré, Nancy (France).

[60] Velleman, P. F. & Welsch, R. E., (1981). *Am. Stat.* **35** ; pp234-242.

[61] Becker, P. J. & Coppens P., (1974a). *Acta Cryst.* A**30** ; pp129-147.

[62] Becker, P. J. & Coppens P., (1974b). *Acta Cryst.* A**30** ; pp148-153.

[63] Becker, P. J. & Coppens P., (1975). *Acta Cryst.* A**31** ; pp417-425.

[64] Kuhs, W. F., (1983). *Acta Cryst.* A**39** ; pp148-159.

[65] Coppens, P. & Hamilton, W. C., (1970). *Acta Cryst.* A**26** ; pp71-83.

[66] Thornley, F. R. & Nelmes, R. J., (1974). *Acta Cryst.* A**30** ; pp748-757.

[67] Sheu, H. S., Wu, J. C., Wang, Y. & English, R. B., (1996). *Acta Cryst.* B**52** ; pp458-464.

[68] Prince, E., (1994). dans *« Mathematical Techniques in Crystallography and Materials Science »*, Springer-Verlag, New-York (U.S.A.) ; pp107-123.

RESULTATS

ET

PROPRIETES

CHAPITRE VIII

DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS : LA STRUCTURE, LA DENSITE ELECTRONIQUE ET LES PROPRIETES ELECTROSTATIQUES DES MATERIAUX ETUDIES

VIII.A- LA DESCRIPTION STRUCTURALE DES COMPOSES ETUDIES 203

VIII.A.1 Détails structuraux des zéolithes étudiées 204

VIII.A.1.a Distances et angles dans la natrolite 204

VIII.A.1.b Distances et angles dans la scolécite 205

VIII.A.1.c Comparaison des structures zéolithiques : natrolite et scolécite 206

VIII.A.1.c.α Les liaisons Si – O et Al – O du squelette 206

VIII.A.1.c.β Les cations et les molécules d'eau dans les canaux zéolithiques 209

VIII.A.2 Détails structuraux du pyroxène étudié 213

VIII.A.2.a Distances et angles dans le spodumène α 213

VIII.A.2.b Remarques sur la structure du spodumène 214

VIII.A.3 Comparaison de la structure des silicates étudiés 216

VIII.A.3.a Les polyèdres de coordination des atomes et cations 216

VIII.A.3.b L'environnement chimique et la structure des silicates étudiés 217

VIII.B- L'AGITATION THERMIQUE DES ATOMES 221

VIII.B.1 Cas des zéolithes 223

VIII.B.1.a Agitation thermique des atomes de la natrolite 223

VIII.B.1.b Agitation thermique des atomes de la scolécite 223

VIII.B.2 Cas du spodumène α 225

VIII.B.3 Comparaison de l'agitation thermique dans les composés étudiés 225

VIII.C- LA DENSITE ELECTRONIQUE DANS LES SILICATES ETUDIES 227

VIII.C.1 Densité électronique de déformation dans les zéolithes 228

VIII.C.1.a Cas de la natrolite 228

VIII.C.1.b Cas de la scolécite 233

VIII.C.2 Densité électronique de déformation dans le spodumène 240

VIII.C.3 Comparaison de la densité électronique dans nos silicates 248

VIII.D- LA TOPOLOGIE DE LA DISTRIBUTION DE DENSITE ELECTRONIQUE 250

VIII.D.1 Propriétés topologiques de la densité électronique dans la natrolite 250

VIII.D.2 Propriétés topologiques de la densité électronique dans la scolécite 255

VIII.D.3 Propriétés topologiques de la densité dans le spodumène α 260

VIII.D.4 Comparaison des propriétés topologiques de $\rho(\vec{r})$ dans les silicates étudiés 264

VIII.D.4.a Les caractéristiques des liaisons Si – O et Al – O 264

VIII.D.4.b Les caractéristiques des interactions (Na^+, Ca^{2+}, Li^+) – O et des liaisons H 268

VIII.E- LES CHARGES NETTES ATOMIQUES DANS LES SILICATES ETUDIES.....270

VIII.E.1 Charges atomiques dans les zéolithes : natrolite et scolécite.....272

VIII.E.2 Charges atomiques dans le spodumène α.....273

VIII.E.3 Récapitulatifs des charges atomiques obtenues dans nos composés.....274

VIII.F- LES PROPRIETES ELECTROSTATIQUES DES COMPOSES ETUDIES.....276

VIII.F.1 Potentiel électrostatique autour des cations de nos composés.....277

VIII.F.1.a Introduction.....277

VIII.F.1.b Topologie du potentiel électrostatique et agitation thermique.....278

VIII.F.2 Potentiel de Madelung et énergie électrostatique de l'unité formulaire.....284

VIII.F.2.a Potentiel de Madelung aux sites atomiques.....284

VIII.F.2.b Energie électrostatique des unités formulaires.....287

VIII.F.2.c Cas des molécules d'eau dans les zéolithes étudiées.....288

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....291

CHAPITRE VIII

DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS : LA STRUCTURE, LA DENSITE ELECTRONIQUE ET LES PROPRIETES ELECTROSTATIQUES DES MATERIAUX ETUDIES

VIII.A- DESCRIPTION STRUCTURALE DES COMPOSES ETUDIES

Avant d'aborder une étude de densité électronique, il est nécessaire de bien connaître et d'analyser l'environnement de chaque atome dans la structure du composé. Dans le cas des minéraux, nous retrouvons souvent des atomes dans des coordinations semblables : tétraèdres de Si, tétraèdres ou octaèdres de Al, et divers cations dans différents polyèdres. Mais l'environnement de ces atomes et la présence de cations jouent alors un rôle fondamental sur la distribution des longueurs de liaisons chimiques et des angles entre celles-ci. Les moindres variations de ces paramètres sont souvent responsables de modifications importantes de propriétés locales, telles que le champ électrique et le gradient de champ par exemple. Nous verrons plus loin (voir paragraphes **VIII.C-** et **VIII.D-**) que la densité électronique et ses propriétés topologiques sont également sensibles aux grandeurs géométriques. Pour l'ensemble des silicates étudiés, nous avons calculé les distances interatomiques et les angles caractéristiques entre liaisons à partir des coordonnées fractionnaires atomiques déterminées en fin d'affinement multipolaire (voir paragraphe **VII.C-**). Le travail détaillé dans les paragraphes suivants a fait l'objet de trois publications internationales : natrolite (Ghermani et coll[1], 1996), scolécite (Kuntzinger et coll[2], 1998) et spodumène α (Kuntzinger et Ghermani[3], 1999). Certaines propriétés, telles que la topologie de la natrolite et du spodumène ou le potentiel et l'énergie électrostatique de la scolécite, ne sont pas incluses dans les publications parues.

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

VIII.A.1 Détails structuraux des zéolithes étudiées

VIII.A.1.a Distances et angles dans la natrolite

Le tableau (5.1.) de l'annexe **5** regroupe les principales distances et angles caractéristiques des liaisons atomiques dans la structure de la natrolite obtenus en fin d'affinement multipolaire (voir paragraphe VII.C.1.a). Remarquons que l'ensemble des valeurs des distances et angles que nous avons estimées dans la natrolite sont en bon accord (différence de quelques écarts-type) avec celles déterminées précédemment par diffraction neutronique (Torrie et coll[4], 1964 ; Pechar et coll[5], 1983) ou par diffraction des rayons X (Kirfel et coll[6], 1984 ; Stuckenschmidt et coll[7], 1993) pour les liaisons du squelette aluminosilicaté et celles du type Na^+ – (O, Ow). Dans ces deux dernières études, notons toutefois que les distances et les angles concernant la molécule d'eau, notamment les liaisons hydrogène formées entre les atomes H et O du squelette, présentent des valeurs très différentes de celles que nous avons estimées (tableau (5.1.) de l'annexe **5**) : $H_{11}...O_1$ = 1.961 (13) Å et $H_{12}...O_5$ = 2.216 (12) Å pour des angles $Ow_1 - H_{11}...O_1$ = 158 (1)° et $Ow_1 - H_{12}...O_5$ = 149 (1)° (Stuckenschmidt et coll[7], 1993) et $H_{11}...O_1$ = 2.21 (5) Å et $H_{12}...O_5$ = 2.35 (5) Å pour $Ow_1 - H_{11}...O_1$ = 168 (6)° et $Ow_1 - H_{12}...O_5$ = 170 (5)° (Kirfel et coll[6], 1984). En fait, cette différence peut être liée aux positions des atomes H qui ont été affinées et conduisent à des longueurs de liaison $Ow_1 - H_{(11, 12)}$ de 0.924 (12) et 0.880 (12) Å et à un angle de $H_{11} - Ow_1 - H_{12}$ = 102 (1)° (Stuckenschmidt et coll[7], 1993) (ou $Ow_1 - H_{(11, 12)}$ = 0.65 (5), 0.67 (5) Å et $H_{11} - Ow_1 - H_{12}$ = 117 (6)° (Kirfel et coll[6], 1984)). Alors que nos résultats concernant la molécule d'eau sont relativement comparables à ceux obtenus par diffraction des neutrons : $Ow_1 - H_{(11, 12)}$ = 0.98 (2), 0.94 (3) Å ($H_{11} - Ow_1 - H_{12}$ = 108°) et $H_{(11, 12)}...O_{(1, 5)}$ = 1.87 (2), 2.13 (2) Å ($Ow_1 - H_{(11, 12)}...O_{(1, 5)}$ = 169, 154°*) (Torrie et coll[4], 1964) ou $Ow_1 - H_{(11, 12)}$ = 0.912, 0.932 Å* ($H_{11} - Ow_1 - H_{12}$ = 110.30°*) et $H_{(11, 12)}...O_{(1, 5)}$ = 1.946, 2.124 Å* ($<Ow_1 - H_{(11, 12)}...O_{(1,5)}>$ = 160.85°*) (Pechar et coll[5], 1983). Dans le paragraphe VIII.A.1.c, nous analyserons les distributions de longueurs et d'angles de liaison rencontrées dans la structure de la natrolite par comparaison avec celles estimées dans la scolécite.

* Ecarts-type non reportés dans les publications correspondantes.

VIII.A.1.b Distances et angles dans la scolécite

Dans le tableau (5.2.) de l'annexe **5**, nous donnons les distances et angles caractéristiques des liaisons présentes dans la scolécite, calculés en fin d'affinement multipolaire (voir paragraphe VII.C.2.a). Comme pour la natrolite, les valeurs des distances et angles que nous avons obtenues dans la scolécite sont comparables en moyenne à celles déterminées précédemment par diffraction des rayons X (Fälth et Hansen[8], 1979 ; Stuckenschmidt et coll[9], 1997) et par diffraction neutronique (Joswig et coll[10], 1984) pour les liaisons appartenant au squelette aluminosilicaté et les liaisons Ca^{2+} – (O, Ow).

La différence entre les valeurs extrêmes de (Si, Al) – O ou Ca^{2+} – (O, Ow) et Si – O – (Si, Al) évaluées par Fälth et Hansen[8] (1979) et les nôtres n'excède pas 3 fois leurs écarts-type σ déterminés sur ces paramètres (leurs σ étant plus grands que les nôtres à cause des nombres de variables affinées et de réflexions mesurées). Il en est de même pour l'ensemble des distances (Si, Al, Ca^{2+}) – O et des angles Si – O – (Si, Al) obtenus par Stuckenschmidt et coll[9] (1997). Par contre, dans leur étude, comme pour la natrolite, les valeurs des distances et angles caractéristiques des liaisons hydrogène sont très différentes des nôtres (tableau (5.2.) de l'annexe **5**) : la liaison H…O varie de 1.92 (3) à 2.52 (5) Å pour des angles Ow – H…O de 125 (4) à 157 (5)°. Notons que comme les écart-types σ sur ces derniers angles sont assez grands, la différence entre leurs valeurs et les nôtres n'excède finalement pas 5σ (sauf pour Ow_{10} – H_{102}…O_{40} = 125 (4)° soit 10σ). Comme dans leur étude par diffraction X, les positions des atomes H ont été affinées sans contrainte, les longueurs des liaisons hydrogène O…H peuvent être erronées et les liaisons Ow – H dans les molécules d'eau présentent également des valeurs très différentes de 0.95 Å, distances que nous avons initialement imposées dans nos affinements structuraux de la scolécite : Ow – H varie de 0.72 (4) à 0.89 (4) Å (soit en moyenne 0.82 (4) Å) présentant un angle caractéristique H – Ow – H compris entre 109 (3) et 126 (4)° (soit en moyenne 116 (4)°) (Stuckenschmidt et coll[9], 1997). Notons que l'étude par diffraction neutronique de la scolécite (Joswig et coll[10], 1984) a permis de mettre en évidence une distance moyenne $\langle Ow-H \rangle$ de l'ordre de 0.952 (4) Å et un angle $\langle H-Ow-H \rangle$ de 108.5 (3)° (voir Kvick et coll[11], 1985). Dans cette étude, les liaisons hydrogène O…H formées avec les atomes d'oxygène du squelette ont des valeurs variant de 1.762 (3) à 2.169 (4) Å ainsi que des angles Ow – H…O compris entre 130.3 (3) et 177.6 (3)°. La différence entre les valeurs de ces paramètres et les nôtres est finalement importante, ceci est probablement dû à la position imprécise de l'atome d'hydrogène par diffraction X, même

si celle-ci est affinée avec précaution. Les distances Ow...O sont tout de même comparables avec celles de la diffraction neutronique (Ow...O allant de 2.675 (2) à 3.087 (2) Å). Le bon accord de l'ensemble des distances et angles des liaisons (squelette et Ca^{2+} – (O, Ow)) entre l'étude de Joswig et coll[10] (1984) et la nôtre est toutefois vérifié par une différence entre les valeurs obtenues en moyenne de quelques écarts-type (voir Kvick et coll[11], 1985).

VIII.A.1.c Comparaison des structures zéolithiques : natrolite et scolécite

VIII.A.1.c.α Les liaisons Si – O et Al – O du squelette

D'une manière générale, la structure ordonnée du squelette aluminosilicaté des deux zéolithes (Fälth et Hansen[8], 1979 ; Stuckenschmidt et coll, 1993[7] ; 1997[9]) est confirmé par la différence notable entre les distances moyennes $<Si-O>$ et $<Al-O>$ de 1.6193 (8) et 1.7401 (7) Å dans la natrolite et de 1.6186 (8) et 1.7454 (8) Å dans la scolécite. A chaque liaison chimique dans la natrolite correspond deux liaisons dans la scolécite, non identiques mais équivalentes par la pseudo-symétrie de l'axe binaire parallèle à $\vec{c}$ (voir paragraphe VII.C.2.a). Notons que la comparaison des distances obtenues dans ces deux composés permet de mettre en évidence l'influence des cations (Na^+, Ca^{2+}) et de la molécule d'eau supplémentaire dans la scolécite sur le squelette zéolithique. Nous avons regroupé dans le tableau (VIII.A.1.), les distances Si – O et Al – O pseudo-équivalentes dans la natrolite et la scolécite (tableaux (5.1.) et (5.2.) de l'annexe **5**) afin de faciliter la comparaison. Les valeurs des distances Si – O dans la natrolite et celles $<Si-O>$ moyennées sur les atomes pseudo-équivalents dans la scolécite sont pratiquement identiques, exception faite pour la liaison Si_2 – O_2 (1.6193 (6) Å) dans la natrolite (correspondant à $Si_{(2,\ 20)}$ – $O_{(2,\ 20)}$ dans la scolécite, soit 1.6099 (7) Å en moyenne) (tableau (VIII.A.1.)). Rappelons que l'atome O_2 dans la natrolite présente la particularité d'être en interaction avec deux cations Na^+, alors que O_3 et O_4 dans la scolécite ne sont reliés qu'à un seul Ca^{2+}. Par contre, les liaisons Al – O et $<Al-O>$ présentent une distribution de distances légèrement différente d'une zéolithe à l'autre. Ces dernières sont nettement plus importantes dans la scolécite (tableau (VIII.A.1.)). Comme l'ont suggéré Stuckenschmidt et coll (1993[7] ; 1997[9]), les distances des liaisons T – O (T = Si, Al) ainsi que les angles caractéristiques des Si – O – T peuvent être associées à leurs environnements chimiques. Dans le paragraphe **VIII.A.3**, nous tenterons de relier, d'une manière générale, les distances Si – O et Al – O des silicates étudiés ainsi que les angles

correspondants Si – O – (Si, Al), au nombre de coordination des atomes O et à la nature des atomes ou des cations environnant les atomes d'oxygène.

NATROLITE				SCOLECITE			
		Si – O	**Al – O**			**Si – O**	**Al – O**
O_1	H	1.6056 (8)	1.7371 (9)	O_1	H	1.6101 (8)	1.7409 (8)
				O_{10}	H	1.6008 (8)	1.7399 (8)
$<O_1>$	**H**	1.6056 (8)	1.7371 (9)	**$<O_{(1, 10)}>$**	**H**	1.6054 (8)	1.7404 (8)
O_2	$2Na^+$	1.6193 (6)	1.7457 (6)	O_2	Ca^{2+}	1.6121 (7)	1.7349 (7)
				O_{20}	Ca^{2+}	1.6077 (7)	1.7419 (7)
$<O_2>$	**$2Na^+$**	1.6193 (6)	1.7457 (6)	**$<O_{(2, 20)}>$**	**Ca^{2+}**	1.6099 (7)	1.7384 (7)
O_3	Na^+	1.6121 (7)	1.7344 (6)	O_3	Ca^{2+}	1.6289 (8)	1.7516 (8)
				O_{30}	H	1.6028 (8)	1.7411 (8)
$<O_3>$	**Na^+**	1.6121 (7)	1.7344 (6)	**$<O_{(3, 30)}>$**	**H/Ca^{2+}**	1.6158 (8)	1.7463 (8)
O_4	Na^+	1.6133 (8)	1.7430 (8)	O_4	Ca^{2+}	1.6313 (8)	1.7667 (8)
				O_{40}	H	1.5972 (8)	1.7462 (8)
$<O_4>$	**Na^+**	1.6133 (8)	1.7430 (8)	**$<O_{(4, 40)}>$**	**H/Ca^{2+}**	1.6142 (8)	1.7564 (8)
		Si – O	**Si – O**			**Si – O**	**Si – O**
O_5	H	1.6310 (9)	1.6368 (9)	O_5	H	1.6196 (8)	1.6295 (8)
				O_{50}	H	1.6418 (7)	1.6409 (8)
$<O_5>$	**H**	1.6310 (9)	1.6368 (9)	**$<O_{(5, 50)}>$**	**H**	1.6307 (7)	1.6352 (8)
		1.6339 (9)				1.6329 (8)	

Tableau (VIII.A.1.) : Comparaison des distances des liaisons Si – O et Al – O (en Å) dans la natrolite et celles équivalentes par pseudo-symétrie dans la scolécite (écarts-types entre parenthèses). Les valeurs moyennes des distances Si – O et Al – O de l'atome O_n (n = [1, 5]) sont désignées par $<O_n>$ (natrolite) ou $<O_{(n,\ n0)}>$ (scolécite). L'environnement chimique (cations Na^+ et Ca^{2+} ou atome H) est indiqué pour chaque atome d'oxygène dans les deux composés.

Les différences entre les valeurs extrêmes des distances (Si, Al) – O ainsi que des angles O – (Si, Al) – O de chaque tétraèdre zéolithique, sont nettement plus importantes dans la plupart des tétraèdres de la scolécite que dans ceux de la natrolite (tableaux (5.1.) et (5.2.) de l'annexe 5). De plus, la distribution des distances Si – O ou Al – O de chaque tétraèdre par rapport à la distance moyenne $<(\mathrm{Si, Al})-\mathrm{O}>$ ainsi que celle des angles O – (Si, Al) – O par comparaison à la valeur théorique de 109.5° propre à cette coordination, sont plus dispersées dans la scolécite que dans la natrolite. La distorsion du squelette aluminosilicaté due au remplacement cationique ($2Na^+$ [natrolite] $\rightarrow$ $1Ca^{2+}$ + $1H_2O$ [scolécite]) semble donc plus marquée dans la structure de la scolécite. Il faut ajouter que dans le composé scolécite, les tétraèdres de silicium Si_{20} et d'aluminium Al_{10} sont apparemment les plus distordus, étant donné les variations importantes présentées par les distances (différences $\Delta_{(Si_{20}-O)} = 0.044(1)$ Å et $\Delta_{(Al_{10}-O)} = 0.032(1)$ Å) et par les angles caractéristiques de chacun de ces tétraèdres ($\Delta_{(O-Si_{20}-O)} = 10.03(6)°$ et $\Delta_{(O-Al_{10}-O)} = 17.33(6)°$).

De la même façon que pour les distances (Si, Al) – O, le tableau suivant (VIII.A.2.) donne les angles caractéristiques Si – O – (Al, Si) des atomes pseudo-équivalents dans les deux zéolithes. Les angles caractéristiques des liaisons Si – O – Al de la natrolite et celles moyennées autour des atomes d'oxygène pseudo-équivalents de la scolécite ($O_{(n,\ n0)}$ avec n = [1, 5]), ont des valeurs plutôt différentes d'un composé à l'autre, comme pour les atomes O_2, O_3 et O_4 (natrolite) qui présentent une différence entre ces valeurs comprise entre 4 et 6°. N'oublions pas que de la structure de la natrolite à celle de la scolécite, l'environnement chimique de ces atomes change (tableau (VIII.A.2.)). Par contre, l'environnement chimique de l'atome O_1 dans la natrolite est identique à celui des atomes pseudo-équivalents dans la scolécite, O_1 et O_{10}. Pour cet atome, la valeur de l'angle Si – O – Al dans la natrolite est relativement similaire à la valeur moyenne de cette liaison dans la scolécite. La valeur de l'angle de liaison $Si_1 - O_5 - Si_2$ dans la natrolite est comparable à celle moyennée $<Si_1 - O_{(5,\ 50)} - Si_{(2,\ 20)}>$ dans la scolécite, même si individuellement celle-ci est très différente des angles $Si_1 - O_5 - Si_2$ et $Si_1 - O_{50} - Si_{20}$ de la scolécite (tableau (VIII.A.2.)).

NATROLITE			SCOLECITE		
		Si – O – Al			**Si – O – Al**
O_1	H	140.96 (5)	O_1	H	134.75 (5)
			O_{10}	H	143.82 (5)
<O_1>	**H**	140.96 (5)	**<$O_{(1, 10)}$>**	**H**	139.29 (5)
O_2	$2Na^+$	129.84 (4)	O_2	Ca^{2+}	133.19 (4)
			O_{20}	Ca^{2+}	138.27 (5)
<O_2>	**$2Na^+$**	129.84 (4)	**<$O_{(2, 20)}$>**	**Ca^{2+}**	135.73 (5)
O_3	Na^+	138.70 (4)	O_3	Ca^{2+}	135.06 (5)
			O_{30}	H	134.15 (5)
<O_3>	**Na^+**	138.70 (4)	**<$O_{(3, 30)}$>**	**H/Ca^{2+}**	134.61 (5)
O_4	Na^+	135.00 (5)	O_4	Ca^{2+}	127.48 (5)
			O_{40}	H	133.24 (5)
<O_4>	**Na^+**	135.00 (5)	**<$O_{(4, 40)}$>**	**H/Ca^{2+}**	130.36 (5)
		Si – O – Si			**Si – O – Si**
O_5	H	144.31 (6)	O_5	H	150.79 (6)
			O_{50}	H	134.05 (5)
<O_5>	**H**	144.31 (6)	**<$O_{(5, 50)}$>**	**H**	142.42 (6)

Tableau (VIII.A.2.) : Comparaison des angles caractéristiques des liaisons Si – O – (Si, Al) (en °) dans la natrolite et celles équivalentes par pseudo-symétrie dans la scolécite (écarts-types entre parenthèses). Les valeurs moyennes des angles Si – O – Al et Si – O – Si de l'atome O_n (n = [1, 5]) sont désignées par <O_n> (natrolite) ou <$O_{(n, n0)}$> (scolécite). La notation et l'environnement des atomes d'oxygène est identique à celle donnée dans le tableau (VIII.A.1.).

VIII.A.1.c.β Les cations et les molécules d'eau dans les canaux zéolithiques

En ce qui concerne les cations sodium et calcium situés dans les canaux zéolithiques, ils sont, rappelons-le, en coordination 6 et 7 respectivement, entourés d'atomes d'oxygène appartenant à la fois au squelette aluminosilicaté (4 pour les deux zéolithes) et aux molécules

d'eau (2 pour la natrolite et 3 pour la scolécite). Le polyèdre de coordination de Na^+ est une bipyramide distordue à 6 sommets et celui de Ca^{2+}, une bipyramide également distordue, à 7 sommets et à base pentagonale (Fälth et Hansen[8], 1979). Dans la natrolite, la liaison $Na^+ - O$ présente deux valeurs distinctes de distances, d'une part pour les atomes O_3 et O_4 reliés à un seul cation Na^+ ($< Na^+ - O >$ = 2.3810 (8) Å) et d'autre part pour les deux O_2 chacun connectés à deux Na^+ ($< Na^+ - O >$ = 2.5665 (8) Å) (tableau (5.1.) de l'annexe **5**). Les longueurs de liaison $Na^+ - Ow_1$ avec les atomes d'oxygène des molécules d'eau sont du même ordre de grandeur en moyenne que les liaisons $Na^+ - O$, lorsque O est relié à un seul cation Na^+ ($< Na^+ - Ow_1 >$ = 2.383 (2) Å). Dans la scolécite, les liaisons $Ca^{2+} - O$ avec les atomes d'oxygène appartenant au squelette ($< Ca^{2+} - O >$ = 2.5328 (8) Å) ont des distances systématiquement plus longues que les liaisons $Ca^{2+} - Ow$ avec les atomes Ow des molécules d'eau ($< Ca^{2+} - Ow >$ = 2.337 Å), bien que dans les deux cas les atomes d'oxygène soient reliés à un seul cation de calcium. Les distances $Ca^{2+} - O$ dans les aluminosilicates sont en général de l'ordre de 2.3 à 2.9 Å (Kvick et coll[11], 1985), comme par exemple dans le composé anorthite $CaAl_2Si_2O_8$ (Kalus[12], 1978) dont les distances $Ca^{2+} - O$ varient entre 2.304 et 2.874 Å (soit 2.49 Å en moyenne). Par contre, les distances $Ca^{2+} - Ow$ sont très courtes dans la scolécite (Kvick et coll[11], 1985), par rapport à l'intervalle de 2.3 à 2.7 Å et une valeur moyenne de 2.42 Å des distances $Ca^{2+} - Ow$ rapportées par Einspahr et Bugg[13] (1980) dans leur revue sur les interactions entre cations calcium et molécules d'eau. Einspahr et Bugg[13] (1980) considère l'interaction de Ca^{2+} avec H_2O comme étant de nature électrostatique, la contribution de l'interaction ion – dipôle semble être alors une composante principale de l'attraction entre ces deux entités. Par conséquent, les distances $Ca^{2+} - Ow$ sont sensées augmenter avec l'ouverture de l'angle entre la direction de cette liaison et le dipôle de la molécule d'eau. Selon Kvick et coll[11] (1985), dans la scolécite, les liaisons $Ca^{2+} - Ow$ présentent cette caractéristique avec les atomes Ow_1 et Ow_{10} mais pas avec Ow_3. En comparant les liaisons existantes entre les cations (Na^+, Ca^{2+}) et les atomes d'oxygène (O, Ow) dans les deux zéolithes, nous remarquons que l'ion sodium dans la natrolite présente en moyenne une distance à l'atome d'oxygène O du squelette plus courte ($< Na^+ - O >$ = 2.4738 (8) Å) que celle du cation calcium dans la scolécite ($< Ca^{2+} - O >$ = 2.5328 (8) Å), mais que l'inverse se produit lorsqu'il s'agit d'atomes d'oxygène Ow des molécules H_2O ($< Na^+ - Ow >$ = 2.383 (2) Å et $< Ca^{2+} - Ow >$ = 2.337 (1) Å). Rappelons que les rayons ioniques de Na^+ et Ca^{2+} respectivement en coordination 6 et 7, ont été estimés à 1.16 et 1.21 Å ceux de l'ion oxygène O^{2-} sont de l'ordre de 1.22 ou 1.24 en coordination respective 3 ou 4

(cas de O_2 dans la natrolite) (Shannon et Prewitt[14], 1969). Les sommes des rayons ioniques de Na^+ et de O^{2-} (2.39 Å en moyenne sur les coordinations 3 et 4 de O^{2-}) ainsi que de Ca^{2+} et de O^{2-} (2.43 Å) sont du même ordre de grandeur et sont légèrement inférieures aux valeurs moyennes des distances $Na^+ - O$ et $Ca^{2+} - O$. Les plus petites valeurs des angles $O - Na^+ - O$ et $O - Ca^{2+} - O$ dans chacune des coordinations sont obtenues pour les atomes d'oxygène appartenant au même tétraèdre Si ou Al du squelette zéolithique. De plus dans ce cas particulier, l'interaction avec le cation Na^+ induit une distorsion de faible amplitude au niveau de l'angle O – (Si, Al) – O du tétraèdre dans la natrolite ($O_2 - Na^+ - O_4$ = 68.06 (3)° pour $O_2 - Al_1 - O_4$ = 104.12 (3)° et $O_2 - Na^+ - O_3$ = 62.81 (2)° pour $O_2 - Si_2 - O_3$ = 107.41 (3)°) et Ca^{2+} une distorsion d'amplitude plus importante dans la scolécite ($O_{20} - Ca^{2+} - O_3$ = 59.67 (3)° pour $O_{20} - Si_{20} - O_3$ = 103.68 (4)° et $O_2 - Ca^{2+} - O_4$ = 63.39 (4)° pour $O_2 - Al_{10} - O_4$ = 97.72 (4)°). Les autres angles O – (Na^+, Ca^{2+}) – O ont des valeurs supérieures à 80°. Les angles caractéristiques T – O – M, où T et M désignent respectivement l'atome du squelette Si ou Al et l'ion Na^+ ou Ca^{2+} dans chacune des zéolithes, se répartissent en deux groupes correspondants aux valeurs moyennes de 95 et 125° des angles T – O – M (tableau (VIII.A.3.)). Ces deux dernières valeurs sont probablement relatives à deux minima d'énergie de liaison associés à ce type d'enchaînement atomique. Remarquons également que la somme des angles T – O – M autour de chaque atome d'oxygène est proche de 360° (tableau (VIII.A.3.)) dans la natrolite et la scolécite, ceci implique que ce dernier est contenu dans le plan constitué par les atomes Si, Al et le cation Na^+ ou Ca^{2+}.

Dans le cas de l'atome O_2 de la natrolite, comme ce dernier est relié à deux cations sodium, la géométrie des enchaînements Si – O – Al ou (Si, Al) – O – Na^+ autour de cet atome pour les deux cations Na^+, est différente des autres atomes O conduisant ainsi à une somme d'angles T – O – M éloignée de 360° (tableau (VIII.A.3.)).

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

	NATROLITE			
	O_3	O_4	O_2	O_2
Si – O – Al	138.70 (4)	135.00 (5)	129.84 (4)	129.84 (4)
Si – O – Na^+	99.12 (3)	125.67 (5)	86.69 (3)	128.04 (4)
Al – O – Na^+	119.21 (4)	95.81 (3)	123.46 (3)	91.49 (3)
$\sum$ angles	357.03 (6)	356.48 (8)	342.99 (6)	349.37 (6)
	SCOLECITE			
	O_3	O_4	O_2	O_{20}
Si – O – Al	135.06 (5)	127.48 (5)	133.19 (4)	138.27 (5)
Si – O – Ca^{2+}	99.80 (3)	132.88 (4)	125.44 (4)	96.53 (3)
Al – O – Ca^{2+}	125.14 (4)	98.19 (3)	100.53 (3)	121.83 (4)
$\sum$ angles	360.00 (7)	358.55 (7)	359.16 (6)	356.63 (7)

Tableau (VIII.A.3.) : Comparaison des angles caractéristiques T – O – M (avec T = (Si, Al) et M = (Al, Ca^{2+} ou Na^+)) autour des atomes d'oxygène en interaction avec un ou deux cations Na^+ (natrolite) et Ca^{2+} (scolécite) dans les deux zéolithes.

Dans la natrolite et la scolécite, les atomes d'hydrogène sont liés au squelette via des liaisons hydrogène. Plus l'angle Ow – H…O est proche de 180°, plus la distance H…O est courte et plus la liaison hydrogène sera forte. Alors que l'interaction entre les atomes O (squelette zéolithique) et les deux atomes H (molécule H_2O) dans la natrolite présente sensiblement des valeurs assez voisines de distances H…O et d'angles Ow – H…O (différences $\Delta_{(H...O)} = 0.174(1)$ Å et $\Delta_{(Ow-H...O)} = 7.2(1)°$), dans la scolécite, les deux atomes H de chaque molécule d'eau semblent être liés différemment au squelette (Kvick et coll[11], 1985) : une liaison hydrogène faible et une liaison forte par molécule H_2O ($<\Delta_{(H...O)}> = 0.403(1)$ Å et $<\Delta_{(Ow-H...O)}> = 20.7(1)°$ en moyenne sur les trois molécules). Selon Kvick et coll[11] (1985), cette asymétrie dans les liaisons H…O résulte d'une combinaison de l'interaction Ca^{2+} – Ow et de la rigidité ainsi que de la taille du squelette aluminosilicaté. Ces auteurs pensent qu'il s'agit d'une conséquence directe de la minimisation de l'énergie électrostatique de la liaison Ca^{2+} – Ow. L'angle H – Ow – H est estimé à 104.5° en phase gazeuse (Kuchitsu et Morino[15], 1965). Dans les aluminosilicates, cet angle est normalement en accord avec les distances des atomes d'oxygène O en interaction avec ceux d'hydrogène de H_2O. En effet, plus la distance entre les atomes d'oxygène accepteurs

(formant chacun une liaison hydrogène avec les atomes H d'une molécule H_2O) augmente, plus l'angle H – Ow – H s'ouvre (Kvick et coll[11], 1985). Nous trouvons en fait des valeurs d'angle plus faibles et équivalentes à celles obtenues par Joswig et coll[10] (1984) par diffraction neutronique, ceci étant dû probablement à la position des atomes H (voir paragraphe VIII.A.1.b). Etant donné les distances O…O, la troisième molécule d'eau devrait présenter normalement un angle plus ouvert que celui des deux autres (Kvick et coll[11], 1985). Remarquons également que l'atome d'oxygène Ow_3 de la troisième molécule d'eau dans la scolécite occupe en fait une position différente du cation Na^+, qu'elle remplace dans la natrolite (figure (I.B.6.)). Les distances entre l'atome Ow_3 et ceux appartenant au squelette aluminosilicaté, comme Si_2 et Al_{10} sont relativement plus courtes (Ow_3...(Si_2, Al_{10}) = 3.177 (1), 3.138 (1) Å) par rapport aux distances impliquant les atomes Ow_1 et Ow_{10} des autres molécules d'eau (en moyenne $<Ow_1...(Si, Al)>$ = 3.725 (1), 3.937 (1) Å et $<Ow_{10}...(Si, Al)>$ = 3.729 (1), 3.700 (1) Å). La liaison Ow_3…Si_1 est comparable ($<Ow_3...Si_1>$ = 3.804 Å) à $<Ow_1...Si_1>$ et $<Ow_{10}...Si_1>$. Dans la natrolite, notons que les distances de l'atome Ow de la molécule d'eau aux atomes du squelette ($<Ow...(Si, Al)>$ = 3.799 (1), 3.737 (1) Å) sont en moyenne comparables à celles des atomes Ow_1 et Ow_{10} de la scolécite.

VIII.A.2 Détails structuraux du pyroxène étudié

VIII.A.2.a Distances et angles dans le spodumène α

Les valeurs des distances et angles des liaisons caractéristiques du spodumène α pour les deux radiations MoKα et AgKα sont regroupés dans l'annexe **5** (tableau (5.3.)). En comparant les longueurs et les angles de liaison obtenus avec les deux radiations, nous pouvons remarquer que généralement les distances sont légèrement plus faibles pour la longueur d'onde AgKα par rapport à MoKα, ceci traduit l'écart entre les valeurs des paramètres de maille déterminées avec les deux radiations (voir paragraphe **VI.B.3**), puisque les coordonnées fractionnaires des atomes sont sensiblement les mêmes (tableau (3.3.a.)). En général, les différences entre les distances obtenues au molybdène et à l'argent n'excèdent pas 7 fois l'écart-type, alors que les angles restent relativement similaires. Les valeurs des distances et des angles dans ce composé obtenues sur les deux collections de données sont

comparables à celles déterminées par Clark et coll[16] (1969), étant donné la précision donnée sur l'estimation de leurs paramètres (écarts-type jusqu'à 10 fois les nôtres).

VIII.A.2.b Remarques sur la structure du spodumène

Rappelons que l'atome de silicium est en coordination tétraédrique et que ceux d'aluminium et de lithium, situés sur l'axe binaire parallèle à $\vec{b}$, sont tous deux en coordination octaédrique. Le tétraèdre de silicium présente une distance moyenne $< Si - O >$ de l'ordre 1.6198 (2) Å avec la radiation MoKα (ou 1.6186 (2) Å pour AgKα). Les distributions des distances et angles des liaisons O – Si – O du tétraèdre de silicium sont très dispersées, celles-ci présentent des différences entre valeurs extrêmes respectivement de 0.0538 Å et 12.44° pour la longueur d'onde MoKα (ou 0.0541 Å et 12.47° pour AgKα). Toutefois, la valeur moyenne de cet angle ($< O - Si - O >$ = 109.40° MoKα ou AgKα) est comparable à l'angle caractéristique d'un tétraèdre régulier (109.5°). L'atome d'aluminium, quant à lui, est à une distance moyenne des atomes d'oxygène de la base pyramidale (pratiquement plane) de l'octaèdre $< Al - O >$= 1.9083 (2) Å et des atomes O des sommets de 1.9451 (2) Å pour la radiation MoKα (ou 1.9071 (2) et 1.9447 (2) Å pour AgKα). L'octaèdre d'aluminium est très distordu par rapport à la géométrie de l'octaèdre régulier, constitué de 8 triangles équilatéraux et dont la base est carrée. En effet, les distances Al – O dans la base de l'octaèdre sont très différentes les unes des autres (1.8200 (2) et 1.9965 (2) Å pour MoKα) et de celle reliant les atomes des sommets (1.9451 (2) Å (MoKα)). Les valeurs de l'angle O – Al – O avec les atomes O situés dans la base pyramidale de l'octaèdre varient de 84.82 (1) à 99.90 (1)° et 167.85 (1)° (MoKα). La somme des angles de la base est proche de 360°. L'angle O – Al – O reliant les sommets de l'octaèdre est de 174.55 (1)° et ceux entre les atomes des sommets et de la base sont compris entre 78.88 (1) et 97.05 (1)°.

Les deux valeurs des distances Si – O dans l'enchaînement Si – O – Al sont assez différentes, selon qu'il s'agisse de l'atome O_1 coordiné à 4 atomes (2Al, 1Si et $1Li^+$) ou de l'atome O_2 lié à 3 atomes (1Al, 1Si et $1Li^+$) (tableau (5.3.) de l'annexe **5**). La plus petite distance de la liaison Si – O_2 de 1.5866 (2) Å pour la radiation MoKα et 1.5852 (2) Å pour AgKα correspond également à la plus petite distance pour la liaison Al – O_2 de 1.8200 (2) et 1.8189 (2) Å respectivement pour les deux radiations. Par comparaison, la plus longue distance Si – O_1 = 1.6404 (2) Å pour la radiation MoKα (1.6393 (2) Å pour AgKα) donne de la même façon les plus longues distances Al – O_1 de 1.9451 (2) et 1.9965 (2) Å (1.9447 (2) et

1.9951 (2) Å). Rappelons que l'atome d'oxygène O_3 est celui qui ponte deux tétraèdres de silicium le long de la chaîne silicatée parallèle à l'axe $\vec{c}$ cristallographique (figure [I.C.5.]). Cet atome est alors uniquement lié à 2 atomes Si mais à aucun atome Al. Dans cet enchaînement Si – O – Si, les distances des liaisons Si – O sont relativement homogènes. Chaque atome Si est alors relié à deux atomes O_3 à des distances de 1.6243 (2) et 1.6280 (2) Å pour la radiation MoKα (1.6230 (2) et 1.6268 (2) Å pour AgKα). En ce qui concerne le cation lithium, celui-ci est entouré des atomes O_1, O_2 et O_3, avec des distances Li^+ – O variant de 2.1021 (8) Å pour $Li^+ - O_1$ à 2.2524 (9) Å pour $Li^+ - O_3$ et 2.2797 (3) Å pour $Li^+ - O_2$ pour la radiation MoKα (ou 2.1019 (9), 2.2491 (9) et 2.2791 (3) Å pour AgKα). Notons que ces distances interatomiques de Li^+ – O sont légèrement plus longues que celles rencontrées dans le composé $LiFePO_4$, où l'ion Li^+ également en site octaédrique présente des longueurs de liaison variant de 2.087 (1) à 2.189 (1) Å (Streltsov et coll[17],1993). La somme des rayons ioniques (Shannon et Prewitt[14], 1969) de Li^+ en coordination 6 (0.88 Å) et de O^{2-} en coordination 3 ou 4 (1.22 ou 1.24 Å) de 2.11 Å (en moyenne sur les deux coordinations de O^{2-}), est proche de la distance moyenne $Li^+ - O$ dans le spodumène. Comme pour l'atome d'aluminium, le cation lithium est dans une coordination octaédrique de géométrie distordue. Les atomes O_1, O_3 et leurs symétriques (axe 2 parallèle à $\vec{b}$) sont dans la base de l'octaèdre (atomes basaux), O_2 et son symétrique étant aux sommets (atomes apicaux). Les distances Li^+ – O sont très différentes les unes des autres. La distorsion du polyèdre de coordination de Li^+ est plus marquée que celle de l'octaèdre de Al, non par les distances Li^+ – O mais davantage par les angles caractéristiques O – Li^+ – O qui varient considérablement (tableau (5.3.) de l'annexe **5**). La base pyramidale de l'octaèdre de ce cation n'est pas parfaitement plane (somme des angles = 388.7° pour MoKα). Les angles formés entre le cation et les atomes d'oxygène basaux varient de 75.59 (3) ($O_3 - Li^+ - O_3$) à 79.67 (4)° ($O_1 - Li^+ - O_1$) et de 116.7 (1) à 139.84 (1)° ($O_1 - Li^+ - O_3$) (MoKα) (tableau (5.3.) de l'annexe **5**) et O – Li^+ – O entre les atomes O apicaux, vaut 162.29 (5)°. Les liaisons Li^+ – O avec les atomes O des sommets et ceux de la base présentent des angles très différents de la géométrie régulière variant de 68.03 (1)° à 128.13 (4)° (MoKα) (tableau (5.3.) de l'annexe **5**).

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

VIII.A.3 Comparaison de la structure des silicates étudiés

VIII.A.3.a Les polyèdres de coordination des atomes et cations

Même si l'arrangement structural des zéolithes, natrolite et scolécite, est différent de celui du pyroxène considéré, le spodumène α (voir chapitre **I**), les distances (Si, Al) – O et les angles caractéristiques autour de leurs atomes peuvent tout de même être comparés, lorsque la coordination de ces derniers est identique. La comparaison des polyèdres de coordination des différents cations (Na^+, Ca^{2+}, Li^+) présents dans ces matériaux permet également de comprendre l'influence qu'ils ont sur la structure des silicates étudiés.

D'une manière générale, la distance moyenne $<Si-O>$ est comparable dans ces trois composés : 1.6193 (8) Å dans la natrolite, 1.6186 (8) Å dans la scolécite et 1.6198 (2) (MoKα) ou 1.6186 (2) Å (AgKα) dans le spodumène. De plus, nous avons constaté que sur l'ensemble des silicates étudiés, la distance moyenne $<Si-O>$ dans chacun des composés, est plus grande dans les liaisons Si – O – Si ($<Si-O>$ = 1.6339 (9) Å pour la natrolite, 1.6330 (8) Å pour la scolécite et 1.6261 (2) Å (MoKα) pour le spodumène) que dans Si – O – Al ($<Si-O>$ = 1.6126 (7) Å pour la natrolite, 1.6114 (8) Å pour la scolécite et 1.6135 (2) Å (MoKα) pour le spodumène). Le tétraèdre de silicium présente des variations de distances Si – O et d'angles O – Si – O plus importantes dans la structure du spodumène (0.0538 (3) Å et 12.44 (1)° pour MoKα) que dans celle de la natrolite (0.025 (1) Å et 5.08 (7)° en moyenne sur les 2 tétraèdres SiO_4) et dans la scolécite (0.038 (1) Å et 6.26 (6)° en moyenne sur les 3 tétraèdres SiO_4). En revanche, les moyennes des angles O – Si – O sont proches de 109.5° (géométrie du tétraèdre régulier) dans la natrolite ($<O-Si-O>$ = 109.46 (5)° en moyenne sur les 2 tétraèdres SiO_4), dans la scolécite ($<O-Si-O>$ = 109.45 (4)° en moyenne sur les 3 tétraèdres SiO_4) et dans le spodumène ($<O-Si-O>$ = 109.40 (1)° pour chacune des longueurs d'onde MoKα et AgKα).

Dans les trois composés étudiés, la comparaison de l'angle de liaison Si – O – Si et Si – O – Al montre que l'angle moyen $<Si-O-Si>$ est plus grand que celui de $<Si-O-Al>$. Dans la natrolite, scolécite et spodumène, les valeurs de l'angle $<Si-O-Si>$ sont respectivement de 144.31 (6), 142.42 (6) et 138.91 (1)° pour la radiation MoKα (ou 138.89 (2)° pour AgKα), alors que celles de $<Si-O-Al>$ sont respectivement de 136.13 (5), 135.00 (5) et 130.06 (1)° (ou 130.07 (1)° pour AgKα).

Le cation Li^+ dans le spodumène est situé à une distance en moyenne plus courte des atomes O ($< Li^+ - O >$ = 2.2114 (7) Å pour MoKα) que dans le cas des cations Na^+ dans la natrolite ($< Na^+ - (O, Ow) >$ = 2.443 (1) Å) et Ca^{2+} dans la scolécite ($< Ca^{2+} - (O, Ow) >$ = 2.449 (1) Å). De plus, la différence entre les valeurs extrêmes des longueurs de liaison Li^+ – O (spodumène) est moins importante que dans les cas des liaisons Na^+ – O (natrolite) et Ca^{2+} – O (scolécite) (Δ_{Li^+-O} = 0.178 (1) (MoKα), Δ_{Na^+-O} = 0.248 (1) et $\Delta_{Ca^{2+}-O}$ = 0.294 (1) Å). Même si les cations Li^+ et Na^+ ont une coordination identique de 6 respectivement dans les composés spodumène et natrolite, les polyèdres de coordination sont très différents, octaédrique distordu dans le cas du lithium et plutôt bipyramidale dans celui du sodium.

Dans le paragraphe suivant, nous allons essayer de comprendre comment l'environnement chimique des atomes d'oxygène, c'est-à-dire par la présence d'atomes d'hydrogène (dans les zéolithes) ou de cations, influence les distances et les angles des liaisons Si – O – (Si, Al) dans les trois composés silicatés.

VIII.A.3.b L'environnement chimique et la structure des silicates étudiés

Dans les silicates, la distance Si – O est reliée au nombre de coordination NC des atomes d'oxygène environnants (Liebau[18], 1985), c'est-à-dire indépendamment dans chaque composé, plus NC devient important, plus la distance Si – O augmente. Comme les distances et les angles sont étroitement corrélés, les valeurs moyennes des angles caractéristiques $< Si - O - Si >$ diminuent quand le nombre NC de l'atome d'oxygène augmente. Cette caractéristique peut se traduire par une attraction moins importante ou une énergie de liaison plus faible entre les atomes Si et O, quand plusieurs cations ou protons (liaison hydrogène) sont au voisinage direct de la liaison Si – O.

Les distances moyennes $< Si - O >$ dans les structures de la natrolite, de la scolécite et du spodumène adoptent ce comportement lorsque celles-ci sont impliquées dans un enchaînement Si – O – Si ou Si – O – Al (tableau (VIII.A.4.a.)). Notons que les atomes O_{30}, O_{40} dans Si – O – Al et O_5 dans Si – O – Si de la scolécite, peuvent être définis en coordination 2 au lieu de 3. En effet, l'atome d'hydrogène avec lequel chacun d'entre eux est en interaction, se situe à des distances relativement plus longues ($< O...H >$ = 2.2053 (9) Å) que celles des autres O formant une liaison hydrogène ($< O...H >$ = 1.8023 (8) Å).

Rappelons que pour chaque composé, les liaisons Si – O sont en moyenne plus longues dans les séquences Si – O – Si que dans Si – O – Al lorsque le nombre de coordination de

leurs atomes O dans les deux cas est identique. Dans la natrolite et la scolécite, les distances moyennes $< Si - O >$ dans Si – O –Si sont plus grandes que dans Si – O – Al même dans le cas où l'atome O dans Si – O – Al est dans une coordination d'ordre supérieur à celle dans Si – O –Si. Par contre, dans le spodumène, la distance $< Si - O >$ de Si – O – Si, où l'atome O est en coordination 3 avec un cation Li^+, n'est pas plus élevée que Si – O dans Si – O – Al, quand O est en coordination 4 avec un atome Al supplémentaire et Li^+. Les distances Si – O dans les liaisons Si – O – Si sont plus grandes dans la natrolite et la scolécite, lorsque l'atome O (NC = 3) est relié à un atome d'hydrogène, que dans le spodumène quand O (NC = 3) est en interaction avec le cation de lithium.

Dans les liaisons Si – O – Al, la distance moyenne $< Si - O >$ est plus grande lorsqu'il s'agit d'ions Na^+ ou Ca^{2+} qui sont en interaction avec l'atome d'oxygène respectivement dans la natrolite et dans la scolécite, que dans le cas où ce sont des atomes H. De plus, l'atome O lié à Ca^{2+} (scolécite) est situé à une distance moyenne de l'atome Si plus élevée que dans le cas d'un ou de deux cations Na^+ (natrolite). La longueur moyenne $< Si - O >$ dans la liaison Si – O – Al, lorsque l'atome d'oxygène forme une liaison hydrogène, est du même ordre de grandeur dans les deux zéolithes, même si les liaisons hydrogène sont plus courtes dans la scolécite que dans la natrolite. Dans le spodumène, la distance Si – O dans le pont Si – O – Al, où O est en coordination 3 avec Li^+, est nettement plus faible que celle présentée dans la structure des zéolithes avec Na^+ (natrolite) ou Ca^{2+} (scolécite). En revanche, lorsque O est en interaction avec Li^+ et un atome Al supplémentaire (NC = 4 dans le spodumène), la distance Si – O est la plus grande des liaisons Si – O dans Si – O – Al de l'ensemble des composés, même par rapport au cas où l'atome d'oxygène dans la natrolite est en coordination 4 avec deux cations Na^+.

Dans les structures de la natrolite et du spodumène, il semblerait que les liaisons Al – O augmentent en distance avec NC, comme dans le cas des liaisons Si – O. Cependant, dans le cas de la scolécite, les liaisons Al – O ne semblent présenter aucune corrélation entre leur distance et le nombre de coordination des atomes O auxquels les atomes Al sont reliés. Dans la natrolite, les valeurs des distances $< Al - O >$ sont plus élevées dans le cas où l'atome d'oxygène est en interaction avec un ou deux cations Na^+ que dans celui où il s'agit d'atomes d'hydrogène. Ces dernières sont systématiquement plus faibles que celles rencontrées dans la scolécite quelque soit le nombre NC dans les deux zéolithes. Dans le pyroxène étudié, les longueurs moyennes $< Al - O >$ (NC = 3) en interaction avec Li^+ sont nettement plus grandes que celles présentées dans les deux zéolithes avec un ou deux Na^+ et Ca^{2+} (NC = 3 ou 4).

Rappelons cependant que le polyèdre de coordination de l'atome Al est un octaèdre dans le cas du spodumène et un tétraèdre dans le cas de la natrolite et la scolécite. La répulsion des atomes O (distants en moyenne de 2.7 Å) dans le cas de l'octaèdre pourrait expliquer de telles valeurs de distances Al – O dans cette géométrie.

	NC	NATROLITE	SCOLECITE	SPODUMENE	
				MoKα	AgKα
Si – O – Si					
<Si – O>	2		1.6246 (8)		
<Si – O(H)>	3	1.6340 (9)	1.6414 (8)		
<Si – O(Li^+)>	3			1.6261	1.6249
Si – O – Al					
<Si – O>	2		1.6000 (8)		
<Si – O(H)>	3	1.6056 (8)	1.6055 (8)		
<Si – O(Na^+, Ca^{2+}, Li^+)>	3	1.6127 (8)	1.6200 (8)	1.5866	1.5852
Si – O($2Na^+$)	4	1.6193 (6)			
Si – O(Li^+ et Al)	4			1.6404	1.6393
<Al – O>	2		1.7437 (8)		
<Al – O(H)>	3	1.7371 (9)	1.7404 (8)		
<Al – O(Na^+, Ca^{2+}, Li^+)>	3	1.7387 (7)	1.7488 (8)	1.8200	1.8190
Al – O($2Na^+$)	4	1.7457 (6)			
<Al – O(Li^+ et Al)>	4			1.9708	1.9699
Al – O – Al					
<Al – O(Li^+ et Si)>	4			1.9708	1.9699

Tableau (VIII.A.4.a.) : Comparaison des distances (Si, Al) – O (en Å) en fonction du nombre de coordination (NC) et de l'environnement chimique des atomes O dans les silicates étudiés. Les écarts-types sont donnés entre parenthèses.

Dans la scolécite, il a également été vérifié que l'angle Si – O – Si présente une valeur plus faible lorsque le nombre de coordination de l'atome O est plus important (tableau (VIII.A.4.b.)). Cette caractéristique est en accord avec les résultats des calculs d'orbitales moléculaires effectués par Hill et Gibbs[19] (1979).

	NC	NATROLITE	SCOLECITE	SPODUMENE	
				MoKα	AgKα
Si – O – Si					
Si – O – Si	2		150.79 (6)		
Si – O(H) **– Si**	3	144.31 (6)	134.05 (5)		
Si – O(Li^+) **– Si**	3			138.91	138.89
Si – O – Al					
<Si – O – Al >	2		133.70 (5)		
<Si – O(H) **– Al >**	3	140.96 (5)	139.29 (5)		
<Si – O(Na^+, Ca^{2+}, Li^+) **– Al >**	3	136.85 (5)	133.50 (5)	148.37	148.39
Si – O($2Na^+$) **– Al**	4	129.84 (4)			
Si – O(Li^+ et Al) **– Al**	4			119.85	119.90
Al – O – Al					
<Al – O(Li^+ et Si) **– Al>**	4			101.12	101.07

Tableau (VIII.A.4.b.) : Comparaison des angles Si – O – T (T = Si ou Al) (en °) en fonction du nombre de coordination (NC) et de l'environnement chimique des atomes O dans les silicates étudiés. Les écarts-types sont donnés entre parenthèses.

En comparant les deux zéolithes, natrolite et scolécite, la valeur de l'angle Si – O – Si est plus élevée quand NC vaut 2 dans la scolécite que lorsque NC = 3 dans la scolécite ou dans la natrolite. Dans le cas où le nombre de coordination est identique dans les deux composés (NC = 3), les liaisons Si – O forment un angle plus ouvert dans la natrolite que dans la scolécite. Rappelons que dans ce dernier cas, les distances des liaisons H sont les plus courtes. Dans le spodumène, où l'atome O est en interaction avec Li^+, l'angle Si – O – Si est plus ouvert que

celui de la scolécite, mais plus fermé que celui de la natrolite, quand les atomes O et H sont en interaction dans les deux zéolithes. Notons que la corrélation entre les distances Si – O et les angles Si – O – Si dans les composés étudiés est comparable à celle donnée par l'étude statistique de la géométrie des silicates de Hill et Gibbs[19] (1979) (tableau (5.4.) de l'annexe **5**).

Les valeurs des angles moyens $<Si-O-Al>$, comme celles de $<Si-O-Si>$, sont également liées au nombre de coordination de leurs atomes d'oxygène. Dans la natrolite, les angles $<Si-O-Al>$ sont plus ouverts quand un atome H est lié à O, que dans le cas où il s'agit d'un ou de deux cations Na^+. Dans la scolécite, les angles $<Si-O-Al>$ sont en moyenne également plus ouverts lors d'une interaction avec H que pour celle avec Ca^{2+}. Toutefois, dans ce composé, lorsque NC est égal à 2, l'angle moyen $<Si-O-Al>$ présente une valeur beaucoup trop faible pour ce type de coordination. L'angle moyen $<Si-O-Al>$ en interaction avec Na^+ dans la natrolite est plus élevé que celui en interaction avec Ca^{2+} dans la scolécite. Notons que dans le spodumène, l'angle formé entre Si – O et Al – O dans le cas d'une coordination 3 avec Li^+ est nettement plus ouvert que les autres angles moyens Si – O – Al en coordination avec Na^+ ou Ca^{2+} dans les deux autres composés. Comme les longueurs de liaison Li^+ – O sont beaucoup plus faibles que celles de Na^+ – O et Ca^{2+} – O, le cation lithium semble avoir une incidence plus importante sur l'ouverture de l'angle Si – O – Al dans le spodumène que les autres cations dans les zéolithes. Par contre, l'angle $<Si-O-Al>$ est plus fermé dans le cas d'une coordination 4 dans le cas du spodumène (Li^+ et Al) que dans celui de la natrolite avec la même coordination ($2Na^+$). Seul le spodumène présente un angle caractéristique Al – O – Al pour des atomes Al en site octaédrique.

VIII.B- L'AGITATION THERMIQUE DES ATOMES

Dans les trois matériaux silicatés étudiés, afin de comparer les vibrations thermiques de leurs atomes et de relier celles-ci à l'environnement chimique de ces derniers, nous avons calculé les paramètres de vibration thermique isotrope $U^{éq}$ (équation (II.B.27.)) (tableau (VIII.A.4.)) équivalents aux paramètres anisotropes U^{ij} (voir annexe **4**).

NATROLITE		SCOLECITE		SPODUMENE α		
					MoKα	AgKα
	$U^{éq}$		$U^{éq}$		$U^{éq}$	$U^{éq}$
Si_1	670 (7)	Si_1	610 (8)	Si	377 (2)	396 (3)
Si_2	595 (5)	Si_2	583 (8)			
		Si_{20}	583 (8)			
Al_1	603 (5)	Al_1	590 (10)	Al	409 (2)	425 (4)
		Al_{10}	625 (10)			
O_1	1396 (16)	O_1	1097 (25)	O_1	479 (4)	495 (5)
		O_{10}	1205 (26)	O_2	758 (5)	771 (6)
O_2	822 (12)	O_2	840 (21)	O_3	749 (5)	765 (6)
		O_{20}	879 (22)			
O_3	1249 (16)	O_3	1053 (24)			
		O_{30}	1215 (26)			
O_4	1237 (16)	O_4	1100 (24)			
		O_{40}	1147 (25)			
O_5	1447 (18)	O_5	1229 (26)			
		O_{50}	1073 (24)			
Na	1692 (12)	Ca	1065 (6)	Li	1464 (35)	1474 (40)
Ow_1	2165 (23)	Ow_1	3306 (61)			
		Ow_{10}	2871 (56)			
H_{11}	7942 (656)	H_{11}	4000 (700)			
		H_{101}	3300 (700)			
H_{12}	9030 (842)	H_{12}	4900 (800)			
		H_{102}	5300 (1000)			
		Ow_3	2466 (46)			
		H_{31}	3600 (1000)			
		H_{32}	3900 (1000)			

Tableau (VIII.B.1.) : Paramètres d'agitation thermique isotrope $U^{éq}$ ($\times 10^5$, en $Å^2$) des atomes des composés natrolite, scolécite et spodumène après l'affinement multipolaire (écart-type entre parenthèses).

VIII.B.1 Cas des zéolithes

VIII.B.1.a Agitation thermique des atomes de la natrolite

Dans la natrolite, les atomes Si_2 et Al_1 vibrent sensiblement avec la même amplitude. En effet, ces deux atomes présentent un environnement chimique comparable (atomes O, reliés à des atomes H ou des cations Na^+). La différence entre les distances des liaisons Al – O plus longues que celles de Si – O (tableau (5.1.) de l'annexe **5**) se traduit en fait par un $U^{éq}$ légèrement plus grand pour Al que pour Si_2. L'atome Si_1, quant à lui, étant relié à des atomes O, qui sont eux mêmes liés aux atomes Al (cas de O_1) ou Si (cas de O_5) et qui font uniquement des liaisons hydrogène (H_{11} et H_{12}), est légèrement plus agité que les atomes Si_2 et Al_1 dans la natrolite, même si les distances moyennes et angles caractéristiques des tétraèdres Si_1 et Si_2 (voir tableau (5.1.) de l'annexe **5**) sont, somme toute, peu différentes.

En ce qui concerne, les atomes d'oxygène de la natrolite, O_2 étant en coordination 4, entouré de deux cations Na^+ et de deux atomes Si et Al, présente une valeur du paramètre $U^{éq}$ plus faible, par rapport à celles des atomes O_3 et O_4 en coordination 3, relié à un seul Na^+. Même si les liaisons Si – O et Al – O de l'atome O_3 sont légèrement plus faibles que celles de O_4, la distance de Na^+ – O un peu plus longue peut expliquer une agitation thermique plus élevée pour cet atome. Par contre, les atomes O_1 et O_5 formant une liaison hydrogène, sont plus agités que ceux reliés à un ou deux cations de Na^+. De plus, l'atome O_5 au sein d'une liaison Si – O – Si présente un paramètre $U^{éq}$ légèrement plus élevé que O_1 dans une Si – O – Al, mais l'atome d'hydrogène en interaction avec O_5 est à une distance plus grande dans ce cas. L'agitation thermique de la molécule H_2O et du cation Na^+ sera discutée lors de la comparaison avec les atomes de la scolécite.

VIII.B.1.b Agitation thermique des atomes de la scolécite

Dans la scolécite, les environnements chimiques des atomes Si et Al sont tous différents, mis à part les atomes Si_2 et Si_{20}, entourés d'atomes d'oxygène pseudo-équivalents, ces derniers présentant une interaction comparable avec deux cations Ca^{2+} et deux atomes H et donc une agitation thermique isotrope équivalente identique. L'atome Si_1 dans la scolécite, présentant le même environnement que celui de la natrolite, vibre plus que Si_2, Si_{20} et Al_1 comme pour la natrolite, mais moins que Al_{10}. Les atomes d'aluminium de la scolécite, quant à eux, ont dans leurs tétraèdres des atomes O reliés à trois cations Ca^{2+} et un seul H pour Al_1,

inversement pour Al_{10}, la vibration thermique isotrope équivalente sera plus élevée pour Al_{10} que pour Al_1. Même si les atomes d'oxygène de Al_1 sont liés à un cation Ca^{2+} de plus par rapport à ceux de Si_2 et Si_{20}, comme les distances des liaisons Al – O sont finalement plus grandes que celles de Si – O, Al_1 vibre davantage.

L'agitation thermique des atomes d'oxygène de la scolécite est différente selon que ces derniers sont en interaction avec un cation de calcium ou un atome d'hydrogène d'une molécule d'eau. Généralement, les atomes O possédant un atome H dans leur voisinage, vibrent davantage par rapport à ceux ayant un cation Ca^{2+}. Plus la distance O…H est courte, plus l'atome O dans les liaisons Si – O – Al semble présenter une valeur de $U^{éq}$ plus faible, comme par exemple les atomes O_1, O_{30} et O_{40}. Par contre, dans le cas de O_{10}, même si nous avons une distance O…H très courte (la plus courte des liaisons hydrogène), les distances Si – O et Al – O autour de cet atome sont nettement plus petites, ce qui pourrait conduire à une agitation thermique moins élevée que O_1, or l'inverse se produit. Rappelons qu'il existait en fait une différence entre les distances des liaisons hydrogène formées avec les atomes O_1 et O_{10} que nous avions estimées et celles déterminées par diffraction neutronique (Joswig et coll[10], 1984) (voir paragraphe VIII.A.1.b). Contrairement à nos résultats, dans cette dernière étude, la distance de la liaison $H…O_1$ ($H_{11}…O_1$ = 1.762 (3) Å) est plus faible que celle de $H…O_{10}$ ($H_{32}…O_{10}$ = 1.807 (3) Å), ce qui pourrait expliquer que le paramètre $U^{éq}$ de O_{10} soit plus important que celui de O_1. L'atome O_5 entouré de deux atomes Si, est plus agité que O_1, O_{10}, O_{30} et O_{40} dans des liaisons Si – O – Al, ce qui peut être dû à la distance relativement longue à laquelle se trouve l'atome H dans son voisinage ($O_5…H_{31}$ = 2.3076 (9) Å). En revanche, O_{50} également dans la liaison Si – O – Si a un paramètre $U^{éq}$ plus faible que O_5, sa liaison hydrogène étant plus forte ($O_{50}…H_{101}$ = 1.8652 (8) Å), mais moins que celle de O_1 ($O_1…H_{11}$ = 1.7900 (8) Å). Pour les atomes d'oxygène proches de cations Ca^{2+}, O_4 et O_2 sont respectivement le plus et le moins agités. O_4 présente les distances Si – O et Al – O les plus longues mais pas pour Ca^{2+} – O et par contre cette distance est la plus courte pour O_2 (Ca^{2+} – $O_{(4,\ 2)}$ = 2.5288 (8), 2.4900 (7) Å). La distance Ca^{2+} – O est nettement plus grande pour l'atome O_{20} (Ca^{2+} – O_{20} = 2.6057 (8) Å) que pour O_2 (Ca^{2+} – O_2 = 2.4900 (7) Å) (même ordre de grandeur des distances Si – O et Al – O, tableau (5.2.) de l'annexe **5**), toutefois ces deux atomes vibrent avec la même amplitude. L'atome O_3 présente une agitation thermique un peu plus faible que O_4, les atomes Si et Al reliés à cet atome sont à des distances comparables dans les deux cas (tableau (5.2.) de l'annexe **5**), mais Ca^{2+} est légèrement plus près de O_3 (Ca^{2+} – $O_{(3,\ 4)}$ = 2.5066 (8), 2.5288 (8) Å). L'agitation thermique des molécules H_2O et du

cation Ca^{2+} sera comparée à celle de la molécule d'eau de la natrolite et du cation Na^{+} (voir paragraphe **VIII.B.3**).

VIII.B.2 Cas du spodumène α

Dans le spodumène, l'atome Al en coordination octaédrique, présentant des distances Al – O beaucoup plus longues que Si – O, est caractérisé par un paramètre $U^{éq}$ légèrement plus élevé que celui de Si. L'atome Si est entouré de 4 atomes d'oxygène dont deux d'entre eux appartiennent chacun à un autre Si et les deux autres chacun à un Al. De plus, chacun des atomes O est en interaction avec un cation Li^{+}. Les atomes d'oxygène O_1 et O_2 sont tous deux dans un enchaînement Si – O – Al. Cependant comme O_1 est en coordination 4 (2 Al, 1Si et $1Li^{+}$), celui-ci présente un paramètre $U^{éq}$ nettement plus faible que O_2 qui est en coordination 3 (1Al, 1Si et $1Li^{+}$). L'atome O_3, toujours en interaction avec Li^{+} est situé, quant à lui, au sein d'un enchaînement Si – O – Si, son paramètre équivalent $U^{éq}$ est par conséquent moins élevé que celui de O_2 dans les liaisons Si – O – Al. Le cation Li^{+} en coordination octaédrique est très agité.

VIII.B.3 Comparaison de l'agitation thermique dans les composés étudiés

La natrolite présente une agitation thermique légèrement plus faible pour la plupart de ses atomes par rapport à ceux de la scolécite, excepté pour les atomes d'oxygène O_2 (ou O_2 et O_{20} dans la scolécite) et Ow_1 de la molécule d'eau (ou Ow_1 et Ow_{10} dans la scolécite). Rappelons que l'atome O_2 dans la natrolite est relié à deux cations Na^{+} dans la natrolite alors que les atomes équivalents O_2 et O_{20} dans la scolécite sont chacun en interaction avec un seul Ca^{2+}. Par contre, l'environnement direct de l'atome Ow_1 (distance Na^{+} – Ow_1 plus longue que Ca^{2+} – (Ow_1, Ow_{10})) ne permet pas d'expliquer son agitation thermique dans la natrolite, par rapport à celle de Ow_1 et Ow_{10} dans la scolécite. Même si les liaisons hydrogène formées sont comparables en moyenne sur la molécule d'eau Ow_1 dans la natrolite et sur (Ow_1, Ow_{10}) de la scolécite, dans ce dernier cas, il existe une grande dissymétrie entre les longueurs des liaisons hydrogène d'une même molécule. Par comparaison des deux zéolithes, les atomes Si_1, Si_2, Si_{20} et Al_1 de la scolécite sont moins agités que ceux correspondants (Si_1, Si_2 et Al_1 respectivement) de la natrolite, inversement pour Al_{10} qui vibre plus que Al_1 (natrolite). Notons que les distances moyennes des liaisons Si – O ou Al – O autour des atomes précédents sont en moyenne du même ordre de grandeur dans les deux zéolithes. Autour de

l'atome Si_1, une des distances O...H ($O_{(1,\ 10)}$...$H_{(11,\ 32)}$) (tableau (5.2.) de l'annexe **5**) est en moyenne sur les atomes d'oxygène pseudo-équivalents plus forte que celle correspondante dans la natrolite pour cet atome (même ordre de grandeur pour l'autre ($O_{(5,\ 50)}$...$H_{(31,\ 101)}$)) (tableau (5.1.) de l'annexe **5**). Il en est de même pour la distance moyenne des liaisons hydrogène existantes autour des atomes Si_{20} et Al_1 dans la scolécite. Par contre, pour Si_2 et Al_{10}, les atomes H sont en moyenne à des distances plus longues des atomes O (tableaux (5.1.) et (5.2.) de l'annexe **5**). Les atomes d'oxygène du tétraèdre d'aluminium Al_1 sont liés à 3 cations Ca^{2+} et à un seul atome H dans la scolécite, alors qu'ils sont en interaction avec 4 Na^+ (à des distances en moyenne plus courtes que Ca^{2+} – O) et un atome H dans la natrolite. L'atome Al_{10}, quant à lui est entouré d'atomes O, eux mêmes liés à 3 atomes d'hydrogène et à un seul de Ca^{2+} dans la scolécite, par rapport à Al_1 de la natrolite. Les liaisons hydrogène formées avec les atomes O_1, O_{10} et O_{50} sont plus courtes (voir paragraphe *VIII.A.1.c.β*) dans la scolécite que celles des atomes correspondants dans la natrolite (O_1 et O_5), ceci se traduit donc par un paramètre $U^{éq}$ plus faible pour ces atomes dans la scolécite. Bien que l'atome O_5 dans la liaison du type Si – O – Si (tableau (5.1.) de l'annexe **5**), présente une liaison hydrogène nettement plus longue dans la scolécite que dans la natrolite, les distances des liaisons Si – O_5 sont plus longues dans ce dernier cas. Apparemment, les atomes d'oxygène O_3 et O_4 en interaction avec un cation Ca^{2+} dans la scolécite ont une agitation thermique moins élevée que dans le cas, où ils sont liés à un ion Na^+ dans la natrolite, même si les distances de Ca^{2+} – O sont plus longues que celles de Na^+ – O. Par contre, les atomes pseudo-équivalents O_{30} et O_{40} dans la scolécite, chacun en interaction avec un atome d'hydrogène, ont un paramètre $U^{éq}$ plus faible que les atomes O_3 et O_4 dans la natrolite, liés à l'ion Na^+. Aucune véritable explication n'a été trouvée, si ce n'est par les distances Si – O de O_{30} et O_{40} légèrement plus petites (liaisons Al – O similaires dans les deux zéolithes) et le paramètre $U^{éq}$ de Si_2 ou Si_{20} reliés à ces atomes d'oxygène plus faibles ($U^{éq}$ de Al_{10} (scolécite) plus élevée que celui de Al_1 (natrolite)) dans la scolécite que dans la natrolite. Enfin, comme les atomes Ow_1 et Ow_{10} de la scolécite, Ow_3, présentant également une dissymétrie au niveau des distances H...O (voir paragraphe *VIII.A.1.c.β*), est moins agité que Ow_1 dans la natrolite. De plus, Ow_3 a un paramètre $U^{éq}$ plus faible que celui de Ow_1 et Ow_{10}. Quant aux atomes H des molécules d'eau, ils sont généralement moins agités, lorsque la liaison hydrogène H...O est courte, excepté pour les atomes H_{101} et H_{31} de la scolécite, qui ont un paramètre $U^{éq}$ faible par rapport à la longueur de leur liaison H...O. Notons tout de même, que les paramètres d'agitation thermique isotrope des atomes H dans la natrolite sont bien plus élevés que ceux correspondants dans la scolécite, alors que le comportement inverse se présente pour les

atomes Ow. Les valeurs estimées des paramètres d'agitation thermique isotrope des atomes d'hydrogène, nous semble toutefois un peu trop élevées. Contrairement à notre étude, les paramètres $U^{éq}$ des atomes H dans la natrolite sont environ deux fois plus grands que ceux de leur molécule d'eau, obtenus par diffraction neutronique (Pechar et coll[5], 1983) ou aux rayons X (Stukenschmidt[7], 1993). Globalement, en comparant les valeurs des paramètres $U^{éq}$ pour les atomes Si, Al et O dans nos trois composés, nous nous apercevons que celles-ci sont pratiquement du même ordre de grandeur pour les deux zéolithes (natrolite et scolécite) par rapport à celles nettement plus faibles des atomes du spodumène α. Ceci peut s'expliquer par la structure beaucoup plus compacte et plus dense (3.18) de ce dernier par rapport aux matériaux zéolithiques (2.25 pour la natrolite et 2.28 pour la scolécite). Bien que les distances des liaisons Al – O en coordination octaédrique dans le spodumène soient plus grandes que celles en coordination tétraédrique des zéolithes, l'atome Al présente une agitation thermique plus faible dans le spodumène que dans la natrolite et la scolécite. Cependant chaque atome d'oxygène auquel Al est relié, est en interaction avec un cation Li^+, situé à des distances beaucoup plus courtes que celles des liaisons Na^+ – O dans la natrolite et Ca^{2+} – O dans la scolécite. Quant au cation Li^+ dans le spodumène, son paramètre d'agitation thermique est aussi élevé.

VIII.C- LA DENSITE ELECTRONIQUE DANS LES SILICATES ETUDIES

Pour chacun des composés étudiés, une fois la structure définie (voir paragraphe **VII.B.1**) et les paramètres multipolaires du modèle de Hansen-Coppens[20] (1978), déterminés (voir paragraphe **VII.B.2**), les diverses représentations de la distribution électronique (voir paragraphe **IV.A.3**) permettent de mettre en évidence les caractéristiques de la liaison chimique. Nous avons calculé et représenté, dans différents plans atomiques de chaque structure, la distribution de densité électronique de déformation expérimentale, dynamique et statique (équations (IV.A.20.), (IV.A.21.) et (IV.A.22.)). Rappelons que ces trois représentations sont complémentaires, chacune apporte une information sur la qualité des données et celle de l'affinement par le modèle utilisé (voir paragraphes IV.A.3.b, IV.A.3.c et IV.A.3.d).

Le programme JIMMY (Hansen et Coppens[20], 1978) a été utilisé pour le calcul des densités électroniques de déformation expérimentale et dynamique ainsi que le programme STATDENS pour celui de la densité statique de déformation (Ghermani et coll[21], 1992).

Dans chacun des matériaux étudiés, nous avons considéré les liaisons chimiques Si – O et Al – O dans deux enchaînements atomiques différents, selon que l'atome d'oxygène est relié à deux atomes de silicium, Si – O – Si, ou à un atome de silicium et à un d'aluminium, Si – O – Al. Notons que l'environnement chimique des atomes et la géométrie de la liaison que celui-ci implique, devront être pris en compte, lorsque nous comparerons les différentes caractéristiques de la distribution de densité électronique. Afin de caractériser les liaisons correspondantes, la description de la densité électronique de déformation sera basée sur les cartes de densité statique, décrite par le modèle multipolaire. De plus, comme cette densité de déformation ne tient pas compte du phénomène d'agitation thermique (facteur de Debye-Waller), celle-ci pourra être directement comparée à la densité issue de calculs théoriques.

VIII.C.1 Densité électronique de déformation dans les zéolithes

VIII.C.1.a Cas de la natrolite

Nous avons représenté la densité statique de déformation (équation (IV.A.22.)) dans les plans atomiques du type Si – O – Si : $Si_1 – O_5 – Si_2$ (figure [VIII.C.1.]) et du type Si – O – Al : $Si_1 – O_1 – Al_1$, $Si_2 – O_2 – Al_1$ (figure [VIII.C.2.]), à partir des paramètres du modèle multipolaire de Hansen et Coppens[20] (1978) (tableau (4.1.c.) de l'annexe **4**). Notons que ces cartes de densité statique (figures [VIII.C.1.] et [VIII.C.2.]) sont semblables à celles de densité de déformation expérimentale (figures [6.1.1.] et [6.1.2.]) et dynamique (figures [6.1.3.] et [6.1.4.]), données dans l'annexe **6**.

La principale caractéristique présentée par la carte de densité électronique de déformation statique dans la liaison Si – O – Si est une concentration de densité de charges autour de l'atome d'oxygène. De plus, la densité électronique de déformation a tendance à être déplacée vers l'intérieur de cette liaison Si – O – Si (figure [VIII.C.1.]). Dans cette séquence $Si_1 – O_5 – Si_2$ ($Si_1 – O_5 – Si_2$ = 144.31 (6)°), les pics de densité électronique sont situés à 0.3 et 0.4 Å de l'atome O_5 dans les liaisons respectives $Si_1 – O_5$ et $Si_2 – O_5$. Les hauteurs maximales de ces pics atteignent 0.6 et 0.3 e/Å^3 respectivement dans ces liaisons ($Si_1 – O_5$ = 1.6310 (9) et $Si_2 – O_5$ = 1.6368 (9) Å). Au voisinage de l'atome O_5, l'atome d'hydrogène est situé à une distance assez longue de celui-ci ($O_5 \ldots H_{12}$ = 2.0611 (9) Å).

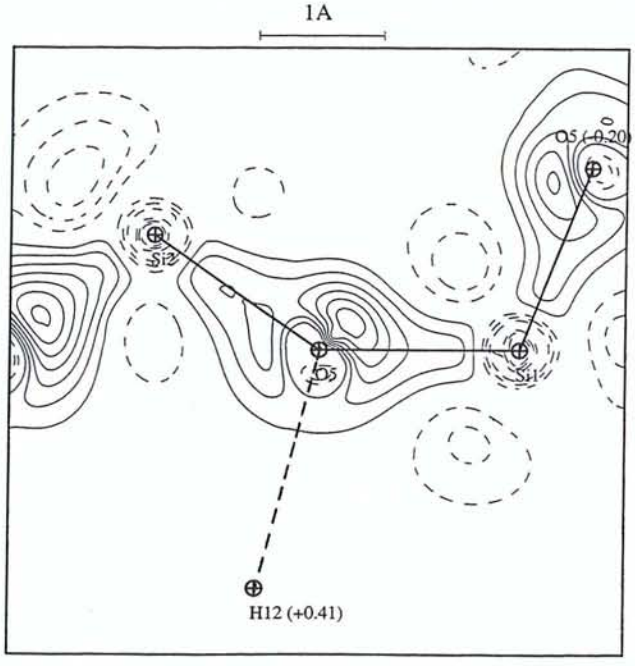
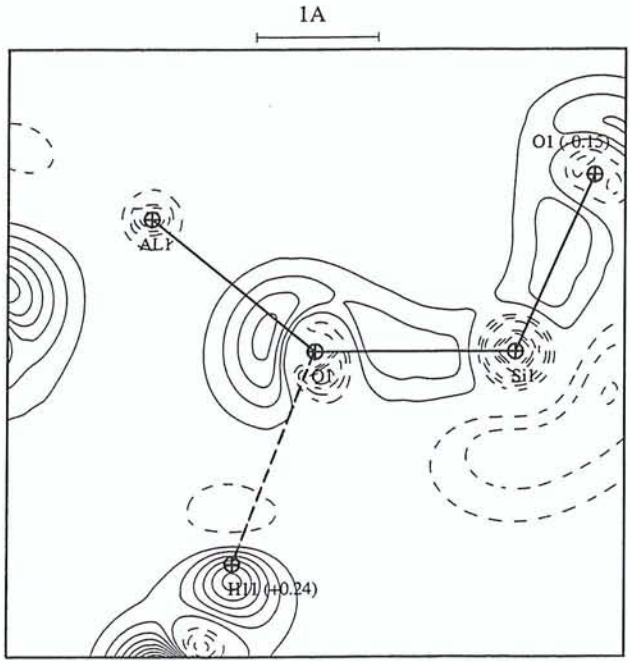
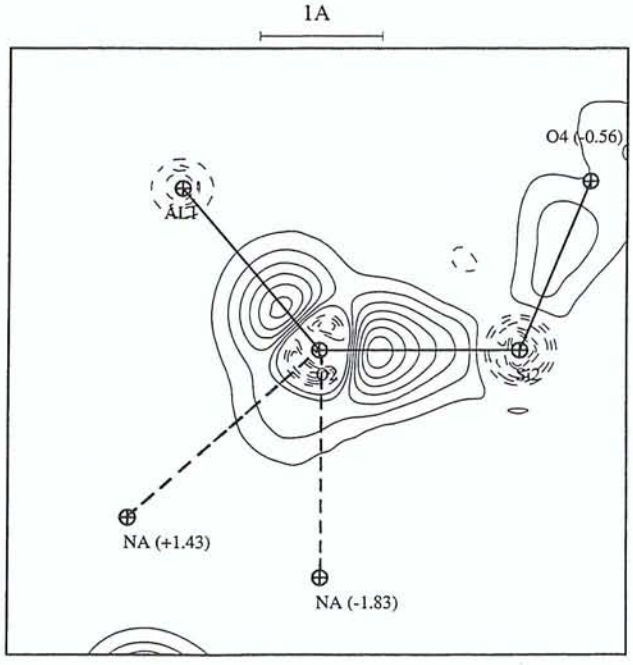


Figure [VIII.C.1.] : Densité statique de déformation dans le plan atomique $Si_1 - O_5 - Si_2$ de la natrolite. L'intervalle des contours est de 0.1 e/Å^3, les contours négatifs et positifs sont respectivement en trait pointillé et continu. La distance au plan de la figure (en Å) des atomes situés en dessous (-) ou au dessus (+) de ce plan est donnée entre parenthèses.

Comme dans les liaisons Si – O – Si, la densité électronique dans Si – O – Al a tendance à être plus concentrée autour de l'atome O. Dans les arrangements Si – O – Al (figure [VIII.C.2.]), même si les maxima de densité de électronique ne sont pas localisés parfaitement au milieu des liaisons Si – O et Al – O, la distribution de charges semble légèrement plus partagée entre le silicium et l'oxygène qu'entre les atomes d'aluminium et d'oxygène. Dans $Si_1 - O_1 - Al_1$ ($Si_1 - O_1 - Al_1$ = 140.96 (5)°), les maxima de densité électronique sont situés à des distances de 0.6 et 0.4 Å de l'atome O_1 dans les liaisons respectives $Si_1 - O_1$ et $Al_1 - O_1$ (figure [VIII.C.2.a.]). De plus, les pics de densité sur ces cartes sont mieux localisés dans les liaisons Si – O – Al que dans Si – O –Si. Notons que le pic de hauteur maximale dans $Al_1 - O_1$ par rapport à celui dans $Si_1 - O_1$ est plus localisé et plus chargé (0.4 e/Å^3 dans $Al_1 - O_1$ = 1.7371 (9) Å et 0.2 e/Å^3 dans $Si_1 - O_1$ = 1.6056 (8) Å). La présence de l'atome d'hydrogène H_{11}, en interaction avec l'atome O_1 ($O_1 \ldots H_{11}$ = 1.8871 (8) Å), conduit à une légère polarisation de la densité électronique dans la liaison $Si_1 - O_1 - Al_1$ (figure [VIII.C.2.a.]).



(a)



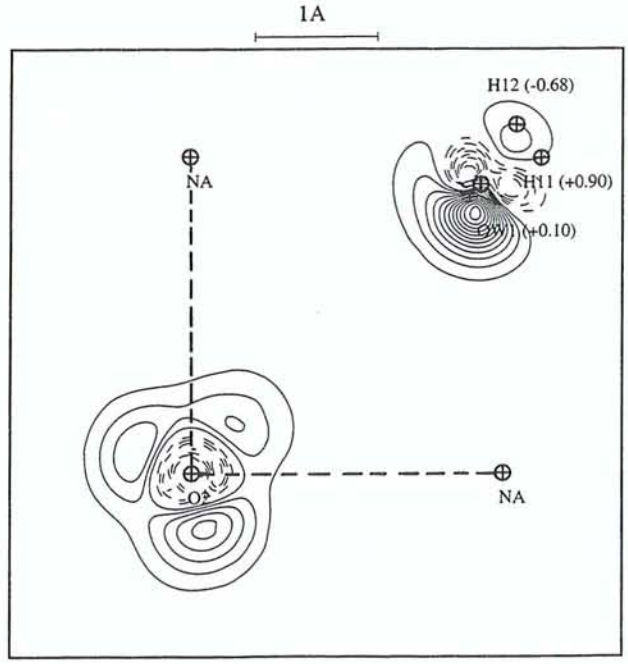
(b)

Figure [VIII.C.2.] : Densité statique de déformation dans les plans atomiques Si – O – Al de la natrolite : $Si_1 - O_1 - Al_1$ (a) et $Si_2 - O_2 - Al_1$ (b). Le pas des contours est celui de la figure [VIII.C.1.].

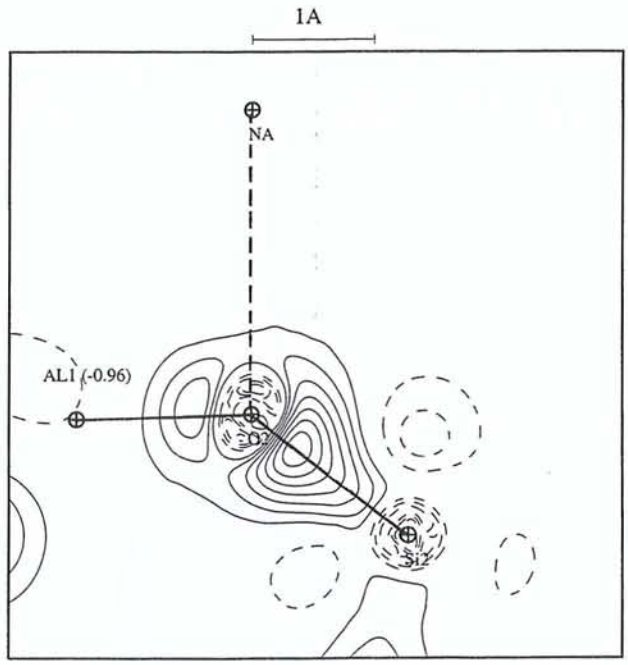
Dans $Si_2 - O_2 - Al_1$ ($Si_2 - O_2 - Al_1$ = 129.84 (4)°), les maxima de densité électronique sont situés à des distances de 0.5 Å de l'atome O_2 dans les deux liaisons $Si_2 - O_2$ et $Al_1 - O_2$ (figure [VIII.C.2.b.]). Les pics de hauteur maximale sont nettement mieux localisés et un peu plus élevés dans $Si_2 - O_2$ et $Al_1 - O_2$ (0.7 e/Å^3 dans $Si_2 - O_2$ = 1.6193 (6) Å et 0.6 e/Å^3 dans $Al_1 - O_2$ = 1.7457 (6) Å) que dans les liaisons $Si_1 - O_1$ et $Al_1 - O_1$. Comme pour les liaisons précédentes, nous remarquons également que les paires libres électroniques de l'atome d'oxygène O_2, plus apparentes dans ce plan, sont polarisées par la présence des deux cations Na^+, situés au voisinage de O ($Na^+ - O_2$ = 2.5181 (8) et 2.6149 (8) Å).

Afin d'étudier l'influence des cations sur la densité électronique de l'atome d'oxygène, nous avons représenté la densité statique de déformation dans le plan atomique $Na^+ - O_2 - Na^+$ ainsi que perpendiculairement à celui-ci (figures [VIII.C.3.]). Dans le plan $Na^+ - O_2 - Na^+$ (figure [VIII.C.3.a.]), les paires libres électroniques de l'atome d'oxygène O_2 sont apparentes, mais non dirigées de manière préférentiellle vers un des deux cations Na^+ ($Na^+ - O_2$ = 2.5181 (8) et 2.6149 (8) Å). Perpendiculairement à la liaison $Na^+ - O_2$ (figure [VIII.C.3.b.]), la plus courte, nous pouvons également noter une légère polarisation de la densité électronique de l'atome d'oxygène vers le cation.

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES



(a)



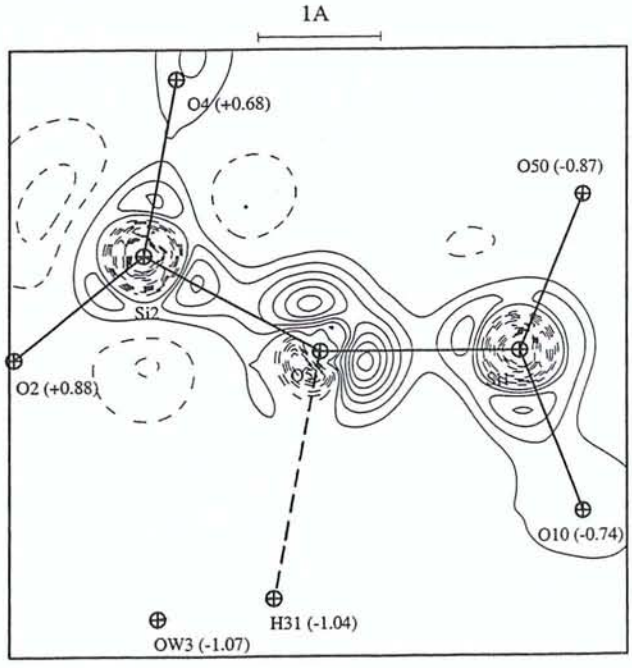
(b)

Figure [VIII.C.3.] : Densité statique de déformation dans le plan atomique $Na^+ - O_2 - Na^+$ de la natrolite (a) ainsi que dans le plan perpendiculaire à ce dernier (b) de la natrolite. Le pas des contours est celui de la figure [VIII.C.1.].

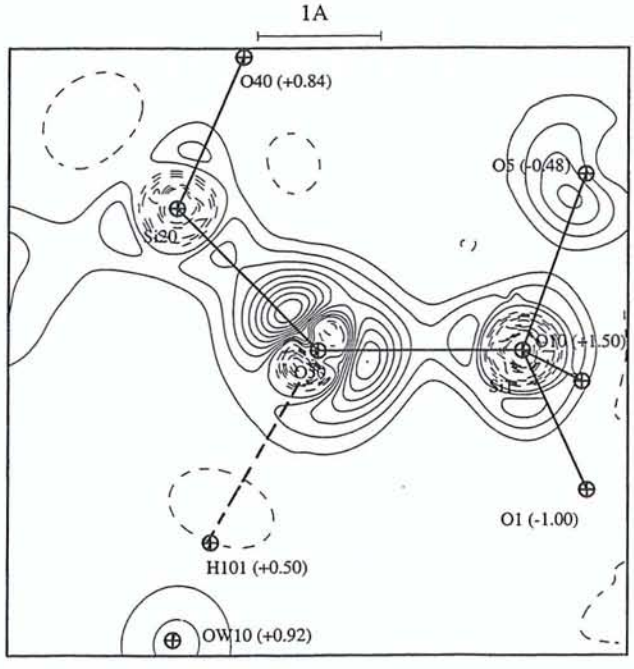
VIII.C.1.b Cas de la scolécite

Nous avons représenté la densité statique de déformation (équation (IV.A.22.)) dans les liaisons du type Si – O – Si (figures [VIII.C.4.]) : $Si_1 - O_5 - Si_2$ et $Si_1 - O_{50} - Si_{20}$ et dans celles du type Si – O – Al (figures [VIII.C.5.]) : $Si_1 - O_1 - Al_1$, $Si_1 - O_{10} - Al_{10}$ et $Si_2 - O_2 - Al_1$ à partir des paramètres multipolaires obtenus en fin d'affinement non-contraint (tableau (4.2.d.) de l'annexe **4**). Les cartes de densité statique de déformation (figures [VIII.C.4.] et [VIII.C.5.]) sont comparables à celles de densité de déformation expérimentale (figure [6.2.1.] et [6.2.2.] de l'annexe **6**) et dynamique (figure [6.2.3.] et [6.2.4.] de l'annexe **6**), représentées dans les plans atomiques définis précédemment.

Comme pour la natrolite, nous retrouvons une concentration prononcée de densité électronique autour de l'atome d'oxygène dans les liaisons Si – O – Si. Dans les liaisons $Si_1 - O_5 - Si_2$ ($Si_1 - O_5 - Si_2$ = 150.79 (6)°), les valeurs maximales des pics de densité électronique de déformation statique (figure [VIII.C.4.a.]) atteignent 0.70 dans la liaison $Si_1 - O_5$ ($Si_1 - O_5$ = 1.6196 (8) Å) et 0.60 e/Å^3 dans $Si_2 - O_5$ ($Si_2 - O_5$ = 1.6295 (8) Å). Ces pics de densité sont situés tous deux à 0.45 Å de l'atome O_5. L'enchaînement atomique $Si_1 - O_{50} - Si_{20}$ (figure [VIII.C.4.b.]) caractérisé par un angle beaucoup plus fermé que le précédent ($Si_1 - O_{50} - Si_{20}$ = 134.05 (5)°), présentent deux pics de densité à 0.45 Å de l'atome O_{50}, de hauteurs maximales 0.8 et 0.9 e/Å^3 dans les liaisons $Si_1 - O_{50}$ et $Si_{20} - O_{50}$ ($Si_1 - O_{50}$ = 1.6418 (7) et $Si_{20} - O_{50}$ = 1.6409 (8) Å). En comparant la densité électronique de déformation de ces deux ponts, nous pouvons constater que celle-ci est repoussée vers l'intérieur des liaisons Si – O – Si, surtout dans le cas de $Si_1 - O_5 - Si_2$. Notons que l'environnement chimique des atomes O_5 et O_{50} est identique, c'est-à-dire qu'ils ont tous deux dans leur environnement un atome d'hydrogène d'une molécule H_2O. Cependant, le proton H_{101} étant plus proche de l'atome O_{50} ($H_{101}\ldots O_{50}$ = 1.8652 (8) Å) que ne l'est H_{31} de O_5 ($H_{31}\ldots O_5$ = 2.3076 (9) Å), l'influence de la 2ème molécule d'eau sur $Si_1 - O_{50} - Si_{20}$ semble plus importante que celle de la 3ème sur $Si_1 - O_5 - Si_2$, se traduisant ainsi par une légère polarisation de la densité électronique des paires libres de O_{50} vers l'atome H_{101} (figure [VIII.C.4.b.]).



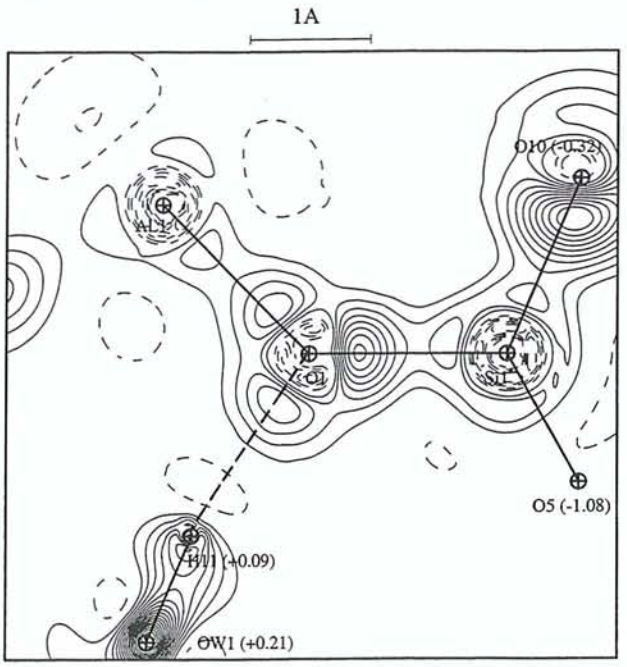
(a)



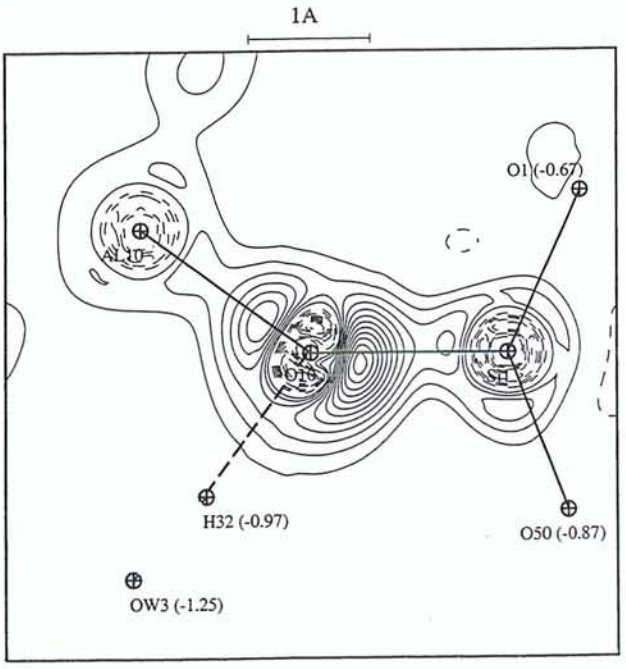
(b)

Figures [VIII.C.4.] : Densité statique de déformation dans les plans atomiques Si – O – Si de la scolécite : $Si_1 – O_5 – Si_2$ (a) et $Si_1 – O_{50} – Si_{20}$ (b). Le pas des contours est celui de la figure [VIII.C.1.].

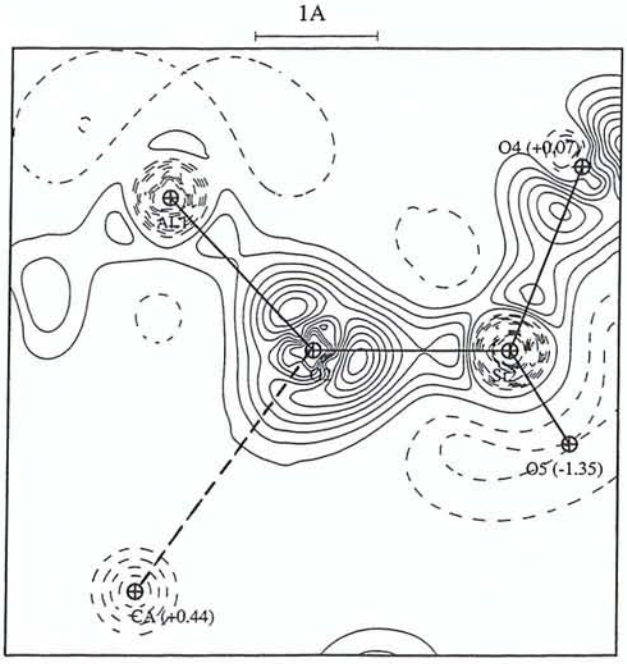
Dans les enchaînements du type Si – O – Al que nous avons sélectionnés, $Si_1 – O_1 – Al_1$, $Si_1 – O_{10} – Al_{10}$ et $Si_2 – O_2 – Al_1$, la densité statique de déformation (figures [VIII.C.5.]) est encore une fois concentrée autour de l'atome d'oxygène. Dans ces trois liaisons, la polarisation visible des paires libres électroniques des atomes d'oxygène est due soit à la présence d'une liaison hydrogène ($H_{11}…O_1$ = 1.7900 (8) et $H_{32}…O_{10}$ = 1.7518 (8) Å), soit à l'interaction avec le cation Ca^{2+} ($O_2 – Ca^{2+}$ = 2.4900 (7) Å). Comme l'atome d'hydrogène H_{11} est très proche (0.09 Å) du plan de $Si_1 – O_1 – Al_1$, la polarisation est plus apparente pour l'atome d'oxygène O_1 que pour O_{10} et O_2, où dans ces derniers cas l'atome H_{32} et le cation Ca^{2+} sont situés à respectivement –0.97 et 0.44 Å du plan (figures [VIII.C.5.a.], [VIII.C.5.b.] et [VIII.C.5.c.]). Autour des atomes O_1, O_{10} et O_2, les hauteurs des pics de densité dans les liaisons du type Si – O sont de 0.8 e/Å^3 dans $Si_1 – O_1$ ($Si_1 – O_1$ = 1.6101 (8) Å), 1.2 e/Å^3 dans $Si_1 – O_{10}$ ($Si_1 – O_{10}$ = 1.6008 (8) Å), 1.0 e/Å^3 dans $Si_2 – O_2$ ($Si_2 – O_2$ = 1.6121 (7) Å). Dans celles du type Al – O, elles varient de 0.4 pour $Al_1 – O_1$ ($Al_1 – O_1$ = 1.7409 (8) Å) à 0.7 e/Å^3 pour $Al_{10} – O_{10}$ ($Al_{10} – O_{10}$ = 1.7399 (8) Å) et $Al_1 – O_2$ ($Al_1 – O_2$ = 1.7349 (7) Å). En considérant les séquences $Si_1 – O_1 –Al_1$ et $Si_1 – O_{10} – Al_{10}$, dont l'atome O est en interaction avec un atome H, l'angle caractéristique de $Si_1 – O_1 –Al_1$ ($Si_1 – O_1 – Al_1$ = 134.75 (5)°) est plus fermé que ne l'est celui de $Si_1 – O_{10} – Al_{10}$ ($Si_1 – O_{10} – Al_{10}$ = 143.82 (5)°). De plus, comme les valeurs des angles et des distances sont étroitement liées (voir paragraphe VIII.A.3.b), $Si_1 – O_1 – Al_1$ présente également des distances Si – O et Al – O plus longues que celles de $Si_1 – O_{10} – Al_{10}$. Les liaisons $Si_1 – O_1$ et $Al_1 – O_1$ ont des pics de densité électronique de déformation de hauteur moins élevée que ceux qui apparaissent dans $Si_1 – O_{10} – Al_{10}$. Dans les liaisons $Si_1 – O_1 – Al_1$ et $Si_2 – O_2 – Al_1$ d'angle caractéristique sensiblement identique (134.75 (5) et 133.19 (4)°) mais d'environnement chimique différent (respectivement un atome H et un cation Ca^{2+}), $Si_2 – O_2$ est plus chargé que $Si_1 – O_1$, même si cette dernière possède une distance plus courte, et il en est de même pour $Al_1 – O_2$ qui cette fois est plus courte que $Al_1 – O_1$. En comparant les liaisons Si – O dans les enchaînements du type Si – O – Si ou Si – O – Al, celles–ci ont en moyenne des distances Si – O plus courtes dans cette dernière configuration que dans Si – O – Si (voir paragraphe VIII.A.3.a), les pics de densité de déformation dans ces liaisons y sont légèrement plus grands (0.6 à 0.9 e/Å^3 pour Si – O – Si et 0.8 à 1.2 e/Å^3 pour Si – O – Al), notamment pour la liaison $Si_1 – O_{10}$ ($Si_1 – O_{10}$ = 1.6008 (8) Å) présentant la plus courte distance et la hauteur de pic la plus élevée 1.2 e/Å^3. En moyenne, les pics de densité électronique des liaisons Al – O (0.4 à 0.8 e/Å^3) sont moins élevés que ceux des liaisons Si – O dans Si – O – Al (0.8 à 1.2 e/Å^3).


1A
O10 (-0.32)
AL2
SI1
O5 (-1.08)
H11 (+0.09)
OW1 (+0.21)

(a)


1A
O1 (-0.67)
AL10
SI
H32 (-0.97)
O50 (-0.87)
OW3 (-1.25)

(b)

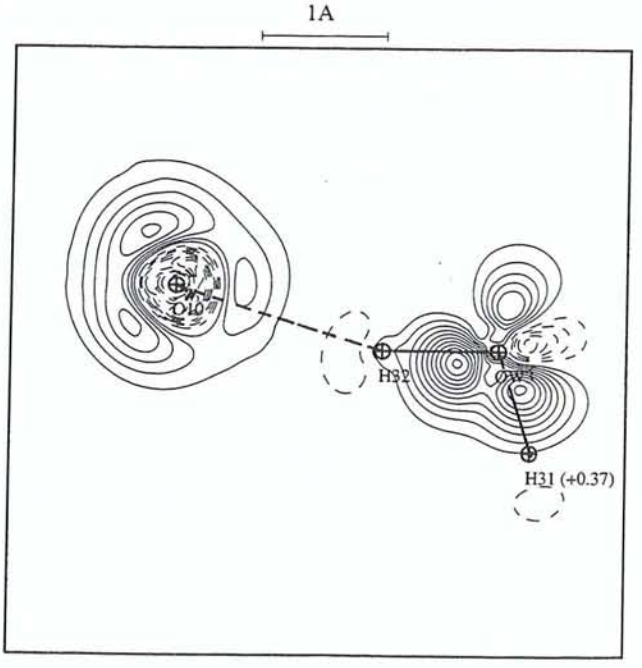


(c)

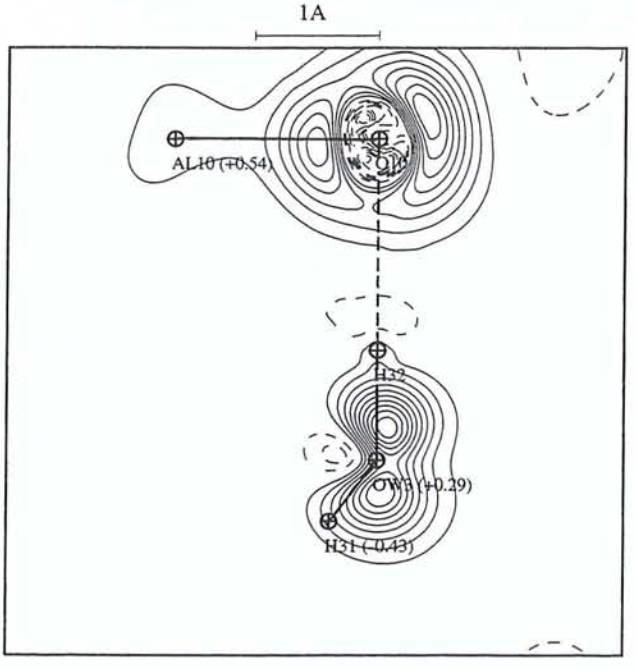
Figures [VIII.C.5.] : Densité statique de déformation dans les plans atomiques Si – O – Al de la scolécite : $Si_1 - O_1 - Al_1$ (a), $Si_1 - O_{10} - Al_{10}$ (b) et $Si_2 - O_2 - Al_1$ (c). Le pas des contours est celui de la figure [VIII.C.1.].

Nous avons calculé la densité statique de déformation dans les plans $Ow_3 - H_{32}...O_{10}$ et $Si_2 - O_2 - Ca^{2+}$ ainsi que perpendiculairement aux liaisons hydrogène et $O_2 - Ca^{2+}$ respectivement (figures [VIII.C.6.] et [VIII.C.7.]) pour mieux mettre en évidence les interactions et l'effet de l'environnement sur ces liaisons. Sur les figures suivantes [VIII.C.6.], la polarisation de la paire libre électronique de l'atome d'oxygène O_{10} dans la direction de l'atome H_{32}, situé à une distance très courte ($H_{32}...O_{10}$ = 1.7518 (8) Å et $Ow_3 - H_{32}...O_{10}$ = 162.18 (7)°) a été mis en évidence. Dans le cas de $Si_2 - O_2 - Ca^{2+}$, la paires libres de l'atome O_2 sont moins visibles dans ce plan (figure [VIII.C.7.a.]), toutefois perpendiculairement à la liaison $Ca^{2+} - O_2$ (figure [VIII.C.7.b.]), la plus courte ($Ca^{2+} - O_2$ = 2.4900 (7) Å), l'interaction avec le cation calcium est parfaitement visible.

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

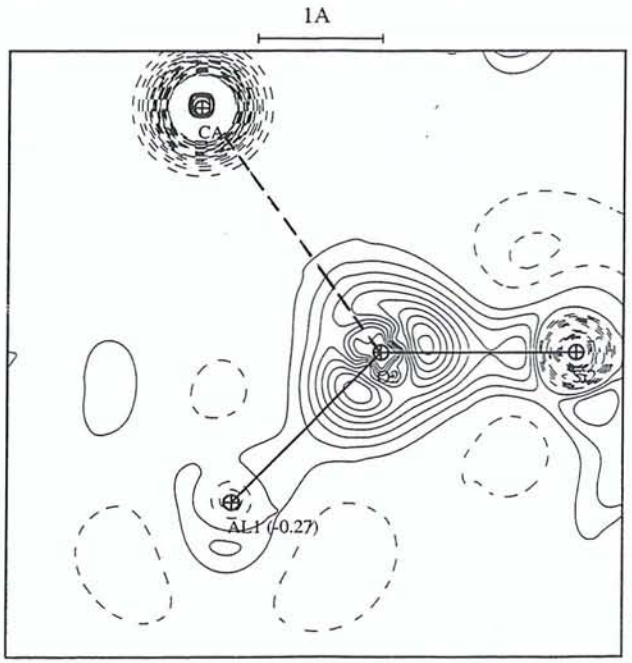


(a)

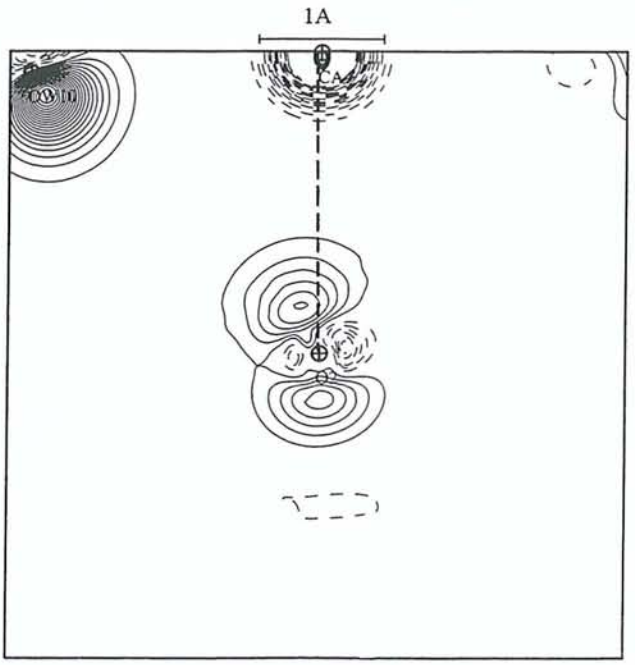


(b)

Figure [VIII.C.6.] : Densité statique de déformation dans le plan atomique $Ow_3 - H_{32}...O_{10}$ (a) de la scolécite ainsi que dans le plan perpendiculaire à ce dernier (b). Le pas des contours est celui de la figure [VIII.C.1.].



(a)

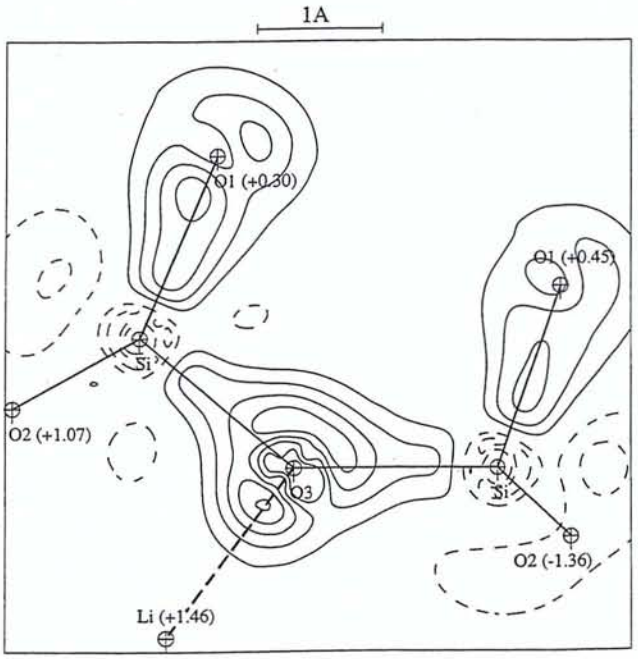


(b)

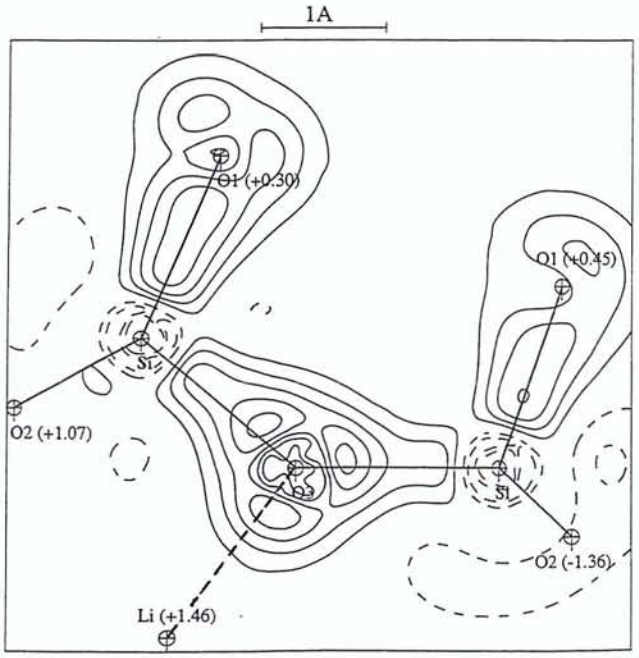
Figure [VIII.C.7.] : Densité statique de déformation dans le plan atomique $Si_2 - O_2 - Ca^{2+}$ (a) de la scolécite ainsi que dans le plan perpendiculaire à ce dernier (b). Le pas des contours est celui de la figure [VIII.C.1.].

VIII.C.2 Densité électronique de déformation dans le spodumène

La structure du spodumène présente également des enchaînements de liaisons atomiques Si – O – Si et Si – O – Al, au sein desquels l'atome d'oxygène est toujours en interaction avec le cation de lithium. La liaison Si – O appartient à la séquence Si – O – Si de la chaîne infinie caractéristique des pyroxènes. Il existe également dans ce composé une liaison du type Al – O – Al, où l'atome d'oxygène en coordination 4 subit en plus l'influence de Si et de Li^+. La différence fondamentale de ce silicate avec les deux composés aluminosilicatés, natrolite et scolécite est que l'atome d'aluminium possède une coordination octaédrique et non plus tétraédrique comme précédemment. Nous avons alors représenté la densité électronique statique de déformation (équation (IV.A.22.)) dans les liaisons du type Si – O – Si (figures [VII.C.8.]) autour de l'atome d'oxygène O_3 pontant le long de la chaîne silicatée (voir paragraphe **I.C.1**) : Si – O_3 – Si, dans celles du type Si – O – Al (figures [VIII.C.9.]) autour des atomes d'oxygène apicaux : Si – O_1 – Al et Si – O_2 – Al et enfin dans Al – O – Al (figures [VIII.C.10.]) : Al – O_1 – Al, à partir des paramètres multipolaires obtenus en fin d'affinement sur les données MoKα et AgKα (tableau (4.3.c.) de l'annexe **4**). Quelque soit les liaisons chimiques considérées, les caractéristiques de la densité électronique statique de déformation issues des données MoKα et AgKα sont globalement similaires. Cependant, il semblerait qu'il y ait davantage de détails dans la distribution de densité de charges pour les données de la radiation AgKα. Un bon accord est également à noter entre ces cartes (figures [VIII.C.8.], [VIII.C.9.] et [VIII.C.10.]) et celles de densité électronique de déformation expérimentale (figures [6.3.1.], [6.3.2.] et [6.3.3.]) et dynamique (figures [6.3.4.], [6.3.5.] et [6.3.6.]), représentées pour les deux radiations dans l'annexe **6**. Comme pour les autres composés, dans les liaisons Si – O – Si et Si – O – Al, nous remarquons la concentration de la densité électronique préférentiellement autour de l'atome d'oxygène ainsi que la polarisation des paires libres de O vers le cation Li^+.



(α)

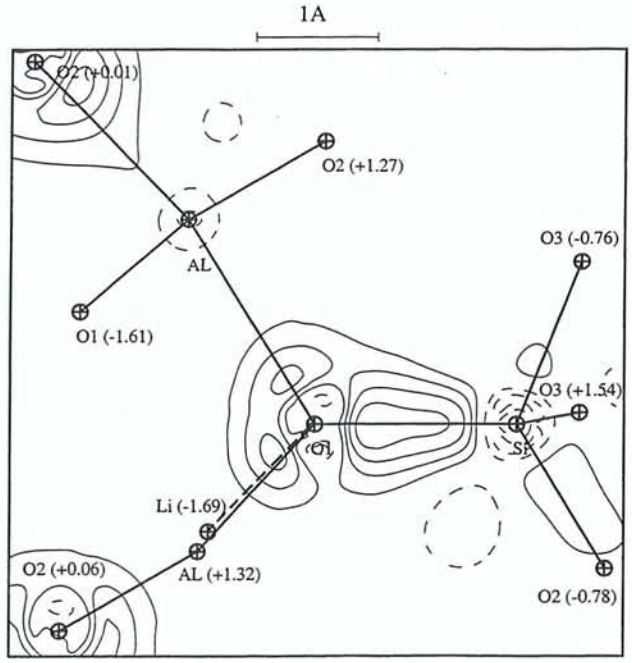


(β)

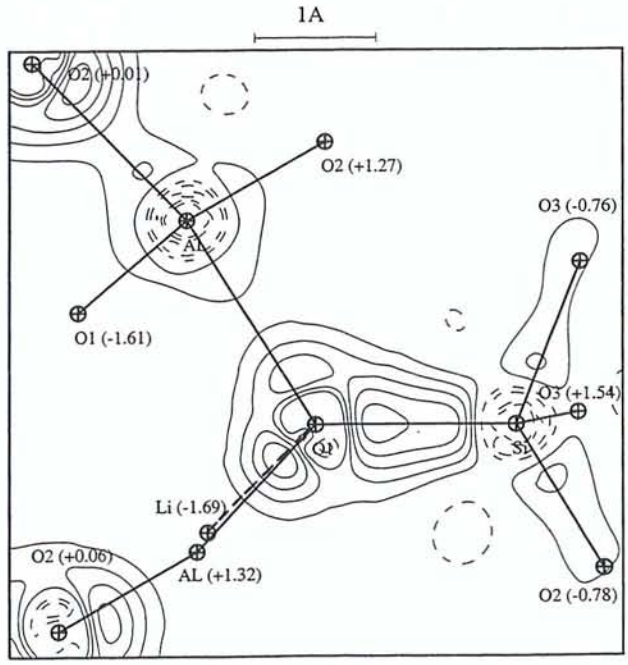
Figure [VIII.C.8.] : Densité statique de déformation dans le plan atomique Si – O_3 – Si du spodumène α pour les radiations MoKα (α) et AgKα (β). Le pas des contours est celui de la figure [VIII.C.1.].

Dans la séquence Si – O_3 – Si (Si – O_3 – Si = 138.89 (2)° pour AgKα), les pics de densité électronique (figure [VIII.C.8.β.]), dont les détails sont un peu plus visibles avec les données AgKα, sont situés à 0.4 Å de l'atome O_3 et atteignent une hauteur maximale de 0.5 e/Å^3 dans les deux liaisons Si – O_3 (Si – O_3 = 1.6230 (2) et Si – O_3 = 1.6268 (2) Å pour AgKα). Les maxima des pics de densité avec les données MoKα (figure [VIII.C.8.α.]), moins bien localisés (0.4 e/Å^3) dans le même plan atomique, sont situés dans un intervalle de distances comprises entre 0.40 et 0.47 Å de l'atome O_3 dans les deux liaisons Si – O_3 (Si – O_3 –Si = 138.91 (1)° avec Si – O_3 = 1.6242 (2) et Si – O_3 = 1.6280 (2) Å pour MoKα). Le déplacement global de la densité électronique vers l'intérieur de la liaison Si – O – Si a également été constaté dans le spodumène de la même manière que pour les zéolithes étudiées.

Dans le cas des liaisons Si – O_1 – Al (Si – O_1 – Al = 121.95 (1)° (MoKα) et Si – O_1 – Al = 121.93 (1)° (AgKα)), la polarisation de la densité électronique de déformation (figures [VIII.C.9.a.]) de l'atome d'oxygène O_1 vers l'autre atome d'aluminium (Al – O_1 = 1.9451 (2) (MoKα), 1.9447 (2) Å (AgKα)) que celui appartenant à ce plan (Al – O_1 = 1.9965 (2), 1.9951 (2) Å) et vers le cation Li^+ (Li^+ – O_1 = 2.1021 (8), 2.1019 (9) Å) est plus prononcée que pour l'atome O_2 (figures [VIII.C.9.b.]), en interaction uniquement avec Li^+ (Li^+ – O_2 = 2.2797 (3), 2.2791 (3) Å) dans le plan Si – O_2 – Al (Si – O_2 – Al = 148.37 (1), 148.39 (2)°). Les maxima de densité électronique de Si – O_1 – Al ou Si – O_2 – Al sont relativement bien localisés dans les liaisons Si – O et Al – O à des distances des atomes O_1 ou O_2 variant pour la radiation MoKα de 0.6 Å (Si – O_2) à de 0.7 Å (Si – O_1) (ou de 0.6 (Si – O_1) à 0.7 (Si – O_2) pour AgKα) et de 0.4 Å (Al – O_1) à 0.5 Å (Al – O_2) (identique pour AgKα) respectivement pour les deux types de liaison. Dans les séquences Si – $O_{(1,\,2)}$ – Al, les hauteurs de ces pics moyennées sur les deux radiations MoKα et AgKα dans les liaisons Si – O sont de 0.45 e/Å^3 ($<\mathrm{Si}-\mathrm{O}_1>$ = 1.6399 (2) Å en moyenne sur les deux radiations) et 0.40 e/Å^3 ($<\mathrm{Si}-\mathrm{O}_2>$ = 1.5859 (2) Å)). Dans les liaisons Al – O avec l'atome O_1 ou O_2 (figures [VIII.C.9.a.] ou [VIII.C.9.b.]), la densité électronique est visiblement plus concentrée autour de l'atome d'oxygène, par comparaison avec la liaison Si – O, où la densité électronique paraît davantage partagée entre ces deux atomes. Cependant, la densité de charges semble plus diluée dans la liaison Al – O_2 que dans Al – O_1, où cette distribution se situe davantage près de l'atome d'oxygène.

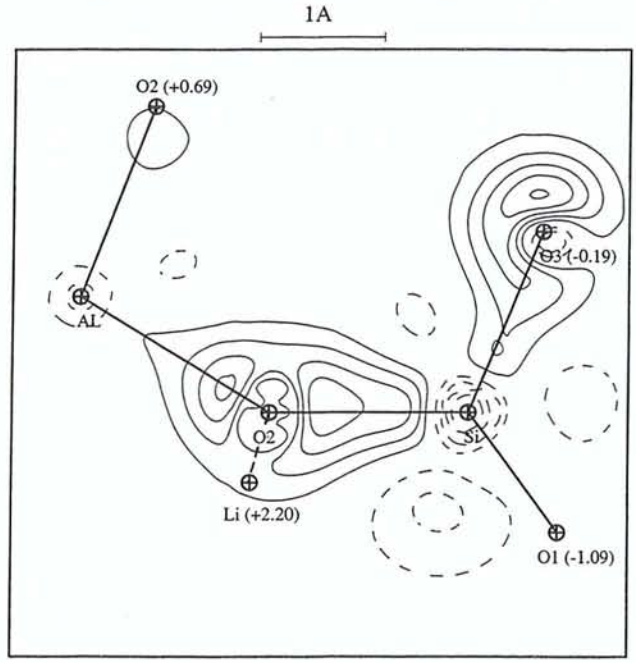


(α)

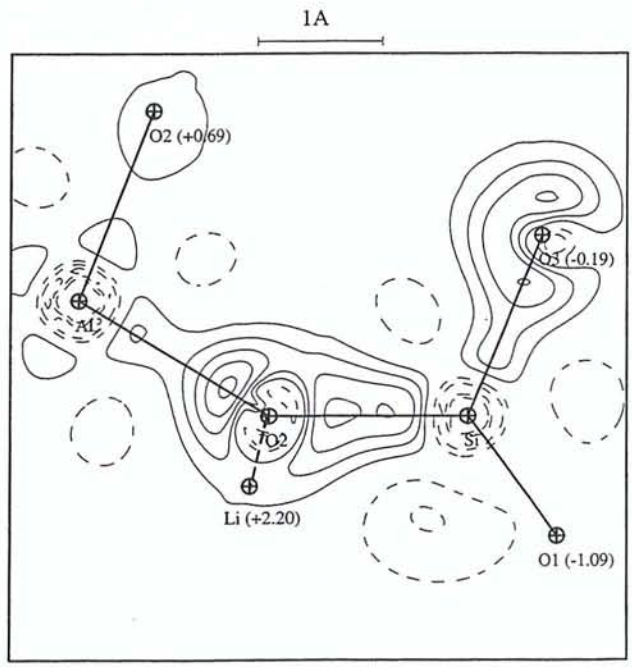


(β)

Figure [VIII.C.9.a.] : Densité statique de déformation dans le plan atomique Si – O_1 – Al du spodumène α pour les radiations MoKα (α) et AgKα (β). Le pas des contours est celui de la figure [VIII.C.1.].



(α)



(β)

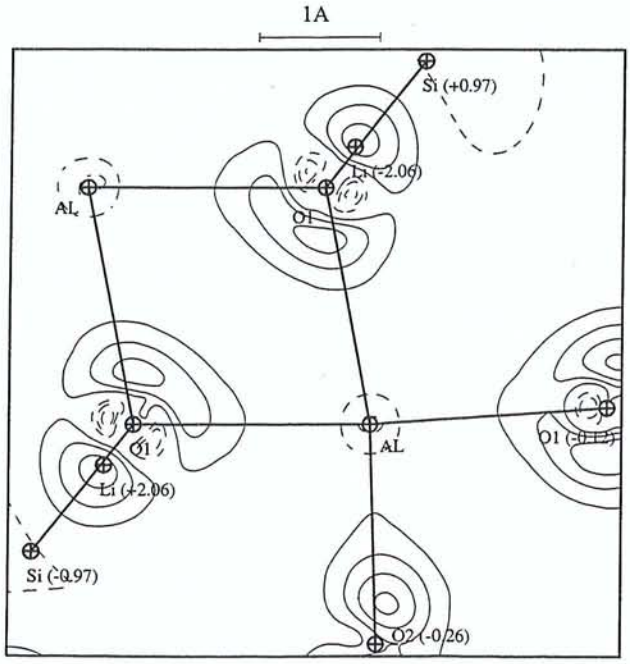
Figure [VIII.C.9.b.] : Densité statique de déformation dans les plans atomiques Si – O_2 – Al du spodumène α pour les radiations MoKα (α) et AgKα (β). Le pas des contours est celui de la figure [VIII.C.1.].

Rappelons que l'atome Al est à une plus courte distance de l'atome d'oxygène O_2 (Al – O_2 = 1.8200 (2) (MoKα) ou 1.8190 (2) Å (AgKα)) que de O_1, où dans ce cas Al est situé dans le plan de la représentation (Al – O_1 = 1.9965 (2) (MoKα) ou 1.9951 (2) Å (AgKα)). Les hauteurs maximales des pics de densité électronique dans les liaisons Al – O sont de 0.3 e/Å^3 avec les deux radiations dans Si – O_1 – Al et de 0.3 e/Å^3 pour MoKα ou de 0.5 e/Å^3 pour AgKα dans Si – O_2 – Al. La densité électronique est légèrement plus importante dans la liaison de plus courte distance Al – O_2 que dans Al – O_1. N'oublions pas que la densité électronique de l'autre liaison Al – O_1 ne peut être comparé aux deux précédentes, car Al n'est pas situé dans le plan atomique Si – O_1 – Al de la figure [VIII.C.9.a.]. La distribution de densité électronique des liaisons Al – O est très comparable avec celle récemment obtenue par Graafsma et coll[22] (1998) dans Al_2O_3, où l'atome d'aluminium est également en coordination octaédrique avec des distances interatomiques variant de 1.849 à 1.966 Å.

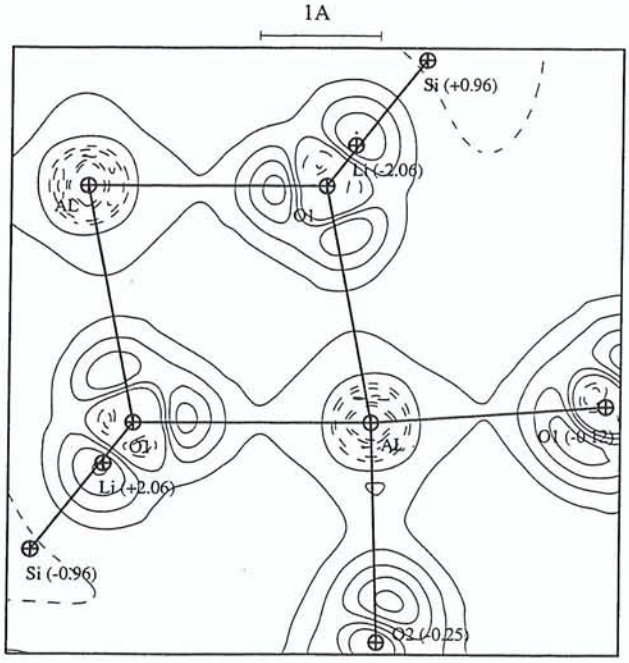
Dans le cas de la liaison Al – O_1 – Al (Al – O_1 – Al = 101.12, 101.07 (1)° (MoKα, AgKα) (figures [VIII.C.10.]), comme dans les liaisons Si – O – Si et Si – O – Al (figures [VIII.C.8.] et [VIII.C.9.]), la concentration de densité électronique est également plus prononcée autour de l'atome d'oxygène. Les pics de densité électronique sont mieux localisés dans le cas de la radiation AgKα par rapport à MoKα. Ils sont situés à 0.4 Å de l'oxygène O_1 dans les deux liaisons Al – O_1 de la radiation AgKα (Al – O_1 = 1.9447 (2) et 1.9951 (2) Å (AgKα)). La hauteur maximale de ces pics de densité est de l'ordre de 0.4 e/Å^3 avec les deux radiations MoKα et AgKα.

Enfin, pour comparer l'interaction existante entre le cation Li^+ et les atomes d'oxygène du spodumène avec celle de Na^+ – O dans la natrolite et Ca^{2+} – O dans la scolécite, nous avons représenté la densité de déformation dans et perpendiculairement au plan contenant une liaison Li^+ – O comme Si – O_3 – Li^+ (figures [VIII.C.11.]) dans le cas de la radiation AgKα par exemple. Sur les figures [VIII.C.11.a.], les paires libres de densité électronique de l'atome O_3 sont dirigées vers le cation Li^+ (Li^+ – O_3 = 2.2524 (9) Å (MoKα) et 2.2491 (9) Å (AgKα)) pour les deux radiations (meilleure résolution pour les données AgKα). Perpendiculairement à la liaison Li^+ – O_3, les paires libres de O_3 ne semblent pas dirigées par rapport vers la position de l'ion lithium (figure [VIII.C.11.b.]).

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

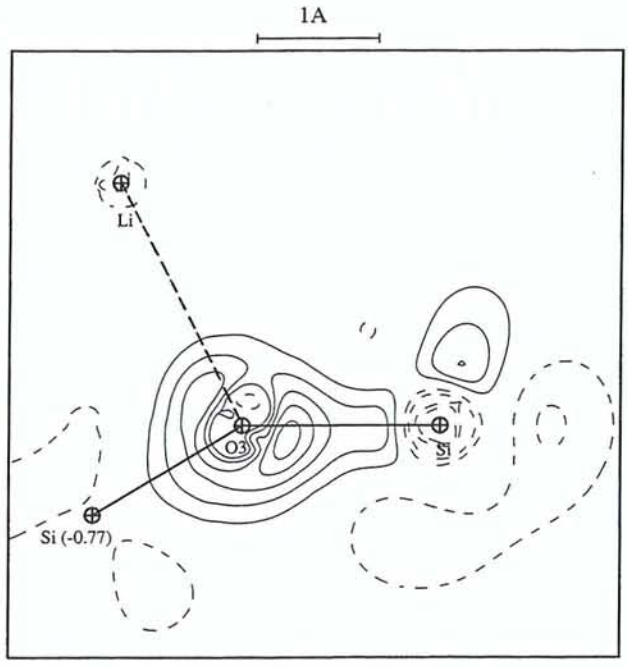


(α)

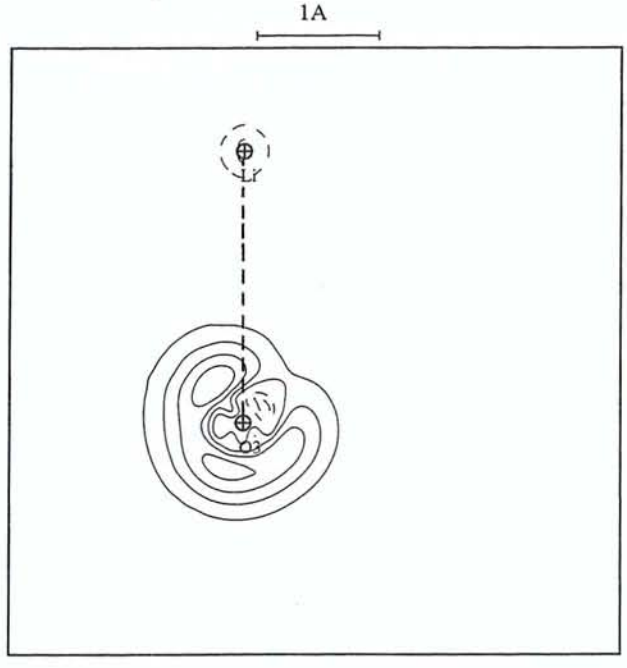


(β)

Figure [VIII.C.10.] : Densité statique de déformation dans les plans atomiques Al – O_1 – Al du spodumène α pour les radiations MoKα (α) et AgKα (β). Le pas des contours est celui de la figure [VIII.C.1.].



(a)



(b)

Figure [VIII.C.11.] : Densité statique de déformation dans le plan atomique Si – O_3 – Li^+ (a) ainsi que dans le plan perpendiculaire à ce dernier (b) du spodumène α pour la radiation AgKα. Le pas des contours est celui de la figure [VIII.C.1.].

VIII.C.3 Comparaison de la densité électronique de déformation dans nos silicates

Plusieurs caractéristiques de la densité électronique des liaisons Si – O et Al – O sont communes à l'ensemble des composés étudiés. Dans chacun des cas, l'environnement atomique et la géométrie locale des coordinations dans lesquelles se trouvent les liaisons considérées influence manifestement la densité électronique.

D'une manière générale, sur les trois composés, natrolite, scolécite et spodumène, la distribution de densité électronique des liaisons Si – O – Si ou Si – O – Al est plus concentrée autour de l'atome d'oxygène, s'expliquant par le caractère plus électronégatif de cet atome (constantes d'électronégativité de O = 3.5, Si = 1. 8 et Al = 1.5 selon Pauling).

Dans les enchaînements du type Si – O – Si, la concentration de la densité électronique est légèrement déplacée vers l'intérieur de la liaison. Cette observation a déjà été constaté par Gibbs et coll[23] (1997) à partir de calculs théoriques effectués sur les liaisons Si – O et par comparaison avec les résultats expérimentaux sur une variété de la silice SiO_2, la coesite (Downs, 1994[24] ; 1995[25]). Ces auteurs ont étudié la liaison Si – O dans plusieurs molécules et ont montré que la polarisabilité de la densité électronique dans ce type de liaison augmente lorsque l'angle Si – O – Si s'ouvre impliquant également une raccourcissement de la longueur de Si – O.

Même si les maxima de la densité électronique ne sont pas situés au milieu des liaisons, le partage d'électrons est légèrement plus marqué dans les liaisons Si – O que dans Al – O. Cette tendance a également été vérifiée dans une étude de densité électronique de la cordiérite $Al_3Mg_2[Si_5AlO_{18}]$ (Belokoneva et Tsirelson[26], 1993), composé silicaté en chaînes.

Enfin, la présence d'atomes d'hydrogène ou de cations au sein de la structure silicatée, induit une polarisation des paires libres de la densité électronique des atomes d'oxygène. Cette dernière caractéristique a également été observée dans la forstérite Mg_2SiO_4 entre l'atome d'oxygène du tétraèdre de silicium et le cation Mg^{2+} (Van der Val et Vos[27], 1987).
A titre de comparaison, nous avons regroupé dans le tableau (VIII.C.1.) suivant, les valeurs moyennes de la hauteur des pics de densité électronique de déformation dans les liaisons Si – O et Al – O, selon leurs distances, l'angle des ponts Si – O – Si et Si – O – Al et leur environnement chimique.

	Distances		Angles	$<\rho_{max}>$
Si – O – Si				
Si – O	1.6246 (8)	–	150.79 (6)	0.7
Si – O(H)	1.6339 (9)	O…H = 2.0611 (9)	144.31 (6)	0.5
	1.6414 (8)	O…H = 1.8652 (8)	134.05 (5)	0.8
Si – O(Li^+)	1.6255 (2)	<Li^+…O> = 2.2508 (9)	138.90 (2)	0.5
Si – O – $Al_{tétraédrique}$				
Si – O(H)	1.6008 (8)	H…O = 1.7518 (8)	143.82 (5)	1.2
	1.6101 (8)	H…O = 1.7900 (8)	134.75 (5)	0.8
	1.6056 (8)	H…O = 1.8871 (8)	140.96 (5)	0.2
Si – O(2Na^+)	1.6193 (6)	<Na^+…O> = 2.5665 (8)	129.84 (4)	0.7
Si – O(Ca^{2+})	1.6121 (7)	Ca^{2+}…O = 2.4900 (7)	133.19 (4)	1.0
Al – O(H)	1.7399 (8)	H…O = 1.7518 (8)	143.82 (5)	0.7
	1.7409 (8)	H…O = 1.7900 (8)	134.75 (5)	0.4
	1.7371 (9)	H…O = 1.8871 (8)	140.96 (5)	0.5
Al – O(2Na^+)	1.7457 (6)	<Na^+…O> = 2.5665 (8)	129.84 (4)	0.6
Al – O(Ca^{2+})	1.7349 (7)	Ca^{2+}…O = 2.4900 (7)	133.19 (4)	0.7
Si – O – $Al_{octaédrique}$				
Si – O(Li^+)	1.5859 (2)	<Li^+…O> = 2.2794 (3)	148.38 (2)	0.4
Si – O(Li^+, Al)	1.6399 (2)	<Li^+…O> = 2.1020 (8)	119.90 (1)	0.5
Al – O(Li^+)	1.8195 (2)	<Li^+…O> = 2.2794 (3)	148.38 (2)	0.4
	1.9958 (2)	<Li^+…O> = 2.1020 (8)	119.90 (1)	0.3

Tableau (VIII.C.1.) : Récapitulatif des valeurs moyennes de la hauteur maximale $<\rho_{max}>$ des pics de densité électronique de déformation (en e/Å^3) de quelques liaisons Si – O et Al – O (distances en Å et angles °) des composés, natrolite, scolécite et spodumène α selon leur environnement atomique.

VIII.D- LA TOPOLOGIE DE LA DISTRIBUTION DE DENSITE ELECTRONIQUE

Les propriétés topologiques (voir paragraphe **IV.B-**) de la densité électronique de chacun des composés étudiés ont été déterminées à l'aide du programme PROP (Souhassou[28], 1992 ; Souhassou et Blessing[29], 1998). Dans la version actuelle du programme, les écarts-type sur les différentes grandeurs topologiques ne sont pas encore disponibles, ce qui enlève souvent toute signification à la différence de valeurs voisines. Dans l'ensemble des liaisons Si – O et Al – O, nous avons déterminé les points critiques de liaisons (points critiques (3, -1), voir paragraphe IV.B.1.b) et les valeurs de la densité électronique et de son laplacien en ces points. Les caractéristiques topologiques des liaisons Na^+ – O (natrolite), Ca^{2+} – O (scolécite) et Li^+ – O (spodumène) ainsi que des liaisons hydrogène existant dans les zéolithes, ont également été considérées.

VIII.D.1 Propriétés topologiques de la densité électronique dans la natrolite

Le tableau (VIII.D.1.a.) donne les caractéristiques des points critiques du type (3, -1) dans chacune des liaisons Si – O et Al – O de la natrolite. Nous nous sommes également intéressés au cas de l'interaction Na^+ – O et des liaisons hydrogène (tableau (VIII.D.1.b.)). Les points critiques de liaison (PC) sont situés en moyenne plus près des atomes de silicium et d'aluminium que de l'atome d'oxygène (en moyenne sur les liaisons Si – O et Al – O : $<d((Si,Al)-PC)>$ = 0.696, 0.749 Å et $<d(PC-O)>$ = 0.925, 0.992 Å). Bien qu'en valeur absolue, la distance moyenne $<d(Al-PC)>$ de la position atomique de Al au point critique PC est plus longue que celle de l'atome Si au PC correspondant $<d(Si-PC)>$, en rapportant cette distance à la longueur moyenne respectivement des liaisons Al – O et Si – O ($<Al-O>$ = 1.7401 (7) et $<Si-O>$ = 1.6194 (8) Å) dans la natrolite, nous nous apercevons que finalement les distances $<d(Al-PC)>$ et $<d(Si-PC)>$ sont équivalentes en valeurs relatives : $<d(Al-PC)>/<Al-O>$ = 0.430 et $<d(Si-PC)>/<Si-O>$ = 0.429. La même remarque peut être faite sur les distances du point critique à l'atome d'oxygène dans les deux types de liaison Si – O et Al – O : $<d(PC-O)>_{Al-O}/<Al-O>$ = 0.570 et $<d(PC-O)>_{Si-O}/<Si-O>$ = 0.571. En distinguant les liaisons Si – O dans les deux séquences différentes Si – O – Si et Si – O – Al, nous remarquons que le point critique est à une distance légèrement plus grande de l'atome Si dans Si – O – Si ($<d(Si-PC)>$ = 0.707

Å) que dans Si – O – Al ($<d(Si-PC)>$ = 0.690 Å), mais que la distance du point critique à l'atome O est similaire dans les deux cas ($<d(PC-O)>$ = 0.928, 0.924 Å respectivement). Cependant, rappelons que la distance moyenne de Si – O dans la natrolite ($<Si-O>$ = 1.6339 (9) Å) dans Si – O – Si est plus élevée que celle dans Si – O – Al ($<Si-O>$ = 1.6126 (7) Å). Dans les liaisons Si – O, les distances reliant les positions atomiques du silicium aux points critiques de liaison et celles des points critiques aux atomes d'oxygène correspondants, varient respectivement de 0.680 à 0.711 et de 0.909 à 0.939 Å. Dans les liaisons Al – O, les valeurs de ces distances sont comprises dans les intervalles de 0.743 à 0.985 pour $d(Al-PC)$ et de 0.985 à 1.003 Å pour $d(PC-O)_{Al-O}$. Il existe davantage de variations dans les positions du point critique dans les liaisons Si – O que dans Al – O. Notons que dans les liaisons Si – O ou Al – O, les valeurs extrêmes des distances (Si, Al) – O ne correspondent pas nécessairement à celles de $d((Si,Al)-PC)$ ou de $d(PC-O)_{(Si,Al)-O}$. Dans les liaisons reliant le cation Na^+ et les atomes d'oxygène (tableau (VIII.D.1.b.), il n'existe apparemment pas de différence sur la position du point critique dans les liaisons Na^+ – O et Na^+ – Ow (distances Na^+ – O et Na^+ – Ow comparables). Le point critique de liaison est situé à une distance plus courte du cation Na^+ que de l'atome d'oxygène O du squelette ou Ow des molécules H_2O (en moyenne $<d(Na^+-PC)>$ = 1.100 Å et $<d(PC-(O,Ow)>_{Na^+-(O,Ow)}$ = 1.347 Å). En valeur relative, les rapports des distances $<d(Na^+-PC)>$ et $<d(PC-(O,Ow))>_{Na^+-(O,Ow)}$ sur $<Na^+-(O,Ow)>$ valent respectivement 0.450 et 0.550 ($<Na^+-(O,Ow)>$ = 2.443 (1) Å). Les distances $d(Na^+-PC)$ et $d(PC-O)$ dans la liaison Na^+ – O_2 ont systématiquement des valeurs plus élevées ($<d(Na^+-PC)>_{Na^+-O_2}$ = 1.148 et $<d(PC-O_2)>_{Na^+-O_2}$ = 1.425 Å) que pour les autres liaisons Na^+ – O ($<d(Na^+-PC)>$ = 1.077 et $<d(PC-O)>$ = 1.309 Å).

UNIVERSITÉ NANCY 1 SCIENCES BIBL

	d [(Si, Al) – O]	d [(Si, Al) – PC]	d[PC – O]	$\rho(\vec{r}_c)$	$\nabla^2\rho(\vec{r}_c)$	λ_1	λ_2	λ_3	$\lvert\lambda_1\rvert/\lambda_3$	ε
$Si_1 - O_1$	1.6056 (8)	0.698	0.909	1.06	12.6	-7.18	-6.15	25.89	0.28	0.17
$Si_1 - O_5$	1.6310 (9)	0.702	0.929	1.02	9.6	-8.35	-7.20	25.17	0.33	0.16
$Si_2 - O_3$	1.6121 (7)	0.696	0.919	1.10	11.0	-8.70	-5.91	25.62	0.34	0.47
$Si_2 - O_4$	1.6133 (8)	0.686	0.928	1.22	9.9	-9.34	-8.76	27.98	0.33	0.07
$Si_2 - O_2$	1.6193 (6)	0.680	0.939	1.27	9.7	-10.96	-8.99	29.65	0.37	0.22
$Si_2 - O_5$	1.6368 (9)	0.711	0.927	1.06	4.2	-8.57	-8.42	21.17	0.40	0.02
$Al_1 - O_3$	1.7344 (6)	0.750	0.985	0.64	15.3	-4.15	-4.10	23.56	0.18	0.01
$Al_1 - O_1$	1.7371 (9)	0.747	0.990	0.64	15.7	-4.19	-3.97	23.86	0.18	0.05
$Al_1 - O_4$	1.7430 (8)	0.755	0.988	0.60	15.1	-3.68	-3.29	22.08	0.17	0.12
$Al_1 - O_2$	1.7457 (6)	0.743	1.003	0.68	15.7	-4.45	-4.33	24.47	0.18	0.03

Tableau (VIII.D.1.a.) : Caractéristiques topologiques de la densité électronique des liaisons Si – O et Al – O de la natrolite. Les distances d [(Si, Al) – O], d [(Si, Al) – PC] et d[PC– O] (en Å) sont respectivement les distances des liaisons Si – O ou Al – O et celles reliant le point critique (PC) aux atomes (Si, Al) et O. $\rho(\vec{r}_c)$, la densité au point critique de liaison $\vec{r}_c$ (en e/Å^3) et $\nabla^2\rho(\vec{r}_c)$ son laplacien (en e/Å^5). λ_i (i = 1, 3) sont les valeurs propres de la matrice Hessienne et ε l'ellipticité de la liaison (équation (IV.B.6.)).

	d [Na^+ – O]	d [Na^+ – PC]	d [PC – O]	$\rho(\vec{r}_c)$	$\nabla^2\rho(\vec{r}_c)$	λ_1	λ_2	λ_3	$\lvert\lambda_1\rvert/\lambda_3$	ε
$Na^+ – O_3$	2.3672 (8)	1.070	1.304	0.11	2.8	-0.58	-0.50	3.83	0.15	0.16
$Na^+ – O_4$	2.3948 (8)	1.072	1.330	0.12	2.6	-0.56	-0.44	3.62	0.15	0.28
$Na^+ – O_2$	2.5181 (8)	1.139	1.389	0.07	1.7	-0.32	-0.16	2.22	0.14	0.99
$Na^+ – O_2$	2.6149 (8)	1.157	1.461	0.06	1.5	-0.24	-0.15	1.90	0.13	0.58
$Na^+ – Ow_1$	2.371 (2)	1.078	1.293	0.10	2.7	-0.50	-0.48	3.68	0.14	0.03
$Na^+ – Ow_1$	2.394 (2)	1.086	1.307	0.09	2.6	-0.46	-0.44	3.47	0.14	0.04
	d [H – O]	**d [H – PC]**	**d [PC – O]**	**$\rho(\vec{r}_c)$**	**$\nabla^2\rho(\vec{r}_c)$**	**λ_1**	**λ_2**	**λ_3**	**$\lvert\lambda_1\rvert/\lambda_3$**	**ε**
$H_{11}…O_1$	1.8871 (8)	0.688	1.246	0.16	2.7	-0.95	-0.62	4.27	0.22	0.55
$H_{12}…O_5$	2.0611 (9)	0.785	1.279	0.12	2.1	-0.61	-0.58	3.31	0.18	0.05

Tableau (VIII.D.1.b.) : Caractéristiques topologiques de la densité électronique des interactions Na^+ – O et des liaisons hydrogènes H…O. La légende du tableau est identique à celle du tableau (VIII.D.1.a.).

L'atome d'oxygène O_2 est entouré de deux cations Na^+ à une distance en moyenne plus longue de celui-ci ($<Na^+-O_2>$ = 2.5665 (8) Å) que les autres O ($<Na^+-O>$ = 2.382 (2) Å). Toutefois, en valeur relative, les distances du point critique à Na^+ et à l'atome O_2 sont comparables ($<d(Na^+-PC)>/<Na^+-O>$ = 0.447 et $<d(PC-O)>/<Na^+-O>$ = 0.555) à celles obtenues pour les autres O (0.452 et 0.550). Dans le cas des liaisons hydrogène H...O de la natrolite, comme pour les interactions précédentes, le point critique est situé plus près des atomes hydrogène que de ceux d'oxygène O (en moyenne $<d(H-CP)>$ = 0.737 et $<d(O-CP)>_{H...O}$ = 1.263 Å ou 0.373 et 0.640 en valeur relative, $<d(H...O)>$ = 1.9741 (9) Å). Notons que le point critique entre les atomes H_1 et O_1 est situé en dehors de la liaison hydrogène, car la somme des distances $d(H-CP)$ et $d(O-CP)_{H...O}$ n'est pas égal à la longueur de la liaison $H_{11}...O_1$ (tableau (VIII.D.1.b.)).

Les valeurs de la densité électronique $\rho(\vec{r}_c)$ aux points critiques, sont pratiquement du même ordre de grandeur dans l'ensemble des liaisons Si – O, soit en moyenne $<\rho(\vec{r}_c)>_{Si-O}$ = 1.12 e/Å^3 (tableau (VIII.D.1.a.)). Il en est de même pour les valeurs de la densité électronique aux points critiques des liaisons Al – O, qui présentent une valeur moyenne nettement plus faible que celle de Si – O, soit $<\rho(\vec{r}_c)>_{Al-O}$ = 0.64 e/Å^3 (tableau (VIII.D.1.a.)). Dans les liaisons Si – O, la densité électronique $\rho(\vec{r}_c)$ est en moyenne plus faible dans les enchaînements Si – O – Si ($<\rho(\vec{r}_c)>_{Si-O}$ =1.04 e/Å^3) que dans Si – O – Al ($<\rho(\vec{r}_c)>_{Si-O}$ = 1.16 e/Å^3). La variation de la densité électronique aux points critiques des liaisons Si – O et Al – O n'est apparemment pas linéaire en fonction des distances. Toutefois, il semblerait simplement que $\rho(\vec{r}_c)$ augmente lorsque la distance Si – O est plus longue indépendamment dans Si – O – Si ($\rho(\vec{r}_c)$ = 1.02 e/Å^3 pour $Si_1 - O_5$ = 1.6310 (9) Å et $\rho(\vec{r}_c)$ = 1.06 e/Å^3 pour $Si_2 - O_5$ = 1.6368 (9) Å) et Si – O – Al ($\rho(\vec{r}_c)$ = 1.06 e/Å^3 pour $Si_1 - O_1$ = 1.6056 (8) Å et $\rho(\vec{r}_c)$ = 1.27 e/Å^3 pour $Si_2 - O_2$ = 1.6193 (6) Å). Dans Al – O, mis à part la valeur de la densité électronique au point critique de la liaison Al – O_4, le comportement est sensiblement le même que pour Si – O. Les valeurs de la densité électronique aux points critiques des liaisons Na^+ – O (tableau (VIII.D.1.b.)) ($<Na^+-O>$ = 2.443 (1) Å) sont très faibles, soit en moyenne $<\rho(\vec{r}_c)>$ = 0.09 e/Å^3. Notons que la liaison Na^+ – O_2, de plus grande distance, présente une densité électronique au point critique légèrement plus faible en moyenne ($<\rho(\vec{r}_c)>$ = 0.07 e/Å^3) que celle des autres liaisons Na^+ – O ($<\rho(\vec{r}_c)>$ = 0.11 e/Å^3). La

densité électronique au point critique des liaisons hydrogène H…O (tableau (VIII.D.1.b.)) est de 0.14 e/Å^3 en moyenne. Notons que la valeur de $\rho(\vec{r}_c)$ est plus élevée dans la liaison hydrogène H_{11}…O_1 ($\rho(\vec{r}_c)$ = 0.16 e/Å^3) de plus courte longueur.

Dans les liaisons Si – O, les valeurs du laplacien $\nabla^2\rho(\vec{r}_c)$ aux points $\vec{r}_c$ correspondants (tableau (VIII.D.1.a.)) varient fortement de 4.2 à 12.6 e/Å^5. Alors que dans les liaisons Al – O, le laplacien aux points critiques $\nabla^2\rho(\vec{r}_c)$ présente des valeurs relativement comparables, comprises entre 15.1 et 15.7 e/Å^5. Les valeurs de $\nabla^2\rho(\vec{r}_c)$ sont donc systématiquement plus élevées aux points critiques de liaison dans Al – O que dans Si – O. Aucune distinction apparente n'a été relevée sur les valeurs du laplacien dans les liaisons Si – O selon qu'elles sont impliquées dans un enchaînement Si – O – Si ou Si – O – Al (tableau (VIII.D.1.a.)). Comme pour la densité électronique $\rho(\vec{r}_c)$ dans les liaisons Si – O et Al – O, le laplacien aux points PC ne présente pas de variation linéaire visible. $\nabla^2\rho(\vec{r}_c)$ diminue tout de même quand la distance Si – O est plus longue indépendamment dans Si – O – Si et Si – O – Al. Dans les liaisons Al – O, aucune systématique sur les valeurs du laplacien n'a pu être dégagée. Comme pour la densité électronique aux points critiques des liaisons Na^+ – O, les valeurs du laplacien en ces points (tableau (VIII.D.1.b.)) sont relativement faibles, $\nabla^2\rho(\vec{r}_c)$ varie faiblement de 2.6 à 2.8 e/Å^5 pour les interactions Na^+ – O, où l'atome d'oxygène est en interaction avec un seul cation et de 1.5 à 1.7 e/Å^5 pour l'atome O_2 au voisinage de deux cations Na^+. La valeur du laplacien de la densité électronique au point critique est de 2.4 e/Å^5 en moyenne sur les liaisons hydrogène H…O de la natrolite (tableau (VIII.D.1.b.)). Comme pour la densité $\rho(\vec{r}_c)$, notons que $\nabla^2\rho(\vec{r}_c)$ est également plus important dans la liaison hydrogène H_{11}…O_1 ($\nabla^2\rho(\vec{r}_c)$ = 2.7 e/Å^5) de plus courte longueur.

VIII.D.2 Propriétés topologiques de la densité électronique dans la scolécite

Dans les tableaux (VIII.D.2.a.) et (VIII.D.2.b.), les caractéristiques des points critiques de liaison sont données pour l'ensemble des atomes liés Si, Al et O de la scolécite ainsi que pour les liaisons Ca^{2+} – O et les liaisons hydrogène. Comme pour la natrolite, les points critiques de liaison sont situés à des distances plus courtes des atomes Si et Al que des atomes O (en moyenne $<d((Si,Al)-PC)>$ = 0.708, 0.768 Å et $<d(PC-O)>_{(Si,Al)-O}$ = 0.916, 0.978 Å) (tableau (VIII.D.2.a.)). En ramenant ces distances aux longueurs moyennes de liaison de Si –

O et Al – O dans la scolécite ($<(Si, Al) - O>$ = 1.6186 (8), 1.7454 (8) Å), nous obtenons des rapports comparables à ceux de la natrolite pour ces deux types de liaison : $<d(Si - PC)>/<Si - O>$ = 0.437 et $<d(Al - PC)>/<Al - O>$ = 0.440 ou $<d(PC - O)>_{Si-O}/<Si - O>$ = 0.566 et $<d(PC - O)>_{Al-O}/<Al - O>$ = 0.560 Å). De la même façon que pour la natrolite, la distance moyenne de l'atome Si au point critique de liaison est légèrement plus grande ($<d(Si - PC)>$ = 0.717 Å) dans l'enchaînement Si – O – Si que dans Si – O – Al ($<d(Si - PC)>$ = 0.703 Å), mais aucune différentiation entre ces deux types d'enchaînement pour les longueurs $<d(PC - O)>$ ne peut être relevée. N'oublions pas que comme les distances Si – O sont en moyenne plus longues dans Si – O – Si ($<Si - O>$ = 1.6330 (8) Å) que dans Si – O – Al ($<Si - O>$ = 1.6114 (8) Å), les valeurs de $d(Si - PC)$ dans ces deux types de liaisons sont sensiblement les mêmes en valeur relative. Dans les liaisons Si – O, les distances $d(Si - PC)$ et $d(PC - O)$ varient respectivement de 0.690 à 0.724 Å et de 0.906 à 0.936 Å. Dans les liaisons Al – O, les valeurs de $d(Al - PC)$ et $d(PC - O)$ sont comprises respectivement entre 0.761 et 0.783 Å et entre 0.963 et 0.997 Å. Concernant, les interactions Ca^{2+} – O et Ca^{2+} – Ow, comme leurs distances sont significativement différentes, ces deux liaisons sont à distinguer, inversement au cas des liaisons Na^{+} – O et Na^{+} – Ow dans la natrolite, qui présentent des distances relativement similaires. Les points critiques dans ces liaisons sont situés en moyenne à 1.255 Å (Ca^{2+} – O) et 1.176 Å (Ca^{2+} – Ow) des cations de calcium ainsi qu'à 1.279 et 1.161 Å des atomes d'oxygène du squelette et des molécules d'eau (tableau (VIII.D.2.b.)). Ces points se trouvent donc légèrement à distances plus proches des cations Ca^{2+} et des atomes d'oxygène Ow des molécules H_2O que dans le cas de Ca^{2+} – O. Lorsque ces valeurs moyennes sont rapportées à la distance moyenne $<Ca^{2+} - O>$ et $<Ca^{2+} - Ow>$ dans la scolécite, nous obtenons alors des rapports relativement similaires dans la liaison Ca^{2+} – O ($<Ca^{2+} - O>$ = 2.5328 (8) Å) : 0.495 et 0.505, ainsi que dans Ca^{2+} – Ow ($<Ca^{2+} - Ow>$ =2.337 (1) Å) : 0.503 et 0.497.

	d [(Si, Al) – O]	d [(Si, Al) – PC]	d [PC– O]	$\rho(\vec{r}_c)$	$\nabla^2\rho(\vec{r}_c)$	λ_1	λ_2	λ_3	$\lvert\lambda_1\rvert/\lambda_3$	ε
$Si_1 – O_{10}$	1.6008 (8)	0.690	0.913	1.21	17.9	-9.18	-8.11	35.14	0.26	0.13
$Si_1 – O_1$	1.6101 (8)	0.704	0.913	1.11	14.8	-8.48	-7.47	30.76	0.28	0.14
$Si_1 – O_5$	1.6196 (8)	0.718	0.906	1.00	14.2	-7.17	-6.17	27.58	0.26	0.16
$Si_1 – O_{50}$	1.6418 (7)	0.721	0.925	1.01	12.9	-7.07	-6.43	26.45	0.27	0.10
$Si_2 – O_{30}$	1.6028 (8)	0.704	0.899	1.19	8.5	-9.99	-9.81	28.29	0.35	0.02
$Si_2 – O_2$	1.6121 (7)	0.697	0.915	1.22	9.8	-10.47	-10.26	30.59	0.34	0.02
$Si_2 – O_5$	1.6295 (8)	0.724	0.907	1.08	6.7	-8.57	-8.37	23.62	0.36	0.02
$Si_2 – O_4$	1.6313 (8)	0.713	0.918	1.13	7.5	-9.44	-9.17	26.10	0.36	0.03
$Si_{20} – O_{40}$	1.5972 (8)	0.706	0.924	1.09	13.0	-7.23	-6.78	26.96	0.27	0.07
$Si_{20} – O_{20}$	1.6077 (7)	0.702	0.906	1.10	13.7	-7.49	-6.93	28.06	0.27	0.08
$Si_{20} – O_3$	1.6289 (8)	0.706	0.924	1.09	13.0	-7.22	-6.79	26.95	0.27	0.06
$Si_{20} – O_{50}$	1.6409 (8)	0.705	0.936	1.08	13.6	-7.08	-6.96	27.64	0.26	0.02
$Al_1 – O_2$	1.7349 (7)	0.761	0.976	0.74	11.3	-5.99	-5.75	23.03	0.26	0.04
$Al_1 – O_1$	1.7409 (8)	0.767	0.974	0.72	10.5	-5.72	-5.39	21.57	0.27	0.06
$Al_1 – O_3$	1.7516 (8)	0.768	0.985	0.73	9.8	-5.90	-5.55	21.23	0.28	0.06
$Al_1 – O_4$	1.7667 (8)	0.770	0.997	0.71	9.9	-5.68	-5.37	20.97	0.27	0.06
$Al_{10} – O_{10}$	1.7399 (8)	0.763	0.977	0.77	13.0	-5.16	-5.01	23.12	0.22	0.03
$Al_{10} – O_{30}$	1.7411 (8)	0.762	0.979	0.77	12.8	-5.38	-5.11	23.34	0.23	0.05
$Al_{10} – O_{20}$	1.7419 (7)	0.766	0.976	0.75	12.4	-5.19	-5.05	22.61	0.23	0.03
$Al_{10} – O_{40}$	1.7462 (8)	0.783	0.963	0.66	11.4	-4.21	-4.09	19.68	0.21	0.03

Tableau (VIII.D.2.a.) : Caractéristiques topologiques de la densité électronique des liaisons Si – O et Al – O de la scolécite. La légende du tableau est identique à celle du tableau (VIII.D.1.a.).

	d [Ca^{2+} – O]	d [Ca^{2+} – PC]	d [PC – O]	$\rho(\vec{r}_c)$	$\nabla^2\rho(\vec{r}_c)$	λ_1	λ_2	λ_3	$\lvert\lambda_1\rvert/\lambda_3$	ε
$Ca^{2+} - O_2$	2.4900 (7)	1.233	1.258	0.15	3.2	-0.67	-0.66	4.53	0.15	0.04
$Ca^{2+} - O_3$	2.5066 (8)	1.243	1.264	0.14	3.0	-0.62	-0.56	4.22	0.15	0.10
$Ca^{2+} - O_4$	2.5288 (8)	1.267	1.264	0.12	2.7	-0.53	-0.51	3.69	0.14	0.05
$Ca^{2+} - O_{20}$	2.6057 (8)	1.275	1.331	0.12	2.5	-0.50	-0.44	3.43	0.15	0.13
$Ca^{2+} - Ow_1$	2.312 (1)	1.170	1.142	0.22	4.6	-1.07	-0.99	6.69	0.16	0.08
$Ca^{2+} - Ow_{10}$	2.348 (1)	1.182	1.166	0.21	4.3	-1.00	-0.88	6.15	0.16	0.14
$Ca^{2+} - Ow_3$	2.350 (1)	1.175	1.175	0.21	4.5	-1.07	-0.97	6.53	0.16	0.10
	d [H – O]	d [H – PC]	d [PC – O]	$\rho(\vec{r}_c)$	$\nabla^2\rho(\vec{r}_c)$	λ_1	λ_2	λ_3	$\lvert\lambda_1\rvert/\lambda_3$	ε
$H_{32}...O_{10}$	1.7518 (8)	0.591	1.162	0.31	3.5	-1.65	-1.54	6.66	0.25	0.07
$H_{11}...O_1$	1.7900 (8)	0.607	1.187	0.22	4.7	-1.22	-1.18	7.14	0.17	0.04
$H_{101}...O_{50}$	1.8652 (8)	0.643	1.249	0.12	3.9	-0.56	-0.48	4.95	0.11	0.16
$H_{102}...O_{40}$	2.1428 (9)	0.785	1.386	0.06	1.7	-0.25	-0.23	2.16	0.12	0.07
$H_{12}...O_{30}$	2.1654 (8)	0.910	1.490	0.03	1.1	-0.21	-0.09	1.41	0.15	1.27
$H_{31}...O_5$	2.3076 (9)	1.056	1.344	0.11	1.6	-0.38	-0.32	2.29	0.17	0.19

Tableau (VIII.D.2.b.) : Caractéristiques topologiques de la densité électronique des interactions Ca^{2+} – O et des liaisons hydrogènes H…O de la scolécite. La légende du tableau est identique à celle du tableau (VIII.D.1.a.).

Dans les liaisons hydrogène H...O de la scolécite, le point critique est à une distance moyenne de 0.765 Å de l'atome H et à 1.303 Å de O ou respectivement en valeur relative à 0.382 et 0.650 (< H...O > = 2.0038 (8) Å) (tableau (VIII.D.2.b.)). Comme pour la liaison hydrogène $H_1...O_1$ de la natrolite, certains points critiques de H...O de la scolécite ne sont pas situés dans les liaisons, comme par exemple dans $H_{101}...O_{50}$, $H_{102}...O_{40}$, $H_{31}...O_5$ et surtout $H_{12}...O_{30}$ ($\Delta[d(H...O) - (d(H-PC) + d(PC-O))] = 0.027$ (1), 0.029 (1), 0.092 (1) et 0.235 (1) Å respectivement).

La densité électronique présente une valeur moyenne de 1.10 e/Å^3 dans les liaisons Si – O et 0.73 e/Å^3 dans les liaisons Al – O. Dans les liaisons Si – O, la valeur de $\rho(\vec{r}_c)$ est en moyenne légèrement plus faible dans les enchaînements Si – O – Si (cas de O_5 et O_{50}) ($<\rho(\vec{r}_c)> = 1.04$ e/Å^3) que dans Si – O – Al ($\rho(\vec{r}_c) = 1.14$ e/Å^3). Dans les liaisons Ca^{2+} – O et Ca^{2+} – Ow, la densité électronique au point critique est égale en moyenne à 0.13 et 0.21 e/Å^3 respectivement. Les valeurs de $\rho(\vec{r}_c)$ sont plus faibles dans les liaisons Ca^{2+} – O de longueurs plus importantes ($< Ca^{2+} - O > = 2.5328$ (8) Å) que dans celles de longueurs plus courtes Ca^{2+} – Ow ($< Ca^{2+} - Ow > = 2.337$ (1) Å). Lorsque la distance entre le cation Ca^{2+} et les atomes O augmente, la hauteur maximale de densité électronique au point critique de la liaison est moins élevée. La densité électronique au point critique des liaisons hydrogène vaut en moyenne 0.14 e/Å^3. Lorsque la longueur des liaisons hydrogène est plus importante, $\rho(\vec{r}_c)$ diminue sauf dans le cas de $H_{31}...O_5$, où la valeur de la densité électronique (0.11 e/Å^3) semble élevée au point critique de cette liaison, étant donné sa grande distance séparant les atomes H et O.

En général, les valeurs du laplacien $\nabla^2 \rho(\vec{r}_c)$ varient davantage dans les liaisons Si – O, de 6.7 à 14.8 avec une valeur très élevée de 17.9 e/Å^5 ($Si_1 - O_{10}$) que dans Al – O, de 9.8 à 13.0 e/Å^5 (tableau (VIII.D.2.a.)), alors que les variations relatives des distances Si – O et Al – O sont quasiment identiques. Comme pour la densité électronique $\rho(\vec{r}_c)$, les valeurs du laplacien au point critique des interactions Ca^{2+} – O (longues distances) sont systématiquement plus élevées que celles au point critique de Ca^{2+} – Ow (courtes distances), elles valent en moyenne 2.8 et 4.5 e/Å^5 en moyenne respectivement dans les deux types de liaison (tableau (VIII.D.2.b.)). Les valeurs du laplacien des liaisons Ca^{2+} – (O, Ow) diminuent de la même façon que la densité $\rho(\vec{r}_c)$, lorsque la distance entre les cations Ca^{2+} et les atomes O ou Ow augmente. Concernant les liaisons hydrogène H...O, le laplacien présente une valeur moyenne de 2.7 e/Å^5 sur l'ensemble des interactions. D'une manière générale dans

H...O de la scolécite, le laplacien $\nabla^2 \rho(\vec{r}_c)$, comme la densité électronique $\rho(\vec{r}_c)$, semble être plus grand dans les liaisons hydrogène de courte distance (exemple d'une liaison hydrogène courte, $H_{11}...O_1$ = 1.7900 (8) Å avec $\nabla^2 \rho(\vec{r}_c)$ = 4.7 e/Å^5).

VIII.D.3 Propriétés topologiques de la densité dans le spodumène α

Nous avons regroupé dans le tableau (VIII.D.3.), l'ensemble des caractéristiques des points critiques de liaison dans Si – O, Al – O et Li^+ – O du spodumène pour les radiations MoKα et AgKα. Les positions des points critiques en $\vec{r}_c$ obtenues avec les deux radiations ainsi que les valeurs de la densité électronique $\rho(\vec{r}_c)$ en ces points sont très comparables. Nous avons cependant remarqué une variation plus ou moins importante pour les valeurs du laplacien $\nabla^2\rho(\vec{r}_c)$, notamment dans les liaisons Si – O et Al – O entre les deux longueurs d'onde. Comme pour les autres silicates étudiés, les points critiques sont plus proches des atomes Si et Al que des atomes O ($<d((Si,O)-PC)>$ = 0.701, 0.919 Å et $<d((Al,O)-PC)>$ = 0.827, 1.094 Å (MoKα) ou 0.703, 0.916 Å et 0.846, 1.074 Å (AgKα)). Dans l'enchaînement Si – O_3 – Si, les distances $<d(Si-PC)>$ et $<d(PC-O)>$ sont en moyenne plus grandes que celles $d(Si-PC)$ et $d(PC-O)$ présentées par Si – O_2 – Al, mais plus faibles que celles de Si – O_1 – Al. Rappelons que l'atome O_1 en coordination particulière (1Si, 2Al et 1Li^+) présente la distance Si – O la plus longue (voir paragraphe VII.A.2.b). Toutefois, lorsque nous ramenons toutes ces distances à la longueur moyenne des liaisons Si – O et Al – O dans le spodumène, nous obtenons alors des valeurs relatives (définies précédemment) pour les distances reliant Si et Al aux PC de l'ordre de 0.433 et 0.431 Å (Al en coordination octaédrique) respectivement avec les données MoKα (ou 0.434 et 0.441 Å avec AgKα), ainsi que pour celles des PC aux atomes O de 0.567 et 0.569 avec MoKα (ou 0.566 et 0.559 Å avec AgKα) dans les deux liaisons. Par conséquent, la différence entre les distances des points critiques aux atomes dans Si – O et dans Al – O est bien corrélée à la longueur des liaisons. Dans Si – O, les distances des atomes Si aux points critiques correspondants varient de 0.688 à 0.709 Å et celles des points critiques aux atomes O de 0.899 à 0.932 Å avec les données MoKα (ou 0.693 à 0.709 et 0.893 à 0.931 Å avec celles AgKα) (tableau (VIII.D.3.a.)).

	d [(Si, Al) – O]	d [(Si, Al) – PC]	d [PC– O]	$\rho(\vec{r}_c)$	$\nabla^2\rho(\vec{r}_c)$	λ_1	λ_2	λ_3	$\lvert\lambda_1\rvert/\lambda_3$	ε
Si – O_2	1.5866 (2)	0.688	0.899	1.28	9.5	-10.12	-8.98	28.57	0.35	0.13
	1.5852 (2)	0.693	0.893	1.29	8.4	-10.00	-9.07	27.45	0.36	0.10
Si – O_3	1.6242 (2)	0.703	0.922	1.06	9.9	-8.13	-7.07	25.09	0.32	0.15
	1.6230 (2)	0.705	0.919	1.08	9.4	-8.56	-7.60	25.54	0.34	0.13
Si – O_3	1.6280 (2)	0.705	0.924	1.07	8.1	-8.42	-7.70	24.22	0.35	0.10
	1.6268 (2)	0.706	0.922	1.17	6.8	-9.08	-8.30	24.21	0.38	0.09
Si – O_1	1.6404 (2)	0.709	0.932	1.23	3.4	-9.71	-8.69	21.77	0.45	0.12
	1.6393 (2)	0.709	0.931	1.29	3.2	-10.22	-8.62	22.04	0.46	0.19
Al – O_2	1.8200 (2)	0.787	1.033	0.61	6.7	-4.76	-3.73	15.16	0.31	0.27
	1.8190 (2)	0.801	1.018	0.62	6.8	-5.10	-3.69	15.64	0.33	0.38
Al – O_1	1.9451 (2)	0.839	1.108	0.46	3.5	-3.01	-2.41	8.88	0.34	0.25
	1.9447 (2)	0.856	1.089	0.48	4.6	-2.81	-2.38	9.76	0.29	0.18
Al – O_1	1.9965 (2)	0.856	1.142	0.39	3.1	-2.72	-1.76	7.61	0.36	0.54
	1.9951 (2)	0.881	1.116	0.41	2.8	-3.39	-1.91	8.13	0.42	0.78

Tableau (VIII.D.3.a.) : Caractéristiques topologiques de la densité électronique des liaisons Si – O et Al – O du spodumène α pour les radiations MoKα (1ère ligne) et AgKα (2ème ligne). La légende du tableau est identique à celle du tableau (VIII.D.1.a.).

	d [Li^+ – O]	d [Li^+ – PC]	d [PC – O]	$\rho(\vec{r}_c)$	$\nabla^2\rho(\vec{r}_c)$	λ_1	λ_2	λ_3	$\lvert\lambda_1\rvert/\lambda_3$	ε
$Li^+ – O_1$	2.1021 (8)	0.802	1.300	0.11	3.2	-0.59	-0.58	4.36	0.14	0.01
	2.1019 (9)	0.801	1.301	0.10	3.2	-0.62	-0.60	4.43	0.14	0.04
$Li^+ – O_3$	2.2524 (9)	0.854	1.399	0.07	2.0	-0.35	-0.30	2.68	0.13	0.14
	2.2491 (9)	0.851	1.398	0.07	2.1	-0.36	-0.32	2.75	0.13	0.13
$Li^+ – O_2$	2.2797 (3)	0.865	1.415	0.07	1.9	-0.30	-0.23	2.37	0.13	0.31
	2.2791 (3)	0.859	1.420	0.06	1.9	-0.33	-0.26	2.52	0.13	0.25

Tableau (VIII.D.3.b.) : Caractéristiques topologiques de la densité électronique des interactions Li^+ – O du spodumène α pour les radiations MoKα (1ère ligne) et AgKα (2ème ligne). La légende du tableau est identique à celle du tableau (VIII.D.1.a.).

Dans Al – O, les points critiques sont à des distances de Al, variant de 0.787 à 0.856 Å et de O de 1.033 à 1.142 Å pour la radiation MoKα (ou de 0.801 à 0.881 Å et de 1.018 à 1.116 Å pour la radiation AgKα). Dans les liaisons Li^+ – O (tableau (VIII.D.3.b.)), le point critique se situe plus près de la position du cation que des atomes d'oxygène. Les distances moyennes reliant le point critique aux cations Li^+ et aux atomes O du spodumène valent respectivement 0.840 et 1.371 Å avec la radiation MoKα (0.837 et 1.373 Å (AgKα)). Lorsque ces distances sont rapportées à la distance moyenne $< Li^+ - O >$ dans le spodumène (2.2114 (2) (MoKα) et 2.2100 (2) Å (AgKα)), nous obtenons alors des rapports de distances égaux à 0.380 et 0.620 (MoKα) (ou 0.379 et 0.621 (AgKα)) respectivement dans le cas des cations Li^+ et des atomes O.

La densité électronique aux points critiques (tableau (VIII.D.3.a.)) vaut en moyenne respectivement dans les liaisons Si – O ($<Si-O>$ = 1.6198 (2) Å (MoKα)) et Al – O ($<Al-O>$ = 1.9205 (2) Å (MoKα)), 1.16 et 0.49 e/Å^3 pour MoKα (1.21 avec $<Si-O>$ = 1.6186 (2) et 0.50 e/Å^3 avec $<Al-O>$ = 1.9196 (2) Å pour AgKα). Les valeurs de $\rho(\vec{r}_c)$ dans les liaisons Si – O sont en moyenne légèrement plus faibles dans Si – O – Si ($<\rho(\vec{r}_c)>$ = 1.07 (MoKα) et 1.13 (AgKα) e/Å^3) que dans Si – O – Al ($<\rho(\vec{r}_c)>$ = 1.26 et 1.29 e/Å^3). Dans les liaisons Si – O de Si – O – Al, la densité électronique en $\vec{r}_c$ est légèrement plus faible dans la liaison la plus longue Si – O_1 par rapport à Si – O_2. Dans les liaisons Al – O, plus la longueur de la liaison est longue plus la valeur de $\rho(\vec{r}_c)$ diminue de 0.60 à 0.40 e/Å^3 (tableau (VIII.D.3.a.)). Quant aux liaisons Li^+ – O, la densité électronique au point critique de ces liaisons (tableau (VIII.D.3.b.)) présente des valeurs assez faibles et vaut en moyenne 0.08 e/Å^3 dans les deux ensembles de données MoKα et AgKα. Plus la distance entre le cation Li^+ et les atomes O devient courte (Li^+ – O_1 par exemple), plus la valeur de la densité électronique au point critique de la liaison Li^+ – O est élevée.

Les valeurs du laplacien aux points critiques des liaisons Si – O et Al – O (tableau (VIII.D.3.a.)) varient de façon importante respectivement de 3.4 à 9.9 et de 3.1 à 6.7 e/Å^5 pour les données MoKα (de 3.2 à 9.4 et de 2.8 à 6.8 e/Å^5 pour les données AgKα). La liaison Si – O_1, de distance la plus longue, a la valeur de $\nabla^2\rho(\vec{r}_c)$ en $\vec{r}_c$, la plus faible dans ce type de liaisons (3.2 e/Å^5), mais la liaison courte (Si – O_2) ne correspond pas forcément au laplacien le plus élevé. Alors que pour Al – O, $\rho(\vec{r}_c)$ et $\nabla^2\rho(\vec{r}_c)$ décroissent lorsque la longueur de liaison augmente. Dans les liaisons Li^+ – O (tableau (VIII.D.3.b.)), le laplacien de

la densité $\rho(\vec{r}_c)$ présente une valeur moyenne de 2.4 e/Å^5 pour les radiations respectives MoKα et AgKα. Comme pour $\rho(\vec{r}_c)$, le laplacien de celle-ci diminue légèrement, lorsque la distance $Li^+ - O$ augmente.

VIII.D.4 Comparaison des propriétés topologiques de $\rho(\vec{r})$ dans les silicates étudiés

Le tableau suivant (VIII.D.4.) regroupe les valeurs moyennes des propriétés topologiques des points critiques des liaisons Si – O et Al – O, ainsi que celles des interactions $Na^+ - O$, $Ca^{2+} - O$ et $Li^+ - O$ dans les composés, natrolite, scolécite et spodumène α.

VIII.D.4.a Les caractéristiques des liaisons Si – O et Al – O

D'une manière générale pour les trois composés, natrolite, scolécite et spodumène α, le point critique se situe plus près de la position des atomes de silicium et d'aluminium que de ceux d'oxygène. L'ensemble des points critiques des liaisons du type Si – O présente les mêmes positions entre les atomes de silicium et d'oxygène en moyenne dans chaque silicate étudié. Les distances $< d(Si - CP) >$ et $< d(PC - O) >_{Si-O}$ varient alors respectivement de 0.696 à 0.708 Å et de 0.916 à 0.925 Å dans les trois composés. En rapportant dans chacun des matériaux, la distance moyenne entre les atomes Si ou O et les points critiques des liaisons correspondantes, à la distance moyenne $< Si - O >$ du composé, ces distances sont également similaires en valeur relative sur l'ensemble de la natrolite, scolécite et spodumène. Pour Si – PC, ces rapports sont de l'ordre de 0.430 et pour O – PC, de 0.570. Les distances reliant les atomes Al et O au point critique correspondant dans les liaisons Al – O, sont pratiquement identiques en moyenne dans les deux zéolithes, soit 0.749 et 0.992 Å pour la natrolite et 0.768 et 0.978 Å pour la scolécite. Lorsque ces distances moyennes sont ramenées à la distance moyenne $< Al - O >$ de chaque composé, ces distances sont tout de même comparables en valeur relative dans la natrolite (0.429 et 0.571) et dans la scolécite (0.440 et 0.560).

	<d [(Si, Al) – O]>	<d [(Si, Al) – PC]>	<d [PC– O]>	$<\rho(\vec{r}_c)>$	$<\nabla^2\rho(\vec{r}_c)>$	$<\lvert\lambda_1\rvert/\lambda_3>$
Si – O - Si						
Si – O	1.63 (1)	0.71 (1)	0.92 (1)	1.06 (5)	9 (3)	0.33 (5)
Si – O coesite (Downs, 1994[24] ;1995[25])	1.61	-	-	1.13	12.0	-
Si – O danburite (Downs et Swope[30], 1992)	1.62	-	-	0.96	18.1	-
Si – O(H) H_4SiO_4 (Gibbs et coll[23], 1997)	1.62	-	0.96	0.94	26.0	0.18
Si – O(H) **Si – O(Si)** $H_6Si_2O_7$ (Gibbs et coll[23], 1997)	1.59 1.63	-	0.93 0.97	0.96 0.93	29.3 25.4	0.16 0.18
Si – O – Al TETRA						
Si – O	1.61 (1)	0.70 (1)	0.92 (1)	1.15 (7)	12 (3)	0.31 (4)
Al – O	1.74 (1)	0.76 (1)	0.98 (1)	0.70 (6)	13 (2)	0.22 (4)
Si – O **Al – O** H_7SiAlO_7 (Hill et coll[31], 1997)	1.61 1.72	-	0.95 0.99	0.97 0.63	27.7 20.5	-
Al – O $H_9Al_3O_9$ (Hill et coll[31], 1997)	1.70	-	0.98	0.67	22.2	-
Si – O – Al OCTA						
Si – O	1.61 (3)	0.70 (1)	0.91 (2)	1.27 (3)	6 (3)	0.40 (6)
Al – O OCTA	1.92 (8)	0.84 (4)	1.08 (5)	0.5 (1)	5 (2)	0.34 (5)
Si – O **Al – O OCTA** **topaze** (Ivanov et coll[32], 1998)	1.64 1.86	- -	- -	1.30 0.67	9.7 5.8	- -

Tableau (VIII.D.4.a.) : Récapitulatif des caractéristiques topologiques moyennes de la densité électronique des liaisons Si – O et Al – O dans les trois silicates étudiés, natrolite, scolécite et spodumène α. La légende du tableau est identique à celle du tableau (VIII.D.1.a.).

$$(\,) = \text{RMSD} = \left(\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \langle x \rangle)^2}{n-1} \right)^{1/2}$$

	<d [M – O]>	<d [M – PC]>	<d [PC– O]>	$<\rho(\vec{r}_c)>$	$<\nabla^2\rho(\vec{r}_c)>$	$<\lvert\lambda_1\rvert/\lambda_3>$
Na^+ – O	2.4 (1)	1.10 (4)	1.35 (7)	0.09 (2)	2.3 (5)	0.14 (1)
Ca^{2+} – O	2.5 (1)	1.22 (4)	1.23 (7)	0.17 (4)	3.5 (9)	0.15 (1)
Li^+ – O	2.21 (8)	0.84 (3)	1.37 (6)	0.08 (2)	2.4 (6)	0.13 (1)
H – O	2.0 (2)	0.7 (2)	1.3 (1)	0.14 (9)	3 (1)	0.17 (5)
Ca^{2+} – O danburite (Downs et Swope[30], 1992)	2.46	-	-	0.16	3.67	-

Tableau (VIII.D.4.b.) : Récapitulatif des caractéristiques topologiques moyennes de la densité électronique des liaisons M – O, où M = Na^+, Ca^{2+} ou Li^+ et H. La légende du tableau est identique à celle du tableau (VIII.D.1.a.).

$$(\,) = \mathrm{RMSD} = \left(\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \langle x \rangle)^2}{n-1} \right)^{1/2}$$

En revanche, dans le spodumène, par comparaison avec les composés zéolithiques, comme la coordination de l'atome Al est différente et que les distances Al – O sont plus longues dans le pyroxène, les distances moyennes $< d(Al - PC) >$ et $< d(PC - O) >_{Al-O}$ sont plus grandes et valent respectivement 0.827 et 1.094 Å. Les valeurs relatives de ces distances sont toutefois très proches de celles de la natrolite et de la scolécite (0.431 et 0.570 (MoKα) ou 0.441 et 0.559 (AgKα)).

La densité électronique $\rho(\vec{r}_c)$ aux points critiques $\vec{r}_c$ des liaisons Si – O est relativement comparable dans l'ensemble des tétraèdres de silicium des composés étudiés. Les liaisons Si – O présentent des valeurs de densité électronique au point critique légèrement plus faibles dans le pont Si – O – Si (1.10 e/Å^3) que dans Si – O – Al (1.30 e/Å^3) (voir paragraphe VIII.A.3.a). Ces quantités sont légèrement supérieures à celles trouvées expérimentalement par Downs et Swope[30] (1992) dans la danburite $CaB_2Si_2O_8$ (Si en site tétraédrique), mais restent relativement comparables. Les valeurs de $\rho(\vec{r}_c)$ dans les liaisons Si – O du tétraèdre de la danburite sont comprises entre 0.94 et 1.01 e/Å^3 et la valeur moyenne $<\rho(\vec{r}_c)>_{Si-O}$ vaut 0.96 e/Å^3. Notons que dans ce composé, les distances Si – O présentent peu de variation (de 1.6150 (8) à 1.6238 (8) Å) autour de leur valeur moyenne (<Si – O> = 1.6183 (8) Å). Nos valeurs sont également très comparables aux résultats expérimentaux du composé coesite SiO_2 (Downs, 1994[24] ; 1995[25]), où la densité $\rho(\vec{r}_c)$ vaut en moyenne $<\rho(\vec{r}_c)>_{Si-O}$ = 1.13 e/Å^3. Les valeurs de $\rho(\vec{r}_c)$ dans les liaisons reliant l'atome Al en coordination tétraédrique aux atomes O, sont en moyenne plus faibles, soit $<\rho(\vec{r}_c)>$ = 0.70 e/Å^3 dans la natrolite et la scolécite. Dans le spodumène, les pics de densité électronique sont légèrement moins élevés dans les liaisons Al – O de l'octaèdre, la densité $\rho(\vec{r}_c)$ vaut alors en moyenne 0.50 e/Å^3 pour les radiations MoKα et AgKα. Dans la topaze $Al_2SiO_4F_2$, Ivanov et coll[32] (1998) ont trouvé des valeurs moyennes de 0.67 e/Å^3 pour les liaisons Al – O, où l'atome Al apparaît en site octaédrique et de 1.30 e/Å^3 pour Si – O (en coordination tétraédrique). Dans les zéolithes, les pics de densité électronique aux points critiques sont en moyenne plus élevés dans les liaisons Si – O que dans Al – O, de 43 et 34 % respectivement dans la natrolite et la scolécite. Alors que dans le spodumène, la densité moyenne $<\rho(\vec{r}_c)>_{Si-O}$ dans les liaisons Si – O présente une valeur 68 % (MoKα) (ou 69 % (AgKα)) supérieure à celle de $<\rho(\vec{r}_c)>_{Al-O}$ dans Al – O. Cette tendance traduit donc une concentration électronique systématiquement plus prononcée entre les atomes de silicium et d'oxygène de nos silicates qu'entre ceux d'aluminium et

d'oxygène (même remarque pour les rapports $|\lambda_1|/\lambda_3$). Le silicium, ayant un électron de plus sur sa couche de valence par rapport à l'aluminium et étant dans une coordination tétraédrique rappelant celle du silicium pur, a donc tendance à former une liaison légèrement plus covalente que celle impliquant l'atome Al.

Le signe du laplacien $\nabla^2\rho(\vec{r}_c)$ au point critique des liaisons reliant les atomes de silicium ou d'aluminium à ceux d'oxygène étant positif, ces deux types d'interaction pourraient être qualifiées d'interaction à couches fermées. Cependant, les valeurs de la densité électronique sont nettement plus élevées que celles des interactions à couches fermées. Rappelons qu'une liaison partagée, présente un pic de densité électronique $\rho(\vec{r}_c)$ élevé, en général supérieur à 2 e/Å^3 et une liaison à couches fermées, un pic peu chargé, $\rho(\vec{r}_c)$ est inférieur à 0.5 e/Å^3 dans ce cas (Gibbs et coll[23], 1997). De la même façon, les valeurs du laplacien $\nabla^2\rho(\vec{r}_c)$ (ou les valeurs propres de la matrice Hessienne λ_1, λ_2 et λ_3) n'ont rien de celles que présenteraient une liaison à couches fermées. Par conséquent, les liaisons Si – O et Al – O peuvent être plutôt caractérisées comme des interactions à caractère intermédiaire (voir paragraphe IV.B.3.b). Les valeurs du laplacien $\nabla^2\rho(\vec{r}_c)$ de la densité électronique aux points critiques des liaisons Si – O ou Al – O sont assez différentes d'un composé à l'autre. En effet, les valeurs moyennes $<\nabla^2\rho(\vec{r}_c)>_{Si-O}$ atteignent alors 9, 12 et 8 e/Å^5 respectivement dans la natrolite, scolécite et spodumène (en moyenne sur les radiations MoKα et AgKα). Par comparaison, dans la danburite (Downs et Swope[30], 1992), les valeurs de $\nabla^2\rho(\vec{r}_c)$ des liaisons Si – O sont comprises entre 17.2 et 19.5 e/Å^5 et la valeur moyenne du laplacien en ces points est égale à 18.1 e/Å^5. Dans la coesite, elles varient de 9 à 14 e/Å^5 et vaut donc 12 e/Å^5 en moyenne (Downs, 1994[24] ; 1995[25]), plus proches de nos résultats (tableau (VIII.D.4.)). Dans la topaze, la valeur moyenne du laplacien de Si – O est de 9.7 e/Å^5 (Ivanov et coll[32], 1998). Un bon accord entre le laplacien de la liaison Al – O de ce même composé (5.8 e/Å^5) et le spodumène α est à noter (Ivanov et coll[32], 1998).

VIII.D.4.b Les caractéristiques des interactions (Na^+, Ca^{2+}, Li^+) – O et des liaisons H

Dans les différentes interactions entre les cations et les atomes d'oxygène des structures silicatées, le point critique se situe d'une manière générale plus près des cations Na^+ et Li^+ respectivement dans la natrolite et dans le spodumène (tableau (VIII.D.4.b.)). Cependant dans le cas de la scolécite, le point critique de liaison est positionné en moyenne sur toutes les

liaisons Ca^{2+} – O à égales distances entre Ca^{2+} et O (ou Ow). Les distances $< d(M - CP) >$, où M = Na^+, Ca^{2+} ou Li^+ selon le composé, croît légèrement des liaisons Li^+ – O (0.840 et 0.837 Å (MoKα et AgKα)), aux interactions Na^+ – O (1.100 Å) et Ca^{2+} – O (1.221 Å). Il en est de même pour les distances relatives (rapportées aux distances moyennes $< M - O >$), soit 0.380 (MoKα) (ou 0.379 (AgKα)), 0.450 et 0.499 respectivement pour le spodumène, natrolite et scolécite. D'autre part, les distances $< d(CP - O) >_{M-O}$ en valeur absolue et relative augmentent de Ca^{2+} – O (1.229 Å et 0.502), à Na^+ – O (1.347 Å et 0.550) et Li^+ – O (1.371 Å et 0.620 (MoKα) ou (1.373 Å et 0.621 (AgKα)). Les points critiques des liaisons hydrogène des deux zéolithes, sont situés à 0.74 et 1.28 Å en moyenne des atomes H et O respectivement. Pour certaines liaisons, la longueur du chemin de liaison est supérieure à la distance H…O (voir paragraphe IV.B.2.b). Cette tendance se retrouve également dans l'étude des liaisons hydrogène de Espinosa et coll[33] (1999).

La densité électronique au point critique des liaisons reliant les cations (Na^+, Ca^{2+}, Li^+) et les atomes d'oxygène O ou Ow est pratiquement du même ordre de grandeur dans les interactions Na^+ – (O, Ow) de la natrolite et Li^+ – O du spodumène. Dans ces deux cas, $\rho(\vec{r}_c)$ varie de 0.06 à 0.12 e/Å^3 (en moyenne 0.09 e/Å^3) pour la zéolithe et de 0.07 à 0.11 e/Å^3 (en moyenne 0.08 e/Å^3) pour le pyroxène. Les pics de densité électronique aux points critiques dans les liaisons Ca^{2+} – (O, Ow) valent en moyenne 0.17 e/Å^3, du même ordre de grandeur que celles rencontrées dans la danburite (Downs et Swope[30], 1992) (de 0.14 à 0.18 e/Å^3, soit 0.16 e/Å^3 en moyenne). Dans les trois composés considérés dans notre étude, les valeurs de densité électronique au point critique des liaisons entre cations et atomes d'oxygène sont systématiquement plus élevées, lorsque la longueur de liaison diminue et inversement. Toutefois, d'un composé à l'autre, la densité électronique $\rho(\vec{r}_c)$ n'augmente pas pour autant avec la distance M – O (M = Na^+, Ca^{2+}, Li^+). La densité électronique moyenne $<\rho(\vec{r}_c)>$ aux points des liaisons hydrogène est de l'ordre de 0.14 e/Å^3 dans les deux zéolithes. Notons que les grandes variations de $\rho(\vec{r}_c)$ dans H…O de la scolécite, sont en accord avec celles des longueurs de liaison.

Les valeurs du laplacien de la densité électronique au point critique dans les liaisons du type M – O varient de 1.5 à 2.8 e/Å^5 ($<\nabla^2\rho(\vec{r}_c)>$ = 2.3 e/Å^5) et de 1.8 à 3.2 e/Å^5 ($<\nabla^2\rho(\vec{r}_c)>$ = 2.4 e/Å^5) (MoKα) (ou 1.9 à 3.2 e/Å^5, $<\nabla^2\rho(\vec{r}_c)>$ = 2.4 e/Å^5 (AgKα)) respectivement dans les cas de Na^+ – (O, Ow) et Li^+ – O. Dans les liaisons Ca^{2+} – O de la

scolécite, $\nabla^2 \rho(\vec{r}_c)$ est compris entre 2.5 et 4.6 e/Å^5 et $< \nabla^2 \rho(\vec{r}_c) >$ vaut donc 3.5 e/Å^5. Concernant l'interaction entre Ca^{2+} et O dans la danburite (Downs et Swope[30], 1992), les valeurs du laplacien de la densité $\rho(\vec{r}_c)$ sont comprises entre 3.23 et 4.14 e/Å^5, soit en moyenne 3.67 e/Å^5. Les liaisons hydrogène H...O présentent en moyenne sur les deux zéolithes une valeur de laplacien de 2.6 e/Å^5. Comme pour la densité électronique $\rho(\vec{r}_c)$ dans chaque composé silicaté, le laplacien de la densité électronique au point critique des liaisons cations – atomes d'oxygène, ainsi que les valeurs propres de la matrice Hessienne λ_1, λ_2 (λ_1 et λ_2 en valeur absolue, car λ_1 et $\lambda_2 < 0$) et λ_3 augmentent systématiquement, lorsque la distance entre le cation et l'atome O (ou Ow pour les zéolithes) diminue et inversement. D'une interaction à l'autre, notons que nous ne relevons pas le même comportement. Les valeurs λ_1, λ_2 et λ_3 sont très comparables dans les liaisons Na^+ – (O, Ow) et Li^+ – O de la natrolite et du spodumène respectivement, donnant ainsi un paramètre $|\lambda_1|/\lambda_3$ en moyenne similaire (0.14 et 0.13 respectivement). Dans la scolécite, les valeurs négatives (λ_1, λ_2) et positives λ_3 de Ca^{2+} – O sont légèrement plus élevées en valeur absolue (surtout celles de Ca^{2+} – Ow) que celles des interactions précédentes dans les composés natrolite et spodumène. Toutefois, cette interaction présente un rapport $|\lambda_1|/\lambda_3$ de l'ordre de 0.15 en moyenne sur les liaisons Ca^{2+} – (O, Ow). Globalement les interactions à couches fermées entre les cations (Na^+, Ca^{2+}, Li^+) et les atomes O (caractère ionique imposé), semblent plus marquées pour les liaisons Ca^{2+} – O et surtout pour Ca^{2+} – Ow (molécules d'eau) de la scolécite, que pour Na^+ – O et Li^+ – O respectivement dans la natrolite et dans le spodumène.

VIII.E- LES CHARGES NETTES ATOMIQUES DANS LES SILICATES ETUDIES

Dans chacun des composés considérés, nous avons estimé les charges nettes atomiques q (équation (IV.A.8.)) à partir des populations de valence P^{val} déterminées par les affinements Kappa (tableaux (4.1.d.), (4.2.e.) et (4.3.e.) de l'annexe **4**). Le tableau (VIII.E.1.) suivant donne les valeurs de q, obtenues pour chaque type d'atome Si, Al et O dans l'ensemble des composés silicatés étudiés ainsi que celles des atomes H des molécules d'eau. Les charges nettes de la scolécite correspondent à l'affinement Kappa non-contraint (voir paragraphe VII.C.2.b). Il faut noter que comme ces charges sont liées aux paramètres κ, nous sommes obligés de les faire intervenir dans nos comparaisons et interprétations.

NATROLITE		SCOLECITE		SPODUMENE α		
					MoKα	AgKα
	q		q		q	q
Si_1	1.84 (12)	Si_1	1.48 (13)	Si	1.73 (6)	1.86 (6)
Si_2	1.65 (10)	Si_2	2.30 (13)			
		Si_{20}	1.75 (14)			
Al	1.51 (11)	Al_1	2.30 (11)	Al	1.54 (5)	1.94 (4)
		Al_{10}	1.51 (13)			
O_1	-0.90 (5)	O_1	-0.85 (8)	O_1	-0.95 (4)	-1.10 (4)
		O_{10}	-1.69 (9)	O_2	-1.01 (4)	-1.13 (4)
O_2	-1.21 (5)	O_2	-1.28 (8)	O_3	-1.04 (4)	-1.10 (4)
		O_{20}	-1.22 (8)			
O_3	-1.03 (5)	O_3	-1.22 (9)			
		O_{30}	-1.08 (8)			
O_4	-1.07 (5)	O_4	-0.70 (8)			
		O_{40}	-1.08 (7)			
O_5	-0.87 (5)	O_5	-0.89 (7)			
		O_{50}	-1.34 (8)			
Na*	1.0	Ca*	2.0	Li*	1.0	1.0
Ow	-0.59 (3)	Ow_1	-0.33 (8)			
		Ow_{10}	-0.49 (8)			
H_1	0.24 (3)	H_{11} (Ow_1)	0.03 (5)			
		H_{101} (Ow_2)	0.25 (5)			
H_2	0.36 (3)	H_{12} (Ow_1)	0.30 (7)			
		H_{102} (Ow_2)	0.24 (7)			
		Ow_3	-0.96 (8)			
		H_{31}	0.49 (6)			
		H_{32}	0.47 (7)			

* Charge des cations fixée lors des affinements.

Tableau (VIII.E.1.) : Charges nettes atomiques q dans les trois composés considérés, natrolite, scolécite et spodumène (en électrons). L'écart-type est donné entre parenthèses.

Nous pouvons remarquer que dans les trois composés natrolite, scolécite et spodumène α, les charges nettes q de l'ensemble des atomes Si, Al et O correspondent environ à la moitié de leurs charges formelles (Coppens[34], 1997).

VIII.E.1. Charges atomiques dans les zéolithes : natrolite et scolécite

Les atomes de silicium des deux zéolithes semblent présenter des charges nettes q relativement stables valant en moyenne, $<q>_{Si}$ = 1.7 (1) e. Remarquons toutefois que les charges individuelles q_{Si} dans la scolécite sont différentes d'un atome de silicium à un autre (tableau (VIII.E.1.)). Il en est de même pour les valeurs moyennes et individuelles du coefficient de contraction-dilatation κ : $<\kappa>_{Si}$ = 1.10 (2) dans la natrolite et 1.23 (3) dans la scolécite (tableau (4.1.d.) et (4.2.d.) de l'annexe **4**). Ces valeurs, supérieures à 1.0 correspondent donc à une contraction du nuage électronique (voir paragraphe (IV.A.2.b)). Dans la natrolite, l'atome Si_2 a une charge comparable à celle de Si_1 si on tient compte de l'écart-type sur q. Inversement dans la scolécite, les atomes Si_2 et Si_{20} ont des charges significativement plus élevées que celle de Si_1. Rappelons que ce dernier atome occupe une position particulière dans la maille. Situé au centre de l'enchaînement de tétraèdres du squelette, Si_1 est entouré de deux tétraèdres SiO_4 et de deux tétraèdres AlO_4, les autres Si n'étant relié qu'à un seul SiO_4 et à trois tétraèdres AlO_4. Dans la natrolite et la scolécite, la charge globale des tétraèdres SiO_4, calculée en considérant que l'atome d'oxygène en coordination 2 ou 3 est lié à un ou deux atomes de silicium et/ou d'aluminium, est somme toute assez différente. Le tétraèdre de silicium Si_1 est pratiquement neutre dans la natrolite (–0.1 (1) e) alors que la charge de celui-ci vaut –0.9 (2) e dans la scolécite. La charge totale du tétraèdre de Si_2 dans la natrolite est égale à –0.5 (1) alors que dans la scolécite, celle de Si_2 et Si_{20} sont +0.3 (2) et –0.7 (2) e respectivement.

Les atomes d'aluminium présentent des valeurs de charge nette q et de coefficient κ (tableaux (4.1.d.) et (4.2.d.) de l'annexe **4**), très variables d'un composé à l'autre. La corrélation entre les paramètres q et κ d'un atome dans l'affinement Kappa a clairement été démontrée par Coppens et coll[35] (1979) et aussi dans notre étude sur le spodumène (Kuntzinger et Ghermani[3], 1999). Dans la natrolite, la charge de l'atome Al est égale à 1.5 (1) e pour un paramètre κ de 1.10 (2), alors que dans la scolécite, nous avons en moyenne $<q>_{Al}$ = 1.9 (1) e et $<\kappa>_{Al}$ = 1.5 (1). Notons que dans ce dernier composé, les charges nettes de Al_1 et Al_{10} varient considérablement de 1.5 (1) à 2.3 (1) e. Il faut rappeler que nous

avions attribué cette différence à un manque d'information dans les données mis en évidence par la méthode statistique des leviers (voir paragraphe VII.C.2.b). La charge globale du tétraèdre AlO_4 dans la natrolite de –0.6 (1) e est également différente de celles des AlO_4 de la scolécite, de valeurs 0.3 (2) et –1.0 (2) e respectivement pour Al_1 et Al_{10}.

Les atomes d'oxygène, quant à eux, sont globalement plus chargés dans la scolécite que dans la natrolite. Dans la natrolite, la charge nette des atomes O semble être légèrement influencée par l'environnement atomique de ces derniers. En effet, dans ce composé, l'atome O_2, en coordination 4 (en interaction avec 1Si, 1Al et 2 cations Na^+) est le plus chargé des atomes d'oxygène. En revanche, les atomes O_3 et O_4 au voisinage d'un seul Na^+ ont une charge moins élevée, identique dans les deux cas ($< q_{(O_3,O_4)} >$ = 1.05 (5) e). Les atomes O_1 et O_5, impliqués dans une liaison hydrogène, présentent une charge moyenne légèrement plus faible ($< q_{(O_1,O_5)} >$ = 0.89 (5) e). Dans la scolécite, les valeurs des charges nettes des atomes d'oxygène ne semblent pas être reliées directement à l'environnement atomique de chacun d'entre eux. En effet, dans chaque paire d'atomes O pseudo-équivalents de la scolécite, un seul possède une valeur de q comparable à celle de l'atome correspondant dans la natrolite, l'autre atome a une charge nettement plus élevée. A titre d'exemple, les charges des paires (O_1, O_{10}) et (O_5, O_{50}) dans la scolécite présentent des différences très importantes (0.8 (1) et 0.5 (1) e), alors que l'environnement chimique des atomes pseudo-équivalents est identique dans les deux cas. L'écart entre les autres atomes O pseudo-équivalents de la scolécite est moindre. Il s'agit, là encore, d'un problème de pseudo-symétrie déjà évoqué lors du rejet des 7 réflexions influentes (tableau (VII.C.2.)).

VIII.E.2 Charges atomiques dans le spodumène α

Dans le cas du spodumène, les données issues des deux radiations MoKα et AgKα, conduisent sensiblement aux mêmes valeurs de charge nette pour l'atome de silicium (différence de 0.13 (8) e) (tableau (VIII.E.1.)). Cette grandeur (q_{Si} = 1.73 (6) ou 1.86 (6) e avec la radiation MoKα ou AgKα) est en bon accord avec celle estimée en moyenne sur les atomes Si des zéolithes ($< q_{Si} >$ = 1.7 (1) e). Dans le spodumène α, la charge du tétraèdre de silicium est pratiquement nulle et vaut –0.1 (1) e pour MoKα (–0.2 (1) e pour AgKα), comme c'était le cas pour l'atome Si_1 de la natrolite (voir paragraphe **VIII.E.1**).

Par ailleurs, les valeurs de charge de l'atome d'aluminium sont assez différentes selon qu'elles ont été déterminées à partir de données mesurées avec la radiation MoKα (q_{Al} = 1.54 (5) e) ou avec AgKα (q_{Al} = 1.94 (4) e), soit un écart de 0.40 (6) entre les deux valeurs, très significatif par rapport à l'écart-type estimé. Cette différence est principalement due à celle présentée par le coefficient κ_{Al} correspondant à 1.10 (4) pour la radiation MoKα et une valeur nettement plus grande de 1.37 (5) pour AgKα. Les charges des atomes O du spodumène sont très similaires (en moyenne –1.00 (4) e pour MoKα et –1.11 (4) AgKα), que l'atome soit impliqué dans un pont Si – O – Si (cas de O_3) ou Si – O – Al (O_1 et O_2) et qu'il soit en coordination 3 (O_2 et O_3) ou 4 (O_1). Par comparaison, les résultats déterminés par intégration sur les volumes atomiques définis par la distribution radiale de la densité électronique (Sasaki et coll[36], 1980) sont les suivants : q_{Si} = 2.2 (1), q_{Al} = 2.3 (1), q_O = -1.7 (1) et q_{Li} = 3.0 (2) e. Dans l'étude de la topaze $Al_2(SiO_4)F_2$ (Ivanov et coll[32] 1998) et qui a conduit par affinement Kappa (Coppens et coll[35], 1979) à une charge nette de 1.5 (1) e et une valeur de κ correspondante de 1.04 (4) pour un atome d'aluminium en site octaédrique ainsi qu'à des charges de 1.8 (1) et -0.97 (5) e pour les atomes Si et O en moyenne. Par ailleurs, les expériences de Lewis et coll[37] (1982) sur le corindon Al_2O_3 (Al en site octaédrique) avec deux radiations MoKα et AgKα ont conduit à des valeurs de q_{Al} = 1.24 (5) e et κ_{Al} = 1.09 (5) pour la radiation MoKα ainsi que q_{Al} = 1.32 (5) e et κ_{Al} = 1.20 (6) pour AgKα, également du même ordre de grandeur. Une étude plus récente sur ce composé n'a pas donné lieu à un affinement Kappa pour l'estimation des charges (Pillet[38], 1998).

VIII.E.3 Récapitulatif des charges atomiques obtenues dans nos composés

Nous avons regroupé dans le tableau (VIII.E.2.), les valeurs des charges des atomes Si, Al et O selon leur coordination et leur environnement chimique dans les trois composés de silicates étudiés. Dans le cas où plusieurs atomes sont concernés, nous avons fait la moyenne des charges.

	NATROLITE <q>	SCOLECITE <q>	SPODUMENE $<q>_{(MoK\alpha,\ AgK\alpha)}$*
Si – O – Si			
Si	1.7 (1)	1.8 (1)	1.80 (6)
O		-0.89 (7)	
O(H)	-0.87 (5) $O_5...H_{12}$ = 2.0611 (9)	-1.34 (8) $O_{50}...H_{101}$ = 1.8652 (8)	
O(Li^+)			-1.07 (4) $<Li^+...O_3>$* = 2.251 (1)
Si – O – Al			
Al (site tétraédrique)	1.5 (1)	1.9 (1)	
Al (site octaédrique)			1.74 (5)
O		-1.08 (8)	
O(H)	-0.90 (5) $O_1...H_{11}$ = 1.8871 (8)	-1.27 (8) <O...H> = 1.8023 (8)	
O(Na^+, Ca^{2+}, Li^+)	-1.05 (5) $<O...Na^+>$ = 2.3810 (8)	-1.11 (8) $<O...Ca^{2+}>$ = 2.5328 (8)	-1.07 (4) $<Li^+...O_2>$* = 2.2794 (3)
O($2Na^+$)	-1.21 (5) $<O_2...Na^+>$ = 2.567 (1)		
O(Li^+ et Al)			-1.03 (4) $<Li^+...O_1>$* = 2.1021 (1)

* Dans le spodumène, les charges atomiques et les distances $Li^+...O$ sont moyennées sur les résultats des deux radiations MoKα et AgKα.

Tableau (VIII.E.2.) : Récapitulatif des valeurs des charges atomiques obtenues dans les trois composés considérés, natrolite, scolécite et spodumène (en électrons). L'écart-type est donné entre parenthèses. Les distances entre les atomes O et H ou les cations sont en Å.

D'une manière générale, nous pouvons estimer la charge des atomes de silicium en site tétraédrique dans nos composés silicates à 1.7 (1) e. Les atomes d'aluminium, quant à eux ont une charge atomique moyenne très variable d'un composé à l'autre, variant de 1.5 (1) dans la natrolite à 1.9 (1) e dans la scolécite, témoignant d'une grande instabilité due essentiellement à la détermination des paramètres κ. Ces valeurs de $<q_{Al}>$ pour un atome d'aluminium en site

tétraédrique ou octaédrique sont de l'ordre de la moitié de la charge formelle de l'atome Al, voire légèrement supérieures (1.7 e en moyenne). Les charges des atomes d'oxygène dans les silicates considérés varient autour de leurs valeurs moyennes de l'ordre de –1.10 (1) e.

Par comparaison, les charges estimées dans nos composés sont similaires à celles rapportées dans les orthosilicates en moyenne pour les atomes Si de 1.7 et et O de –1.3 e (Tsirelson et coll[39], 1990). Elles sont par contre plus faibles que celles obtenues dans les inosilicates du type pyroxène de 2.3 et –1.3 e respectivement pour les atomes Si et O (Tsirelson et coll[39], 1990). Les charges des atomes Si et O, données par Belokoneva[40] (1999) dans la datolite $CaBSiO_4(OH)$ (q_{Si} = 0.75 et $<q_O>$ = –0.7 e) et la phenakite Be_2SiO_4 (q_{Si} = 1.0 et $<q_O>$ = –0.9 e) sont globalement plus faibles que les nôtres. Seules les valeurs de q déterminées dans la topaze sont comparables à celles de nos composés : q_{Al} = 1.5 (Al est en site octaédrique), $<q_{Si}>$ = 1.8 (1) et $<q_O>$ = -0.97 (5) e (Ivanov et coll[32], 1998).

Nos résultats sont aussi globalement en accord avec ceux des méthodes théoriques (Henry[41], 1997) pour des charges utilisées dans la modélisation des polysilicates en solution. A titre d'exemple, dans $Si(OH)_4$, la méthode SCF–MO–6–31G* donne q_{Si} = 1.90, q_O = –0.95, par contre lorsque les orbitales d sont introduites sur l'atome Si, les charges deviennent plus faibles, q_{Si} = 1.34, q_O = –0.8. Dans les variétés de la silice SiO_2 (Henry[41], 1997), comme le quartz α et la coesite, des charges de 1.0 et -0.50 e pour Si et O ont été rapportées. Par ailleurs, les charges des atomes Si, Al et O qui ont été utilisées par Pilati et coll[42] (1997) dans les calculs de dynamique de réseau des polymorphes Al_2OSiO_4 (andalusite, kyanite et sillimanite) valent respectivement 1.4, 1.5 et –0.9 e et sont en bon accord avec celles de notre étude.

VIII.F- LES PROPRIETES ELECTROSTATIQUES DES COMPOSES ETUDIES

La distribution et la topologie de la densité électronique nous ont permis de mettre en évidence les principales caractéristiques des liaisons Si – O et Al – O selon leur environnement atomique dans nos composés. Cependant, cette analyse est basée sur le modèle multipolaire (Hansen et Coppens[20], 1978) qui affecte un nombre important de paramètres aux atomes (jusqu'à 25). Après un affinement Kappa, seule la charge atomique est prise en considération et pourra servir à la détermination de propriétés telles que le potentiel électrostatique. En effet, au delà du rayon atomique de van der Waals (de l'ordre de 2 Å), le monopole a une contribution dominante au potentiel (Ghermani et coll[43] 1993 ; Kuntzinger

et Ghermani[3], 1999). Un ensemble minimal de paramètres, pour reproduire une propriété telle que le potentiel, est important car nos charges expérimentales peuvent être utilisées directement dans des programmes de modélisation de matériaux.

VIII.F.1 Potentiel électrostatique autour des cations de nos composés

VIII.F.1.a Introduction

La méthode de calcul du potentiel $V(\bar{r})$ à partir des charges atomiques est celle décrite dans le paragraphe IV.C.3.b. Dans chacun des composés, le cristal est reconstruit par la superposition de couches de mailles. Les positions atomiques ont été choisies de manière à ce que la charge et le moment dipolaire de la maille s'annulent afin d'atteindre rapidement la convergence et de simplifier l'estimation du potentiel moyen Φ_0 dans le cristal (voir paragraphe IV.C.3.b). D'une manière générale, la convergence est atteinte pour des distances de l'ordre de 5 fois les dimensions des mailles cristallines.

Le potentiel moyen Φ_0 dans les cristaux de zéolithes, permettant une comparaison quantitative du potentiel électrostatique (voir paragraphe IV.C.3.b), a été calculé à partir des charges nettes atomiques de l'affinement Kappa (tableau (VIII.E.1.)) : Φ_0 = 0.16 et 1.11 e/Å (soit 2.3 et 16.0 V) dans la natrolite et la scolécite respectivement. La différence entre les valeurs de Φ_0 est due au choix de l'unité répétitive de dipôle nul et donc à la disposition des atomes de la maille par rapport à son origine. Notons, de plus, que le potentiel moyen de la natrolite avait été estimé précédemment (Ghermani et coll[1], 1996) à partir de la densité électronique d'atomes libres (modèle IAM) (équation (IV.C.14.)) et non à partir des charges ponctuelles, ce dernier présentait une valeur légèrement différente : 0.76 e/Å. Par comparaison, le potentiel Φ_0, calculé aussi à partir du modèle IAM, est égal à 1.04 et 1.38 e/Å respectivement dans la danburite $CaB_2Si_2O_8$ (Downs et Swope[30], 1992) et la stishovite SiO_2 (Spackman et coll[44], 1988). En accord avec O'Keeffe et Spence[45] (1994), les valeurs calculées avec ce modèle sont légèrement surestimées par rapport à celles déterminées expérimentalement (voir paragraphe IV.C.3.a). Pour le cristal de spodumène, la valeur de Φ_0 a été estimée à 1.47 et 1.90 e/Å (21.2 et 27.4 V) respectivement pour les données issues des radiations MoKα et AgKα.

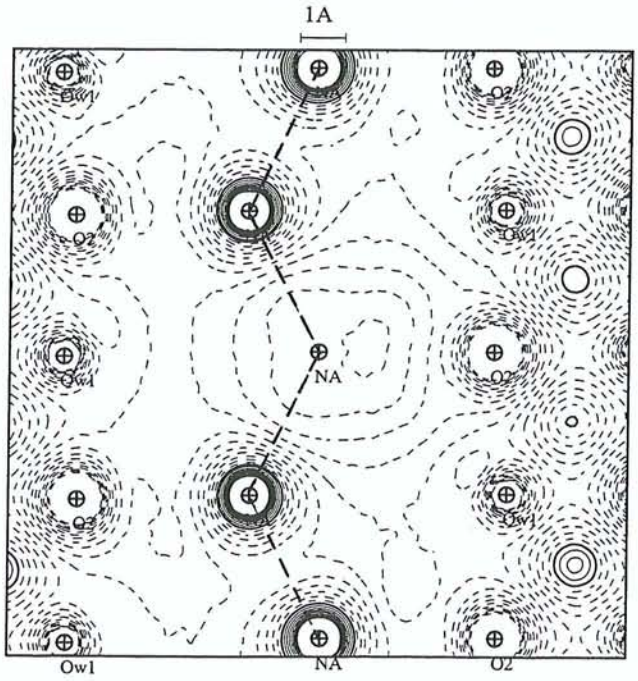
Le potentiel électrostatique généré autour des cations Na^+, Ca^{2+} et Li^+ est représenté sur les figures [VIII.F.1.a.], [VIII.F.2.a.] et [VIII.F.4.a.]. La contribution de l'ion central a été retirée

du calcul du potentiel électrostatique dans les plans considérés pour illustrer leur interaction avec le squelette hydraté ou non. Notons que le potentiel à l'intérieur d'un cercle de rayon 1 Å, centré sur les atomes, n'a aucune réalité physique à cause de l'estimation de cette propriété par des charges ponctuelles. Pour aller plus loin dans l'interprétation et suivant une idée originale de G. Gavoille (ancien chercheur au laboratoire, décédé en Janvier 1999), nous avons essayé de voir s'il était possible de relier la topologie du potentiel électrostatique autour de ces sites, à l'agitation thermique des cations. Dans ce but, nous avons représenté les ellipsoïdes d'agitation thermique des ions Na^+, Ca^{2+} ou Li^+ et des atomes environnants dans les mêmes plans que ceux de la représentation du potentiel (figures [VIII.F.1.b.], [VIII.F.2.b.] et [VIII.F.3.b.]).

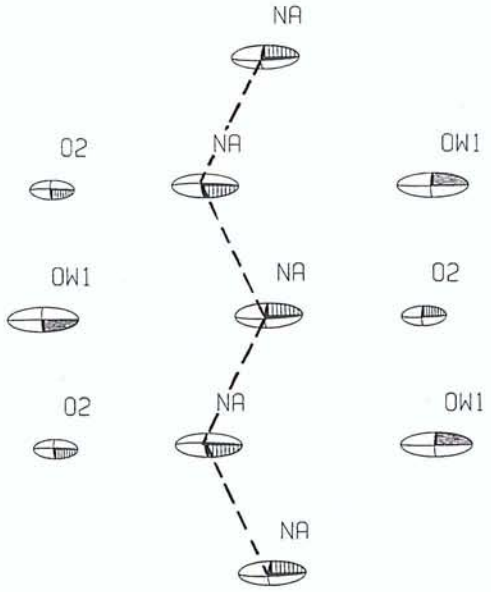
VIII.F.1.b Topologie du potentiel électrostatique et agitation thermique

Dans les deux zéolithes étudiées, les plans représentés contiennent les chaînes de cations Na^+ pour la natrolite (figure [VIII.F.1.]) et de Ca^{2+} pour la scolécite (figures [VIII.F.2.] et [VIII.F.3.]). Cette représentation montre l'interaction cation – squelette au sein du canal le long de l'axe $\vec{c}$ cristallographique. Pour le spodumène, le plan $O_1 - Li^+ - O_1$ choisi (figure [VIII.F.4.]), correspond à la chaîne $Li^+ - Al - Li^+$ parallèle à l'axe $\vec{b}$ (figure [I.C.4.]). Les atomes d'oxygène O_1 ($Li^+ - O_1$ = 2.1019 (9) Å pour la radiation AgKα) sont des atomes basaux du polyèdre de coordination de Li^+ (octaèdre déformé). Notons que dans ce dernier cas, le potentiel électrostatique a été uniquement calculé avec les charges atomiques issues de l'affinement des données de la radiation AgKα (les cartes correspondant à MoKα sont qualitativement similaires).

La chaîne sodique en zigzag de la natrolite se compose d'ions sodium distants de 3.6454 (3) Å. Nous voyons alors apparaître autour de la position du cation Na^+ retiré du cristal (origine du plan choisi) une cuvette symétrique de potentiel électrostatique $V(\vec{r})$ présentant une pente moyenne (gradient de V) estimée sur la figure à 0.2 e/Å^2 lorsqu'on se déplace de l'atome d'oxygène O_2 vers le site sodique (figure [VIII.F.1.a.]). Le fond circulaire de cette cuvette est plat et de diamètre de l'ordre de 1 Å. Le centre de cette dernière (minimum de $V(\vec{r})$ = -1.1 e/Å ou -15.8 V) est légèrement déplacé par rapport à la position du cation Na^+, ce qui suggère une attraction de ce dernier dans la direction de l'atome O_2 ($Na^+ - O_2$ = 3.905 (1) Å). De part et d'autre de ce plan, les molécules d'eau Ow_1 forment également une chaîne le long du canal et la projection de ces atomes correspond au puits du potentiel observé au voisinage de Na^+.



(a)

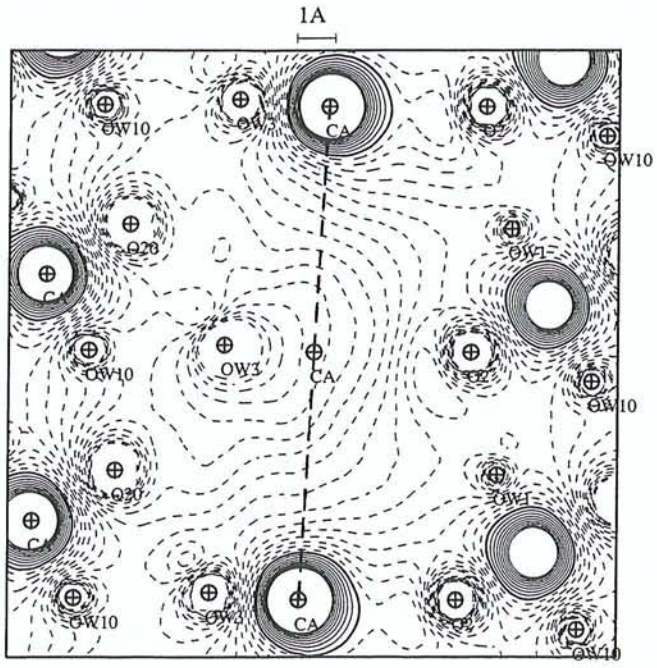


(b)

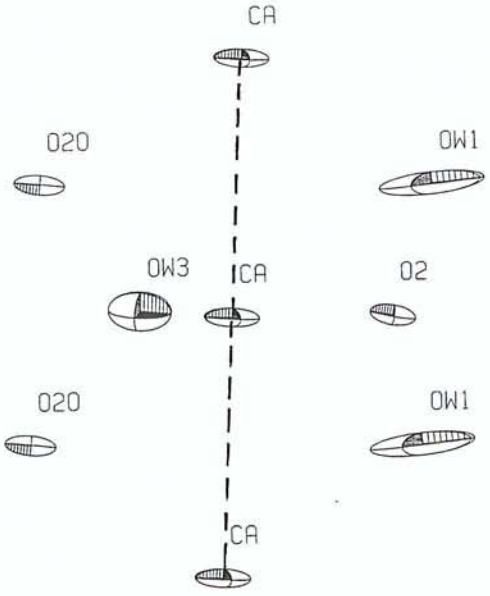
Figure [VIII.F.1.] : Représentation du potentiel électrostatique (a) et de l'agitation thermique (b) (ORTEPII ; Johnson[46], 1976) le long de la chaîne sodique dans le canal de la natrolite. Le pas des contours du potentiel est de 0.1 e/Å. Les contours positifs et négatifs sont en trait continu et en pointillé respectivement, le contour zéro apparaît en gras.

Sur la figure [VIII.F.1.b.], l'ellipsoïde d'agitation thermique du cation Na^+ central présente une amplitude maximale perpendiculairement à l'axe du canal. L'axe principal de cette vibration est quasiment confondu avec la droite (Na^+, O_2). Ceci est parfaitement en accord avec la présence du minimum de potentiel dans cette direction et son déplacement vers l'atome O_2, comme on le voit clairement sur la figure [VIII.F.1.a.].

Dans le canal zéolithique de la scolécite, nous avons une suite d'ions Ca^{2+} chacun lié à un atome d'oxygène Ow_3 de la molécule d'eau ($Ca^{2+} - Ow_3$ = 2.350 (1) Å), qui remplace le cation Na^+ de la natrolite, mais dont l'emplacement est différent (voir paragraphe VIII.A.1.c). Le potentiel électrostatique ($V(\vec{r})$ = -1.2 e/Å ou -17.3 V), généré par le cristal de scolécite, au site du cation Ca^{2+} (figure [VIII.F.2.a.]), ne présente pas une valeur minimale. En effet, la position du cation calcium se situe sur la pente d'un puits de potentiel déplacé vers le site de l'atome Ow_3. La valeur du champ électrostatique moyen créé dans la direction $O_2 - Ca^{2+}$ est estimée sur la figure [VIII.F.2.a.]) à 0.3 e/Å^2, comparable à celle obtenue dans la natrolite. Sur la figure [VIII.F.2.b.], l'ellipsoïde d'agitation thermique du cation Ca^{2+} central de la scolécite, comme pour Na^+ de la natrolite présente une amplitude maximale perpendiculairement à l'axe du canal, dirigée vers l'atome d'oxygène Ow_3. Les vibrations thermiques de ces derniers traduisent bien l'interaction du cation calcium avec l'atome d'oxygène Ow_3 et la forme du puits de potentiel. Il semblerait que la position du cation calcium soit fortement stabilisée par la présence de la troisième molécule d'eau. Pour montrer cela, nous avons alors calculé le potentiel électrostatique au site de Ca^{2+} en retirant, cette fois, la contribution de la troisième molécule d'eau (figure [VIII.F.3.]). Dans ce cas, nous retrouvons la même forme de cuvette du potentiel électrostatique dont la pente moyenne dans la direction $O_2 - Ca^{2+}$ (estimée à 0.25 e/Å^2 sur la figure [VIII.F.3.]) est identique à celle obtenue précédemment dans la natrolite. Par contre, le minimum est dirigé dans le sens opposé à celui de la natrolite, c'est-à-dire vers Ow_{10}.



(a)



(b)

Figure [VIII.F.2.] : Représentation du potentiel électrostatique (a) le long de la chaîne Ca^{2+} dans le canal de la scolécite et de l'agitation thermique (b) (ORTEPII ; Johnson[46], 1976). Le pas des contours du potentiel est celui de la figure [VIII.F.1.].

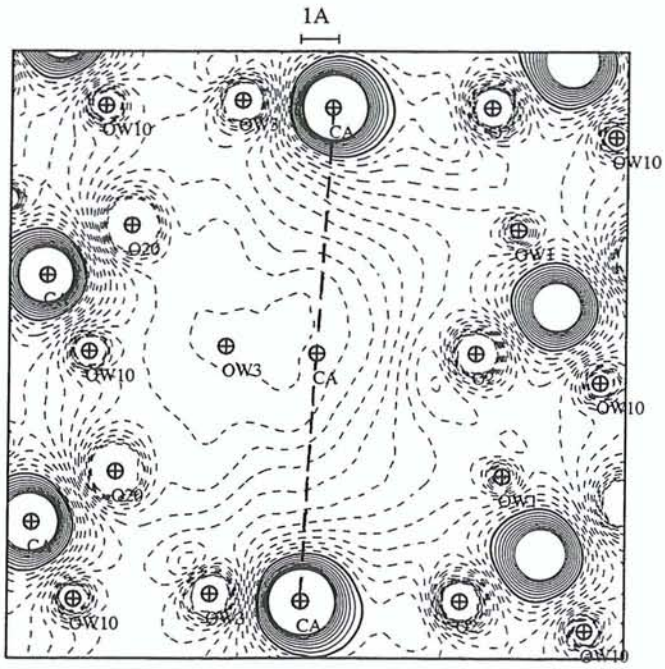
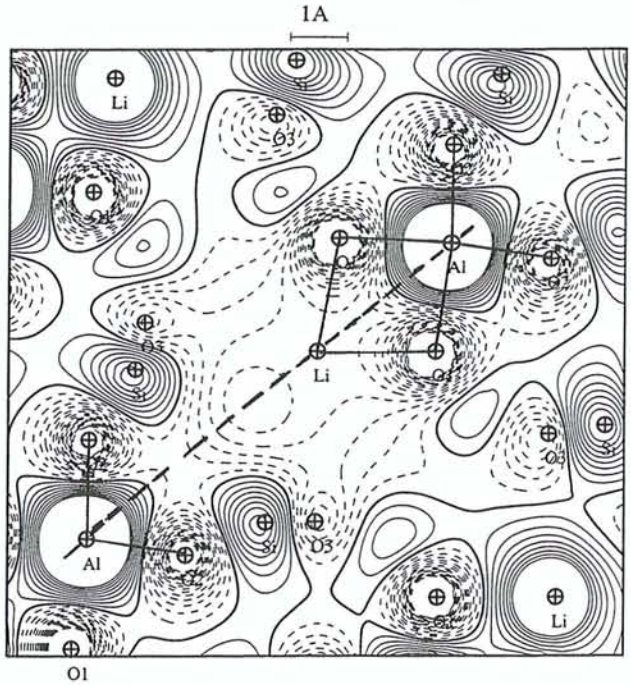


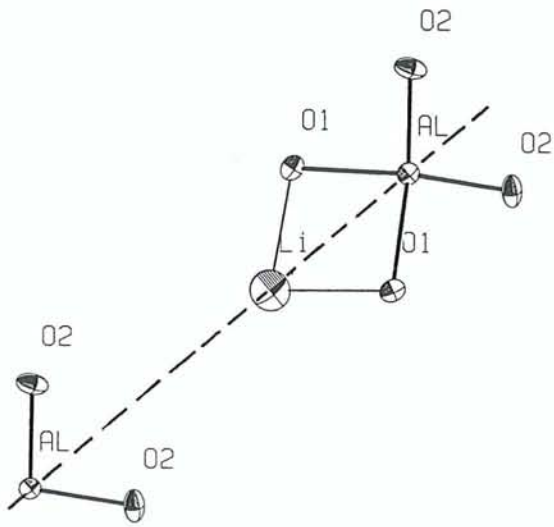
Figure [VIII.F.3.] : Représentation du potentiel électrostatique (a) le long de la chaîne Ca^{2+} dans le canal de la scolécite sans la contribution de la molécule d'eau Ow_3. Le pas des contours du potentiel est celui de la figure [VIII.F.1.].

Dans le spodumène, le potentiel électrostatique présente un bassin de forme plus ouverte autour du cation Li^+ (figure [VIII.F.4.a.]), dont le palier vaut –0.5 e/Å (ou -7.2 V). Comme précédemment, le minimum du potentiel électrostatique calculé sans la contribution de l'ion lithium ne coïncide pas parfaitement avec la position de ce dernier. Il est déplacé vers les autres atomes d'oxygène les plus proches O_1 dans le plan de la figure [VIII.F.4.a.] ($\langle Li^+ - O \rangle$ = 2.102 (1) Å). L'ion se situe alors dans une large cuvette de potentiel plus allongée dans la direction Li^+...Al, dans laquelle la pente moyenne est estimée à 0.2 e/Å^2 sur cette figure.

La forme aplatie de la cuvette est conforme à une vibration thermique presque isotrope du cation Li^+ (figure [VIII.E.4.b.]). La direction principale de son ellipsoïde semble néanmoins légèrement dirigée vers la médiatrice de la liaison $O_1 - Li^+ - O_1$, c'est-à-dire vers l'atome d'aluminium.



(a)



(b)

Figure [VIII.F.4.] : Représentation du potentiel électrostatique (a) et de l'agitation thermique (b) (ORTEPII ; Johnson[46], 1976) le long de la chaîne $O_1 - Li^+ - O_1$ dans le spodumène α. Le pas des contours du potentiel est celui de la figure [VIII.F.1.].

VIII.F.2 Potentiel de Madelung et énergie électrostatique de l'unité formulaire

VIII.F.2.a Potentiel de Madelung aux sites atomiques

Le tableau (VIII.F.1.) donne les valeurs du potentiel de Madelung $V(\vec{R}_i)$ calculé aux sites atomiques $\vec{R}_i$ de la natrolite, de la scolécite et du spodumène. La quantité E représente l'énergie électrostatique correspondante à chaque atome dans le cristal, qui permet d'estimer celle des unités formulaires des composés étudiés $Na_2Al_2Si_3O_{10}.2H_2O$ (natrolite), $CaAl_2Si_3O_{10}.3H_2O$ (scolécite) et $LiAl(SiO_3)_2$ (spodumène). L'énergie électrostatique pour chaque unité formulaire est donnée à la fin du tableau (VIII.F.1.). En comparant les valeurs du potentiel de Madelung aux sites atomiques (écart-type estimé à 0.1 e/Å), obtenues pour chaque composé, nous pouvons remarquer que celles-ci sont très comparables pour les atomes Si et Al des deux zéolithes ($< V_{Si} > = -1.9$ et $< V_{Al} > = -1.8$ e/Å, soit –27.4 et 25.9 V). Rappelons que l'environnement des atomes du squelette est quasiment le même, si ce n'est le contenu des canaux zéolithiques qui diffère d'un composé à l'autre ($(2Na^+, 2H_2O)$ dans la natrolite et $(1Ca^{2+}, 3H_2O)$ dans la scolécite). Cependant, la charge moyenne ressentie par les atomes d'oxygène du squelette, proches de la cavité, est de +2 e dans ces deux composés. Le potentiel électrostatique aux positions des atomes d'oxygène est relativement comparable d'un site à l'autre et vaut en moyenne +0.6 e/Å (+8.6 V) dans la natrolite, alors que dans la scolécite, les valeurs sont différentes d'un atome d'oxygène à un autre (de +0.48 (O_{40}) à +1.42 (O_2) e/Å soit en moyenne +0.9 e/Å ou 13 V). Les petites variations du potentiel de Madelung $V(\vec{R}_i)$ aux sites des atomes O de la natrolite varient globalement comme leurs charges (voir paragraphe VIII.E.1.a), c'est-à-dire avec leur environnement atomique. Dans la scolécite, comme pour les charges nettes atomiques, la distribution des valeurs de $V(\vec{R}_i)$ aux positions des atomes O est difficilement explicable par l'environnement de ces derniers. Notons toutefois que les atomes (O_1, O_{10}) et (O_5, O_{50}) de la scolécite, dont les valeurs des charges nettes sont très distinctes (tableau (VIII.E.1.)), présentent un potentiel de Madelung très comparable (tableau (VIII.F.1.)). Par contre, les atomes d'oxygène O de la paire (O_2, O_{20}) ont des potentiels électrostatiques très différents.

NATROLITE			SCOLECITE			SPODUMENE α				
							MoKα		AgKα	
	$V(\vec{R}_i)$	E		$V(\vec{R}_i)$	E		$V(\vec{R}_i)$	E	$V(\vec{R}_i)$	E
Si_1	-1.90	-3.49	Si_1	-1.89	-2.80	Si	-1.31	-2.28	-1.35	-2.51
Si_2	-1.93	-3.19	Si_2	-1.83	-4.22					
			Si_{20}	-2.06	-3.61					
Al	-1.73	-2.61	Al_1	-1.61	-3.70	Al	-1.04	-1.60	-1.19	-2.30
			Al_{10}	-1.88	-2.81					
O_1	0.52	-0.47	O_1	0.77	-0.65	O_1	1.21	-1.15	1.47	-1.62
			O_{10}	0.79	-1.33	O_2	1.18	-1.19	1.40	-1.59
O_2	0.64	-0.77	O_2	1.42	-1.82	O_3	1.24	-1.29	1.38	-1.51
			O_{20}	0.63	-0.77					
O_3	0.55	-0.57	O_3	1.09	-1.34					
			O_{30}	0.81	-0.88					
O_4	0.56	-0.60	O_4	1.13	-0.79					
			O_{40}	0.48	-0.52					
O_5	0.52	-0.45	O_5	0.73	-0.65					
			O_{50}	0.68	-0.90					
Na	-1.08	-1.08	Ca	-1.24	-2.48	Li	-0.52	-0.52	-0.44	-0.44
Ow	0.26	-0.15	Ow_1	0.31	-0.10					
			Ow_{10}	0.20	-0.10					
H_1	-0.86	-0.21	H_{11}	-0.26	-0.01					
			H_{101}	-0.86	-0.22					
H_2	-0.92	-0.33	H_{12}	-0.57	-0.17					
			H_{102}	-0.87	-0.21					
			Ow_3	0.67	-0.65					
			H_{31}	-1.18	-0.58					
			H_{32}	-1.37	-0.65					

.../...

NATROLITE		SCOLECITE		SPODUMENE α		
					MoKα	AgKα
$Na_2Al_2Si_3O_{10}.2H_2O$	-12.34 -177.69	$CaAl_2Si_3O_{10}.3H_2O$	-15.97 -229.97	$LiAl(SiO_3)_2$	-6.97 -100.37	-8.60 -123.84

*1 e/Å = 14.4 V

**1 e^2/Å = 332.4 kcal/mol = 1389.4 kJ/mol = 14.4 eV

Tableau (VIII.F.1.) : Potentiel de Madelung $V(\bar{R}_i)$ (en e/Å*) aux sites atomiques $\bar{R}_i$ des composés étudiés et contribution atomique E à l'énergie électrostatique des unités formulaires donnée ci-dessous (en e^2/Å (1ère ligne) et en eV (2ème ligne)**) donnée à la fin du tableau.

Il en est de même de O_4 et O_{40}. Le potentiel électrostatique aux sites des atomes d'oxygène Ow des molécules d'eau dans les zéolithes, ont des valeurs beaucoup plus faibles (+0.3 e/Å ou 4.3 V en moyenne sur Ow_1 de la natrolite et (Ow_1, Ow_{10}) de la scolécite) par rapport à celles estimées aux positions des atomes d'oxygène du squelette. Pour l'atome Ow_3 de la troisième molécule d'eau de la scolécite, une valeur particulièrement élevée de $V(\bar{R}_i)$ = 0.7 e/Å (10.1 V) est à noter, comme c'est le cas pour sa charge q_{Ow_3} = -0.96 (8) e par rapport à q_{Ow_1} = -0.33 (8) et $q_{Ow_{10}}$ = -0.49 (8) e des autres molécules H_2O. Il en est de même pour la valeur absolue du potentiel sur les sites des atomes d'hydrogène de la troisième molécule d'eau (tableau (VIII.F.1.)). Rappelons que la troisième molécule d'eau de la scolécite n'occupe pas la même position que le cation sodium de la natrolite qu'il remplace. L'atome d'oxygène Ow_3 se situe plus près du squelette aluminosilicaté et présente donc des distances Ow_3...Si et Ow_3...Al (Ow_3 ...(Si_2, Al_{10}) = 3.177 (1), 3.138 (1) Å) plus courtes que celles des autres molécules d'eau (voir paragraphe *VIII.A.1.c.β*). De plus, un des atomes d'hydrogène de cette molécule d'eau forme la plus courte liaison hydrogène (H_{32}...O_{10} = 1.7518 (8) Å).

Dans les deux zéolithes, les cations Na^+ et Ca^{2+} ont des valeurs de $V(\bar{R}_i)$ similaires (en moyenne –1.1 e/Å (–15.8 V)) sur les deux cations (tableau (VIII.F.1.)). A titre de comparaison, Spackman et coll[44] (1988) ont estimé un minimum de potentiel égal à –0.48 e/Å (–6.9 V) au site du cation Na^+ dans les larges cavités (diamètre de 10 Å environ) de la zéolithe NaA déshydratée. Les valeurs du potentiel électrostatique, calculées à partir d'un modèle de charges ponctuelles, aux positions des cations dans les grandes cavités des zéolithes du type faujasite (zéolithe X) atteignent –0.69 e/Å (–9.9 V) pour le cation Ca^{2+} et –1.04 e/Å (–15 V) pour La^{3+} (Preuss et coll[47], 1985).

Pour le spodumène et par rapport aux zéolithes étudiées, les valeurs du potentiel $V(\vec{R}_i)$ sont plus faibles –1.31 e/Å (-18.9 V) au site tétraédrique de l'atome Si pour les données MoKα (ou –1.35 e/Å (-19.5V) pour AgKα) et –1.04 e/Å (-15 V) (MoKα) au site octaédrique de l'atome Al (ou –1.19 e/Å (-17 V) (AgKα)). Le potentiel électrostatique aux sites des atomes d'oxygène est en moyenne de l'ordre de 1.2 e/Å (+17.3 V) (MoKα) (ou 1.4 e/Å (+20.2 V) (AgKα)), plus élevé que celui estimé en moyenne dans la natrolite et la scolécite. N'oublions pas que dans le spodumène, les atomes d'oxygène sont tous reliés à un cation Li^+ à des distances courtes (en moyenne $<Li^+ - O> = 2.2$ Å) en plus des atomes Si et/ou Al. Sur le site de Li^+, la valeur de $V(\vec{R}_i)$ est en module plus faible que celles obtenues aux sites cationiques Na^+ et Ca^{2+} dans la natrolite et la scolécite, –0.48 e/Å (–6.9 V) en moyenne pour les radiations MoKα et AgKα.

VIII.F.2.b Energie électrostatique des unités formulaires

A partir des potentiels de Madelung et de la charge de chaque site atomique, nous obtenons des valeurs d'énergie électrostatique de –12.34 et –15.97 e^2/Å (ou –177.69 et –229.97 eV) pour les unités formulaires respectives de la natrolite et de la scolécite. Alors que pour l'unité formulaire du spodumène, l'énergie électrostatique, plus faible, est de –6.97 et –8.60 e^2/Å (ou –100.37 et –123.84 eV) respectivement pour les radiations MoKα et AgKα. Notons que dans le cas du spodumène, l'énergie électrostatique présente une valeur 23 % plus élevée pour les résultats issus de l'affinement des données MoKα comparés à ceux de la radiation AgKα. Ceci s'explique par l'écart entre les valeurs des paramètres de valence affinés avec les données issues des deux radiations (tableau (VIII.E.1.)), qui génère aussi un potentiel différent sur les sites. Les résultats issus des données de la radiation AgKα donne donc une conformation légèrement plus stable. Les valeurs des énergies de Madelung sont très variables selon les composés, celle de NaCl est de –862.825 kJ/mol ou –8.942 eV (Williams[48], 1989) pour la molécule de NaCl à l'état solide. Les calculs de réseau effectués par Beck et Beyer[49] (1997) donnent des énergies de –686 kJ/mol (–7.1 eV) pour CsCl et de 3879 kJ/mol (–40.2 eV) pour ZnS (blende). A partir des calculs théoriques de Henry[41] (1997), les énergies de Madelung obtenues sont de –110.4 eV pour $Na_2Ca_3Si_3O_{10}$ et de –92.5 eV pour $Ca_6Si_4O_{14}$ (kilchoanite) du même ordre de grandeur que celles que nous avons déduites pour les composés étudiés. Une étude de microcalorimétrie (inexistante à notre connaissance au moment de la rédaction de ce manuscrit) pour l'estimation expérimentale de

l'énergie de dissociation de la natrolite, scolécite et spodumène, serait intéressante pour la comparaison avec nos résultats.

VIII.F.2.c Cas des molécules d'eau dans les zéolithes étudiées

En ce qui concerne les molécules d'eau dans les deux zéolithes étudiées, les atomes d'oxygène Ow_3 et d'hydrogène présentent une contribution énergétique importante à l'énergie électrostatique de l'unité formulaire de la scolécite. Il serait donc logique de penser que lors de la déshydratation de la scolécite, les deux premières molécules d'eau Ow_1 et Ow_{10} quitteraient la cavité avant la molécule Ow_3. Une étude thermodynamique de la scolécite suggère dans le processus de déshydratation deux étapes de départ des molécules d'eau : 1/3 des molécules quittent la structure à 520 K, les 2/3 restants à 710 K (Peng[50], 1955 ; van Reeuwijk[51], 1973 ; Joshi et coll[52], 1983) (équivalent à une différence d'énergie $\Delta E = k\Delta T =$ 0.2 eV). La présence de ces deux étapes dans la déshydratation de la scolécite correspond bien aux valeurs différentes d'énergie de liaison des molécules d'eau que nous avons obtenues. Dans la natrolite, le processus de déshydratation se fait en une seule fois et débute à 650 K (Peng[50], 1955 ; van Reeuwijk[51], 1973), correspondant à environ la moyenne des deux températures de déshydratation de la scolécite. Remarquons toutefois que la coordination du cation Ca^{2+} et les liaisons hydrogène ont une importance dans les processus sélectifs de déshydratation. Pour cette raison, Kvick et coll[11] (1985) conclurent que la meilleure candidate au départ est la molécule Ow_3, précisant que la combinaison d'une liaison Ca^{2+} – Ow_3 de distance longue et d'une faible liaison hydrogène formée par un des atomes H de cette molécule (distance $H_{31}\ldots O_5$ la plus longue) pourraient favoriser la libération préférentielle de celle-ci. Une étude récente de diffraction X sur poudre réalisée sur synchrotron (Ståhl et Hanson[52], 1994) a confirmé le départ préférentiel de cette molécule, avant Ow_{10} puis Ow_1. Cependant, ce départ s'accompagne d'une transition de phase de la scolécite (modification de la symétrie, de *F1d1* à *Fd11*) suivie d'un réarrangement des positions du cation Ca^{2+} et des molécules d'eau restantes dans le canal zéolithique. Il nous est donc difficile de relier directement la contribution énergétique de chaque molécule d'eau estimée dans la scolécite au départ de celles-ci, car dans nos calculs, la structure est considérée comme rigide.

Même avant les études de transition de phases, Hey[53] (1930) montra que la perte de l'eau des zéolithes diminuait la mobilité des ions situés dans leurs cavités. Dans l'étude de conductibilité électrique des zéolithes comme la chabasite $CaAl_2Si_4O_{12}.6H_2O$, Ducros[54] (1960) a aussi clairement observé la diminution de la mobilité des cations, principaux porteurs

de charges (Peria[55], 1958), lors de l'élévation de la température. Ce résultat est conforme au potentiel électrostatique calculé dans le canal de la scolécite sans la molécule d'eau Ow_3 (figure [VIII.F.3.]). En effet, dans ce cas, le cation Ca^{2+} voit un minimum de potentiel dirigé vers Ow_{10} et le squelette, qui va donc fixer davantage sa position et réduire ainsi sa mobilité dans le canal. La relation existant entre le potentiel électrostatique et la mobilité des cations a déjà été mise en évidence dans des structures non-hydratées telles que KTP ($KTiOPO_4$), (Dahaoui et coll[56], 1999 ; Dahaoui[57], 1996).

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Ghermani, N. E., Lecomte, C. & Dusausoy, Y., (1996). *Phys. Rev.* B, **53** ; pp5231-5239.

[2] Kuntzinger, S., Ghermani, N. E., Dusausoy, Y. & Lecomte, C., (1998). *Acta Cryst.* B**54** ; pp819-833.

[3] Kuntzinger, S. & Ghermani, N. E., (1999). *Acta Cryst.* B**55** ; pp273-284.

[4] Torrie, B. H., Brown, I. D. & Petch, H. E., (1964). *J. Phys.* **42** ; pp229-240.

[5] Pechar, F. Schäfer, W. & Will, G., (1983). *Z. Krist.* **164** ; pp19-24.

[6] Kirfel, A., Orthen, M. & Will, G., (1984). *Zeolites* **4** ; pp140-146.

[7] Stuckenschmidt, E., Joswig, W. & Baur, W. H., (1993). *Phys. Chem. Minerals* **19** ; pp562-570.

[8] Fälth, L. & Hansen, S., (1979). *Acta Cryst.* B**35** ; pp1877-1880.

[9] Stuckenschmidt, E., Joswig, W. & Baur, W. H., (1997). *Phys. Chem. Minerals* **24** ; pp403-410.

[10] Joswig, W. Bartl, H. & Fuess, H., (1984). *Z. Krist.* **166** ; pp219-223.

[11] Kvick, A., Ståhl, K. & Smith, J. V., (1985). *Z. Krist.* **171** ; pp141-154.

[12] Kalus, C., (1978). Alternativen Inaug.-Diss. Ludwig Maximilians-U. München (Germany).

[13] Einspahr, H. & Bugg, C. E., (1980). *Acta Cryst.* B**36** ; pp264-271.

[14] Shannon, R. D. & Prewitt, C. T., (1969). *Acta Cryst.* B**25** ; pp925-946.

[15] Kuchitsu, K., & Morino, Y., (1965). *Bull. Chem. Soc. Japan* **38** ; pp814-824.

[16] Clark, J. R., Appleman, D. E. & Papike, J. J., (1969). *Miner. Soc. Amer. Spec. Pap.* **2** ; pp 31-50.

[17] Streltsov, V. A., Belokoneva, E. L, Tsirelson, V. G. & Hansen, N. K., (1993). *Acta Cryst.* B**49** ; pp147-153.

[18] Liebau, F., (1985). dans *« Structural Chemistry of Silicates »*, Springer Verlag, Berlin (Germany).

[19] Hill, R. J. & Gibbs, G. V., (1979). *Acta Cryst.* B**35** ; pp25-30.

[20] Hansen, N. K. & Coppens, P., (1978). *Acta Cryst.* A**34** ; pp909-921.

[21] Ghermani, N. E., Bouhmaida, N. & Lecomte, C., (1992). ELECTROS, STATDENS. *Computer Programs to Calculate Electrostatic Properties from High-Resolution X-ray Diffraction*, Internal report URA CNRS 809, Université Henri Poincaré, Nancy (France).

[22] Graafsma, H., Souhassou, M., Puig-Molina, A., Harkema, S., Lecomte, C. & Kvick, Å., (1998). *Acta Cryst.* B**54** ; pp193-195.

[23] Gibbs, G. V., Hill, F. C. & Boisen Jr, M. B., (1997). *Phys. Chem. Minerals* **24** ; pp167-178.

[24] Downs, J.W., (1994). *Trans. Am. Geophy. Union* ; p187.

[25] Downs, J. W., (1995). *J. Phys. Chem.* **99** ; pp6849-6856.

[26] Belokoneva, E. L. & Tsirelson, V. G., (1993). *Z. Naturforsch.* Teil **A** 48 ; p41.

[27] Van der Val, R. J. & Vos, A., (1987). *Acta Cryst.* B**43** ; pp132-143.

[28] Souhassou, M., (1992). Am. Cryst. Ass. Meet. Pittsburgh, Pennsylvania, August, Abstract F06.

[29] Souhassou & Blessing, R. H., (1999). *J. Appl. Cryst.* **32** ; pp210-217.

[30] Downs, J. W. & Swope, R. J., (1992). *Phys. Chem.* **96** ; pp4834-4840.

[31] Hill, F. C., Gibbs, G. V., Boisen Jr., M. B., (1997). *Phys. Chem. Minerals* **24** ; pp582-596.

[32] Ivanov, YU. V., Belokoneva, E. L., Protas, J., Hansen, N. K. & Tsirelson, V. G., (1998). *Acta Cryst.* B**54** ; pp774-781.

[33] Espinosa, E., Souhassou, M., Lachekar, H. & Lecomte, C., (1999). *Acta Cryst.* B**55** ; pp563-572

[34] Coppens, P., (1997). dans « *X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding* », IUCR Oxford Science Publications, University Press ; pp165-191.

[35] Coppens, P., Guru, T. N., Leung, P., Stevens, E. D., Becker, P. & Yang, Y. W., (1979). *Acta Cryst.* A**35** ; pp49-71.

[36] Sasaki, S., Kiyoshi F., Takéuchi, Y. & Sadanaga, R., (1980). *Acta Cryst.* A**36** ; pp904-915.

[37] Lewis, J., Schwarzenbach, D. & Flack, H. D., (1982). *Acta Cryst.* **A38** ; pp733-739.

[38] Pillet, S., (1998), DEA de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1 (France).

[39] Tsirelson, V. G., Evdokimova, O. A., Belokoneva, E. L. & Urusov, V. S., (1990). *Phys. Chem. Minerals* **17** ; pp275-292.

[40] Belokoneva, E. L., (1999). *Russian Chemical Reviews* **68** (4) ; pp299-316.

[41] Henry, M., (1997). *Top. Mol. Organ. Eng.* **15** ; pp273-334.

[42] Pilati, T., Demartin, F., Gramaccioli, C. M., (1997). *Acta Cryst.* B**53** ; pp82-94.

[43] Ghermani, N. E., Bouhmaida, N. & Lecomte, C., (1993). *Acta Cryst.* A**49** ; pp781-789.

[44] Spackman, M. A. & Weber, H. P., (1988). *J. Phys. Chem.* **92** ; pp794-796.

[45] O'Keeffe, M. & Spence, J. C. H., (1994). *Acta Cryst.* A**50** ; pp33-45.

[46] Johnson, C. K., (1976). ORTEPII. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (U.S.A).

[47] Preuss, E., Linden, G. & Peuckert, M., (1985). *J. Phys. Chem.* **89** ; pp2955-2961.

[48] Williams, D.E. (1989). *Cryst. Rev.* **2**, pp163-166.

[49] Beck, H. P. & Beyer, T., (1997). *Z. Krist.* **212** ; pp565-571.

[50] Peng, C. J., (1955). *Am. Miner.* **40** ; pp834-856.

[53] Van Reewijk, L. P., (1972). *Am. Miner.* **57** ; pp499-510.

[51] Joshi, M. S., Choudhuri, P., Mohan Rao, P. & Kanitkar, R. G., (1983). *Thermochim. Acta* **64** ; pp39-45.

[52] Stähl, K. & Hanson, J., (1994). *J. Appl. Cryst.* **27** ; pp543-550.

[53] Hey, M. H., (1930). *Mineral Mag. GB* **22** ; p492.

[54] Ducros, P., (1960). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* ; pp85-112.

[55] Peria, W., (1958). *Bull. Am. Phys. Soc.* **3**, II ; p230.

[56] Dahaoui, S., (1996). Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1 (France).

[57] Dahaoui, S., Hansen, N. K., Protas, J., Krane, H. G., Fisher, K. & Garnier, G., (1999). *J. Appl. Cryst.* **32** ; pp1-10.

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

CCD

ET

HAUTE RESOLUTION

CHAPITRE IX

LE DETECTEUR CCD DANS LES EXPERIENCES DE DIFFRACTION X HAUTE RESOLUTION : APPLICATION AU SPODUMENE α $LiAlSi_2O_6$

IX.A- INTRODUCTION 295

IX.B- LES DONNEES EXPERIMENTALES SUR DETECTEURS CCD 296

IX.B.1 Données du KappaCCD (Nonius) 297

IX.B.1.a Les conditions expérimentales 297

IX.B.1.b Le traitement des données 298

IX.B.2 Données du Smart CCD (Siemens-Bruker) 301

IX.B.2.a Les conditions expérimentales 301

IX.B.2.b Le traitement des données 302

IX.C- L'ANALYSE DES DONNEES AVEC LES DETECTEURS CCD 305

IX.C.1 Qualité des données CCD et comparaison avec les mesures CAD4 305

IX.C.2 Statistiques des données et analyse des variances 311

IX.D- L'AFFINEMENT DES DONNEES CCD 315

IX.E- LES RESULTATS DE L'AFFINEMENT DES DONNEES CCD 325

IX.E.1 Détails structuraux du spodumène avec les données CCD 325

IX.E.2 Densité électronique expérimentale avec les données CCD 326

IX.E.3 Charges nettes atomiques avec les données CCD 330

IX.F- QUELQUES REMARQUES GENERALES SUR LES RESULTATS CCD 332

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 335

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

CHAPITRE IX

LE DETECTEUR CCD DANS LES EXPERIENCES DE DIFFRACTION X HAUTE RESOLUTION : APPLICATION AU SPODUMENE α $LiAlSi_2O_6$

IX.A- INTRODUCTION

Comme nous l'avons évoqué auparavant, la diffraction des rayons X haute résolution est actuellement la principale approche expérimentale permettant de déterminer la distribution de densité électronique dans un cristal. L'utilisation de modèles multipolaires pseudo-atomiques de densité électronique (voir paragraphe IV.A.2.c) conduit à une meilleure connaissance de la liaison chimique et de l'interaction entre atomes dans les composés solides. Mais la qualité et la précision des mesures expérimentales demeurent une nécessité dans ces études. A cet effet, le diffractomètre Kappa du type CAD4 Enraf-Nonius équipé d'un tube conventionnel à rayons X (voir paragraphe II.A.3.a) et d'un compteur ponctuel à scintillation (voir paragraphe II.C.1.b) a largement rempli son rôle. Cependant, le temps d'acquisition des données, relativement long avec ce type d'appareillage, reste la principale contrainte dans ces expériences (voir temps de mesure, dans les tableaux (VI.B.1.), (VI.B.2.) et (VI.B.3.)). L'utilisation de détecteurs bidimensionnels, comme les « plaques images » (PI) et les détecteurs du type CCD (voir paragraphes II.C.2.a et II.C.2.b) dans les études de diffraction X haute résolution, offre alors un gain de temps de mesure considérable (1 semaine de mesure en moyenne pour une grande redondance des données). Toutefois, la qualité des mesures effectuées à partir de ces nouveaux types de détecteurs et les résultats obtenus demandent à être démontrés.

Appliqués initialement à la cristallographie des protéines, les détecteurs bidimensionnels comme les PI, dont une sommaire description a été donnée au paragraphe II.C.2.a, permettent d'enregistrer simultanément l'intensité de plusieurs réflexions. De ce fait, ces PI peuvent résoudre un certain nombre de problèmes liés aux inconvénients d'acquisition des données par un détecteur ponctuel conventionnel. L'importance de ce type de détecteurs plans avec

une radiation X du type synchrotron (voir paragraphe II.A.3.b) a été confirmée par Bolotovsky et coll[1] (1995) (Coppens et coll[2], 1997). Dans les dix dernières années, la technologie de transfert des puces CCD (*Charge Coupled Device*) (voir paragraphe II.C.2.b) appliquée à la détection des rayons X, a permis de mettre en place des détecteurs bidimensionnels plus sensibles, plus fiables et surtout plus faciles d'emploi que les détecteurs PI. Leur efficacité dans le domaine de la détermination des structures cristallographiques a été largement prouvée. D'un autre côté, plusieurs expériences réalisées à partir de radiations du type synchrotron sur détecteur CCD ont été rapportées, mettant ainsi en évidence les avantages et les inconvénients de ces systèmes, utilisés dans la détermination de la densité électronique par diffraction X (Graafsma et coll[3], 1997 ; Graafsma et coll, 1998[4] ; Koritsanszky et coll[5], 1998). Les détecteurs bidimensionnels du type CCD sont maintenant adaptés aux sources conventionnelles des rayons X dans les laboratoires (tube à rayons X ou anode tournante) et depuis quelques années utilisés progressivement dans les études destinées à l'acquisition précise de mesures de diffraction X haute résolution. L'analyse pointue de la qualité des données et la comparaison des intensités avec celles acquises avec un détecteur ponctuel, ont été entrepris afin de tester l'utilisation de ces nouveaux détecteurs dans les études expérimentales de la densité électronique (Pinkerton, 1997[6] ; Martin et Pinkerton, 1998[7] ; Macchi et coll, 1998a[8] ; 1998b[9], Dahaoui et coll[10], 1999 ; Volkov et coll[11], 1999). Cependant, l'ensemble de ces travaux a été effectué sur des matériaux organiques ou organométalliques et seuls les détecteurs CCD des diffractomètres Siemens (Bruker) ont été utilisés essentiellement pour le moment.

Nous avons, pour notre part, participé à ce projet en effectuant des mesures de diffraction X haute résolution sur deux types de diffractomètre, Siemens (Bruker) et Nonius, équipés d'un détecteur bidimensionnel CCD sur un minéral, le spodumène α, $LiAlSi_2O_6$, dont les résultats obtenus sur diffractomètre conventionnel CAD4 du type Enraf-Nonius ont été présentés dans le chapitre **VIII**. Cette étude comparative a fait l'objet d'une publication en cours de parution (Kuntzinger et coll[12], 1999).

IX.B- LES DONNEES EXPERIMENTALES SUR DETECTEURS CCD

Deux expériences de diffraction X ont été réalisées à température ambiante sur deux types de diffractomètres munis de détecteur bidimensionnel CCD : KappaCCD (Nonius) et Smart CCD (Siemens-Bruker). La comparaison des deux expériences implique alors un certain

nombre de paramètres qui diffèrent d'un système à l'autre. Deux radiations différentes AgKα (Nonius) et MoKα (Siemens-Bruker), ainsi que deux échantillons de spodumène issus du même spécimen ont été utilisées dans les deux mesures. Notons également que les stratégies d'acquisition des données expérimentales et leur traitement sont propres à chaque type de système. La redondance des réflexions mesurées est liée à la géométrie de diffraction du goniomètre et aux stratégies de mesure appliquées. Le temps d'acquisition par image doit être, de plus, choisi en fonction de la méthode d'intégration des pics d'intensité des réflexions.

IX.B.1 Données du KappaCCD (Nonius)

IX.B.1.a Les conditions expérimentales

L'expérience de diffraction X a été réalisée au laboratoire de tests de la société Nonius à Delft (Hollande) lors de l'acquisition par le laboratoire d'un détecteur du type CCD. Le même échantillon de cristal naturel de spodumène, que celui utilisé dans les précédentes mesures de diffraction X sur CAD4 avec détecteur ponctuel (tableau (VI.B.3.)) a été placé sur le goniomètre du diffractomètre à géométrie Kappa, équipé d'un détecteur CCD, KappaCCD (Nonius) (figure [IX.B.1.]).

Figure [IX.B.1.] : Le diffractomètre KappaCCD (Nonius) (d'après *http://www.nonius.com*).

La mesure a été effectuée à température ambiante en utilisant la radiation X AgKα (λ = 0.5609 Å) émise par un tube conventionnel à rayons X (tension appliquée : 50 kV et intensité : 40 mA). Deux distances cristal – détecteur ont été choisies pour l'acquisition des données, à 30 mm pour le premier ensemble de données (série **I**) jusqu'à la limite de $(\sin\theta/\lambda)_{max} = 1.43$ Å^{-1} (correspondant à une résolution de 0.35 Å) et 50 mm pour le second ensemble (série **II**) jusqu'à 1.0 Å^{-1} (0.5 Å). Cette dernière distance cristal-détecteur a été sélectionnée dans le but de mesurer essentiellement les réflexions situées à basse résolution et d'améliorer ainsi la statistique sur les intensités qui contribuent à la densité électronique de valence des atomes. Le programme COLLECT de la chaîne de programmes KappaCCD de Nonius (Nonius[13], 1998) a été utilisé afin de déterminer et d'optimiser les positions angulaires du goniomètre et du détecteur durant l'acquisition des données. Les images ont été enregistrées selon la méthode de rotation (voir paragraphe **II.D.2**) d'amplitude $\Delta\omega = 1°$. Le choix du pas de rotation a été imposée par le nombre limité de 1000 images qui peut être traité simultanément par la procédure SCALEPACK (Nonius[13], 1998) remettant l'ensemble des images enregistrées à la même échelle. De plus, pour les mêmes raisons, seule la moitié de la sphère d'Ewald a été mesurée pour le composé spodumène α. Les données de la série **I** ont été enregistrées avec un temps d'exposition aux rayons X de 100 s par image afin de mesurer correctement les réflexions de faible intensité situées principalement aux grands angles de Bragg. Un temps d'exposition de 25 s a été choisi pour les données de basse et de moyenne résolution de la série **II** pour éviter la saturation du détecteur CCD pour les fortes intensités. Un total de 972 images a été mesuré pendant 55 h pour la série de données **I** comparé aux 430 h de mesure des données AgKα sur CAD4. L'acquisition des 1049 images de la série de données **II** a duré 15 h. Notons que chaque image est enregistrée deux fois de suite afin d'éliminer par différence, les pics d'intensité appelés *zinger* qui proviennent des radiations cosmiques et qui sont captées par les détecteurs CCD. Tous les détails expérimentaux des ensembles **I** et **II** des données KappaCCD (Nonius) sont regroupés dans le tableau (IX.B.1.), donné p. 304.

IX.B.1.b Le traitement des données

La détermination initiale de la maille se fait sur les dix premières images. L'indexation des réflexions, la correction de Lorentz-polarisation, la détermination du fond continu et l'intégration du pic d'intensité sont effectuées par le programme DENZO (Nonius[13],1998).

L'intensité et le fond continu de chaque réflexion sont intégrés à l'intérieur de boîtes de forme carré ou rectangulaire et les limites du profil du pic sont définies à l'intérieur d'un cercle ou d'une ellipse (figure [IX.B.2.]).

Figure [IX.B.2.] : Représentation de la boîte et du cercle d'intégration autour d'une tache de diffraction (programmes d'intégration DENZO et de visualisation des images XDISPLAY ; Nonius[13], 1998).

Notons que la forme elliptique, prévue pour être orientée de la même façon sur toutes les images d'une stratégie, est plutôt destinée à l'intégration des intensités de basse résolution, lorsque l'angle κ du goniomètre est nul. En effet, comme les réflexions situées aux grands angles sont parfois dédoublées ($K\alpha_1 - K\alpha_2$) et qu'un angle κ différent de zéro donne des taches légèrement allongées, de façon radiale par rapport au centre matérialisé par la trace du puits, cette forme n'inclurait pas parfaitement la totalité de certains spots d'intensité. Les dimensions des boîtes et des spots sont données par l'utilisateur en fonction de l'aire des intensités à intégrer. Le guide d'utilisation de Nonius (Nonius[13], 1998) conseille un rapport de la taille de boîte sur celle du spot de 2. L'intensité intégrée dans chaque image est estimée par la procédure de l'intégration du pic (*profile fitting*) de Diamond[14] (1969). Cette méthode consiste à appliquer un profil idéal (sélectionné parmi quelques réflexions enregistrées) au pic sur lequel est centré la boîte. L'intensité intégrée du pic est alors déterminée par le calcul de la surface contenue « sous » ce profil et non par le contenu de la boîte. Dans le cas du spodumène, comme nous pouvons le voir sur la figure [IX.B.3.], certaines réflexions de fortes

intensités situées aux bas angles de Bragg présentent des taches de diffraction intenses et élargies par comparaison à celles de plus faibles intensités apparaissant à des résolution moyenne et plus élevée.

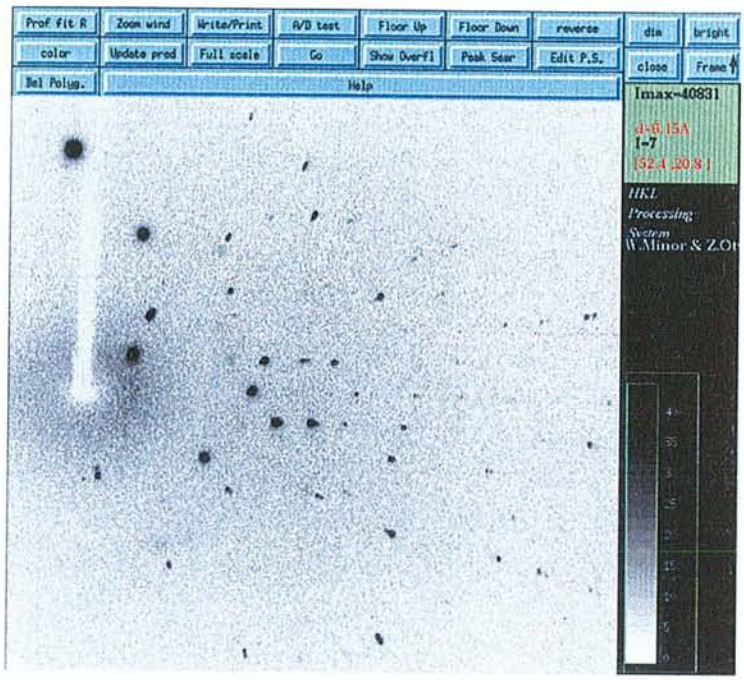


Figure [IX.B.3.] : Visualisation d'une image de diffraction du spodumène α, enregistrée sur détecteur KappaCCD (série I) (programme XDISPLAY ; Nonius[13], 1998).

Dans le premier ensemble de données (série I), nous avons choisi une taille de boîte de dimensions 35 × 35 *pixels** pour l'intégration de l'ensemble des intensités observées. Le *pixel* sur le détecteur CCD Nonius correspond à un élément de surface de 80 × 80 μm^2. Pour le deuxième ensemble (série II), deux tailles de boîtes ont été utilisées, 35 × 35 *pixels* pour la basse résolution et 38 × 38 *pixels* pour les réflexions de plus haute résolution présentant un élargissement du pic d'intensité. Notons que la précédente version de la chaîne de programmes (Nonius[13], 1998), utilisée dans le traitement de ces données, ne présentait aucun traitement spécifique pour le dédoublement de la radiation $K\alpha_1 - K\alpha_2$ qui se produit à haut angle. Finalement, la remise à l'échelle des intensités image par image et l'estimation de

* *pixel*, abréviation du terme anglais *picture-cell*, désigne un élément unitaire d'une image enregistrée.

leurs erreurs expérimentales ont été accomplies par la procédure SCALEPACK (Nonius[13], 1998). Ce programme permet aussi de tenir compte sur des images successives des taches de diffraction partielle, correspondant aux réflexions qui n'ont pas traversé entièrement la sphère d'Ewald durant le balayage, afin de reconstruire l'intensité totale des taches de diffraction complète. Comme nous l'avons dit précédemment, les paramètres de maille du composé peuvent être initialement déterminés sur l'ensemble des 10 premières images d'une mesure ainsi que la matrice d'orientation. Ces paramètres seront alors affinés par la suite durant les procédures d'indexation et d'intégration des intensités par le programme DENZO sur l'ensemble des images enregistrées d'une même stratégie. L'utilisation du programme SCALEPACK permet alors d'affiner les paramètres de maille obtenus sur la totalité des stratégies d'une même mesure. Remarquons que les paramètres obtenus avec le détecteur KappaCCD sur les données I ou II (tableau (IX.B.1.)) sont légèrement plus élevés que ceux obtenus dans la mesure conventionnelle (tableau (VI.B.3.)). Une correction d'absorption empirique (voir paragraphe II.D.2) a été appliquée grâce au programme SORTAV (Blessing[15], 1995) modifié pour la nouvelle géométrie (Nonius[13], 1998). Les valeurs extrémales du facteur de transmission de faisceau diffracté ainsi que les facteurs de consistance interne obtenus lorsque les données ont été moyennées dans le groupe de Laue 2/m, sont reportés dans le tableau (IX.B.1.).

IX.B.2 Données du Smart CCD (Siemens-Bruker)

IX.B.2.a Les conditions expérimentales

Une seconde mesure par diffraction X a été réalisée sur un diffractomètre muni d'un goniomètre dont l'angle χ est fixe (χ = 54.7°) et équipé d'un détecteur plan du type CCD, Smart CCD de Siemens-Bruker (figure [IX.B.4.]). Cette expérience a été menée en collaboration avec S. Dahaoui effectuant un stage Post-doctoral dans l'équipe de J. Howard à Durham (Grande-Bretagne). La température ambiante et la radiation X MoKα (λ = 0.7107 Å) émise par un tube conventionnel (50 kV et 40 mA) ont été utilisées dans cette expérience. Un autre échantillon parallélépipédique (0.08 × 0.16 × 0.44 mm^3), provenant du même spécimen que le cristal de spodumène utilisé pour les mesures CAD4 et KappaCCD, a été sélectionné pour cette expérience. Le cristal de spodumène a été positionné à une distance de 45 mm du détecteur CCD.

Figure [IX.B.4.] : Le diffractomètre Smart CCD (Siemens-Bruker) (d'après http://www.bruker-axs.com).

Le programme ASTRO de la chaîne de programmes du Smart CCD (Siemens[16], 1996) a été utilisé pour mesurer la totalité des réflexions traversant la sphère d'Ewald jusqu'à la limite de $(\sin\theta/\lambda)_{max}$ = 1.09 $Å^{-1}$ (correspondant à une résolution de 0.46 Å). Chaque image a été enregistrée par la méthode de rotation (voir paragraphe **II.D.2**) en ω sur un intervalle de 0.2°, afin de reconstruire le profil tridimensionnel de la réflexion avec précision, durant un temps d'exposition très court de 10 s. Un total de 13566 images a été mesuré dans cette expérience durant 50 h. Notons que l'enregistrement de certaines images a été répété une seconde fois à cause de la saturation du détecteur CCD pour certaines réflexions de forte intensité. En cas de saturation du détecteur par l'enregistrement de certaines réflexions, l'image est remesurée à une vitesse de balayage 8 fois plus grande que la précédente et les intensités présentant à nouveau une saturation sont rejetées alors définitivement. Tous les détails expérimentaux sont reportés dans le tableau (IX.B.1.) donné p. 304.

IX.B.2.b Le traitement des données

Dans le programme SAINT (Siemens-Bruker), une taille globale de boîte et une largeur de pic d'intensité sont définies cette fois-ci en degrés par rapport à la distance cristal-détecteur et à la taille des taches de diffraction. Dans cette mesure, les paramètres ont été choisis de la façon suivante : 1.2° pour les dimensions de la boîte suivant les deux axes du plan de l'image et une largeur à mi-hauteur de 0.60° pour la basse résolution. L'aire d'un *pixel* du détecteur

CCD Siemens vaut 60×60 μm^2. Les valeurs de 1.2 et 0.6° (boîte et largeur à mi-hauteur) correspondent respectivement à 32 et 16 *pixels* sur l'image enregistrée. Ces paramètres ont été multipliés par un facteur de 1.5 pour les réflexions situées aux grands angles de Bragg afin de tenir compte du dédoublement $K\alpha_1 - K\alpha_2$ de la radiation. L'intégration des données est basée sur l'algorithme de Kabsch[17] (1988) similaire à celle du *profile fitting* de Diamond[14] (1969). La correction de Lorentz-polarisation, le traitement et la réduction des données ont été réalisées à partir du programme SAINT de la chaîne de programmes du Smart CCD (Siemens[16], 1996). Les paramètres de maille ont été affinés sur un ensemble de 512 réflexions d'intensité I respectant le critère $I > 30\ \sigma(I)$ et de résolution comprise entre 0.5 et 0.8 $Å^{-1}$ (tableau (IX.B.1.)). Ces derniers sont légèrement plus élevés que ceux déterminés précédemment sur CAD4 avec la radiation $MoK\alpha$ (tableau (VI.B.3.)), mais en accord avec ceux obtenus avec le détecteur KappaCCD (Nonius) (tableau (IX.B.1.)). Ensuite, le programme SADABS (Sheldrick[18], 1996 ; Siemens[16], 1996) a permis d'appliquer une correction d'absorption empirique aux données expérimentales. Les facteurs de transmission sont donnés dans le tableau (IX.B.1.). Notons également qu'aucun problème de contamination des intensités par l'éventuelle présence de la radiation $\lambda/2$, due à l'utilisation de la longueur d'onde $MoK\alpha$ n'a été décelée dans ces mesures et aucune absence systématique de réflexion n'a été observée, contrairement au cas décrit par Kirschbaum et coll[19] (1997). Les facteurs de consistance interne des intensités moyennées dans le groupe de Laue 2/m (programme SAINT) sont reportés dans le tableau (IX.B.1.).

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

	Nonius KappaCCD		Siemens-Bruker Smart CCD
	série I	**série II**	-
Paramètres du générateur Tension (kV)/ **courant** (mA)	50/40		50/40
Type de radiation (λ (Å))	AgKα (0.56087)		MoKα (0.71073)
a (Å)	9.479(1)	9.475(1)	9.4846(5)
b (Å)	8.407(1)	8.403(1)	8.4121(4)
c (Å)	5.226(1)	5.225(1)	5.2308(4)
β (°)	110.17(1)	110.16(1)	110.17(2)
V (Å^3)	390.93(3)	390.52(3)	391.75(3)
$(\sin\theta/\lambda)_{max}$ (Å^{-1})	1.43	1.00	1.09
Méthode de balayage $\Delta\omega$ (°)	1	1	0.2
Distance (cristal-détecteur)(mm)	30	50	45
Nombre total d'images	972	1049	13566
Temps d'exposition par image (s)	100	25	10
Temps d'exposition total (h)	55	15	50
Coefficient de transmission (T_{min}, T_{max})	0.89, 0.95	0.89, 0.94	0.76, 0.98
Nombre total de réflexions mesurées	22419	9639	23705
Nombre total de réflexions moyennées	21629	9537	23591
Nombre de réflexions uniques/réseau	4529/4788	1620/1636	2112/2125
Nombre de réflexions ($I > 3\sigma(I)$)	3692	1362	1743
R_1 R_2 R_w **Z**	0.033 0.044 0.041 0.90	0.024 0.033 0.030 0.85	0.026 0.034 0.016 1.14

Tableau (IX.B.1.) : Conditions expérimentales des expériences réalisées sur KappaCCD Nonius (série I et II) et sur Smart CCD Siemens-Bruker.

IX.C- L'ANALYSE DES DONNEES AVEC LES DETECTEURS CCD

IX.C.1 Qualité des données CCD et comparaison avec les mesures CAD4

Les constructeurs Nonius et Siemens recommandent d'utiliser des stratégies de mesure adaptées à leurs instruments respectifs : $\Delta\omega$ de l'ordre de 1 à 2° pour Nonius et des pas très petits pour Siemens (0.3° en général, ou 0.2 voire 0.1° pour des mesures très précises, comme celles de densité électronique). L'enregistrement des données implique l'optimisation des procédures d'intégration de l'intensité des pics, qui consiste principalement à choisir des tailles de boîte et de spot convenables afin de mieux estimer l'erreur expérimentale des intensités mesurées. Le temps d'acquisition d'une image et la distance du cristal au détecteur ont été choisis volontairement différents dans les deux mesures de données **I** et **II** sur le KappaCCD (Nonius) afin de mesurer différemment une partie ou la totalité d'une région donnée de l'espace réciproque. Tout cela pour une durée totale d'exposition aux rayons X du cristal avec un détecteur CCD d'une cinquantaine d'heures (ensemble **I** des données KappaCCD et Smart CCD), très appréciable par rapport à celle de l'expérience classique utilisant un détecteur ponctuel (430 h pour AgKα et 298 h pour MoKα).

Afin de comparer la qualité des données enregistrées avec le détecteur CCD et celles mesurées avec un détecteur ponctuel, nous avons regroupé dans les tableaux (IX.B.2.), l'ensemble des facteurs de consistance interne R_1, R_2, R_w et Z (équations (III.E.10.) et (III.E.11.)) calculés par le programme SORTAV (Blessing, 1987[20] ; 1989[21]) en fonction $\sin\theta/\lambda$. La redondance présentée par les données mesurées sur le Smart CCD (Siemens) (tableau (IX.B.2.c.)) est bien plus importante (plus du double) pour les réflexions de basse résolution que celle des deux mesures KappaCCD (tableaux (IX.B.2.a.) et (IX.B.2.b.)). Parmi les trois ensembles de données CCD (série **I** et **II** de Nonius et celui de Siemens) et par rapport à $\sin\theta/\lambda$, l'ensemble **II** KappaCCD (Nonius) (tableau (IX.B.2.b.)) a les plus petites valeurs des facteurs de consistance interne pour les réflexions de résolution comprise entre $\sin\theta/\lambda = 0$ et 0.6 $Å^{-1}$.

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

$S = \frac{\sin\theta}{\lambda}$	R_1	R_2	R_w	Z	N_{tot}	N_{moy}
0.0 < S < 0.500	0.0312	0.0474	0.0250	0.934	2042	203
0.500 < S < 0.600	0.0281	0.0371	0.0285	0.927	1425	147
0.600 < S < 0.650	0.0275	0.0360	0.0273	0.901	872	94
0.650 < S < 0.700	0.0289	0.0360	0.0298	0.897	1002	112
0.700 < S < 0.750	0.0272	0.0336	0.0298	0.817	1112	133
0.750 < S < 0.800	0.0310	0.0385	0.0354	0.940	1232	154
0.800 < S < 0.850	0.0311	0.0415	0.0356	0.897	1201	160
0.850 < S < 0.900	0.0338	0.0403	0.0394	0.804	1371	192
0.900 < S < 0.950	0.0386	0.0452	0.0449	0.879	1422	209
0.950 < S < 1.000	0.0396	0.0403	0.0517	0.879	1392	231
1.000 < S < 1.050	0.0439	0.0478	0.0569	0.933	1480	252
1.050 < S < 1.100	0.0554	0.0588	0.0693	0.861	1565	278
1.100 < S < 1.150	0.0606	0.0597	0.0758	0.850	1377	283
1.150 < S < 1.200	0.0711	0.0644	0.0959	0.899	1359	302
1.200 < S < 1.250	0.0933	0.0995	0.1025	0.768	1274	298
1.250 < S < 1.300	0.0675	0.0728	0.0977	0.968	547	246
1.300 < S < 1.350	0.0859	0.0805	0.1228	1.038	468	214
1.350 < S < 1.400	0.0999	0.0915	0.1419	1.010	438	205
1.400 < S < 1.450	0.0831	0.0909	0.1227	0.921	50	25
0.0 < S < 1.430	0.0332	0.0442	0.0413	0.902	21629	3739

Tableau (IX.B.2.a.) : Facteurs de consistance interne R_1, R_2, R_w et Z (équations (III.E.10.) et (III.E.11.)) des données **I** KappaCCD (Nonius) sur chaque intervalle de $S = \sin\theta/\lambda$ (en $Å^{-1}$) et sur la totalité (dernière ligne). N_{tot} et N_{moy} sont respectivement le nombre total de réflexions mesurées et de réflexions uniques moyennées.

$S = \frac{\sin\theta}{\lambda}$	R_1	R_2	R_w	Z	N_{tot}	N_{moy}
0.0 < S < 0.500	0.0198	0.0349	0.0200	0.896	1808	207
0.500 < S < 0.600	0.0191	0.0221	0.0245	0.819	1273	147
0.600 < S < 0.650	0.0228	0.0282	0.0271	0.906	725	93
0.650 < S < 0.700	0.0253	0.0279	0.0308	0.845	828	112
0.700 < S < 0.750	0.0321	0.0335	0.0363	0.769	914	133
0.750 < S < 0.800	0.0336	0.0342	0.0414	0.804	955	149
0.800 < S < 0.850	0.0370	0.0364	0.0444	0.729	921	160
0.850 < S < 0.900	0.0491	0.0482	0.0568	0.691	892	181
0.900 < S < 0.950	0.0669	0.0643	0.0755	0.814	859	196
0.950 < S < 1.000	0.0514	0.0469	0.0639	0.784	362	141
0.0 < S < 1.000	0.0244	0.0333	0.0299	0.845	9537	1519

Tableau (IX.B.2.b.) : Facteurs de consistance interne des données **II** KappaCCD (Nonius) sur chaque intervalle de $S = \sin\theta/\lambda$ (en $Å^{-1}$) et sur la totalité (dernière ligne) (légendes identiques à celles du tableau (IX.B.2.a.)).

$S = \frac{\sin\theta}{\lambda}$	R_1	R_2	R_w	Z	N_{tot}	N_{moy}
0.0 < S < 0.500	0.0260	0.0367	0.0146	2.463	4260	192
0.500 < S < 0.600	0.0238	0.0286	0.0129	0.791	3732	146
0.600 < S < 0.650	0.0240	0.0299	0.0142	0.733	2349	92
0.650 < S < 0.700	0.0234	0.0273	0.0123	0.745	2252	111
0.700 < S < 0.750	0.0248	0.0285	0.0210	0.670	1364	134
0.750 < S < 0.800	0.0239	0.0264	0.0208	0.697	1382	149
0.800 < S < 0.850	0.0251	0.0273	0.0220	0.657	1424	158
0.850 < S < 0.900	0.0300	0.0307	0.0265	0.700	1621	193
0.900 < S < 0.950	0.0324	0.0318	0.0291	0.684	1673	207
0.950 < S < 1.000	0.0318	0.0305	0.0292	0.697	1645	225
1.000 < S < 1.050	0.0355	0.0358	0.0320	0.747	1481	234
1.050 < S < 1.100	0.0387	0.0390	0.0431	0.787	408	157
0.0 < S < 1.090	0.0255	0.0343	0.0159	1.144	23591	1998

Tableau (IX.B.2.c.) : Facteurs de consistance interne des données Smart CCD (Siemens-Bruker) sur chaque intervalle de $S = \sin\theta/\lambda$ (en $Å^{-1}$) et sur la totalité (dernière ligne) (légendes identiques à celles du tableau (IX.B.2.a.)).

La différence entre les deux expériences CCD présentée par les facteurs d'accord R_w et Z incluant l'estimation des erreurs expérimentales, montre en fait que l'écart-type sur les intensités n'est pas estimé de la même façon par les deux chaînes de programmes de Nonius et Siemens. D'autre part, il est important de noter qu'il manque quatre réflexions uniques dans la basse résolution ($0 \leq \sin\theta/\lambda \leq 0.5$ Å^{-1}) de l'ensemble des données **I** du KappaCCD, par rapport à l'ensemble des données **II** et celui du Smart CCD (Siemens-Bruker). Les fortes intensités de ces quatre réflexions manquantes de basse résolution ($(\bar{2}\ 2\ 1)$, $(3\ 1\ 0)$, $(0\ 2\ 0)$ et $(0\ 0\ 2)$) ont saturées le détecteur CCD avec le temps d'exposition de 100s et ont donc été rejetées durant le traitement des données KappaCCD de l'ensemble I. En revanche, pour $\sin\theta/\lambda \geq 0.85$ Å^{-1}, un temps d'exposition aux rayons X de 25 s et une distance du cristal au détecteur de 50 mm avec la radiation AgKα utilisée pour l'ensemble des données **II** du KappaCCD (Nonius), sont apparemment insuffisants pour mesurer le maximum de réflexions uniques dans cette région de l'espace réciproque. Les facteurs de consistance interne pour l'expérience Smart CCD sont systématiquement meilleurs que ceux de l'ensemble des données **I** du KappaCCD, même pour une redondance équivalente à haute résolution. Toutefois, le temps d'exposition de 100s par acquisition d'image des données Nonius (ensemble **I**) a permis de mesurer l'intensité des réflexions de plus haute résolution, jusqu'à 1.43 Å^{-1}. Notons également que dans le domaine $1.05 \leq \sin\theta/\lambda \leq 1.10$ Å^{-1}, seulement 222 réflexions uniques ont été enregistrées sur Smart CCD par rapport aux 287 trouvées dans l'expérience **I** sur KappaCCD.

Les tableaux (IX.B.3.) donnent les variations des facteurs de consistance interne en fonction du carré des facteurs de structure observés $|F_O|^2$ pris à une échelle expérimentale arbitraire (programme SORTAV ; Blessing, 1987[20] ; 1989[21]).

$Y = \lvert F_O \rvert^2$	R_1	R_2	R_w	Z	N_{tot}	N_{moy}
0.0 < Y < 1.0	0.9909	0.9837	0.9813	0.663	100	22
1.0 < Y < 3.0	0.8776	0.9149	0.7950	0.682	348	64
3.0 < Y < 10.0	0.5754	0.6388	0.4216	0.902	1108	239
10.0 < Y < 30.0	0.2543	0.3234	0.1867	0.867	1793	364
30.0 < Y < 100.0	0.1192	0.1612	0.0878	1.007	2860	583
100.0 < Y < 300.0	0.0793	0.1078	0.0611	1.050	3777	718
300.0 < Y < 1000.0	0.0480	0.0644	0.0383	0.879	4685	806
1000.0 < Y < 3000.0	0.0320	0.0421	0.0280	0.741	3577	513
3000.0 < Y < 10000.0	0.0276	0.0374	0.0237	0.687	2290	267
10000.0 < Y < 30000.0	0.0306	0.0421	0.0243	0.729	768	82
30000.0 < Y < 100000.0	0.0361	0.0529	0.0305	0.932	52	9

Tableau (IX.B.3.a.) : Facteurs de consistance interne R_1, R_2, R_w et Z (équations (III.E.10.) et (III.E.11.)) des données **I** KappaCCD (Nonius) sur chaque intervalle de facteur de structure au carré $Y = \lvert F_O \rvert^2$. N_{tot} et N_{moy} sont respectivement le nombre total de réflexions mesurées et de réflexions uniques moyennées.

$Y = \lvert F_O \rvert^2$	R_1	R_2	R_w	Z	N_{tot}	N_{moy}
0.0 < Y < 1.0	0.9651	0.9728	0.9401	0.524	170	30
1.0 < Y < 3.0	0.7386	0.8145	0.5782	0.656	279	49
3.0 < Y < 10.0	0.3909	0.5115	0.2653	0.787	584	110
10.0 < Y < 30.0	0.1703	0.2191	0.1238	0.832	1054	171
30.0 < Y < 100.0	0.0858	0.1137	0.0631	1.035	1472	254
100.0 < Y < 300.0	0.0514	0.0692	0.0383	1.001	2032	337
300.0 < Y < 1000.0	0.0294	0.0387	0.0235	0.813	1974	299
1000.0 < Y < 3000.0	0.0188	0.0242	0.0175	0.674	1328	181
3000.0 < Y < 10000.0	0.0172	0.0236	0.0154	0.660	516	66
10000.0 < Y < 30000.0	0.0286	0.0445	0.0197	0.901	62	8

Tableau (IX.B.3.b.) : Facteurs de consistance interne des données **II** KappaCCD (Nonius) sur chaque intervalle de facteur de structure au carré $Y = \lvert F_O \rvert^2$ (légendes identiques à celles du tableau (IX.B.3.a.)).

$Y = \|F_O\|^2$	R_1	R_2	R_w	Z	N_{tot}	N_{moy}
0.0 < Y < 1.0	0.8702	0.8981	0.8532	0.624	666	65
1.0 < Y < 3.0	0.5534	0.6069	0.4914	0.625	1006	102
3.0 < Y < 10.0	0.2026	0.2499	0.1815	0.616	2076	197
10.0 < Y < 30.0	0.0793	0.0998	0.0721	0.629	2981	289
30.0 < Y < 100.0	0.0402	0.0501	0.0357	0.723	4597	421
100.0 < Y < 300.0	0.0276	0.0349	0.0224	0.960	4518	419
300.0 < Y < 1000.0	0.0227	0.0288	0.0125	4.344	4814	332
1000.0 < Y < 3000.0	0.0227	0.0295	0.0114	2.718	2397	123
3000.0 < Y < 10000.0	0.0286	0.0386	0.0149	2.539	379	22

Tableau (IX.B.3.c.) : Facteurs de consistance interne des données Smart CCD Siemens-Bruker sur chaque intervalle de facteur de structure au carré $Y = |F_O|^2$ (légendes identiques à celles du tableau (IX.B.3.a.)).

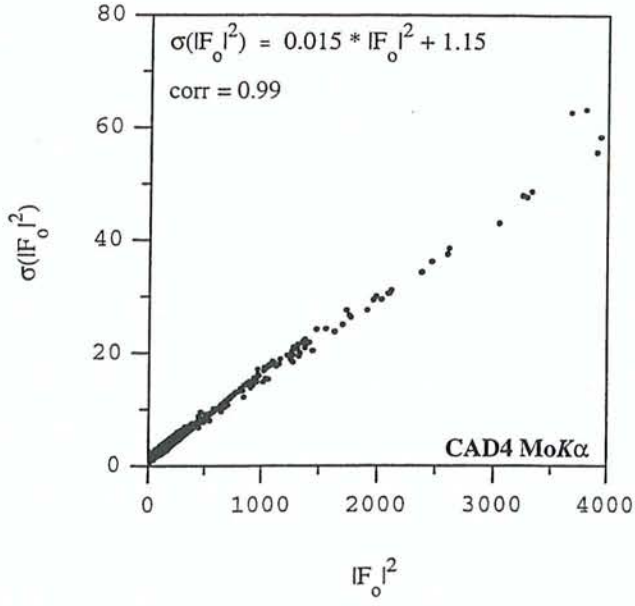
En comparant tout d'abord les deux ensembles de données **I** et **II** du KappaCCD Nonius, les nombres de données mesurées et uniques sont bien plus grands avec le premier ensemble des données réalisé avec un temps d'acquisition par image de 100 s et une distance cristal – détecteur de 30 mm. Cependant, la consistance interne des données de l'ensemble **II** KappaCCD est meilleure (facteurs d'accord plus faibles), notamment pour les réflexions de plus fortes intensités (environ 3 % pour la série des données **II** et 4% pour la série **I**). D'autre part, les facteurs d'accord obtenus pour les données Smart CCD (Siemens-Bruker) semblent meilleurs (3 % pour les intensités moyennes et fortes) avec une redondance supérieure par rapport aux deux ensembles **I** et **II** de données KappaCCD (Nonius). Cependant, le facteur Z présente des valeurs anormalement élevées pour des réflexions de fortes intensités. Cette caractéristique est probablement due à une sous-estimation des erreurs expérimentales par la chaîne de programmes de Siemens. Par comparaison, l'importante redondance des données à basse résolution, obtenues précédemment sur diffractomètre CAD4 avec les radiations MoKα et AgKα (tableaux (VI.C.6.) et (3.3.) de l'annexe **3**), est apportée par la mesure supplémentaire de réflexions par balayage en angle ψ (voir paragraphe II.D.1) afin d'améliorer la correction d'absorption empirique. Les données de très basse résolution ont des indices d'accord faibles ($\leq$ 2 %) dans les deux expériences réalisées sur CAD4 avec les longueurs d'onde MoKα et AgKα (tableaux (VI.C.6.)), par rapport à ceux des expériences CCD (tableaux (IX.B.2.)). Cependant, pour les données mesurées avec le détecteur CCD

(Nonius ou Siemens) de plus haute résolution, telle que $\sin\theta/\lambda \geq 0.65$ Å^{-1}, les facteurs d'accord sont pratiquement comparables avec ceux des données CAD4 et même meilleurs, si nous prenons en compte le grand nombre de réflexions mesurées à haute résolution, grâce probablement à la grande dynamique de détection du CCD.

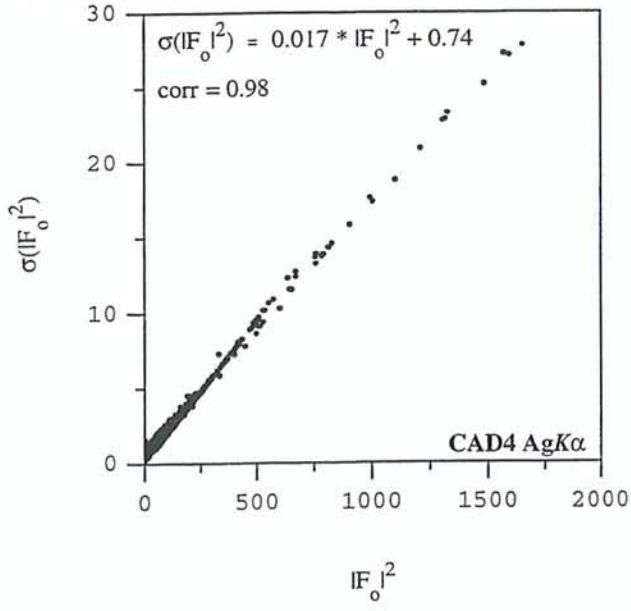
IX.C.2 Statistiques des données et analyse des variances

Les affinements cristallographiques, comme nous l'évoquions au chapitre **V**, sont basés sur la méthode des moindres carrés pondérés et utilisent des données expérimentales pour lesquelles les variances doivent être estimées au mieux. Nous avons montré au chapitre **V**, comment ces dernières sont utilisées pour la pondération des intensités ou des facteurs de structure dans les affinements par moindres carrés. Avant de juger la qualité des données CCD, nous allons d'abord analyser les données CAD4 (voir paragraphe **VI.C-**). La figure [IX.C.1.] donne la représentation des écarts-type expérimentaux de l'ensemble des données CAD4 ($I > 0\ \sigma(I)$) pour les deux radiations MoKα (2818 réflexions) et AgKα (3022 réflexions) en fonction du module au carré du facteur de structure observé pris à l'échelle arbitraire de l'expérience. Pour ces deux ensembles de données, nous remarquons que les incertitudes des intensités sont linéairement dépendants du carré du facteur de structure. Une régression linéaire de ces deux courbes (figures [IX.C.1.]) donne des pentes de valeur 0.015 et 0.017 respectivement pour les longueurs d'onde MoKα et AgKα. Ces valeurs sont en fait très proches de celles des facteurs p d'instabilité (voir paragraphe **III.C-**) des deux expériences respectives ($p = 0.0130$ (2) et $p = 0.0160$ (2)) (voir tableau VI.C.3.b). Par conséquent, pour les données d'intensité $I > 3\ \sigma(I)$, utilisées généralement dans les affinements, la principale contribution des erreurs expérimentales provient du terme p^2I^2 dans la variance estimée ($\sigma^2(I) = \sigma_c^2(I) + p^2 I^2$) de l'intensité. Nous avons également représenté les incertitudes expérimentales de l'ensemble des données CCD en fonction du module au carré du facteur de structure : **I** (4412 réflexions avec $I > 0\ \sigma(I)$) et **II** (1603 réflexions avec $I > 0\ \sigma(I)$) du KappaCCD Nonius (figures [IX.C.2.]) ainsi que pour les données du Smart CCD Siemens (2078 réflexions avec $I > 0\ \sigma(I)$) (figures [IX.C.3.]). La variation des erreurs expérimentales des ensembles **I** et **II** des données KappaCCD Nonius présentent aussi une variation linéaire en fonction du module au carré du facteur de structure. La pente moyenne que nous avons déterminée par régression linéaire sur ces deux ensembles de données, est légèrement plus faible pour les données **II** (pente = 0.03), que pour les données **I** (pente = 0.04). Par contre,

les variances des données Smart CCD Siemens ne varient pas linéairement avec le carré du facteur de structure. Il apparaît toutefois clairement que les réflexions de basse et de moyenne intensité d'une part et celles de forte intensité d'autre part ne présentent apparemment pas la même estimation de l'erreur.

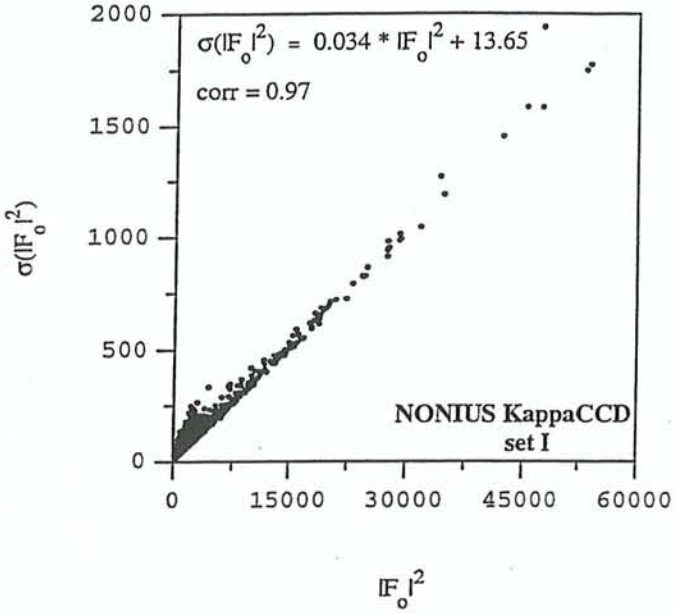


(a)

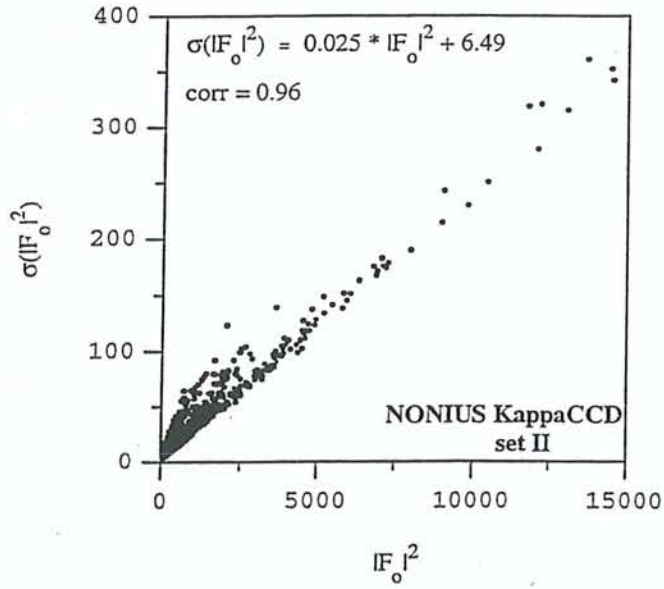


(b)

Figures [IX.C.1.] : Représentation des écarts-type $\sigma(|F_O|^2)$ en fonction du carré des facteurs de structure $|F_O|^2$ (échelle arbitraire de l'expérience) des données enregistrées sur CAD4 pour les radiations MoKα (a) et AgKα (b). La régression linéaire de cette distribution et le coefficient de corrélation (corr) correspondants sont donnés sur le graphe.



(a)

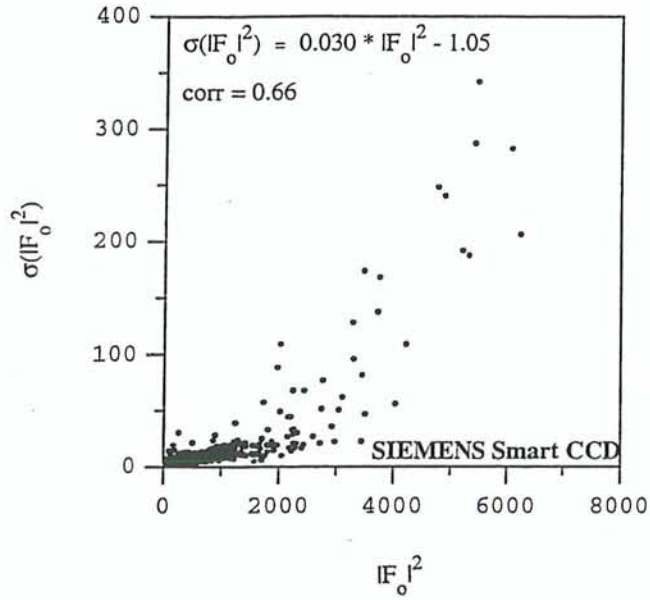


(b)

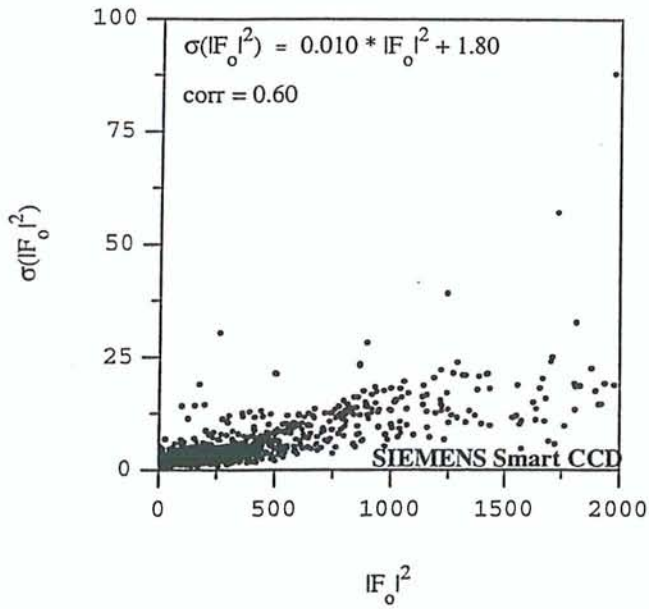
Figures [IX.C.2.] : Représentation des écarts-type $\sigma(|F_O|^2)$ en fonction du carré des facteurs de structure $|F_O|^2$ (échelle arbitraire de l'expérience) des ensembles de données KappaCCD (Nonius) **I** (a) et **II** (b). La légende du graphe est identique à celle de la figure [IX.C.1.].

Lorsqu'on retire 45 réflexions ayant les plus fortes intensités de l'ensemble des données Smart CCD, on retrouve une légère variation linéaire qui pourrait être ajustée

approximativement par une droite de pente 0.01 (figure [IX.C.3.b]). Notons que la valeur de la pente est bien plus faible que celles trouvées pour les données CAD4 ou KappaCCD. Cependant, ces 45 réflexions présentent des variances de valeurs très dispersées et apparemment surestimées. Les valeurs de pente de la régression de toutes les données CAD4 et CCD restent identiques dans le cas d'intensités prises à l'échelle absolue.



(a)



(b)

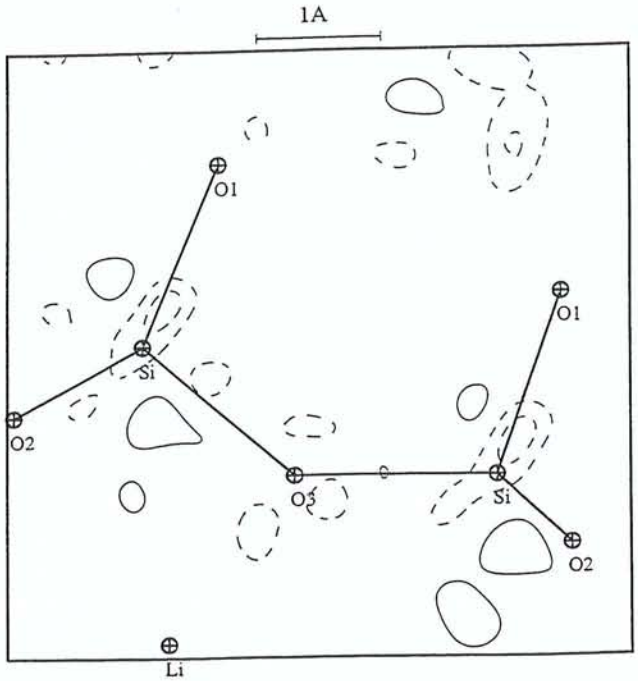
Figure [IX.C.3.] : Représentation des écarts-type $\sigma(|F_O|^2)$ en fonction du carré des facteurs de structure $|F_O|^2$ (échelle arbitraire de l'expérience) sur la totalité des données enregistrées sur Smart CCD (Siemens-Bruker) (a) et uniquement sur les réflexions de faibles et moyennes intensités (b). La légende du graphe est identique à celle de la figure [IX.C.1.].

IX.D- L'AFFINEMENT DES DONNEES CCD

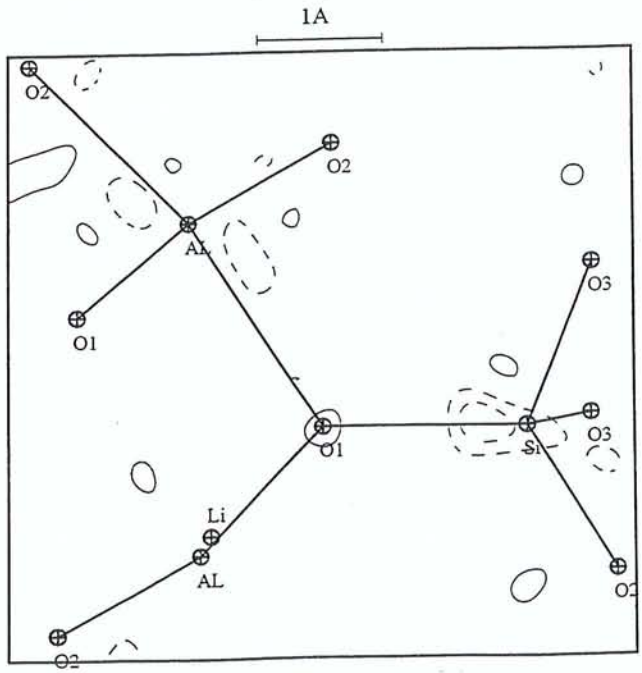
Les stratégies d'affinement des données mesurées sur KappaCCD (Nonius) et Smart CCD (Siemens-Bruker) sont identiques à celles que nous avons suivies lors de la précédente étude (voir paragraphe **VII.B-**). Les affinements sphérique, multipolaire et Kappa (voir paragraphes VII.B.1.a, **VII.B.2** et **VII.B.3**) ont été menés sur un total de 3692 réflexions ($I > 3\sigma(I)$) de l'ensemble des données **I** KappaCCD Nonius, jusqu'à la limite de $(\sin\theta/\lambda)_{max} = 1.43$ Å^{-1} et sur 1743 réflexions ($I > 3\sigma(I)$) de l'expérience Smart CCD Siemens, jusqu'à $(\sin\theta/\lambda)_{max} = 1.09$ Å^{-1}. Les mêmes affinements ont également été effectués sur l'ensemble des données KappaCCD Nonius contenant une partie de l'ensemble **I**, soit 3347 réflexions ($I > 3\sigma(I)$) telles que $0.6 \leq (\sin\theta/\lambda) \leq 1.43$ Å^{-1} et la basse résolution de l'ensemble **II** ($0 \leq (\sin\theta/\lambda) \leq 0.6$ Å^{-1}), soit 333 réflexions ($I > 3\sigma(I)$) afin de vérifier l'incidence des intensités de basse résolution de l'ensemble des données **II** sur les affinements. Notons que les affinements aux grands angles (voir paragraphe VII.B.1.b) ont été réalisés sur 2557 réflexions ($I > 3\sigma(I)$) dans l'intervalle $0.9 \leq (\sin\theta/\lambda) \leq 1.43$ Å^{-1} pour les données **I** et **I+II**. En revanche, nous n'avons pas effectué d'affinement aux grands angles sur les données Smart CCD, comme la résolution maximale de 1.09 Å^{-1} ne permet pas de disposer d'un nombre suffisant de réflexions à haut angle ($0.9 \leq (\sin\theta/\lambda) \leq 1.09$ Å^{-1}) pour affiner la structure du spodumène α.

Les coordonnées fractionnaires, ainsi que les paramètres d'agitation thermique anisotrope des atomes du spodumène α, obtenus en fin d'affinement multipolaire, sont donnés dans l'annexe **7** pour les ensembles de données Nonius, **I** (tableaux (7.1.a.) et (7.1.b.)) et **I+II** (tableaux (7.2.a.) et (7.2.b.)), ainsi que pour les données Siemens-Bruker (tableaux (7.3.a) et (7.3.b)). Les populations de valence P^{val} et multipolaires P_{lm} ainsi que les coefficients de contraction κ et κ' du modèle multipolaire de la densité électronique (Hansen et Coppens[22], 1978) sont regroupés dans les tableaux (7.1.c.), (7.2.c.) et (7.3.c.) de l'annexe **7**. Pour les trois ensembles de données CCD, la meilleure correction du phénomène d'extinction (Becker et Coppens, 1974a[23] ; 1974b[24] ; 1975[25]) a été obtenue par un modèle isotrope de type *I* et une désorientation des blocs de distribution Lorentzienne. Dans l'ensemble des données **I** KappaCCD Nonius, la réflexion $(\bar{5}\ 3\ 1)$, ayant un facteur d'extinction de $y = 0.70$ ($g = 6.8(3).10^3$), apparaît comme étant la plus affectée par l'extinction. Alors que la réflexion $(\bar{2}\ 2\ 1)$ est la plus éteinte donnant un facteur y de 0.65 et 0.44 respectivement pour les deux

autres ensembles de données **I+II** KappaCCD (g = 4.3 (1).10^3) et Smart CCD (g = 7.1 (2).10^3). Rappelons que cette réflexion n'a pas été mesurée dans l'ensemble des données **I** Nonius pour cause de saturation du détecteur CCD. Dans les précédents affinements des données CAD4 du spodumène, nous avions obtenu pour la réflexion $(\bar{2}\ 2\ 1)$, un facteur d'extinction y de 0.68 et 0.58 avec les radiations respectives AgKα et MoKα pour le même cristal que celui utilisé dans les expériences KappaCCD Nonius. L'échantillon de spodumène étant de plus grandes dimensions pour la mesure effectuée sur Smart CCD Siemens-Bruker avec la radiation MoKα, ses intensités enregistrées semblent être plus affectées par le phénomène d'extinction que celles mesurées sur diffractomètre CAD4 avec la même radiation X. Les cartes de densité électronique résiduelle obtenues en fin d'affinement multipolaire pour chacun des ensembles de données CCD, présentent des extrema de densité électronique qui ne sont pas significatifs par comparaison aux erreurs estimées sur cette distribution (Cruickshank[26],1949 ;Rees[27], 1976) (voir paragraphe IV.A.3.a) : $\sigma_1(\Delta\rho^{res})$ = 0.08, 0.07 et 0.06 e/Å^3 respectivement pour les ensembles de données KappaCCD (Nonius) **I**, **I+II** et Smart CCD (Siemens) ainsi que $\sigma_2(\Delta\rho^{res})$ = 0.05, 0.05 et 0.04 e/Å^3 (équations (IV.A.19.a.) et (IV.A.19.b.)) pour les données de chacune des mesures CCD. Notons que les valeurs des erreurs estimées sur la densité électronique sont systématiquement plus grandes pour l'erreur σ_1 qui traduit l'expérience, que pour σ_2 caractérisant plus l'affinement, ce qui montre encore une fois une estimation délicate de l'erreur expérimentale des données CCD. Les cartes de densité électronique résiduelle sont représentées dans les plans atomiques Si – O_3 – Si et Si – O_1 – Al du spodumène α, après les affinements multipolaires des ensembles de données KappaCCD (Nonius) **I** (figure [IX.D.1.]) et **I+II** (figure [IX.D.2.]) et Smart CCD (Siemens-Bruker) (figure [IX.D.3.]). Comme pour les données CAD4 (figure [VII.C.4.]), les valeurs extrémales des résidus de densité électronique n'excèdent pas 0.1 et –0.2 e/Å^3 dans les trois ensembles des données CCD.

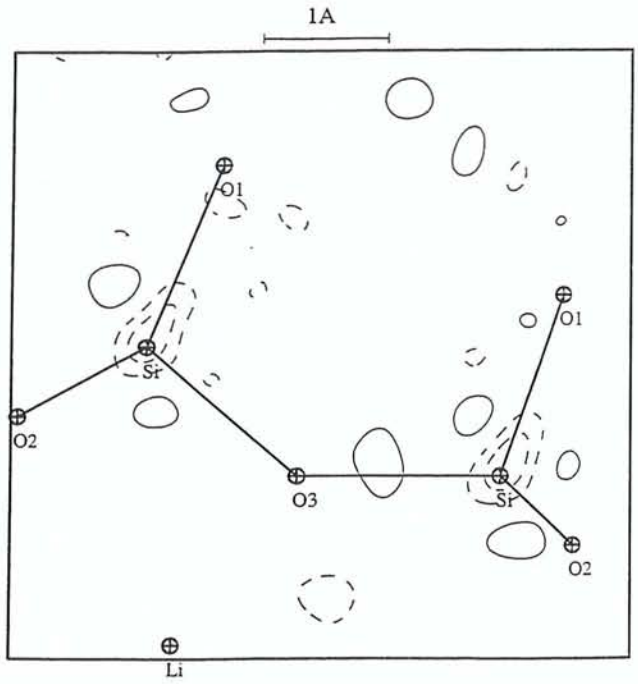


(a)

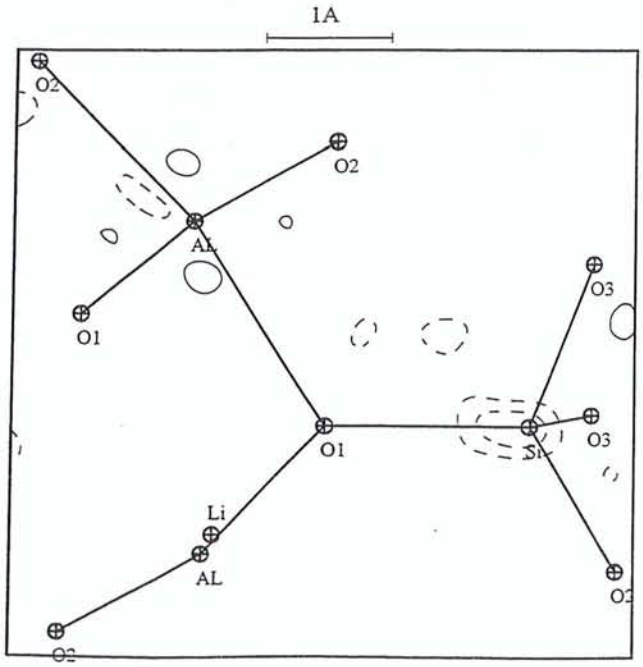


(b)

Figure [IX.D.1.] : Cartes de densité électronique résiduelle dans les plans atomiques Si – O_3 – Si (a) et Si – O_1 – Al (b) du spodumène α pour les données Nonius KappaCCD **I** (sommation de Fourier sur 1135 réflexions ($I > 3\ \sigma(I)$) jusqu'à 0.9 $Å^{-1}$). Le pas des contours est de 0.1 e/$Å^3$. Les contours positifs et négatifs sont respectivement en trait continu et en pointillé.

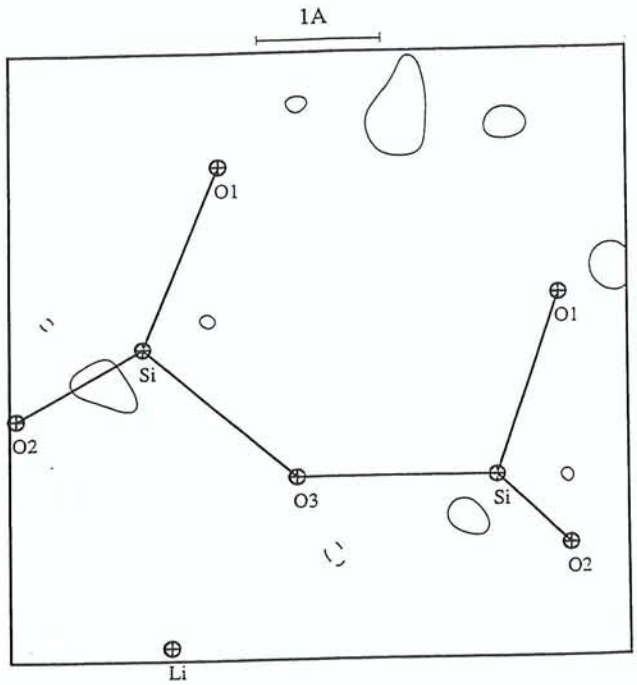


(a)

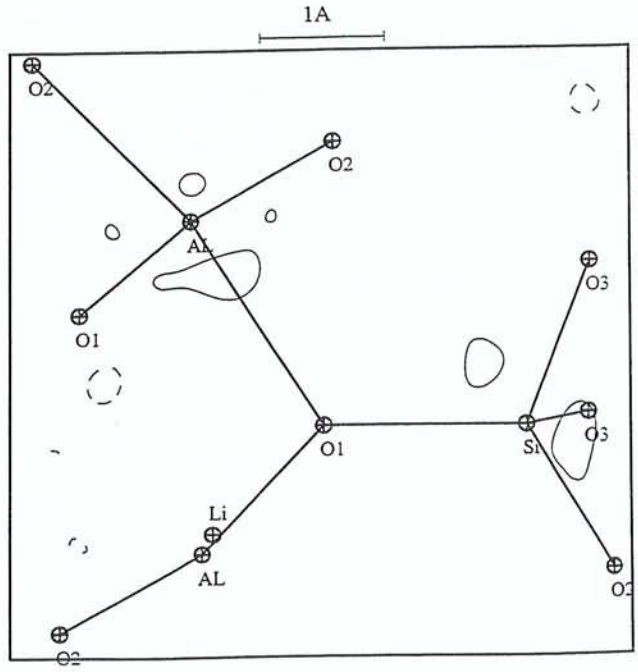


(b)

Figure [IX.D.2.] : Cartes de densité électronique résiduelle dans les plans atomiques Si – O_3 – Si (a) et Si – O_1 – Al (b) du spodumène α pour les données Nonius KappaCCD **I+II** (sommation de Fourier sur 1123 réflexions ($I > 3\ \sigma(I)$) jusqu'à 0.9 $Å^{-1}$). Le pas des contours est celui de la figure [IX.D.1.].



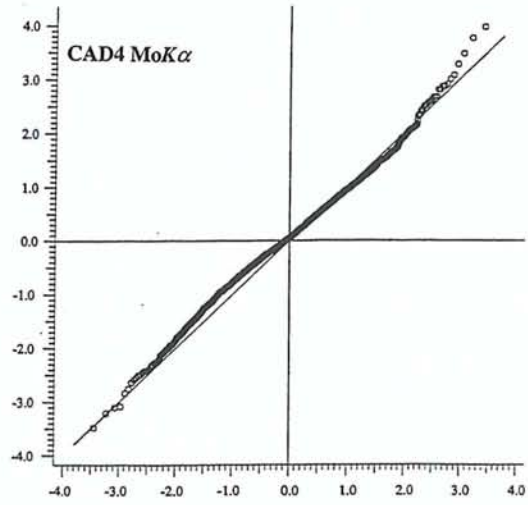
(a)



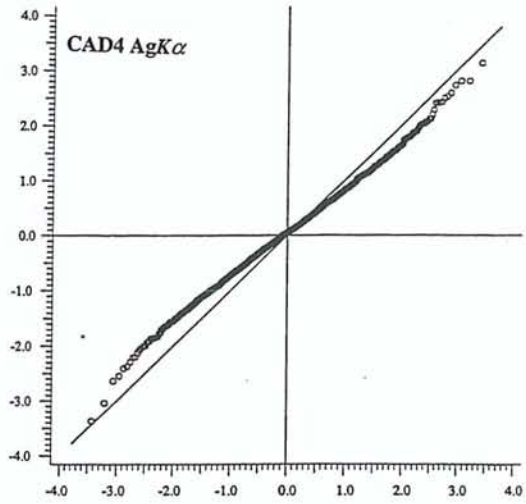
(b)

Figure [IX.D.3.] : Cartes de densité électronique résiduelle dans les plans atomiques Si – O_3 – Si (a) et Si – O_1 – Al (b) du spodumène α pour les données Siemens-Bruker Smart CCD (sommation de Fourier sur 1060 réflexions ($I > 3\ \sigma(I)$) jusqu'à 0.9 $Å^{-1}$). Le pas des contours est celui de la figure [IX.D.1.].

Afin d'avoir une meilleure appréciation de la qualité de l'affinement multipolaire, nous avons représenté les résidus pondérés e_w (équation (V.B.6.b.)) obtenus à la convergence de l'affinement multipolaire en fonction de la distribution normale (Gaussienne) de ces derniers pour les données CAD4 (figures [IX.D.4.]) et CCD (figures [IX.D.5.], [IX.D.6.] et [IX.D.7.]).



(a)



(b)

Figures [IX.D.4.] : Représentation de la distribution des résidus pondérés, obtenus après les affinements multipolaires des données enregistrées sur CAD4 pour les radiations MoKα (a) et AgKα (b) en fonction des quantiles de la distribution normale (en abscisse).

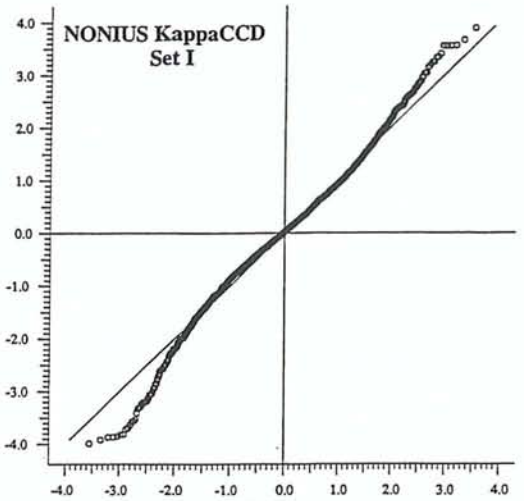


Figure [IX.D.5.] : Représentation de la distribution des résidus pondérés, obtenus après les affinements multipolaires de l'ensemble KappaCCD (Nonius) **I** des données en fonction des quantiles de la distribution normale (en abscisse).

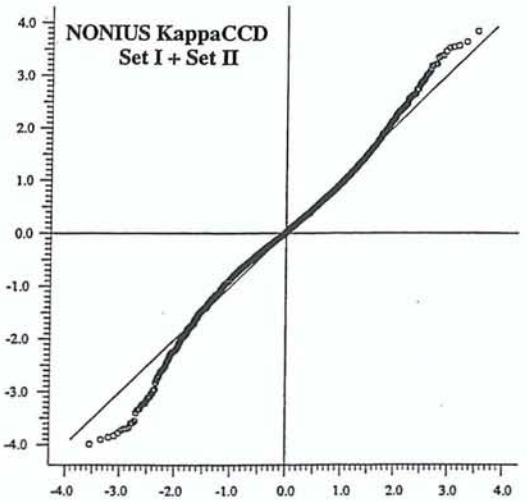


Figure [IX.D.6.] : Représentation de la distribution des résidus pondérés, obtenus après les affinements multipolaires des ensembles KappaCCD (Nonius) **I** + **II** des données en fonction des quantiles de la distribution normale (en abscisse).

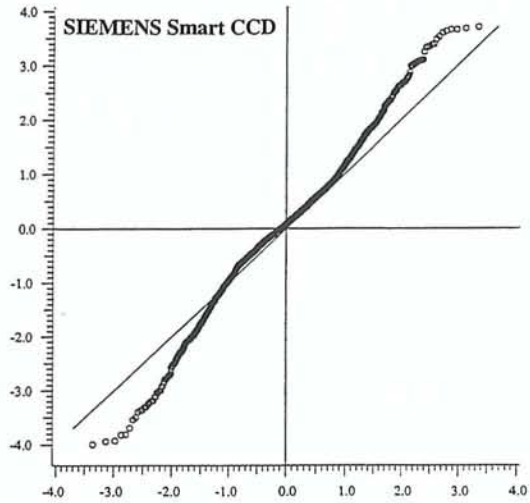


Figure [IX.D.7.] : Représentation de la distribution des résidus pondérés, obtenus après les affinements multipolaires des données Smart CCD (Siemens-Bruker) en fonction des quantiles de la distribution normale (en abscisse).

Cette représentation est basée sur la méthode de l'analyse de la probabilité normale décrite par Abrahams et Keve[28] (1971) et est appelée représentation du quantile normal des résidus par les statisticiens. La courbe obtenue des résidus pondérés permet alors de vérifier que l'erreur ainsi définie est bien distribuée selon une loi Gaussienne. Si celle-ci est vérifiée pour la distribution des résidus pondérés à la convergence des affinements par moindres carrés, la courbe est alors rigoureusement linéaire avec une pente égale à l'unité et une valeur nulle à l'origine. La distribution des résidus des affinements réalisés sur les données CAD4 pour les radiations MoKα (figure [IX.D.4.a.]) et AgKα (figure [IX.D.4.b.]) montre une excellente linéarité pour les deux expériences et une variation particulièrement idéale pour les données mesurées avec la longueur d'onde de la raie MoKα. Les courbes correspondantes aux résidus pondérés des affinements multipolaires effectués sur les données KappaCCD **I** (figure [IX.D.5.]) et **I+II** (figure [IX.D.6.]) sont similaires. Dans ces deux cas, la majorité des résidus pondérés est concentrée dans un intervalle de distribution normale entre –2 et +2. Par contre, pour l'affinement multipolaire des données Smart CCD (figure [IX.D.7.]), la linéarité est seulement respectée pour une partie des données, alors que la majorité des résidus pondérés obtenus n'obéissent pas à une loi Gaussienne. Notons que la région de distribution normale s'étend de –1 à +1. Cette dernière montre clairement la sous-estimation des erreurs expérimentales pour les intensités mesurées sur Smart CCD et traduit également la forte valeur du *g.o.f.* de l'affinement multipolaire dans ce cas (tableau (IX.D.1.)).

L'affinement Kappa, quant à lui, permettant de déterminer les charges nettes des atomes du spodumène, est basé sur toutes les données ($I > 3\sigma(I)$) des ensembles Nonius **I**, **I+II** et Siemens-Bruker jusqu'à la résolution maximale de chacune des mesures. Les populations de valence P^{val} ainsi que les coefficients de κ (Coppens et coll[29], 1979) déterminés à la convergence de chacun des affinements Kappa, sont regroupés dans l'annexe **7** pour les ensembles de données KappaCCD (Nonius) **I** et **I+II** (tableaux (7.1.d.) et (7.2.d.)) ainsi que pour les données Smart CCD (Siemens) (tableau (7.3.d.)).

Les facteurs statistiques R(F), $R_w(F)$ et *g.o.f.* (équation (V.A.12.)) des moindres carrés obtenus à l'issue de chaque affinement sont présentés dans le tableau (IX.D.1.) pour toutes les données CCD (**I**, **I+II** Nonius et Siemens). Nous pouvons noter que globalement les données Smart CCD ont des indices résiduels R(F) et $R_w(F)$ plus faibles que ceux présentés par les affinements des données KappaCCD Nonius (**I** ou **I+II**). Toutefois, même si le nombre de réflexions mesurées sur Smart CCD est nettement inférieur à celui enregistré sur KappaCCD, la valeur du *g.o.f.* reste élevée. Cette tendance est probablement due à une sous-estimation des erreurs expérimentales de la majorité des intensités (faibles et moyennes), qui interviennent dans la pondération des affinements moindres carrés pondérés. D'autre part, une comparaison des affinements des données KappaCCD Nonius **I** et **I+II** montre que le facteur R est légèrement plus faible pour l'ensemble **I**, seul, que pour les deux ensembles réunis **I+II** (en fin d'affinement multipolaire R(F) = 2.43 % pour les données KappaCCD **I** et R(F) = 2.57 % pour les données KappaCCD **I+II**). Par contre, le facteur R_w a une valeur plus élevée pour l'ensemble **I** par rapport aux deux ensembles **I+II** (en fin d'affinement multipolaire $R_w(F)$ = 3.18 % pour les données KappaCCD **I** et $R_w(F)$ = 2.96 % pour les données KappaCCD **I+II**) traduisant ainsi l'utilisation de deux schéma de pondération différents en relation avec une estimation inégale des variances des intensités appartenant à l'ensemble **I** ou **II** (voir paragraphe **IX.C.1**).

	KappaCCD I			KappaCCD I+II			Smart CCD		
Type d'affinement	*Sphérique (IAM)*	*Multipolaire*	*Kappa*	*Sphérique*	*Multipolaire*	*Kappa*	*Sphérique (IAM)*	*Multipolaire*	*Kappa*
sinθ/λ (Å^{-1})	1.43			1.43			1.09		
R(F) (%)	2.71	2.43	2.60	2.73	2.57	2.67	1.67	1.07	1.39
R_w(F) (%)	3.81	3.18	3.48	3.70	2.96	3.24	2.35	1.01	1.54
g.o.f	1.28	1.08	1.16	1.32	1.07	1.16	3.19	1.40	2.07
m	48	138	12	49*	139*	13*	48	138	12
n (I>3σ(I))	3692	3692	3692	3680	3680	3680	1743	1743	1743

* deux facteurs échelles ont été affinés pour les ensembles joints des données I+II.

Tableau (IX.D.1.) : Facteurs statistiques R(F), R_w(F) et *g.o.f.* des affinements moindres carrés des données CCD des mesures Nonius **I** et **I+II** ainsi que Siemens-Bruker pour le spodumène α. m et n correspondent respectivement au nombre de paramètres affinés et à celui des réflexions utilisées dans les affinements (I>3σ(I)).

IX.E- LES RESULTATS DE L'AFFINEMENT DES DONNEES CCD

IX.E.1 Détails structuraux du spodumène avec les données CCD

Les valeurs des distances et angles des liaisons du spodumène α, obtenues en fin d'affinement multipolaire, pour l'ensemble des données CCD (KappaCCD **I** et **I+II** et Smart CCD) sont regroupées dans l'annexe **7** (tableau (7.4.)). D'une façon générale, les distances de liaison calculées avec les trois ensembles de données CCD, Nonius **I** et **I+II** ainsi que Siemens-Bruker, sont systématiquement plus grands, de 10 à 20 fois les valeurs de leurs écarts-type, que celles déterminées précédemment avec le détecteur conventionnel avec les radiations MoKα ou AgKα (tableau (5.3) de l'annexe **5**). Ces différences entre CCD et CAD4 peuvent s'expliquer en partie par les écarts entre les valeurs des paramètres de maille obtenus pour le spodumène α (tableaux (VI.B.3.) (CAD4) et (IX.B.1.) (CCD)). Remarquons que les angles de liaison sont, quant à eux, relativement similaires entre les différentes expériences.

Nous avons également calculé la vibration thermique équivalente isotrope $U^{éq}$ (équation (II.B.27.)) des atomes du spodumène α (tableau (IX.E.1.)) à partir des paramètres U^{ij} d'agitation thermique anisotrope déterminés en fin d'affinement multipolaire sur les ensembles de données KappaCCD **I** et **I+II** ainsi que Smart CCD (tableaux (7.1.b.), (7.2.b.) et (7.3.b) de l'annexe **7**) afin de la comparer à celles obtenues à partir des données CCD et CAD4.

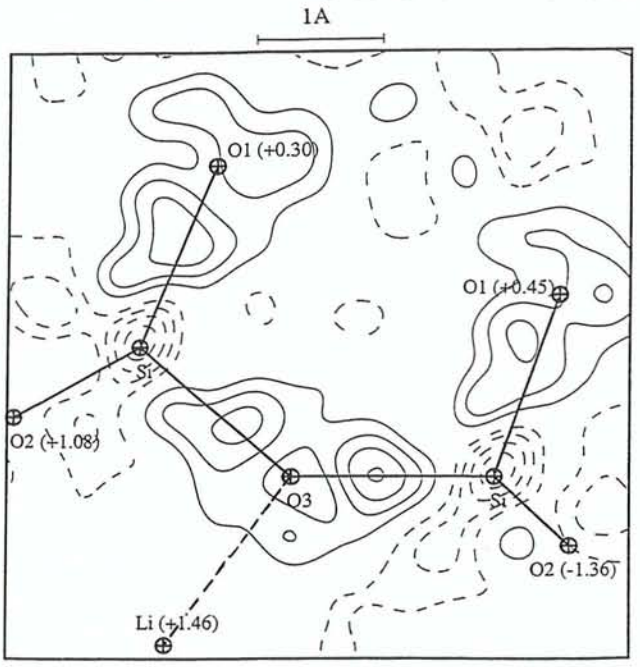
	KappaCCD I	**KappaCCD I+II**	**Smart CCD**	**CAD4 MoKα**	**CAD4 AgKα**
Si	409 (3)	405 (3)	417 (2)	377 (2)	397 (3)
Al	439 (4)	436 (4)	445 (4)	409 (2)	424 (4)
O_1	510 (4)	507 (4)	520 (4)	479 (4)	495 (5)
O_2	788 (5)	784 (5)	795 (6)	758 (5)	771 (6)
O_3	778 (5)	775 (5)	780 (6)	749 (5)	766 (6)
Li	1506 (35)	1502 (38)	1547 (35)	1464 (35)	1474 (40)

Tableau (IX.E.1.) : Comparaison des paramètres d'agitation thermique $U^{éq}$ (en $Å^2$) des atomes du spodumène α, obtenus après affinement multipolaire des données **I** et **I+II** KappaCCD (Nonius), Smart CCD (Siemens) et CAD4 (pour les radiations MoKα et AgKα, voir tableau (VIII.B.1.)). Les écarts-type sont donnés entre parenthèses.

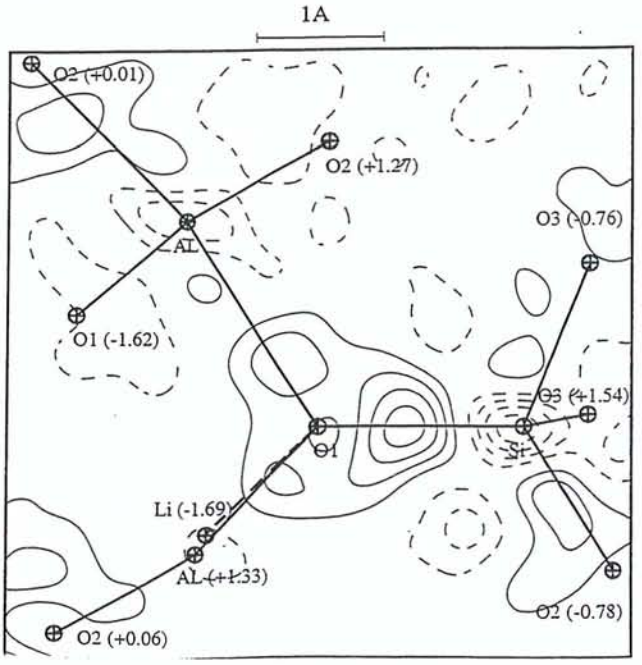
Nous remarquons tout d'abord qu'il existe un très bon accord entre les paramètres $U^{éq}$ des atomes de notre composé modèle déterminés avec les différents ensembles de données CCD (Nonius ou Siemens-Bruker). Par comparaison avec les paramètres $U^{éq}$ obtenus pour les données CAD4 avec les radiations MoKα ou AgKα, ceux-ci ont des valeurs systématiquement plus faibles que celles évaluées dans l'affinement des données CCD Nonius (**I** ou **I+II**) et Siemens-Bruker.

IX.E.2 Densité électronique expérimentale avec les données CCD

Afin de juger de la qualité des données mesurées avec les détecteurs CCD Nonius et Siemens et d'estimer la fiabilité de telles mesures dans la détermination de la densité électronique, nous avons représenté la densité électronique de déformation expérimentale (voir paragraphe IV.A.3.b) dans les ponts du type Si – O – Si (Si – O_3 – Si) et du type Si – O – Al (Si – O_1 – Al) sur les données CCD Nonius (figures [IX.E.1.] pour **I** et [IX.E.2.] pour **I+II**) et Siemens-Bruker (figures [IX.E.3.]) à la convergence des affinements multipolaires. Rappelons que dans les synthèses de Fourier sont uniquement inclus les données utilisées dans nos affinements moindres carrés, c'est-à-dire $I > 3\sigma(I)$, jusqu'à la résolution maximale $(\sin\theta/\lambda)_{max} = 0.9$ Å^{-1}, à savoir 1135, 1123 et 1060 réflexions respectivement pour les mesures KappaCCD **I**, **I+II** et Smart CCD. Etant donné l'estimation de l'erreur sur la densité électronique dans chacun des ensembles des données CCD (voir paragraphe **IX.D-**), un pas de ± 0.1 e/Å^3 a été choisi.

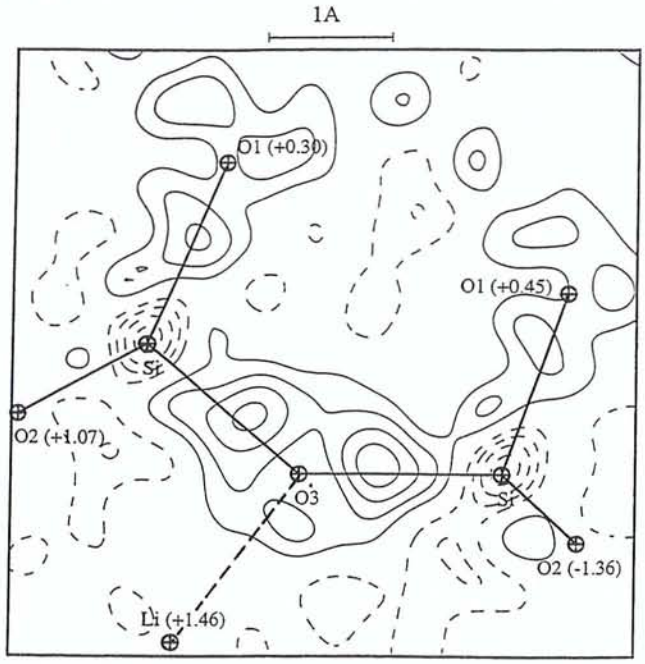


(a)

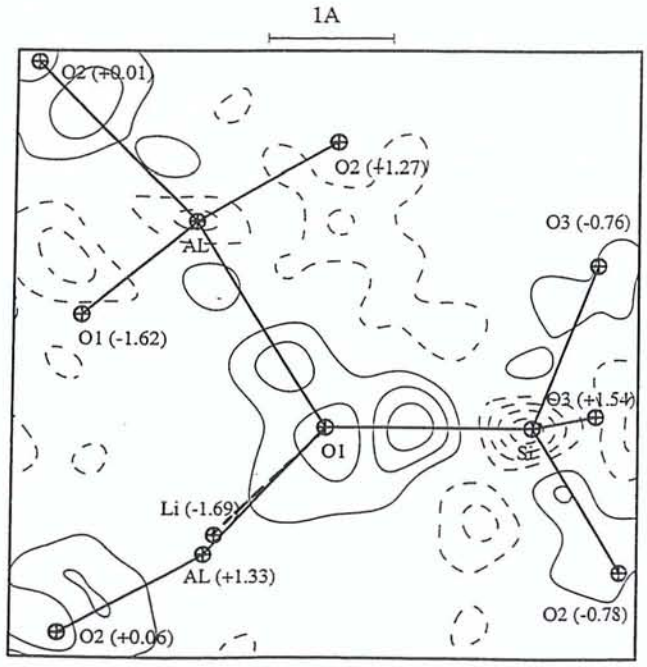


(b)

Figures [IX.E.1.] : Densité électronique de déformation expérimentale dans les plans atomiques : Si – O_3 – Si (a) et Si – O_1 – Al (b) du spodumène α pour les données KappaCCD (Nonius) **I** (sommation de Fourier sur 1135 réflexions ($I > 3\ \sigma(I)$) jusqu'à 0.9 $Å^{-1}$). Le pas des contours est celui de la figure [IX.D.1.]. La distance au plan de la figure (en Å) des atomes situés en dessous (-) ou au dessus (+) de ce plan est donnée entre parenthèses sur les figures [VIII.C.8.] et [VIII.C.9.a.]).

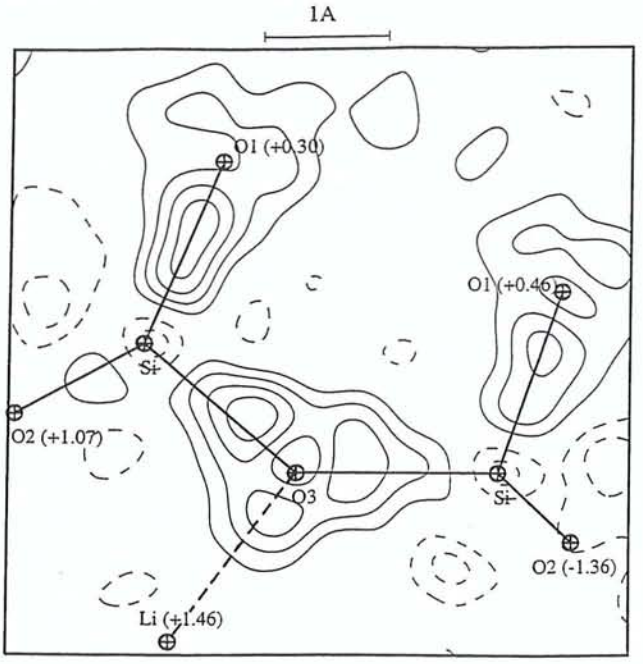


(a)

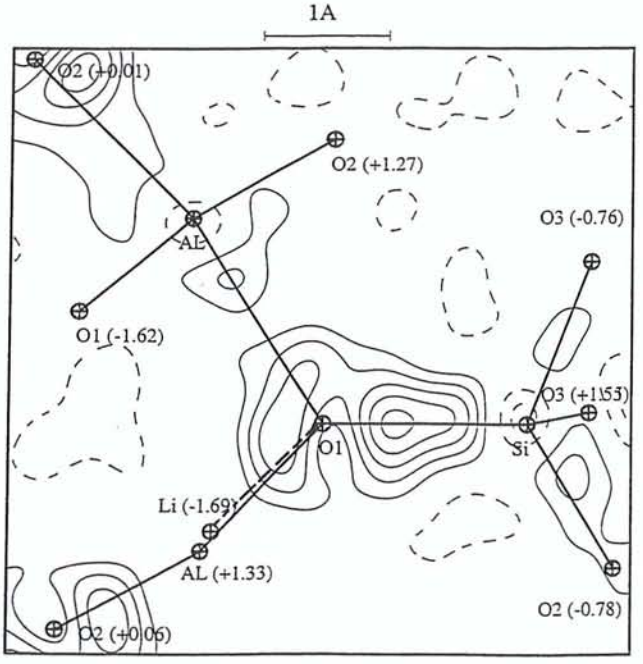


(b)

Figures [IX.E.2.] : Densité électronique de déformation expérimentale dans les plans atomiques : Si – O_3 – Si (a) et Si – O_1 – Al (b) du spodumène α pour les données KappaCCD (Nonius) **I+II** (sommation de Fourier sur 1123 réflexions ($I > 3\ \sigma(I)$) jusqu'à 0.9 $Å^{-1}$). Le pas des contours est celui de la figure [IX.D.1.].



(a)



(b)

Figures [IX.E.3.] : Densité électronique de déformation expérimentale dans les plans atomiques : Si – O_3 – Si (a) et Si – O_1 – Al (b) du spodumène α pour les données Smart CCD (Siemens-Bruker) (sommation de Fourier sur 1060 réflexions ($I > 3\ \sigma(I)$) jusqu'à 0.9 $Å^{-1}$). Le pas des contours est celui de la figure [IX.D.1.].

Ces cartes de densité électronique de déformation expérimentale sont comparables à celles de densité électronique statique de déformation obtenues à partir de l'affinement des données

CCD Nonius (figures [7.1.] pour **I** et [7.2.] pour **I+II** dans l'annexe **7**) et Siemens-Bruker (figures [7.3.] de l'annexe **7**). La densité électronique de déformation expérimentale calculée à partir des données CCD (figures [IX.E.1.], [IX.E.2.] et [IX.E.3.]) est également en bon accord et présente les mêmes caractéristiques que celle déterminée précédemment à partir des données CAD4 avec les deux radiations MoKα et AgKα (figures [6.3.1.] et [6.3.2.] de l'annexe **6**). La densité électronique se concentre davantage autour de l'atome d'oxygène liés aux atomes de silicium ou d'aluminium (figures [IX.E.1.], [IX.E.2.] et [IX.E.3.]). Dans la séquence du type Si – O – Si (figures [IX.E.1.a.], [IX.E.2.a.] et [IX.E.3.a.]), la densité électronique est encore une fois déplacée vers l'intérieur de cette liaison. Nous remarquons aussi la polarisation apparente des paires libres électroniques de l'atome d'oxygène vers le cation Li^+ (figures [IX.E.1.], [IX.E.2.] et [IX.E.3.]). Enfin, la « dilution » de la densité électronique est également plus marquée dans la liaison Si – O que dans Al – O (figures [IX.E.1.b.], [IX.E.2.b.] et [IX.E.3.b.]). Les données CCD et CAD4 apportent une information comparable sur la densité de charges. Notons toutefois que l'ensemble des données Nonius KappaCCD **I+II** conduit à une densité électronique de liaison moins marquée (figures [IX.E.2.a.] et [IX.E.2.b.]) que celle obtenue à partir de l'ensemble des données Nonius KappaCCD **I** (figures [IX.E.1.a.] et [IX.E.1.b.]). Par conséquent, l'amélioration attendue par l'utilisation des réflexions de basse résolution de l'ensemble Nonius KappaCCD **II** n'est pas aussi évidente qu'on l'aurait pensée. En comparant les cartes de densité électronique de déformation expérimentale obtenues à partir des données Nonius KappaCCD et Smart CCD Siemens-Bruker, la principale différence se situe au niveau des sites de silicium sur lesquels il apparaît des trous négatifs prononcés dans le cas des ensembles de données Nonius KappaCCD **I** ou **I+II**. Notons que ces trous sur les atomes Si avaient déjà été observés pour les données CAD4 avec les longueurs d'onde MoKα ou AgKα. Pour les données Nonius KappaCCD (figures [IX.E.1.b.] et [IX.E.2.b.]), ces trous sont allongés dans la direction de la liaison Si – O_1 ayant tendance à repousser la densité électronique vers l'atome d'oxygène. Aucune explication n'a été trouvée, mais nous suspectons un effet d'extinction.

IX.E.3 Charges nettes atomiques avec les données CCD

Les charges nettes q des atomes du spodumène α obtenues à partir des populations de valence P^{val} par affinement Kappa des données CCD Nonius (**I** et **I+II**) et Siemens (tableau (7.5.) de l'annexe **7**) sont reportés dans le tableau (IX.E.2.).

Rappelons que lors de la précédente étude sur diffractomètre CAD4, nous avions remarqué que la corrélation entre les coefficients de contraction-dilatation κ et les paramètres P^{val}, pouvait conduire à une certaine indétermination sur ces derniers (tableau (4.3.d.) de l'annexe **4**). Une différence importante avait été rapportée entre les données CAD4 issues des radiations MoKα et AgKα sur les paramètres q et κ des atomes du spodumène α, notamment ceux de l'atome d'aluminium (q = 1.54 (5) pour la radiation MoKα et q = 1.94 (4) pour celle de AgKα). Pour l'ensemble des données CCD (Nonius et Siemens), comme les valeurs du paramètre κ de l'atome Al sont relativement stables (tableau (7.5.) de l'annexe **7**), soit en moyenne κ = 1.13 (5), il en est de même pour la charge nette atomique q (en moyenne q = 1.53 (7) e). Notons que les valeurs moyennes de κ et q sont très comparables à celles que nous avions obtenues pour cet atome avec les données CAD4 de la radiation MoKα (tableaux (4.3.d.) de l'annexe **4** et (IX.E.2.)).

	KappaCCD Série I	**KappaCCD Série I+II**	**Smart CCD**	**CAD4 MoKα**	**CAD4AgKα**
	q	**q**	**q**	**q**	**q**
Si	1.64 (9)	1.55 (8)	1.78 (6)	1.73 (6)	1.86 (6)
Al	1.60 (7)	1.56 (7)	1.42 (6)	1.54 (5)	1.94 (4)
O_1	-0.94 (5)	-0.85 (5)	-0.84 (5)	-0.95 (4)	-1.10 (4)
O_2	-0.99 (5)	-1.14 (5)	-1.03 (5)	-1.01 (4)	-1.13 (4)
O_3	-1.02 (6)	-0.84 (5)	-1.12 (4)	-1.04 (4)	-1.10 (4)
Li	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

Tableau (IX.E.2.) : Charges nettes atomiques q du spodumène α (en électrons), obtenues après affinement Kappa des données **I** et **I+II** KappaCCD Nonius, Smart CCD Siemens-Bruker et CAD4 (pour les radiations MoKα et AgKα, voir tableau (VIII.E.1.)). Les écarts-types sont donnés entre parenthèses.

D'une façon générale, en respectant l'incertitude sur les paramètres déterminés (3 à 4 fois leurs écarts-type), il existe un très bon accord et une bonne consistance d'une part entre les charges atomiques évaluées à partir des données CCD, KappaCCD (**I** et **I+II**) et Smart CCD (tableau (IX.E.2.)) et d'autre part entre ces résultats et ceux obtenus par les données CAD4 avec la radiation MoKα (tableau (4.3.d.) de l'annexe **4**). La similitude entre les valeurs des

charges nettes atomiques issues des affinements Kappa sur les données CCD et CAD4 est même meilleure pour le minéral étudié (à tendance plus ionocovalente) que celle rapportée par Martin et Pinkerton[7] (1998) pour le composé organique d'acide oxalique dihydratée $C_2H_2O_4.2H_2O$. Par conséquent, notre précédente estimation des propriétés électrostatiques comme le potentiel de Madelung en utilisant les données mesurées sur CAD4 (voir paragraphe **VIII.F.2**) est entièrement reproduite par les charges déterminées avec les données expérimentales CCD. Il est tout de même important de noter que finalement les 4 réflexions manquantes (voir paragraphe) dans l'ensemble des données Nonius KappaCCD **I**, situées à basse résolution et de fortes intensités ne semble influencer d'une façon notable ni les coefficients κ, ni les populations P^{val} dans le spodumène.

IX.F- QUELQUES REMARQUES GENERALES SUR LES RESULTATS CCD

L'ensemble des données de diffraction X haute résolution mesurées sur les diffractomètres KappaCCD (Nonius) et Smart CCD (Siemens-Bruker) munis d'un détecteur CCD, nous ont permis de retrouver avec précision la distribution et les caractéristiques de densité électronique du spodumène α, issue de données conventionnelles (voir paragraphe **VIII.C.2**). Ceci malgré la principale différence apparue au niveau des estimations des erreurs expérimentales. Cette différence a été révélée par une analyse rigoureuse des facteurs statistiques de consistance interne des données dans chacune des mesures et par celle des résidus pondérés obtenus à la convergence des affinements multipolaires. Les charges nettes atomiques sont très comparables à celles obtenues avec les données CAD4 mesurées avec la radiation MoKα. Nous sommes cependant convaincus que cet accord aurait été encore meilleur avec une amélioration dans l'estimation des erreurs expérimentales des intensités enregistrées sur détecteur CCD. Afin de vérifier l'influence de la pondération des données sur les résultats des affinements, nous avons donc artificiellement imposé le schéma de pondération des données CAD4 avec la radiation AgKα à celui des données Nonius KappaCCD de l'ensemble **I** dans les affinements par moindres carrés. La pente de 0.017 (figure [IX.C.1.a.]) présentée par la distribution des variances des intensités mesurées sur diffractomètre CAD4 avec la radiation AgKα a donc été utilisée pour modifier les variances expérimentales des données CCD Nonius, dont la pente était de 0.040 originellement (figure [IX.C.2.]). Les intensités des réflexions mesurées n'ont pas été changées et par comparaison,

nous avons représenté sur la figure [IX.F.1.], les variations du rapport I_{CCD} / I_{CAD4} des intensités enregistrées sur diffractomètre KappaCCD Nonius I_{CCD} (série **I+II**) sur celles de l'expérience CAD4 (AgKα) I_{CAD4} pour l'ensemble des réflexions communes, d'intensité ($I > 3\sigma(I)$) (2251 réflexions) en fonction de la résolution $\sin\theta / \lambda$.

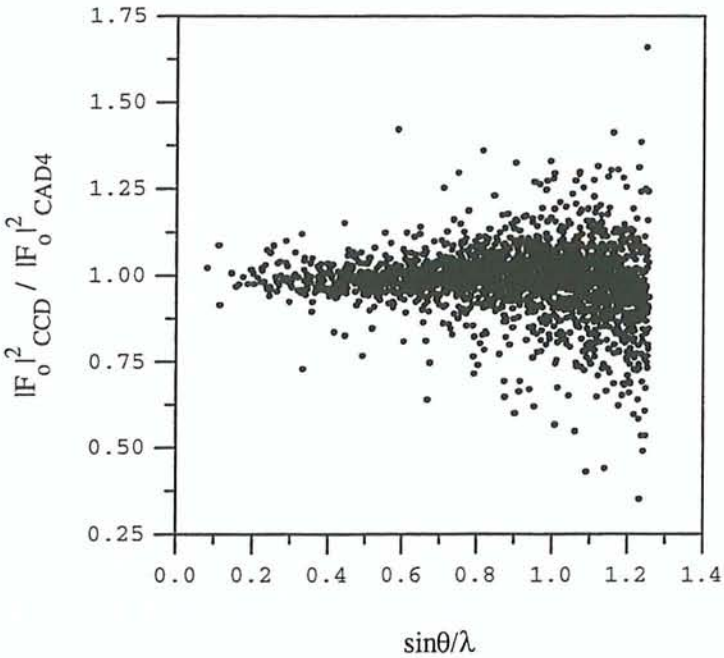


Figure [IX.F.1.] : Variation du rapport des intensités $I_{KappaCCD}/I_{CAD4}$ ($I > 3\sigma(I)$) pour les 2251 réflexions communes aux deux ensembles de données KappaCCD (Nonius) (**I+II**) et CAD4.

Les poids modifiés des réflexions dans les affinements des données Nonius CCD ont conduit à une diminution globale des paramètres atomiques d'agitation thermique du spodumène vers les valeurs obtenues avec les données CAD4 (tableau (VIII.B.1.)). Ce résultat est probablement dû à l'augmentation du poids dans les affinements des réflexions de faibles intensités, situés à haute résolution. De plus, concernant les cartes de densité de déformation expérimentale, la modification de l'erreur des intensités mesurées sur CCD Nonius entraîne l'apparition d'un contour supplémentaire de densité électronique de 0.1 e/Å^3 dans les pics de liaison entre les atomes Si ou Al et O. Toutefois, globalement la distribution de densité électronique de déformation reste similaire à celle déterminée précédemment à partir de l'ensemble **I** des données avec le schéma de pondération propre au système KappaCCD

Nonius (figures [IX.E.1.]). Cette modification des erreurs expérimentales des données n'a pas été appliquée aux données mesurées sur le détecteur Smart CCD Siemens, à cause de la forte différence révélée entre les variations respectives des erreurs expérimentales des réflexions de faible et de moyenne intensité d'une part et de celles de forte intensité d'autre part (figure [IX.C.4.]).

En conclusion, les données mesurées à partir d'un détecteur bidimensionnel du type CCD sont donc tout à fait adaptées aux études par diffraction X haute résolution de la densité électronique. Cela a été montré pour les composés moléculaires et comme nous venons de le décrire ici, pour un minéral. A cette heure, les études de densité électronique sont de plus en plus nombreuses dans la littérature et un grand nombre de laboratoires s'est déjà équipé avec ces nouveaux systèmes. Quelques problèmes subsistent cependant, tant du point de vue technique (calibrage du détecteur ; présence de « points chauds » sur les images enregistrées (Nonius), liée à la qualité de la puce CCD elle-même ; mobilité réduite du bloc du détecteur lors d'expérience utilisant une contrainte physique telle que la basse température…), qu'informatique (logiciels en « boîte noire » ; capacité limitée de traitement des données de certains programmes (Nonius) ; limites d'intégration des intensités définies pour une même stratégie sans variante possible (ensemble d'images) (Nonius et Siemens-Bruker) ; intégration de taches de diffraction, de forme allongée ($\kappa \neq 0$) non-prévues (Nonius) ; tendance à surestimer la variance des réflexions de forte intensité et à sous-estimer celles de faible et moyenne intensité (Siemens-Bruker)…) (etc…).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Bolotovsky, R., Darovsky, R., Kezerashvili V. & Coppens, P., (1995). *J. Synchrotron Rad.* S**2** ; pp181-184.

[2] Coppens, P., Carducci, M., Bolotovsky, R. & Zaleski, J., (1997). dans *Proceedings of Sagamore XII « Charge, Spin and Momentum Densities »*, Waskesiu, Canada, Abstract RA52.

[3] Graafsma, H., Svensson, S. O. & Kvick, A., (1997). *J. Appl. Cryst.* **30** ; pp957-962.

[4] Graafsma, H., Souhassou, M., Puig-Molina, A., Harkema, S., Kvick, Å & Lecomte, C., (1998). *Acta Cryst.* B**54** ; pp193-195.

[5] Koritsanszky, T., Flaig, R., Zobel, D., Krane, H.G., Morgenroth, W. & Luger, P., (1998). *Science*, **279** ; pp356-358.

[6] Pinkerton, A. A., (1997). dans *Proceedings of Sagamore XII « Charge, Spin and Momentum Densities »*, Waskesiu, Canada, Abstract RM50.

[7] Martin, A., & Pinkerton, A. A., (1998). *Acta Cryst.* B**54** ; pp471-477.

[8] Macchi, P., Proserpio, D. M. & Sironi, A., (1998a). *J. Am. Chem. Soc.* **120** ; pp1447-1455.

[9] Macchi, P., Proserpio, D. M., Sironi, A., Soave, R. & Destro, R., (1998b). *J. Appl. Cryst.* **31** ; pp583-588.

[10] Dahaoui, S., Jelsch, C., Howard, J. A. K. & Lecomte, C., (1999). *Acta Cryst.* B**55** ; pp226-230.

[11] Volkov, A., Wu, G. & Coppens P., (1999). *J. Synchrotron Rad.* S**6** ; pp1007-1015.

[12] Kuntzinger, S., Dahaoui, S., Ghermani, N. E., Lecomte, C. & Howard, J. A. K., (1999). *Acta Cryst.* B**55** ; pp867-881.

[13] Nonius, (1998). *COLLECT, DENZO, SCALEPACK, SORTAV*. KappaCCD program package, Delft (The Netherlands).

[14] Diamond, R., (1969). *Acta Cryst.* A**25** ; pp43-55.

[15] Blessing, R. H., (1995). *Acta Cryst.* A**51** ; pp33-38.

[16] Siemens, (1996). *ASTRO, SAINT and SADABS. Data Collection and Processing Software for the SMART System.* Siemens Analytical X-ray Instruments Inc. Madison, Wisconsin (U.S.A).

[17] Kabsch, W., (1988). *J. Appl. Cryst.* **21** ; pp916-924.

[18] Sheldrick, G. M., (1996). *SADABS. Siemens Area Detector Absorption Software.* Université de Göttingen (Germany).

[19] Kirschbaum, K., Martin, A. & Pinkerton, A. A., (1997). *J. Appl. Cryst.* **30** ; pp514-516.

[20] Blessing, R. H., (1987). *Cryst. Rev.* **1** ; pp3-58.

[21] Blessing, R. H., (1989). *J. Appl. Cryst.* **22** ; pp396-397.

[22] Hansen, N. K. & Coppens, P., (1978). *Acta Cryst.* A**34** ; pp909-921.

[23] Becker, P. J. & Coppens P., (1974a). *Acta Cryst.* A**30** ; pp129-147.

[24] Becker, P. J. & Coppens P., (1974b). *Acta Cryst.* A**30** ; pp148-153.

[25] Becker, P. J. & Coppens P., (1975). *Acta Cryst.* A**31** ; pp417-425.

[26] Cruickshank, D. W. J., (1949). *Acta Cryst.* **2** ; pp65-82.

[27] Rees, B., (1976). *Acta Cryst.* A**32** ; pp483-488.

[28] Abrahams, S. C. & Keve, E., (1971). *Acta Cryst.* A**27** ; pp157-165.

[29] Coppens, P., Guru, T. N., Leung, P., Stevens, E. D., Becker, P. & Yang, Y. W., (1979). *Acta Cryst.* A**35** ; pp63-72.

CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Parallèlement aux travaux, qui ont été menés au laboratoire sur des matériaux zéolithiques synthétiques, notre axe de recherche s'est orienté vers les minéraux d'origine naturelle avec pour objectif d'établir des systématiques sur les propriétés électrostatiques de ces composés. L'étude par diffraction X haute résolution de trois composés silicatés choisis comme modèles, la natrolite $Na_2Al_2Si_3O_{10}.2H_2O$, la scolécite $CaAl_2Si_3O_{10}.3H_2O$ et le spodumène α $LiAlSi_2O_6$, nous ont permis de caractériser les liaisons Si – O et Al – O, de comprendre les interactions cations – squelette et celles avec les molécules d'eau physi-sorbées. Ce travail nous a amené à faire une analyse rigoureuse et critique de l'expérience de diffraction, du traitement des données et des stratégies d'affinement lorsqu'on aborde une étude de densité électronique sur ce genre de matériaux. Plusieurs expériences de diffraction X haute résolution ont été réalisées sur des diffractomètres équipés de détecteurs ponctuel ou bidimensionnel du type CCD. Pour les mesures effectuées, nous avons utilisé deux longueurs d'onde différentes (MoKα et AgKα) suivant l'importance de l'effet des phénomènes d'extinction et d'absorption existants dans les minéraux. Nous avons également mis en évidence l'importance de l'estimation de l'erreur expérimentale des intensités (ou des facteurs de structure), intervenant dans les schémas de pondération des affinements par moindres carrés, notamment pour les données issues de mesures utilisant le détecteur CCD. Les instabilités dans la détermination de certains paramètres par la méthode des moindres carrés ont aussi été soulignées.

La distribution de densité électronique dans nos matériaux a été modélisée par le développement multipolaire des pseudo-atomes. Afin de caractériser les liaisons de ces matériaux, nous avons été amené à considérer les deux types de séquences Si – O – Si et Si – O – Al. Dans toutes ces liaisons, la densité électronique est essentiellement concentrée autour de l'atome d'oxygène, le plus électronégatif. Dans Si – O – Si et Si – O – Al, la densité électronique de déformation a tendance à être plus partagée dans la liaison Si – O que dans Al – O. Une analyse de la relation entre les maxima de densité électronique et les distances et angles de liaison a été rapportée dans notre étude. Nous avons aussi mis en évidence la polarisation électronique des paires libres des atomes d'oxygène en présence des cations Na^+, Ca^{2+} et Li^+ ou des atomes d'hydrogène. En effet, les cations (Na^+ et Ca^{2+}) et les molécules d'eau dans les canaux des zéolithes (natrolite et scolécite) ou seulement le cation Li^+ dans l'espace interchaînaire du spodumène jouent un rôle essentiel sur les caractéristiques

structurales et électroniques du squelette silicaté ou aluminosilicaté. La topologie de la densité électronique a permis de préciser ces résultats. Elle a révélé notamment une concentration systématiquement plus prononcée aux points critiques des liaisons Si – O dans l'ensemble des composés. Cette concentration est plus faible dans le cas de la liaison Al – O. Le signe et la valeur du laplacien de la densité électronique de ces liaisons caractéristiques suggèrent des interactions à caractère plutôt intermédiaire entre les cas extrêmes ionique et covalent. Un bon accord avec les calculs théoriques sur des clusters (travaux de Gibbs) doit être souligné pour les liaisons Si – O et Al – O même si les valeurs des laplaciens sont parfois moins comparables avec les nôtres. Les propriétés topologiques des liaisons cations – oxygènes sont aussi en accord avec les résultats de la théorie et ceux d'expériences par diffraction X sur des matériaux similaires.

Dans nos composés, les charges nettes des atomes Si, Al et O que nous avons déterminées par affinement kappa ont globalement des valeurs proches de celles de Si^{2+}, $Al^{1.5+}$ et O^{-1}. L'estimation de ces charges n'a pas été toujours facile à partir des données de diffraction X à cause des corrélations entre les paramètres du modèle utilisé. Ce fut principalement le cas des charges des atomes d'aluminium dans la scolécite ou celles obtenues à partir de données mesurées avec deux radiations X différentes dans le spodumène.

Les charges atomiques obtenues expérimentalement ont été introduites dans le calcul du potentiel électrostatique afin de quantifier l'interaction dans nos trois composés. La topologie du potentiel électrostatique autour des sites cationiques de nos composés a permis de relier cette propriété à l'agitation thermique des ions et des atomes environnants. Le potentiel de Madelung calculé aux sites atomiques a servi à l'estimation des énergies électrostatiques de nos composés.

Nous avons réalisé la première expérience de diffraction X sur un minéral (le spodumène) utilisant le détecteur CCD sur deux types d'appareillage de laboratoire (Nonius et Siemens-Bruker). Nous avons mis l'accent sur un certain nombre de problèmes encore inhérents à l'utilisation de ce type d'instrument pour les études précises de densité électronique. Ces problèmes sont plus exactement liés aux logiciels de traitement des données fournis par les constructeurs qui ont tendance à biaiser l'estimation des erreurs expérimentales. Néanmoins les résultats que nous avons obtenus sont en excellent accord avec ceux issus des données mesurées sur diffractomètre conventionnel.

Récemment, nous avons effectué deux mesures de diffraction X haute résolution sur un autre composé du type pyroxène, l'acmite $NaFeSi_2O_6$, de structure analogue à celle du

spodumène α. Une première expérience a été réalisée à température ambiante sur un diffractomètre conventionnel CAD4 avec la radiation AgKα (λ = 0.5609 Å), une seconde mesure a été menée à basse température (100 K) sur diffractomètre CCD (Siemens-Bruker) en collaboration avec S. Dahaoui (équipe de J. Howard (Durham, U.K.)). L'étude de densité électronique dans ce composé devrait nous permettre de mieux comprendre la redistribution de charges lors de la substitution de Li^+ et de Al du spodumène par Na^+ et Fe dans l'acmite. De plus, la présence d'un atome de fer en coordination octaédrique au sein de la structure de l'acmite donne la possibilité d'ouvrir notre champ d'investigation vers d'autres techniques expérimentales, comme celle de la résonance Mössbauer. Les propriétés électrostatiques locales telles que le gradient de champ qui peut être calculé à partir de la densité électronique expérimentale devrait aussi faire l'objet d'une étude comparative avec les résultats obtenus par RMN (résonance magnétique nucléaire) du solide ou RNQ (résonance nucléaire quadrupolaire). Enfin, les comparaisons avec les résultats issus de méthodes théoriques telles la DFT (*Density Functionnal Theory*) qui commencent à aborder des matériaux cristallins de maille importante, pourront bientôt être envisagées sur de nombreux minéraux.

ANNEXES

ANNEXE 1

LES EXPRESSIONS ANALYTIQUES DES FONCTIONS HARMONIQUES SPHERIQUES REELLES

$y_{lm\pm}$	Forme Cartésienne	$N_{lm} P_l^m \begin{cases} \cos m\varphi \\ \sin m\varphi \end{cases}$	$y_{lm\pm}$	Forme Cartésienne	$N_{lm} P_l^m \begin{cases} \cos m\varphi \\ \sin m\varphi \end{cases}$
y_{00}	1	P_0^0	y_{44+}	$x^4 - 6x^2y^2 + y^4$	$\frac{1}{105} P_4^4 \cos 4\varphi$
y_{11+}	x	$P_1^1 \cos\varphi$	y_{44-}	$(x^2-y^2)xy$	$\frac{1}{420} P_4^4 \sin 4\varphi$
y_{11-}	y	$P_1^1 \sin\varphi$	y_{43+}	$(x^2 - 3y^2)xz$	$\frac{1}{105} P_4^3 \cos 3\varphi$
y_{10}	z	P_1^0	y_{43-}	$(3x^2 - y^2)yz$	$\frac{1}{105} P_4^3 \sin 3\varphi$
y_{22+}	x^2-y^2	$\frac{1}{3} P_2^2 \cos 2\varphi$	y_{42+}	$(7z^2 - r^2)(x^2 - y^2)$	$\frac{2}{15} P_4^2 \cos 2\varphi$
y_{22-}	xy	$\frac{1}{6} P_2^2 \sin 2\varphi$	y_{42-}	$(7z^2 - r^2)xy$	$\frac{1}{15} P_4^2 \sin 2\varphi$
y_{21+}	xz	$\frac{1}{3} P_2^1 \cos\varphi$	y_{41+}	$(7z^2 - 3r^2)xz$	$\frac{2}{5} P_4^1 \cos\varphi$
y_{21-}	yz	$\frac{1}{3} P_2^1 \sin\varphi$	y_{41-}	$(7z^2 - 3r^2)yz$	$\frac{2}{5} P_4^1 \sin\varphi$
y_{20}	$3z^2-r^2$	$2P_2^0$	y_{40}	$7z^4 - 6z^2 r^2 + (3/5) r^4$	$\frac{8}{5} P_4^0$
y_{33+}	x^3-3xy^2	$\frac{1}{15} P_3^3 \cos 3\varphi$			
y_{33-}	$3yx^2-y^3$	$\frac{1}{15} P_3^3 \sin 3\varphi$			
y_{32+}	$(x^2-y^2)z$	$\frac{1}{15} P_3^2 \cos 2\varphi$			
y_{32-}	xyz	$\frac{1}{30} P_3^2 \sin 2\varphi$			
y_{31+}	$(5z^2-r^2)x$	$\frac{2}{3} P_3^1 \cos\varphi$			
y_{31-}	$(5z^2-r^2)y$	$\frac{2}{3} P_3^1 \sin\varphi$			
y_{30}	$(5z^2-3r^2)z$	$2P_3^0$			

Tableau (1.1) : Expressions cartésiennes des fonctions harmoniques sphériques $y_{lm\pm}$ en fonction des polynômes de Legendre P_l^m

ANNEXE 2

L'ANALYSE CHIMIQUE PAR MICROSONDE ELECTRONIQUE DES SILICATES CONSIDERES

Point 9 : (-12756, -103, -55), 2 iterations - NatCx1-4

Elt	W%	A%	Ix/Istd	Kratio	Z.A.F. coefs			Ox%	Cat#
O	42.12	59.10						0.00	0.00
Na	11.50	11.23	1.3739	0.0835	1.0038	1.0145	0.9999	15.50	0.00
Mg	0.01	0.01	0.0003	0.0001	0.9952	0.9479	1.0045	0.02	0.00
Al	14.07	11.71	1.3371	0.1150	1.0037	0.9870	0.9968	26.59	0.00
Si	22.47	17.95	0.6924	0.1846	0.9889	0.9545	0.9987	48.06	0.00
K	0.01	0.00	0.0005	0.0001	0.9881	0.9972	0.9999	0.01	0.00
Ca	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.9751	0.9919	1.0000	0.00	0.00
Fe	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.8594	0.9997	1.0000	0.00	0.00
Sr	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.8716	0.9416	0.9962	0.00	0.00
Sum	90.18	100.00						90.18	0.00

Point 12 : (-13386, 600, -55), 2 iterations - NatCx2-2

Elt	W%	A%	Ix/Istd	Kratio	Z.A.F. coefs			Ox%	Cat#
O	42.37	59.15						0.00	0.00
Na	11.29	10.97	1.3482	0.0819	1.0040	1.0136	0.9999	15.22	0.00
Mg	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.9954	0.9492	1.0046	0.00	0.00
Al	14.43	11.95	1.3731	0.1181	1.0040	0.9880	0.9967	27.27	0.00
Si	22.42	17.83	0.6911	0.1842	0.9891	0.9539	0.9987	47.97	0.00
K	0.10	0.06	0.0073	0.0008	0.9883	0.9973	1.0000	0.12	0.00
Ca	0.10	0.06	0.0028	0.0009	0.9753	0.9918	1.0000	0.14	0.00
Fe	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.8596	0.9998	1.0000	0.00	0.00
Sr	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.8717	0.9411	0.9962	0.00	0.00
Sum	90.72	100.00						90.72	0.00

Point 26 : (-14189, -1344, -51), 2 iterations - NatCx5-3

Elt	W%	A%	Ix/Istd	Kratio	Z.A.F. coefs			Ox%	Cat#
O	41.99	59.05						0.00	0.00
Na	11.50	11.25	1.3738	0.0835	1.0039	1.0148	0.9999	15.50	0.00
Mg	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.9953	0.9479	1.0046	0.00	0.00
Al	14.32	11.94	1.3609	0.1170	1.0039	0.9871	0.9967	27.06	0.00
Si	22.16	17.75	0.6821	0.1818	0.9890	0.9532	0.9987	47.40	0.00
K	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.9882	0.9973	0.9999	0.00	0.00
Ca	0.01	0.00	0.0002	0.0001	0.9752	0.9919	1.0000	0.01	0.00
Fe	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.8595	0.9997	1.0000	0.00	0.00
Sr	0.00	0.00	0.0000	0.0000	0.8716	0.9405	0.9962	0.00	0.00
Sum	89.98	100.00						89.98	0.00

Tableau (2.1.) : Analyse Chimique de plusieurs échantillons de natrolite par microsonde électronique (A% = pourcentage atomique).

SORT RESULTS

Label	Na Ox%	Al Ox%	Si Ox%	Ca Ox%	Sum Ox%	O A%	Na A%	Al A%	Si A%	Ca A%
Scol	1.32	24.10	43.92	13.40	82.74	62.08	1.09	12.07	18.66	6.10
Scol	0.31	24.52	44.74	13.60	83.17	62.45	0.25	12.22	18.92	6.16
Scol	0.52	24.66	45.16	12.50	82.84	62.52	0.42	12.29	19.10	5.67
Scol	0.04	24.56	44.80	13.38	82.78	62.57	0.03	12.29	19.02	6.09

STATISTICS

Sigma # : 2.0

	Na Ox%	Al Ox%	Si Ox%	Ca Ox%	Sum Ox%	O A%	Na A%	Al A%	Si A%	Ca A%
Mean :	0.55	24.46	44.66	13.22	82.88	62.40	0.45	12.22	18.93	6.00
Std Dev :	0.55	0.24	0.52	0.49	0.19	0.22	0.45	0.10	0.19	0.23

Tableau (2.2.) : Analyse Chimique de plusieurs échantillons de scolécite par microsonde électronique. Les légendes sont identiques à celles du tableau (2.1.).

SORT RESULTS

Label	O A%	Na A%	Mg A%	Al A%	Si A%	K A%	Ca A%	Mn A%	Fe A%
spodumène	64.65	0.10	0.00	11.63	23.53	0.00	0.01	0.05	0.03
spodumène	64.70	0.03	0.00	11.50	23.65	0.00	0.00	0.08	0.03
spodumène	64.66	0.08	0.00	11.64	23.57	0.04	0.00	0.00	0.00
spodumène	64.67	0.09	0.00	11.39	23.71	0.06*	0.00	0.04	0.04
spodumène	64.70	0.10	0.01	11.44	23.72	0.00	0.01	0.01	0.00
spodumène1	64.65	0.13	0.00	11.59	23.55	0.00	0.02	0.04	0.03
spodumène2	64.66	0.12	0.00	11.53	23.60	0.02	0.00	0.03	0.04
spodumène3	64.64	0.11	0.00	11.72	23.47	0.02	0.00	0.03	0.01
spodumène4	64.66	0.11	0.04	11.59	23.57	0.00	0.00	0.03	0.02
spodumène5	64.67	0.08	0.00	11.75	23.49	0.00	0.00	0.00	0.01

Tableau (2.3.) : Analyse Chimique de plusieurs échantillons de spodumène α par microsonde électronique. Les légendes sont identiques à celles du tableau (2.1.).

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

ANNEXE 3

LE TRAITEMENT ET L'ANALYSE DES DONNEES EXPERIMENTALES

$Y = \lvert F_O \rvert^2$		R_1	R_2	R_w	Z	N_{tot}	N_{moy}
-3.0 < Y <	-1.0	0.6338	0.5817	0.5308	1.565	6	3
-1.0 < Y <	0.0	0.9420	0.9300	0.8859	1.101	29	13
0.0 < Y <	1.0	0.8589	0.8804	0.7451	1.223	60	26
1.0 < Y <	3.0	0.2821	0.3543	0.1847	1.090	113	46
3.0 < Y <	10.0	0.0899	0.1141	0.0808	1.180	197	90
10.0 < Y <	30.0	0.0347	0.0438	0.0380	1.114	379	168
30.0 < Y <	100.0	0.0237	0.0294	0.0268	1.089	673	299
100.0 < Y <	300.0	0.0153	0.0201	0.0171	1.122	635	269
300.0 < Y <	1000.0	0.0102	0.0151	0.0113	0.987	475	123
1000.0 < Y <	3000.0	0.0076	0.0107	0.0069	0.757	359	32

Tableau (3.1.) : Facteurs de consistance interne R_1, R_2, R_w et Z (équations (III.E.10.) et (III.E.11.)) des données expérimentales de la natrolite sur chaque intervalle des carrés des facteurs de structure $Y = \lvert F_O \rvert^2$. N_{tot} et N_{moy} sont respectivement les nombres totaux de réflexions mesurées et de réflexions uniques moyennées.

$Y = \lvert F_O \rvert^2$		R_1	R_2	R_w	Z	N_{tot}	N_{moy}
-10.0 < Y <	-3.0	0.3612	0.4450	0.4717	2.219	4	2
-3.0 < Y <	-1.0	0.4929	0.5596	0.4618	1.078	64	32
-1.0 < Y <	0.0	0.9300	0.9417	0.8787	1.160	186	93
0.0 < Y <	1.0	0.8155	0.8833	0.7051	1.017	342	171
1.0 < Y <	3.0	0.3350	0.4057	0.2449	1.065	900	450
3.0 < Y <	10.0	0.0955	0.1226	0.0953	1.171	2402	1201
10.0 < Y <	30.0	0.0484	0.0616	0.0555	1.076	3890	1945
30.0 < Y <	100.0	0.0296	0.0364	0.0344	1.137	4238	2119
100.0 < Y <	300.0	0.0167	0.0230	0.0186	1.199	1883	806
300.0 < Y <	1000.0	0.0132	0.0220	0.0127	0.925	1447	226
1000.0 < Y <	3000.0	0.0213	0.0307	0.0140	1.150	1389	22

Tableau (3.2.) : Facteurs de consistance interne des données expérimentales de la scolécite sur chaque intervalle des carrés des facteurs de structure $Y = \lvert F_O \rvert^2$ (légendes identiques à celles du tableau (3.1.)).

$Y = \|F_O\|^2$		R_1	R_2	R_w	Z	N_{tot}	N_{moy}
-3.0 < Y <	-1.0	0.6809	0.7645	0.5524	1.021	81	30
-1.0 < Y <	0.0	0.9160	0.9363	0.8846	0.931	269	89
0.0 < Y <	1.0	0.8905	0.9455	0.7214	0.995	598	194
1.0 < Y <	3.0	0.4206	0.5226	0.2261	0.900	971	281
3.0 < Y <	10.0	0.1306	0.1751	0.0953	0.956	1657	471
10.0 < Y <	30.0	0.0478	0.0619	0.0414	0.934	2114	561
30.0 < Y <	100.0	0.0272	0.0358	0.0239	0.908	2714	661
100.0 < Y <	300.0	0.0196	0.0280	0.0166	0.937	2096	387
300.0 < Y <	1000.0	0.0155	0.0226	0.0132	0.865	1545	176
1000.0 < Y <	3000.0	0.0213	0.0338	0.0139	0.844	835	40
3000.0 < Y <	10000.0	0.0275	0.0379	0.0213	1.433	53	4

Tableau (3.3.a.) : Facteurs de consistance interne des données expérimentales du spodumène α pour la radiation MoKα sur chaque intervalle des carrés des facteurs de structure $Y = |F_O|^2$ (légendes identiques à celles du tableau (3.1.)).

$Y = \|F_O\|^2$		R_1	R_2	R_w	Z	N_{tot}	N_{moy}
-3.0 < Y <	-1.0	0.6436	0.7378	0.5438	1.072	175	45
-1.0 < Y <	0.0	0.9023	0.9329	0.8492	0.911	689	174
0.0 < Y <	1.0	0.8781	0.9461	0.6593	0.899	1535	388
1.0 < Y <	3.0	0.4448	0.5487	0.2519	0.918	2003	484
3.0 < Y <	10.0	0.1266	0.1731	0.0858	0.900	2786	689
10.0 < Y <	30.0	0.0442	0.0580	0.0374	0.880	2854	687
30.0 < Y <	100.0	0.0242	0.0338	0.0215	0.884	2075	492
100.0 < Y <	300.0	0.0158	0.0227	0.0141	0.777	1458	201
300.0 < Y <	1000.0	0.0151	0.0225	0.0120	0.671	1917	70
1000.0 < Y <	3000.0	0.0257	0.0341	0.0202	1.145	357	10

Tableau (3.3.b.) : Facteurs de consistance interne des données expérimentales du spodumène α pour la radiation AgKα sur chaque intervalle des carrés des facteurs de structure $Y = |F_O|^2$ (légendes identiques à celles du tableau (3.1.)).

SMAX(J) ACROSS	0.505	0.633	0.725	0.797	0.860	0.915	0.962	1.006	1.046	1.100	TOTALS
YMAX(I) DOWN											
0.245E+04	0.89	0.73	1.17	1.26	1.32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.86
	0.761E+01	0.630E+01	0.522E+01	0.691E+01	0.601E+01	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.716E+01
	0.673E+03	0.431E+03	0.263E+03	0.388E+03	0.269E+03	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.589E+03
	0.346	0.566	0.678	0.755	0.859	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.421
	148	43	15	2	1	0	0	0	0	0	209
0.228E+03	0.97	1.13	0.91	1.56	0.93	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	1.01
	0.302E+01	0.344E+01	0.383E+01	0.429E+01	0.406E+01	0.405E+01	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.343E+01
	0.170E+03	0.154E+03	0.153E+03	0.168E+03	0.133E+03	0.123E+03	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.159E+03
	0.398	0.565	0.672	0.754	0.832	0.875	0.000	0.000	0.000	0.000	0.547
	59	66	47	4	2	1	0	0	0	0	179
0.113E+03	0.98	0.89	0.89	0.00	1.53	0.00	0.00	0.34	0.00	0.47	0.93
	0.212E+01	0.266E+01	0.295E+01	0.000E+00	0.349E+01	0.000E+00	0.000E+00	0.379E+01	0.000E+00	0.378E+01	0.267E+01
	0.926E+02	0.915E+02	0.915E+02	0.000E+00	0.956E+02	0.000E+00	0.000E+00	0.966E+02	0.000E+00	0.967E+02	0.920E+02
	0.394	0.579	0.667	0.000	0.838	0.000	0.000	0.990	0.000	1.089	0.580
	30	40	40	0	3	0	0	2	0	1	116
0.731E+02	0.82	1.10	0.99	0.00	0.81	0.84	0.41	0.59	1.91	1.55	0.98
	0.174E+01	0.217E+01	0.241E+01	0.000E+00	0.254E+01	0.248E+01	0.248E+01	0.285E+01	0.241E+01	0.226E+01	0.222E+01
	0.619E+02	0.615E+02	0.625E+02	0.000E+00	0.602E+02	0.589E+02	0.565E+02	0.657E+02	0.582E+02	0.528E+02	0.617E+02
	0.399	0.574	0.659	0.000	0.813	0.874	0.954	0.991	1.011	1.074	0.614
	15	41	28	0	4	2	1	3	1	1	96
0.512E+02	1.26	1.02	0.89	0.81	1.27	0.91	0.00	0.00	0.00	0.00	1.04
	0.152E+01	0.176E+01	0.175E+01	0.185E+01	0.190E+01	0.176E+01	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.173E+01
	0.426E+02	0.449E+02	0.433E+02	0.445E+02	0.454E+02	0.416E+02	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.439E+02
	0.425	0.564	0.674	0.769	0.828	0.898	0.000	0.000	0.000	0.000	0.623
	11	19	24	4	6	1	0	0	0	0	65
0.385E+02	1.06	0.79	0.83	0.00	0.00	0.72	2.32	0.00	1.43	0.65	0.94
	0.123E+01	0.139E+01	0.135E+01	0.000E+00	0.000E+00	0.145E+01	0.138E+01	0.000E+00	0.149E+01	0.147E+01	0.134E+01
	0.343E+02	0.346E+02	0.342E+02	0.000E+00	0.000E+00	0.356E+02	0.305E+02	0.000E+00	0.360E+02	0.337E+02	0.343E+02
	0.372	0.558	0.676	0.000	0.000	0.897	0.938	0.000	1.044	1.079	0.618
	12	12	17	0	0	2	1	0	1	3	48
0.305E+02	0.67	1.10	0.88	0.00	1.56	1.76	1.40	0.90	0.00	0.82	0.94
	0.106E+01	0.108E+01	0.109E+01	0.000E+00	0.115E+01	0.119E+01	0.122E+01	0.130E+01	0.000E+00	0.127E+01	0.110E+01
	0.278E+02	0.274E+02	0.282E+02	0.000E+00	0.262E+02	0.274E+02	0.263E+02	0.283E+02	0.000E+00	0.239E+02	0.276E+02
	0.420	0.586	0.670	0.000	0.813	0.883	0.923	0.970	0.000	1.086	0.629
	12	17	13	0	1	2	3	2	0	1	51
0.237E+02	0.93	1.51	0.79	0.96	0.04	0.00	1.50	1.44	0.54	0.00	1.13
	0.761E+00	0.822E+00	0.908E+00	0.955E+00	0.105E+01	0.000E+00	0.110E+01	0.123E+01	0.119E+01	0.000E+00	0.887E+00
	0.206E+02	0.209E+02	0.210E+02	0.209E+02	0.191E+02	0.000E+00	0.191E+02	0.226E+02	0.185E+02	0.000E+00	0.207E+02
	0.398	0.598	0.670	0.767	0.859	0.000	0.927	0.989	1.007	0.000	0.639
	7	14	5	2	1	0	2	2	1	0	34
0.184E+02	1.28	1.01	0.83	0.94	0.00	0.73	0.63	0.77	0.00	0.82	0.97
	0.621E+00	0.706E+00	0.823E+00	0.877E+00	0.000E+00	0.995E+00	0.102E+01	0.108E+01	0.000E+00	0.113E+01	0.806E+00
	0.166E+02	0.166E+02	0.158E+02	0.156E+02	0.000E+00	0.162E+02	0.157E+02	0.163E+02	0.000E+00	0.165E+02	0.163E+02
	0.454	0.567	0.673	0.766	0.000	0.878	0.920	0.981	0.000	1.071	0.673
	6	21	8	4	0	2	3	4	0	2	50
0.140E+02	0.84	0.95	1.25	0.07	0.75	0.34	1.51	1.36	1.52	1.72	1.01
	0.489E+00	0.684E+00	0.759E+00	0.788E+00	0.866E+00	0.926E+00	0.967E+00	0.102E+01	0.104E+01	0.101E+01	0.779E+00
	0.125E+02	0.118E+02	0.124E+02	0.131E+02	0.123E+02	0.124E+02	0.121E+02	0.116E+02	0.121E+02	0.112E+02	0.122E+02
	0.378	0.606	0.668	0.729	0.821	0.890	0.927	0.997	1.033	1.054	0.715
	7	5	7	1	3	2	2	3	3	1	34
0.106E+02	1.42	0.62	0.72	0.52	0.31	2.56	0.00	2.55	0.12	1.67	0.99
	0.453E+00	0.595E+00	0.689E+00	0.734E+00	0.807E+00	0.889E+00	0.000E+00	0.942E+00	0.980E+00	0.100E+01	0.684E+00
	0.881E+01	0.914E+01	0.928E+01	0.948E+01	0.896E+01	0.102E+02	0.000E+00	0.903E+01	0.915E+01	0.101E+02	0.924E+01
	0.431	0.580	0.668	0.742	0.830	0.901	0.000	0.979	1.039	1.066	0.682
	4	11	7	2	1	1	0	2	1	2	31
0.782E+01	1.41	1.00	1.51	0.00	2.04	0.59	0.96	1.38	0.98	1.51	1.19
	0.430E+00	0.547E+00	0.650E+00	0.000E+00	0.729E+00	0.800E+00	0.851E+00	0.869E+00	0.900E+00	0.921E+00	0.714E+00
	0.603E+01	0.691E+01	0.712E+01	0.000E+00	0.561E+01	0.684E+01	0.636E+01	0.640E+01	0.697E+01	0.689E+01	0.679E+01
	0.444	0.593	0.669	0.000	0.811	0.876	0.939	0.971	1.029	1.087	0.780
	2	7	8	0	1	4	3	2	4	2	33
0.534E+01	1.00	1.03	1.58	0.51	0.00	0.04	1.00	0.81	2.00	1.16	1.14
	0.400E+00	0.542E+00	0.709E+00	0.771E+00	0.000E+00	0.884E+00	0.921E+00	0.845E+00	0.903E+00	0.975E+00	0.707E+00
	0.422E+01	0.410E+01	0.401E+01	0.302E+01	0.000E+00	0.422E+01	0.426E+01	0.429E+01	0.405E+01	0.451E+01	0.415E+01
	0.467	0.580	0.696	0.749	0.000	0.863	0.937	0.974	1.031	1.080	0.762
	5	9	4	1	0	1	3	2	4	4	33
0.296E+01	1.10	0.71	0.96	0.92	1.13	0.20	0.68	0.09	1.06	0.50	0.90
	0.419E+00	0.549E+00	0.772E+00	0.785E+00	0.816E+00	0.881E+00	0.101E+01	0.991E+00	0.136E+01	0.827E+00	0.735E+00
	0.194E+01	0.225E+01	0.165E+01	0.225E+01	0.172E+01	0.257E+01	0.238E+01	0.191E+01	0.141E+01	0.145E+01	0.198E+01
	0.416	0.602	0.675	0.761	0.828	0.874	0.946	0.968	1.023	1.080	0.724
	9	7	7	7	2	1	5	1	2	4	45
0.109E+01	1.11	0.88	1.02	1.71	1.80	1.55	2.08	0.71	0.40	0.89	1.08
	0.529E+00	0.806E+00	0.881E+00	0.944E+00	0.102E+01	0.114E+01	0.874E+00	0.134E+01	0.942E+00	0.122E+01	0.102E+01
	0.294E+00	0.224E+00	-0.325E+00	0.385E+00	-0.458E+00	-0.210E+00	0.865E+00	0.235E+00	0.436E+00	0.269E+00	0.112E+00
	0.393	0.587	0.681	0.771	0.843	0.893	0.953	0.989	1.031	1.070	0.852
	3	4	6	3	3	5	1	4	4	10	43
TOTALS	0.93	0.92	0.95	1.03	1.16	0.95	1.09	0.99	1.15	0.97	<RMSD/ESD>
	0.443E+01	0.257E+01	0.238E+01	0.184E+01	0.204E+01	0.131E+01	0.108E+01	0.149E+01	0.109E+01	0.123E+01	Imin
	0.349E+03	0.119E+03	0.804E+02	0.593E+02	0.512E+02	0.212E+02	0.133E+02	0.235E+02	0.985E+01	0.122E+02	Imax
	0.378	0.574	0.671	0.760	0.829	0.884	0.935	0.984	1.029	1.075	Smax
	330	316	236	30	28	24	24	27	21	31	Nref

Tableau (3.1.) : Analyse de variance sur les données moyennées de la natrolite en fonction de $S = \sin\theta/\lambda$ horizontalement et de l'intensité I des réflexions verticalement (voir paragraphe **III.F-**).

SMAX(J) ACROSS	.595	.750	.857	.943	1.017	1.081	1.137	1.190	1.237	1.281	TOTALS
YMAX(I) DOWN											
.205E+04	1.16	.99	.77	.65	.00	.00	.00	.00	.00	.00	1.14
	.455E+01	.391E+01	.394E+01	.424E+01	.000E+00	.000E+00	.000E+00	.000E+00	.000E+00	.000E+00	.437E+01
	.268E+03	.135E+03	.106E+03	.106E+03	.000E+00	.000E+00	.000E+00	.000E+00	.000E+00	.000E+00	.230E+03
	.403	.662	.796	.861	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.480
	923	312	41	2	0	0	0	0	0	0	1278
.842E+02	.94	.96	.87	.95	2.27	.00	.00	.00	.00	.00	.94
	.210E+01	.269E+01	.292E+01	.309E+01	.314E+01	.000E+00	.000E+00	.000E+00	.000E+00	.000E+00	.255E+01
	.605E+02	.613E+02	.556E+02	.534E+02	.463E+02	.000E+00	.000E+00	.000E+00	.000E+00	.000E+00	.595E+02
	.473	.678	.802	.875	.982	.000	.000	.000	.000	.000	.640
	417	501	242	46	1	0	0	0	0	0	1207
.421E+02	.92	.90	.90	.98	.86	.00	.00	.00	.00	.00	.91
	.166E+01	.209E+01	.232E+01	.233E+01	.247E+01	.000E+00	.000E+00	.000E+00	.000E+00	.000E+00	.210E+01
	.341E+02	.341E+02	.332E+02	.319E+02	.331E+02	.000E+00	.000E+00	.000E+00	.000E+00	.000E+00	.336E+02
	.499	.686	.807	.877	.978	.000	.000	.000	.000	.000	.708
	208	302	318	91	11	0	0	0	0	0	930
.263E+02	.94	.86	.96	.90	.94	.89	.30	.26	.00	.00	.92
	.138E+01	.160E+01	.163E+01	.163E+01	.156E+01	.150E+01	.139E+01	.161E+01	.000E+00	.000E+00	.158E+01
	.220E+02	.219E+02	.218E+02	.219E+02	.195E+02	.196E+02	.185E+02	.200E+02	.000E+00	.000E+00	.218E+02
	.499	.673	.809	.877	.998	1.028	1.093	1.186	.000	.000	.737
	122	200	270	128	4	5	1	3	0	0	733
.178E+02	.85	.87	.99	.85	.84	.10	.68	.80	.88	1.80	.90
	.106E+01	.113E+01	.111E+01	.115E+01	.128E+01	.119E+01	.129E+01	.150E+01	.147E+01	.144E+01	.112E+01
	.154E+02	.155E+02	.151E+02	.152E+02	.166E+02	.133E+02	.143E+02	.152E+02	.163E+02	.135E+02	.152E+02
	.489	.682	.804	.876	.985	1.049	1.107	1.168	1.212	1.249	.747
	72	178	214	85	5	2	7	3	2	1	569
.128E+02	.83	1.13	.93	.86	1.05	1.04	.80	.41	1.19	.08	.95
	.805E+00	.838E+00	.913E+00	.970E+00	.102E+01	.114E+01	.119E+01	.127E+01	.135E+01	.138E+01	.913E+00
	.112E+02	.112E+02	.112E+02	.112E+02	.103E+02	.110E+02	.111E+02	.115E+02	.112E+02	.108E+02	.112E+02
	.472	.680	.804	.878	.980	1.049	1.099	1.150	1.232	1.251	.777
	36	113	192	76	2	9	6	5	3	2	444
.974E+01	.98	.94	.91	.96	1.10	1.49	.82	.89	1.31	.80	.96
	.624E+00	.729E+00	.831E+00	.891E+00	.100E+01	.114E+01	.112E+01	.126E+01	.124E+01	.143E+01	.836E+00
	.854E+01	.873E+01	.863E+01	.861E+01	.850E+01	.894E+01	.834E+01	.873E+01	.816E+01	.814E+01	.863E+01
	.501	.686	.812	.874	.976	1.042	1.110	1.159	1.210	1.254	.795
	39	80	113	71	15	8	7	8	5	2	348
.753E+01	1.16	1.02	.95	1.05	1.03	.96	1.28	.77	.81	.45	1.01
	.519E+00	.682E+00	.784E+00	.854E+00	.981E+00	.110E+01	.107E+01	.117E+01	.126E+01	.121E+01	.782E+00
	.668E+01	.675E+01	.666E+01	.678E+01	.688E+01	.640E+01	.674E+01	.627E+01	.688E+01	.675E+01	.670E+01
	.501	.691	.806	.874	.975	1.055	1.108	1.167	1.204	1.262	.793
	34	48	106	44	8	5	8	3	5	3	264
.579E+01	1.31	1.16	1.09	1.06	1.30	1.40	.76	.81	.35	1.52	1.10
	.491E+00	.614E+00	.764E+00	.822E+00	.101E+01	.104E+01	.110E+01	.122E+01	.122E+01	.126E+01	.794E+00
	.519E+01	.497E+01	.503E+01	.518E+01	.477E+01	.502E+01	.504E+01	.514E+01	.523E+01	.534E+01	.507E+01
	.534	.668	.806	.877	.991	1.045	1.101	1.158	1.214	1.256	.829
	21	40	97	46	8	6	9	11	5	5	248
.438E+01	.77	1.03	.96	.94	1.08	.91	.61	.71	1.12	1.33	.95
	.443E+00	.611E+00	.821E+00	.836E+00	.104E+01	.111E+01	.114E+01	.131E+01	.117E+01	.129E+01	.811E+00
	.378E+01	.383E+01	.385E+01	.384E+01	.367E+01	.406E+01	.369E+01	.388E+01	.366E+01	.371E+01	.382E+01
	.500	.679	.803	.881	.986	1.046	1.107	1.167	1.216	1.267	.824
	25	38	84	42	5	8	7	5	9	7	230
.328E+01	1.35	1.04	.97	1.06	1.17	.64	1.27	.56	.97	.76	1.00
	.455E+00	.675E+00	.802E+00	.889E+00	.800E+00	.123E+01	.150E+01	.134E+01	.140E+01	.133E+01	.845E+00
	.288E+01	.281E+01	.279E+01	.281E+01	.301E+01	.296E+01	.282E+01	.280E+01	.295E+01	.288E+01	.282E+01
	.511	.681	.807	.880	.968	1.053	1.115	1.154	1.211	1.266	.827
	16	43	79	41	3	7	2	9	8	5	213
.235E+01	1.44	.94	.91	.86	.31	.80	.51	.62	1.00	.70	.90
	.505E+00	.754E+00	.872E+00	.103E+01	.977E+00	.126E+01	.141E+01	.116E+01	.135E+01	.151E+01	.935E+00
	.197E+01	.199E+01	.196E+01	.195E+01	.181E+01	.192E+01	.190E+01	.171E+01	.186E+01	.195E+01	.195E+01
	.537	.691	.800	.879	.961	1.050	1.119	1.156	1.217	1.257	.838
	12	37	74	35	5	14	4	4	4	7	196
.151E+01	1.18	1.10	.97	.74	.89	1.30	.72	.94	1.21	.81	.99
	.548E+00	.804E+00	.933E+00	.108E+01	.105E+01	.108E+01	.135E+01	.133E+01	.142E+01	.155E+01	.982E+00
	.104E+01	.107E+01	.105E+01	.109E+01	.927E+00	.106E+01	.999E+00	.100E+01	.932E+00	.114E+01	.105E+01
	.483	.690	.814	.881	.976	1.048	1.106	1.151	1.210	1.251	.843
	15	42	68	22	5	7	9	6	8	9	191
.570E+00	.69	.92	1.13	.78	1.35	.53	1.07	.98	.80	.94	.96
	.617E+00	.933E+00	.108E+01	.119E+01	.133E+01	.997E+00	.144E+01	.163E+01	.152E+01	.165E+01	.117E+01
	.112E+00	.661E-01	.386E-01	.516E-01	-.113E+00	-.160E+00	-.595E-01	-.521E-01	.166E+00	.131E-01	.428E-01
	.513	.694	.808	.874	.976	1.071	1.118	1.172	1.213	1.255	.877
	10	27	51	29	5	1	3	10	10	12	158
-.613E+00	.31	.96	1.12	1.25	1.05	.87	.34	.46	.87	.25	.89
	.766E+00	.993E+00	.112E+01	.121E+01	.141E+01	.153E+01	.152E+01	.169E+01	.175E+01	.181E+01	.133E+01
	-.115E+01	-.956E+00	-.118E+01	-.142E+01	-.178E+01	-.198E+01	-.124E+01	-.135E+01	-.129E+01	-.173E+01	-.132E+01
	.584	.713	.817	.883	.979	1.048	1.118	1.162	1.201	1.263	.946
	2	5	19	8	3	2	5	4	6	4	58
TOTAL	1.11	.96	.94	.93	1.02	.99	.78	.73	.96	.88	<RMSD/ESD>
	.296E+01	.207E+01	.155E+01	.138E+01	.131E+01	.119E+01	.124E+01	.137E+01	.138E+01	.148E+01	Imin
	.146E+03	.473E+02	.216E+02	.157E+02	.106E+02	.595E+01	.565E+01	.507E+01	.359E+01	.273E+01	Imax
	.448	.678	.806	.877	.979	1.047	1.108	1.161	1.212	1.258	Smax
	1952	1966	1968	766	80	74	68	71	65	57	Nref

Tableau (3.2.) : Analyse de variance sur les données moyennées de la scolécite en fonction de $S = \sin\theta/\lambda$ horizontalement et de l'intensité I des réflexions verticalement (voir paragraphe **III.F-**).

SMAX(J) ACROSS	.566	.713	.814	.897	.967	1.026	1.080	1.131	1.176	1.217	TOTALS
YMAX(I) DOWN											
.339E+04	1.06	.72	1.34	.90	2.28	.41	.00	.00	.00	.00	.99
	.160E+02	.103E+02	.827E+01	.851E+01	.835E+01	.756E+01	.000E+00	.000E+00	.000E+00	.000E+00	.130E+02
	.104E+04	.619E+03	.493E+03	.499E+03	.478E+03	.390E+03	.000E+00	.000E+00	.000E+00	.000E+00	.825E+03
	.391	.641	.756	.842	.926	1.004	.000	.000	.000	.000	.532
	108	52	26	8	2	1	0	0	0	0	197
.344E+03	.95	.97	1.16	1.24	1.29	.99	1.02	1.54	.74	.00	1.02
	.396E+01	.438E+01	.481E+01	.465E+01	.495E+01	.465E+01	.454E+01	.401E+01	.448E+01	.000E+00	.449E+01
	.236E+03	.246E+03	.253E+03	.225E+03	.237E+03	.206E+03	.198E+03	.185E+03	.221E+03	.000E+00	.233E+03
	.412	.650	.763	.856	.927	1.000	1.049	1.110	1.145	.000	.753
	36	46	28	33	18	21	9	3	3	0	197
.167E+03	1.02	1.22	1.20	1.06	.88	1.03	1.05	.85	1.12	1.26	1.05
	.243E+01	.275E+01	.305E+01	.326E+01	.354E+01	.350E+01	.351E+01	.311E+01	.315E+01	.335E+01	.308E+01
	.138E+03	.133E+03	.132E+03	.134E+03	.142E+03	.131E+03	.132E+03	.127E+03	.134E+03	.148E+03	.135E+03
	.418	.631	.761	.844	.935	1.000	1.051	1.099	1.154	1.195	.821
	33	24	30	22	23	18	13	12	13	7	195
.104E+03	.85	1.04	.99	.94	1.02	1.02	1.06	1.09	.74	1.17	.96
	.170E+01	.205E+01	.234E+01	.246E+01	.256E+01	.277E+01	.277E+01	.242E+01	.236E+01	.230E+01	.242E+01
	.841E+02	.826E+02	.859E+02	.831E+02	.830E+02	.887E+02	.884E+02	.845E+02	.841E+02	.816E+02	.849E+02
	.445	.652	.762	.859	.932	.991	1.052	1.108	1.157	1.193	.889
	17	15	25	34	26	21	26	17	7	7	195
.697E+02	.96	.79	1.15	.77	.97	.94	.79	.63	1.06	.67	.90
	.131E+01	.166E+01	.190E+01	.205E+01	.216E+01	.223E+01	.225E+01	.199E+01	.194E+01	.187E+01	.197E+01
	.575E+02	.590E+02	.597E+02	.593E+02	.589E+02	.580E+02	.611E+02	.594E+02	.579E+02	.592E+02	.590E+02
	.443	.638	.762	.854	.941	.997	1.060	1.111	1.155	1.205	.911
	11	28	20	19	25	25	19	19	19	9	194
.490E+02	1.06	1.01	.96	1.07	.89	.95	.86	.96	.73	1.01	.98
	.106E+01	.137E+01	.159E+01	.173E+01	.182E+01	.191E+01	.189E+01	.165E+01	.164E+01	.157E+01	.166E+01
	.412E+02	.416E+02	.410E+02	.426E+02	.422E+02	.430E+02	.413E+02	.395E+02	.417E+02	.406E+02	.415E+02
	.438	.643	.771	.861	.936	.996	1.059	1.103	1.148	1.198	.920
	14	18	26	18	22	26	23	18	11	19	195
.345E+02	1.05	.88	1.10	.88	.99	.96	.83	1.15	.95	.86	.98
	.955E+00	.114E+01	.137E+01	.148E+01	.156E+01	.166E+01	.164E+01	.145E+01	.141E+01	.139E+01	.143E+01
	.299E+02	.298E+02	.307E+02	.302E+02	.294E+02	.297E+02	.297E+02	.293E+02	.292E+02	.305E+02	.298E+02
	.504	.637	.760	.857	.928	.995	1.052	1.108	1.155	1.196	.956
	12	17	18	16	21	17	27	21	25	21	195
.250E+02	1.06	.91	1.05	.83	.83	.83	.84	.68	1.08	.81	.90
	.744E+00	.101E+01	.119E+01	.128E+01	.136E+01	.143E+01	.142E+01	.125E+01	.122E+01	.117E+01	.125E+01
	.220E+02	.217E+02	.217E+02	.214E+02	.215E+02	.212E+02	.210E+02	.210E+02	.209E+02	.206E+02	.212E+02
	.436	.651	.773	.859	.932	.997	1.048	1.111	1.150	1.198	.966
	6	17	18	21	21	24	22	13	28	23	193
.174E+02	.93	.82	.90	.90	.87	.76	.91	1.22	.79	1.04	.90
	.634E+00	.866E+00	.993E+00	.112E+01	.116E+01	.125E+01	.127E+01	.110E+01	.106E+01	.103E+01	.109E+01
	.145E+02	.147E+02	.138E+02	.146E+02	.140E+02	.141E+02	.145E+02	.143E+02	.140E+02	.140E+02	.142E+02
	.460	.655	.764	.864	.937	.996	1.052	1.110	1.153	1.201	.975
	11	7	14	22	23	24	17	35	22	16	191
.116E+02	1.07	.88	.95	.87	.94	.92	.79	1.04	1.10	1.07	.96
	.498E+00	.722E+00	.880E+00	.100E+01	.104E+01	.113E+01	.110E+01	.100E+01	.981E+00	.951E+00	.969E+00
	.102E+02	.939E+01	.952E+01	.965E+01	.939E+01	.955E+01	.946E+01	.965E+01	.989E+01	.984E+01	.964E+01
	.391	.640	.764	.864	.931	1.000	1.058	1.106	1.155	1.193	.975
	8	14	18	19	18	22	21	22	22	32	196
.782E+01	.89	.74	.93	.88	1.00	.98	.98	.89	1.08	1.07	.94
	.492E+00	.639E+00	.791E+00	.879E+00	.988E+00	.107E+01	.106E+01	.978E+00	.910E+00	.882E+00	.915E+00
	.653E+01	.597E+01	.610E+01	.635E+01	.677E+01	.661E+01	.642E+01	.671E+01	.629E+01	.614E+01	.641E+01
	.467	.641	.764	.847	.931	.999	1.055	1.105	1.153	1.193	.984
	7	10	16	21	21	16	25	28	24	24	192
.502E+01	1.25	.86	.97	.94	.85	1.00	.98	1.28	1.05	1.02	1.03
	.430E+00	.623E+00	.813E+00	.895E+00	.107E+01	.114E+01	.104E+01	.924E+00	.995E+00	.873E+00	.920E+00
	.375E+01	.375E+01	.377E+01	.377E+01	.382E+01	.365E+01	.383E+01	.352E+01	.367E+01	.376E+01	.372E+01
	.464	.663	.774	.873	.928	.996	1.057	1.104	1.152	1.199	.967
	9	17	19	9	24	18	29	27	20	20	192
.269E+01	1.05	.80	1.00	.87	.89	.84	.92	.76	.88	.79	.91
	.429E+00	.623E+00	.853E+00	.103E+01	.105E+01	.115E+01	.118E+01	.109E+01	.106E+01	.953E+00	.996E+00
	.216E+01	.204E+01	.212E+01	.200E+01	.189E+01	.201E+01	.207E+01	.193E+01	.204E+01	.191E+01	.201E+01
	.457	.631	.779	.855	.930	.993	1.056	1.101	1.150	1.198	.989
	10	10	16	12	14	24	25	19	30	28	188
.135E+01	.75	.93	.96	.78	.92	.81	.94	1.08	.85	.88	.88
	.568E+00	.715E+00	.878E+00	.104E+01	.127E+01	.121E+01	.129E+01	.117E+01	.124E+01	.120E+01	.112E+01
	.867E+00	.793E+00	.767E+00	.955E+00	.849E+00	.839E+00	.914E+00	.795E+00	.754E+00	.865E+00	.839E+00
	.491	.633	.777	.859	.929	.997	1.055	1.106	1.154	1.198	.987
	9	13	13	18	21	18	22	24	28	29	195
.313E+00	.65	.88	.93	.87	.86	.89	.88	1.00	.82	1.05	.89
	.715E+00	.767E+00	.111E+01	.122E+01	.132E+01	.141E+01	.138E+01	.145E+01	.137E+01	.123E+01	.130E+01
	.215E+00	-.121E+00	-.376E+00	-.306E+00	-.352E+00	-.377E+00	-.217E+00	-.547E+00	-.581E+00	-.484E+00	-.410E+00
	.538	.642	.762	.863	.939	1.001	1.058	1.106	1.156	1.196	1.022
	3	7	8	22	16	20	16	36	25	26	179
TOTALS	1.02	.84	1.06	.94	.95	.92	.91	1.01	.95	.96	<RMSD/ESD>
	.697E+01	.337E+01	.243E+01	.213E+01	.191E+01	.191E+01	.171E+01	.142E+01	.138E+01	.123E+01	Imin
	.437E+03	.175E+03	.101E+03	.705E+02	.505E+02	.451E+02	.339E+02	.247E+02	.241E+02	.186E+02	Imax
	.423	.643	.765	.857	.933	.997	1.055	1.106	1.153	1.197	Smax
	294	295	295	294	295	295	294	294	277	261	Nref

Tableau (3.3.a.) : Analyse de variance sur les données moyennées du spodumène α pour la radiation MoKα en fonction de $S = \sin\theta/\lambda$ horizontalement et de l'intensité I des réflexions verticalement (voir paragraphe **III.F-**).

SMAX(J) ACROSS	.582	.735	.842	.927	.997	1.062	1.118	1.168	1.216	1.259	TOTALS
YMAX(I) DOWN											
.165E+04	.79	.93	1.03	1.61	1.25	.48	.00	.00	.00	.00	.80
	.800E+01	.454E+01	.408E+01	.360E+01	.387E+01	.375E+01	.000E+00	.000E+00	.000E+00	.000E+00	.639E+01
	.440E+03	.235E+03	.204E+03	.166E+03	.176E+03	.161E+03	.000E+00	.000E+00	.000E+00	.000E+00	.343E+03
	.403	.665	.787	.881	.957	1.005	.000	.000	.000	.000	.544
	122	58	28	6	2	1	0	0	0	0	217
.129E+03	.77	.90	1.04	1.05	1.16	1.06	1.10	.88	.74	.00	.94
	.175E+01	.209E+01	.219E+01	.226E+01	.230E+01	.227E+01	.216E+01	.237E+01	.216E+01	.000E+00	.212E+01
	.884E+02	.951E+02	.914E+02	.870E+02	.838E+02	.822E+02	.750E+02	.841E+02	.691E+02	.000E+00	.885E+02
	.416	.667	.795	.888	.959	1.025	1.087	1.143	1.204	.000	.766
	42	50	36	32	20	24	6	5	2	0	217
.636E+02	.93	.91	.98	.96	.89	.95	.91	1.03	1.14	.75	.95
	.118E+01	.136E+01	.146E+01	.153E+01	.166E+01	.166E+01	.159E+01	.181E+01	.185E+01	.204E+01	.151E+01
	.524E+02	.519E+02	.495E+02	.469E+02	.483E+02	.491E+02	.441E+02	.527E+02	.536E+02	.595E+02	.497E+02
	.453	.668	.793	.882	.962	1.028	1.088	1.146	1.186	1.253	.852
	33	29	35	22	27	27	20	13	10	1	217
.383E+02	1.10	1.01	1.11	.93	1.10	.87	1.02	.77	1.00	.90	.99
	.844E+00	.975E+00	.112E+01	.123E+01	.132E+01	.132E+01	.132E+01	.140E+01	.139E+01	.148E+01	.122E+01
	.313E+02	.302E+02	.312E+02	.313E+02	.309E+02	.313E+02	.304E+02	.319E+02	.300E+02	.325E+02	.311E+02
	.480	.661	.795	.881	.964	1.034	1.087	1.144	1.191	1.239	.918
	18	26	28	32	27	23	18	15	16	14	217
.261E+02	.98	.98	.83	.83	1.04	.90	.83	1.06	.97	.95	.95
	.637E+00	.815E+00	.914E+00	.102E+01	.112E+01	.112E+01	.116E+01	.118E+01	.118E+01	.125E+01	.105E+01
	.211E+02	.218E+02	.211E+02	.213E+02	.213E+02	.213E+02	.228E+02	.215E+02	.209E+02	.214E+02	.214E+02
	.436	.655	.776	.881	.963	1.026	1.085	1.143	1.195	1.235	.937
	15	22	23	24	40	24	15	25	12	17	217
.177E+02	.94	.87	.89	.76	.95	.87	.99	.71	.94	.94	.91
	.563E+00	.688E+00	.805E+00	.897E+00	.990E+00	.972E+00	.998E+00	.104E+01	.106E+01	.110E+01	.924E+00
	.150E+02	.151E+02	.149E+02	.153E+02	.157E+02	.147E+02	.152E+02	.154E+02	.149E+02	.151E+02	.151E+02
	.484	.664	.795	.883	.964	1.030	1.086	1.138	1.196	1.236	.968
	14	22	30	15	19	21	32	13	26	25	217
.129E+02	1.29	.78	.92	1.01	.96	.95	.93	.95	.89	.93	.95
	.498E+00	.606E+00	.706E+00	.802E+00	.890E+00	.874E+00	.897E+00	.947E+00	.970E+00	.984E+00	.838E+00
	.112E+02	.109E+02	.104E+02	.109E+02	.107E+02	.110E+02	.108E+02	.113E+02	.110E+02	.104E+02	.109E+02
	.486	.664	.789	.887	.964	1.031	1.088	1.144	1.191	1.235	.976
	12	23	13	30	21	28	18	30	23	19	217
.903E+01	.66	.93	.84	.94	.99	1.07	.96	.95	.89	.98	.94
	.419E+00	.562E+00	.641E+00	.717E+00	.800E+00	.785E+00	.805E+00	.856E+00	.899E+00	.937E+00	.787E+00
	.767E+01	.767E+01	.785E+01	.768E+01	.742E+01	.757E+01	.731E+01	.750E+01	.771E+01	.759E+01	.758E+01
	.482	.685	.790	.880	.965	1.033	1.090	1.141	1.192	1.237	1.015
	10	12	15	22	26	26	19	31	29	27	217
.619E+01	1.19	.94	1.12	.92	1.01	1.05	1.03	.89	1.04	1.03	1.01
	.358E+00	.493E+00	.631E+00	.685E+00	.777E+00	.758E+00	.783E+00	.831E+00	.836E+00	.878E+00	.747E+00
	.504E+01	.509E+01	.515E+01	.515E+01	.494E+01	.521E+01	.517E+01	.524E+01	.505E+01	.505E+01	.511E+01
	.447	.671	.793	.891	.966	1.033	1.098	1.139	1.191	1.234	1.011
	11	11	18	23	26	19	20	28	29	31	216
.425E+01	.83	.94	.98	1.01	.85	1.10	.99	1.06	1.04	.87	.97
	.308E+00	.471E+00	.587E+00	.710E+00	.770E+00	.799E+00	.801E+00	.869E+00	.946E+00	.955E+00	.776E+00
	.360E+01	.363E+01	.350E+01	.361E+01	.354E+01	.361E+01	.343E+01	.377E+01	.350E+01	.358E+01	.356E+01
	.415	.661	.793	.885	.967	1.025	1.093	1.144	1.192	1.241	1.012
	6	14	20	19	23	26	36	24	25	24	217
.283E+01	.88	1.03	.89	1.00	.85	.98	.97	.91	.98	.96	.95
	.339E+00	.471E+00	.631E+00	.735E+00	.891E+00	.854E+00	.812E+00	.937E+00	.955E+00	.941E+00	.811E+00
	.226E+01	.245E+01	.224E+01	.233E+01	.228E+01	.231E+01	.231E+01	.232E+01	.232E+01	.225E+01	.230E+01
	.476	.672	.790	.900	.961	1.036	1.084	1.148	1.190	1.236	1.014
	9	10	25	23	16	22	24	35	27	26	217
.178E+01	.93	1.03	.95	.88	.89	1.03	.95	.96	.88	.96	.95
	.365E+00	.565E+00	.775E+00	.794E+00	.978E+00	.938E+00	.100E+01	.101E+01	.107E+01	.107E+01	.919E+00
	.142E+01	.134E+01	.148E+01	.137E+01	.138E+01	.142E+01	.137E+01	.140E+01	.137E+01	.140E+01	.139E+01
	.516	.674	.787	.889	.964	1.039	1.091	1.142	1.193	1.238	1.021
	7	19	11	28	19	20	25	20	39	29	217
.108E+01	.75	.86	1.01	.85	1.00	.91	.87	.88	.79	1.03	.91
	.407E+00	.601E+00	.782E+00	.896E+00	.103E+01	.955E+00	.937E+00	.101E+01	.112E+01	.113E+01	.942E+00
	.764E+00	.974E+00	.804E+00	.750E+00	.833E+00	.775E+00	.828E+00	.831E+00	.844E+00	.759E+00	.810E+00
	.446	.664	.799	.879	.971	1.039	1.095	1.148	1.193	1.234	1.014
	13	12	18	16	23	20	29	29	19	38	217
.555E+00	.91	1.05	.68	.74	.77	.91	.94	.80	.83	.90	.85
	.565E+00	.730E+00	.838E+00	.970E+00	.967E+00	.111E+01	.109E+01	.112E+01	.113E+01	.125E+01	.105E+01
	.212E+00	.282E+00	.329E+00	.289E+00	.250E+00	.278E+00	.236E+00	.264E+00	.297E+00	.229E+00	.264E+00
	.532	.670	.789	.891	.966	1.026	1.091	1.140	1.195	1.238	1.038
	9	9	14	18	15	25	38	33	27	29	217
-.624E-01	.87	1.13	.74	.74	.96	.85	.94	.94	.84	.88	.88
	.656E+00	.696E+00	.863E+00	.110E+01	.117E+01	.112E+01	.110E+01	.120E+01	.125E+01	.125E+01	.114E+01
	-.295E+00	-.420E+00	-.428E+00	-.486E+00	-.767E+00	-.726E+00	-.677E+00	-.750E+00	-.688E+00	-.615E+00	-.645E+00
	.540	.636	.791	.891	.964	1.031	1.091	1.149	1.192	1.236	1.066
	4	8	11	15	21	19	24	24	41	36	203
TOTALS	.82	.94	.95	.93	.97	.96	.95	.92	.92	.95	<RMSD/ESD>
	.356E+01	.164E+01	.130E+01	.111E+01	.114E+01	.113E+01	.103E+01	.107E+01	.109E+01	.109E+01	Imin
	.186E+03	.677E+02	.401E+02	.226E+02	.185E+02	.178E+02	.104E+02	.100E+02	.805E+01	.637E+01	Imax
	.438	.665	.791	.886	.964	1.031	1.090	1.144	1.192	1.236	Smax
	325	325	325	325	325	325	324	325	325	316	Nref

Tableau (3.3.b.) : Analyse de variance sur les données moyennées du spodumène α pour la radiation AgKα en fonction de S = sinθ/λ horizontalement et de l'intensité I des réflexions verticalement (voir paragraphe **III.F-**).

ANNEXE 4

LES RESULTATS DES AFFINEMENTS DANS NOS COMPOSES

	x	*y*	*z*
Si_1*	0.0	0.0	0.0
Si_2	0.15328 (1)	0.21132 (1)	-0.37706 (5)
Al	0.03743 (1)	0.09372 (1)	-0.38460 (5)
O_1	0.02272 (4)	0.06849 (4)	-0.13388 (13)
O_2	0.07016 (3)	0.18173 (3)	-0.38993 (11)
O_3	0.09846 (3)	0.03516 (3)	-0.49946 (12)
O_4	0.20648 (4)	0.15263 (4)	-0.27395 (13)
O_5	0.18019 (5)	0.22730 (6)	-0.60984 (13)
Na	0.22077 (2)	0.03073 (2)	-0.38239 (8)
Ow	0.05655 (9)	0.18944 (8)	0.11141 (27)
H_1**	0.05175	0.14576	0.03300
H_2**	0.10293	0.19380	0.18315

* La position de l'atome Si_1, prise comme origine de la maille, a été maintenue constante durant tous les affinements.

** Les coordonnées fractionnaires des atomes H_1 et H_2 sont telles que les distances Ow – H de la molécule d'eau ont été fixées à 0.95 Å durant les affinements.

Tableau (4.1.a.) : Coordonnées fractionnaires des atomes de l'unité asymétrique de la natrolite après l'affinement multipolaire. Les écarts-type sur ces paramètres sont donnés entre parenthèses.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Si_1	800 (8)	782 (8)	428 (7)	0	0	43 (13)
Si_2	519 (5)	636 (5)	631 (5)	-89 (9)	-58 (9)	-125 (8)
Al	661 (6)	524 (5)	626 (6)	-74 (11)	-76 (11)	-80 (9)
O_1	2098 (25)	1147 (19)	943 (18)	707 (38)	354 (44)	-482 (36)
O_2	596 (13)	693 (13)	1177 (17)	-46 (20)	-148 (30)	-349 (22)
O_3	1161 (18)	943 (17)	1644 (21)	-1204 (33)	77 (34)	436 (28)
O_4	957 (20)	1108 (21)	1649 (26)	137 (38)	-1058 (37)	427 (35)
O_5	1212 (24)	2178 (30)	953 (25)	467 (46)	716 (40)	-569 (46)
Na	1594 (12)	1635 (12)	1847 (14)	-350 (26)	-612 (25)	-319 (19)
Ow	2345 (43)	2249 (44)	1902 (42)	-164 (87)	-183 (87)	477 (77)
H_1*	7942 (656)					
H_2*	9030 (842)					

* Affinement de l'agitation thermique isotrope des atomes H

Tableau (4.1.b.) : Paramètres d'agitation thermique anisotrope U^{ij} ($\times 10^5$) des atomes correspondants de la natrolite (en $Å^2$) après l'affinement multipolaire (données moyennées en mmm). Les écarts-type sont donnés entre parenthèses.

	Si_1	Si_2	Al_1	O_1	O_2	O_3	O_4	O_5	Ow_1	H_{11}	H_{12}
κ	1.12(2)	1.08(1)	1.55(13)	0.963(2)	0.944(2)	0.954(2)	0.957(2)	0.968(2)	0.971(5)	1.18(8)	1.35(15)
κ'	1.31(5)	1.38(3)	0.98(2)	0.78(7)	0.71(3)	0.61(5)	0.89(6)	1.02(8)	1.18(9)	1.2 (2)	1.0(5)
P^{val}	1.25(8)	2.60(14)	0.88(2)	6.58(5)	6.93(5)	6.93(6)	6.82(6)	6.70(4)	6.44(7)	0.90(4)	0.66(4)
P_{11}	*	-0.07(5)	-	-0.06(3)	0.05(3)	-	-	-	-0.07(3)	0.18(3)	-
P_{1-1}	*	0.07(5)	-	0.08(3)	0.04(2)	0.05(4)	0.08(2)	0.08(2)	-0.05(3)	-0.04(2)	0.03(3)
P_{10}	-0.06(4)	-	-	-	0.05(4)	-	-	-	-0.03(3)	-0.08(3)	-
P_{20}	-0.05(2)	-0.07(4)	0.2(1)	-	-0.04(2)	-0.04(4)	-	-	-0.04(3)		
P_{21}	*	-	0.3(2)	-0.04(3)	-	-0.06(3)	-0.08(2)	-	0.04(3)		
P_{2-1}	*	0.14(4)	-	0.07(3)	0.05(3)	-	0.03(2)	-0.03(2)	0.03(3)		
P_{22}	-	-	0.1(1)	0.04(3)	0.07(2)	0.04(4)	-	-	-0.09(3)		
P_{2-2}	0.03(3)	0.07(4)	-	-	-0.07(2)	-0.04(3)	-	-	-		
P_{30}	-0.06(4)	-	-	-	-	-	-	-	0.03(2)		
P_{31}	*	-	-	-	-	-	-0.03(3)	-	-0.03(2)		
P_{3-1}	*	0.13(5)	-	-	-	-0.04(4)	-	0.03(2)	-		
P_{32}	0.15(3)	0.16(4)	0.3(1)	-	-0.04(4)	-	0.03(2)	-	-		
P_{3-2}	-0.13(3)	0.35(4)	0.5(1)	-	-0.07(4)	0.07(4)	-0.04(2)	-	-		
P_{33}	*	0.07(4)	-0.2(1)	-	0.12(2)	0.04(3)	0.03(2)	-	-0.04(2)		
P_{3-3}	*	-	-	-	-0.03(2)	-0.05(4)	0.02(2)	-	-		
P_{40}	-0.03(2)	-0.10(4)	-								
P_{41}	*	-	-0.09(7)								
P_{4-1}	*	-0.03(3)	-								
P_{42}	0.02(2)	-	-								
P_{4-2}	-0.04(3)	-0.06(4)	-0.2(1)								
P_{43}	*	-	-								
P_{4-3}	*	-	-								
P_{44}	0.03(2)	-0.06(3)	-0.09(8)								
P_{4-4}	-0.03(2)	-	-								

* Populations multipolaires de Si_1 non affinées pour respecter la symétrie de l'axe binaire.

Tableau (4.1.c.) : Paramètres de valence P^{val}, multipolaires P_{lm} et coefficients κ, κ' des atomes de la natrolite. Seules les valeurs significatives ont été reportées par rapport à l'écart-type donné entre parenthèses.

	κ	P^{val}
Si_1	1.12 (2)	2.16 (12)
Si_2	1.08 (2)	2.35 (10)
Al	1.10 (2)	1.49 (11)
O_1	0.950 (4)	6.90 (5)
O_2	0.930 (2)	7.21 (5)
O_3	0.950 (4)	7.03 (5)
O_4	0.950 (4)	7.07 (5)
O_5	0.963 (4)	6.87 (5)
Na*	1.0	0.0
Ow	0.970 (2)	6.59 (3)
H_1	1.17 (5)	0.76 (3)
H_2	1.32 (7)	0.64 (3)

* Les valeurs κ et P^{val} de Na^+ ont été fixées durant l'affinement.

Tableau (4.1.d.) : κ et P^{val} des atomes de l'unité asymétrique de la natrolite, obtenus en fin d'affinement Kappa.

	x	*y*	*z*
Si_1*	0.0	0.00440 (1)	0.0
Si_2	0.14988 (2)	0.20684 (1)	0.62016 (6)
Si_{20}	-0.16554 (2)	-0.20757 (1)	0.62541 (6)
Al_1	0.03301 (2)	0.09166 (2)	0.61111 (6)
Al_{10}	-0.04989 (2)	-0.08706 (2)	0.61566 (6)
O_1	0.01582 (5)	0.07447 (4)	0.86835 (12)
O_{10}	-0.01686 (5)	-0.06206 (4)	0.85576 (13)
O_2	0.07063 (4)	0.17453 (4)	0.57520 (12)
O_{20}	-0.08723 (4)	-0.17095 (4)	0.64018 (13)
O_3	0.09212 (4)	0.02618 (4)	0.52445 (13)
O_{30}	-0.10760 (5)	-0.02037 (4)	0.53075 (13)
O_4	0.20442 (4)	0.14616 (4)	0.70868 (13)
O_{40}	-0.23048 (4)	-0.15649 (4)	0.68706 (13)
O_5	0.18249 (5)	0.23368 (5)	0.40244 (13)
O_{50}	-0.17813 (4)	-0.23524 (4)	0.38923 (12)
Ca	0.22398 (2)	0.01820 (1)	0.61487 (5)
Ow_1	0.03037 (9)	0.20119 (6)	0.0629 (2)
H_{11}	0.02405	0.16035	-0.01973
H_{12}	0.05935	0.23207	-0.01574
Ow_{10}	-0.05422 (7)	-0.20473 (7)	0.1629 (2)
H_{101}	-0.09160	-0.21960	0.25195
H_{102}	-0.02417	-0.17535	0.24588
Ow_3	0.06283 (6)	0.32038 (5)	0.3578 (2)
H_{31}	0.10722	0.32241	0.28559
H_{32}	0.04359	0.36680	0.35317

* Les coordonnées x et z de l'atome Si_1 ont été maintenues constantes durant tous les affinements.

Tableau (4.2.a.) : Coordonnées fractionnaires des atomes de l'unité asymétrique de la scolécite dans le groupe spatial *F1d1* pseudo-orthorhombique après l'affinement multipolaire. Les écarts-types sont entre parenthèses.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Si_1	714 (8)	687 (8)	429 (8)	14 (7)	9 (6)	-13 (7)
Si_2	489 (8)	633 (8)	625 (9)	-64 (7)	-42 (6)	-35 (7)
Si_{20}	538 (8)	621 (8)	591 (8)	-86 (7)	40 (6)	20 (7)
Al_1	645 (10)	521 (9)	603 (10)	-11 (8)	-35 (8)	-13 (8)
Al_{10}	694 (10)	544 (9)	638 (10)	-84 (8)	11 (8)	38 (8)
O_1	1699 (29)	843 (22)	753 (23)	-43 (20)	162 (20)	208 (18)
O_{10}	1798 (32)	926 (22)	884 (24)	-19 (21)	-428 (22)	-316 (20)
O_2	592 (19)	668 (19)	1256 (25)	-174 (15)	-200 (17)	118 (17)
O_{20}	711 (20)	714 (20)	1211 (25)	-276 (16)	-32 (17)	89 (17)
O_3	1108 (24)	824 (22)	1227 (26)	245 (18)	-43 (19)	-421 (19)
O_{30}	1259 (26)	1138 (25)	1251 (27)	360 (21)	175 (21)	581 (21)
O_4	851 (22)	1026 (23)	1411 (27)	239 (18)	-546 (19)	-56 (20)
O_{40}	997 (23)	1240 (26)	1213 (26)	294 (20)	373 (19)	-24 (21)
O_5	1055 (24)	1698 (29)	941 (25)	-153 (22)	364 (19)	120 (22)
O_{50}	816 (21)	1749 (29)	651 (22)	-47 (20)	-156 (17)	-336 (20)
Ca	1040 (6)	1143 (6)	1012 (7)	-86 (5)	-87 (5)	-123 (6)
Ow_1	5367 (85)	2130 (47)	2456 (52)	-610 (52)	1784 (54)	-982 (40)
H_{11}*	4000 (700)					
H_{12}*	4900 (800)					
Ow_{10}	2719 (52)	3906 (70)	2009 (46)	-773 (48)	1034 (39)	-1041 (46)
H_{101}*	3300 (700)					
H_{102}*	5300 (1000)					
Ow_3	1510 (35)	1373 (34)	4505 (71)	110 (28)	-359 (39)	385 (39)
H_{31}*	3600 (1000)					
H_{32}*	3900 (1000)					

* Affinement de l'agitation thermique isotrope des atomes H.

Tableau (4.2.b.) : Paramètres d'agitation thermique anisotrope U^{ij} ($\times 10^5$) des atomes correspondants de la scolécite (en $Å^2$) après l'affinement multipolaire (données moyennées en 2/m). Les écarts-type sont entre parenthèses.

3ème ordre		4ème ordre	
111	2(1)	1111	-1(0)
222	-	2222	-
333	55(28)	3333	-231(17)
112	-2(2)	1112	-1(1)
122	7(2)	1113	2(2)
113	-	1122	-2(1)
133	-	1123	-
223	11(7)	1133	-27(7)
233	-	1222	-
123	-12(10)	1223	-
		1233	13(12)
		1333	51(15)
		2223	-4(2)
		2233	-26(7)
		2333	-23(18)
5ème ordre		**6ème ordre**	-
11111	-	111111	-
22222	-	222222	-
33333	-	333333	-70(7)
11112	-	111112	-
11113	-	111113	-
11122	-	111122	-
11123	-	111123	-
11133	-	111133	-2(0)
11222	-	111222	-
11223	-	111223	-
11233	-	111233	-
11333	4(3)	111333	-
12222	-	112222	-
12223	-	112223	-
12233	3(2)	112233	-3(1)
12333	-6(4)	112333	-6(3)
13333	7(7)	113333	-15(3)
22223	-	122222	-
22233	-1(1)	122223	-
22333	6(3)	122233	-
23333	-7(7)	122333	2(2)
		123333	6(6)
		133333	20(7)
		222223	-
		222233	-1(0)
		222333	-
		223333	-19(3)
		233333	-

Tableau (4.2.c.) : Paramètres d'agitation thermique anisotrope de Gram-Charlier c^j d'ordre j (en $Å^2$ et $\times 10^{5j}$ avec j = [3,6]) du cation calcium de la scolécite après l'affinement multipolaire (seules les valeurs significatives sont reportées). Les écarts-type sont entre parenthèses.

	Si_1	Si_2	Si_{20}	Al_1	Al_{10}
κ	1.29(4)	1.31(5)	1.19(3)	1.55(13)	1.40(7)
κ'	1.21(18)	.98(4)	.98(4)	1.01(8)	1.01(8)
P^{val}	2.05(13)	1.74(17)	2.46(20)	.67(13)	1.41(17)
P_{3-2}	-.14(4)	-.43(7)	-.29(7)	.38(7)	.05(7)
P_{40}	-.04(3)	-.15(5)	.03(5)	-.07(5)	-.10(5)
P_{44}	-.03*	-.12*	.02*	-.05*	-.07*
	O_1	O_{10}	O_2	O_{20}	O_3
κ	.937(7)	.900(6)	.957(6)	.933(6)	.941(7)
κ'	.87(5)	.87(5)	.86(8)	.86(8)	.77(6)
P^{val}	7.17(9)	7.84(9)	7.10(8)	7.15(9)	7.20(10)
P_{11}	.05(3)	.12(3)	.05(3)	-.05(3)	.06(3)
P_{1-1}	.05(3)	-	-	-	-
P_{10}	-	.05(3)	-.08(3)	-	.14(3)
P_{20}	-.05(3)	-.08(3)	-.16(3)	-	-
P_{21}	.04(3)	-	-	-	-.07(3)
P_{2-1}	-	.04(3)	-	-	.05(3)
P_{22}	.05(3)	.10(3)	-	.03(3)	-
P_{2-2}	-	-.10(3)	-.05(3)	-.03(3)	-
P_{30}	-.04(4)	.07(4)	-	-	-
P_{31}	-	-	-.03(3)	.04(3)	-
P_{3-1}	.08(3)	.04(3)	-	-	-.07(4)
P_{32}	-	-	-.05(3)	.04(3)	.06(4)
P_{3-2}	.04(3)	-	-	-	-
P_{33}	.10(3)	.04(3)	.07(3)	.07(3)	.08(4)
P_{3-3}	-	-	-	-.03(3)	-

	O_{30}	O_4	O_{40}	O_5	O_{50}	Ow_1	Ow_{10}	Ow_3
κ	.949(7)	.965(7)	.946(7)	.951(6)	.924(6)	.976(8)	.953(8)	.969(7)
κ'	.77(6)	.81(5)	.81(5)	.98(8)	.98(8)	1.00	1.00	1.00
P^{val}	7.00(9)	6.65(9)	7.12(9)	7.02(8)	7.43(9)	6.27(11)	6.44(12)	6.75(11)
P_{11}	-	-	-.03(3)	.10(3)	.04(3)	-	.05(5)	-
P_{1-1}	.15(3)	.12(3)	-	.08(3)	.06(3)	-.09(5)	-	.06(4)
P_{10}	-	-	-.18(4)	-	-	-.19(6)	-.14(5)	.09(4)
P_{20}	-.04(4)	-.16(4)	-	-	-.07(3)	.07(7)	.16(6)	-
P_{21}	-.04(3)	-.04(3)	-	.03(3)	-	-	-.08(5)	.07(5)
P_{2-1}	-		-	-	-	.09(6)	.11(5)	-
P_{22}	-	.07(3)	.06(3)	-	-	-	-.06(5)	-
P_{2-2}	-.10(3)	-.08(3)	-	-.04(3)	-.09(3)	-	-.04(4)	-
P_{30}	.07(4)	-.04(4)	-	-	.08(3)	-.08(5)	-	-.08(4)
P_{31}	-	-	-.04(4)	-	-	.10(5)	.09(4)	-
P_{3-1}	-	-.06(4)	-	-	-	-.11(5)	-.10(4)	-.04(4)
P_{32}	-	-	-	-	-	-	-	-
P_{3-2}	-	-	-	-	-	.09(4)	.09(4)	-
P_{33}	.05(4)	-	-	-	.04(3)	.04(4)	.09(4)	.06(3)
P_{3-3}	-	-	-	.04(3)	-	.06(4)	-	.14(3)

	H_{11} (Ow_1)	H_{12} (Ow_1)	H_{101} (Ow_{10})	H_{102} (Ow_{10})	H_{31} (Ow_3)	H_{32} (Ow_3)
κ	1.16	1.16	1.16	1.16	1.16	1.16
κ'	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
P_{00}	.95(7)	.78(13)	.86(7)	.70(14)	.62 (7)	.63(13)
P_{11}	.21(5)	.28(6)	.25(5)	.15(6)	.13 (5)	.05(5)

Tableau (4.2.d.) : Paramètres de valence P^{val}, multipolaires P_{lm} et coefficients κ, κ' des atomes de la scolécite après affinement multipolaire des données moyennées en 2/m (seules les valeurs significatives sont reportées). Les écarts-type sont entre parenthèses.

	KAPPA CONTRAINT		KAPPA NON-CONTRAINT	
	κ	P^{val}	κ	P^{val}
Si_1	1.21 (3)	2.06 (13)	1.16 (3)	2.52 (13)
Si_2	1.25 (2)	2.09 (9)	1.31 (4)	1.70 (13)
Si_{20}			1.23 (3)	2.25 (14)
Al_1	1.39 (5)	1.22 (7)	1.53 (11)	0.70 (11)
Al_{10}			1.36 (5)	1.49 (13)
O_1	0.926 (4)	7.31 (6)	0.946 (6)	6.85 (8)
O_{10}			0.910 (6)	7.69 (9)
O_2	0.933 (4)	7.31 (5)	0.947 (6)	7.28 (8)
O_{20}			0.922 (6)	7.22 (8)
O_3	0.952 (4)	6.96 (5)	0.937 (6)	7.22 (9)
O_{30}			0.949 (5)	7.08 (8)
O_4	0.954 (4)	6.99 (5)	0.965 (6)	6.70 (8)
O_{40}			0.951 (6)	7.08 (7)
O_5	0.941 (4)	7.08 (5)	0.960 (6)	6.89 (7)
O_{50}			0.923 (6)	7.34 (8)
Ca*	1.0	0.0	1.0	0.0
Ow_1	0.978 (4)	6.46 (5)	0.988 (8)	6.33 (8)
Ow_{10}			0.970 (8)	6.49 (8)
H_{11}	1.16	0.55 (3)	1.16	0.98 (5)
H_{101}			1.16	0.75 (5)
H_{12}	1.16	1.00	1.16	0.70 (7)
H_{102}			1.16	0.76 (5)
Ow_3	0.977 (4)	6.67 (8)	0.951 (7)	6.96 (8)
H_{32}	1.16	0.70 (5)	1.16	0.54 (5)
H_{31}	1.16	0.63 (5)	1.16	0.51 (6)

* Les valeurs κ et P^{val} de Ca^{2+} ont été fixées durant l'affinement.

Tableau (4.2.e.) : κ et P^{val} des atomes de l'unité asymétrique de la scolécite, obtenus en fin d'affinement Kappa contraint du type « natrolite » et non-contraint.

AFFINEMENT CONTRAINT

H	K	L	F_{obs}	F_{calc}	s	Leviers	Résidus				Distances	
						H_{ii}	e_i	e_{wi}	T_i	T_i*	C_i	WK_i
-1	5	3	23.20	16.93	.27	0.040	6.26	8.20	9.38	9.45	0.453	1.916
0	2	0	17.59	10.15	.05	0.004	7.44	14.96	16.82	17.19	0.129	1.038
1	9	1	76.03	72.60	.25	0.030	3.43	3.99	4.54	4.55	0.078	0.793
2	4	2	64.78	61.40	.19	0.060	3.38	4.43	5.13	5.14	0.212	1.306
3	3	1	153.58	148.63	.14	0.068	4.95	4.75	5.52	5.53	0.278	1.496
7	3	1	68.97	71.42	.22	0.135	2.45	3.05	3.68	3.68	0.264	1.454
9	1	1	100.87	96.24	.26	0.013	4.63	3.34	3.77	3.77	0.024	0.436

AFFINEMENT NON-CONTRAINT

H	K	L	F_{obs}	F_{calc}	s	Leviers	Résidus				Distances	
						H_{ii}	e_i	e_{wi}	T_i	T_i*	C_i	WK_i
-1	5	3	23.20	19.84	.27	0.084	3.36	4.40	5.51	5.53	0.187	1.678
0	2	0	17.61	17.18	.05	0.854	.43	.86	2.71	2.72	2.879	6.754
1	9	1	76.08	74.03	.25	0.063	2.04	2.37	2.94	2.94	0.039	0.765
2	4	2	64.82	63.17	.19	0.179	1.65	2.16	2.86	2.86	0.119	1.335
3	3	1	154.11	154.05	.14	0.223	.06	.06	.08	.08	0.000	0.043
7	3	1	69.00	69.88	.22	0.163	.88	1.09	1.43	1.43	0.027	0.633
9	1	1	100.96	99.55	.26	0.029	1.41	1.02	1.24	1.24	0.003	0.214

Tableau (4.2.f.) : Leviers H_{ii} des réflexions influentes (F_{obs} et F_{calc} les facteurs de structure observé et calculé avec $s = \sin\theta/\lambda$) sur la détermination des populations de valence P^{val} des atomes de la scolécite dans les affinements multipolaires contraint (du type « natrolite ») et non-contraint : e_i résidus, e_{wi} résidus pondérés, T_i, résidus standardisés, T_i* résidus par validation croisée, C_i distance de Cook et WK_i distance de Welsh-Kuh (équations (V.B.6.), (V.B.7.) et (V.B.8.)).

	Affinement Kappa Non-contraint (1)		Affinement Kappa Non-contraint sans les 7 réflexions** (2)		(1) – (2)
	κ	P^{val}	κ	P^{val}	ΔP^{val}
Si_1	1.16 (3)	2.52 (13)	1.18 (3)	2.33 (13)	0.19 (18)
Si_2	1.31 (4)	1.70 (13)	1.25 (4)	1.91 (14)	-0.21 (19)
Si_{20}	1.23 (3)	2.25 (14)	1.25 (3)	2.20 (14)	0.05 (20)
Al_1	1.53 (11)	0.70 (11)	1.55 (7)	1.05 (12)	-0.35 (16)†
Al_{10}	1.36 (5)	1.49 (13)	1.50 (8)	1.06 (12)	0.43 (18)†
O_1	0.946 (6)	6.85 (8)	0.934 (6)	7.15 (9)	0.30 (12)†
O_{10}	0.910 (6)	7.69 (9)	0.924 (6)	7.39 (9)	-0.30 (13)†
O_2	0.947 (6)	7.28 (8)	0.939 (6)	7.31 (8)	-0.03 (11)
O_{20}	0.922 (6)	7.22 (8)	0.925 (6)	7.21 (8)	0.01 (11)
O_3	0.937 (6)	7.22 (9)	0.932 (6)	7.31 (9)	-0.09 (13)
O_{30}	0.949 (5)	7.08 (8)	0.947 (5)	6.95 (8)	0.13 (11)
O_4	0.965 (6)	6.70 (8)	0.945 (6)	7.00 (9)	-0.30 (12)†
O_{40}	0.951 (6)	7.08 (7)	0.952 (6)	7.00 (7)	0.08 (10)
O_5	0.960 (6)	6.89 (7)	0.961 (6)	6.89 (7)	0.0 (10)
O_{50}	0.923 (6)	7.34 (8)	0.933 (6)	7.24 (8)	0.10 (11)
Ca*	1.0	0.0	1.0	0.0	0.0
Ow_1	0.988 (8)	6.33 (8)	0.996 (8)	6.31 (8)	0.02 (11)
Ow_{10}	0.970 (8)	6.49 (8)	0.959 (7)	6.63 (8)	-0.14 (11)
H_{11}	1.16	0.98 (5)	1.16	0.96 (5)	0.02 (7)
H_{101}	1.16	0.75 (5)	1.16	0.74 (7)	-0.04 (9)
H_{12}	1.16	0.70 (7)	1.16	0.60 (5)	0.15 (9)
H_{102}	1.16	0.76 (5)	1.16	0.78 (7)	-0.02 (9)
Ow_3	0.951 (7)	6.96 (8)	0.952 (7)	6.96 (8)	0.0 (11)
H_{31}	1.16	0.51 (6)	1.16	0.51 (6)	0.0 (8)
H_{32}	1.16	0.54 (5)	1.16	0.54 (7)	0.0 (9)

† les plus grandes différences entre ΔP^{val} des affinements Kappa contraint (1) et non-contraint (2).

Tableau (4.2.g.) : Comparaison des paramètres κ et P^{val} des atomes de la scolécite, obtenus en fin d'affinement Kappa non-contraint avec et sans les 7 réflexions**, décelées par la méthode statistique des leviers et reportées dans le tableau (VII.C.2.). La dernière colonne donne les différences entre les populations P^{val} déterminées par les deux affinements, les plus importantes étant repérées par *. Les écarts-type sont entre parenthèses.

	x	*y*	*z*
Si	0.29410 (1) 0.29410 (1)	0.09347 (1) 0.09345 (1)	0.25592 (1) 0.25593 (2)
Al	0.0 0.0	0.90667 (1) 0.90669 (2)	0.25000 0.25000
O_1	0.10971 (2) 0.10975 (2)	0.08232 (2) 0.08237 (2)	0.14056 (4) 0.14061 (4)
O_2	0.36470 (2) 0.36470 (3)	0.26713 (2) 0.26708 (3)	0.30048 (4) 0.30050 (5)
O_3	0.35663 (2) 0.35663 (2)	0.98674 (3) 0.98668 (3)	0.05827 (4) 0.05824 (4)
Li	0.0 0.0	0.27467 (13) 0.27494 (14)	0.25000 0.25000

Tableau (4.3.a.) : Coordonnées fractionnaires atomiques du spodumène α pour les deux longueurs d'onde MoKα (1ère ligne) et AgKα (2ème ligne) après l'affinement multipolaire. Les écarts-type sont entre parenthèses.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Si	360 (2)	432 (2)	332 (2)	-61 (2)	109 (2)	-19 (2)
	386 (3)	447 (3)	355 (3)	-62 (2)	125 (2)	-20 (2)
Al	407 (3)	419 (3)	393 (3)	0	126 (3)	0
	420 (4)	427 (4)	418 (4)	0	134 (3)	0
O_1	368 (4)	563 (5)	463 (5)	-36 (4)	90 (4)	13 (4)
	389 (5)	587 (6)	469 (6)	-33 (5)	96 (4)	20 (5)
O_2	799 (6)	560 (5)	983 (6)	-293 (4)	393 (5)	-98 (5)
	817 (7)	569 (6)	991 (7)	-291 (5)	392 (6)	-84 (6)
O_3	572 (5)	1129 (6)	508 (5)	67 (5)	139 (4)	-337 (5)
	590 (6)	1141 (8)	529 (6)	68 (6)	145 (5)	-339 (6)
Li	1461 (39)	1388 (40)	1585 (41)	0	577 (32)	0
	1536 (45)	1370 (45)	1508 (45)	0	514 (36)	0

Tableau (4.3.b.) : Paramètres d'agitation thermique anisotrope U^{ij} ($\times 10^5$) des atomes correspondants du spodumène (en $Å^2$), des données MoKα (1ère ligne) et AgKα (2ème ligne) après l'affinement multipolaire. Les écarts-type sont entre parenthèses.

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

	Si	Al	O_1	O_2	O_3	Li
κ	1.08(1)	1.00(3)	0.968(3)	0.970(3)	0.968(3)	1.0
κ'	0.95(1)	0.97(4)	1.04(6)	0.86(5)	0.95(5)	1.0
P^{val}	3.00(7)	2.24(6)	6.58(4)	6.57(5)	6.72(4)	0.0
P_{11}	-	*	-0.02(1)	-	-	
P_{1-1}	0.04(2)	*	0.01(1)	0.01(1)	-	
P_{10}	-	*	-	-	-0.03(1)	
P_{20}	-0.20(3)	0.01(2)	0.02(1)	-0.03(1)	-0.03(1)	
P_{21}	-	*	-	-	-0.04(1)	
P_{2-1}	-	-0.03(2)	-0.01(1)	0.05(1)	0.03(1)	
P_{22}	0.03(2)	-0.03(1)	0.03(1)	0.02(1)	-	
P_{2-2}	-0.13(2)	*	-	-0.02(1)	0.03(1)	
P_{30}	0.03(2)	*	0.01(1)	-	-0.02(1)	
P_{31}	-0.21(2)	0.04(1)	-0.02(1)	-0.01(1)	0.02(1)	
P_{3-1}	-0.29(2)	*	-0.02(1)	-0.01(1)	-0.01(1)	
P_{32}	-	*	-	-0.01(1)	-	
P_{3-2}	-	0.01(1)	-0.02(1)	-	-	
P_{33}	0.31(2)	0.03(1)	0.01(1)	-	0.02(1)	
P_{3-3}	0.04(2)	*	-0.01(1)	-0.02(1)	-	
P_{40}	0.09(2)	0.09(2)				
P_{41}	0.04(1)	*				
P_{4-1}	-0.06(2)	0.00(1)				
P_{42}	-0.02(2)	0.04(2)				
P_{4-2}	0.16(2)	*				
P_{43}	-	*				
P_{4-3}	-	-0.04(2)				
P_{44}	0.03(1)	-0.08(2)				
P_{4-4}	0.07(2)	*				

* Populations multipolaires de Al non affinées pour respecter la symétrie de l'axe binaire.

Tableau (4.3.c.) : Paramètres de valence P^{val}, multipolaire P_{lm} et coefficients κ, κ' des atomes du spodumène α pour la radiation MoKα. Seules les valeurs significatives ont été reportées par rapport à l'écart-type donné entre parenthèses.

	Si	Al	O_1	O_2	O_3	Li
κ	1.12(1)	1.34(4)	0.960(3)	0.958(3)	0.963(3)	1.0
κ'	0.93(1)	0.91(3)	0.98(6)	0.89(5)	1.00(7)	
P^{val}	2.95(8)	1.44(4)	6.75(4)	6.77(5)	6.81(5)	
P_{11}	-	*	-0.03(1)	-0.04(1)	0.02(1)	
P_{1-1}	0.08(3)	*	-	0.03(1)	-	
P_{10}	0.03(3)	*	-	-	-0.02(1)	
P_{20}	-0.15(3)	0.08(3)	-	-	-0.04(1)	
P_{21}	-	*	-0.02(1)	-	-0.03(1)	
P_{2-1}	-0.10(2)	-0.04(2)	-	0.03(1)	-	
P_{22}	0.04(3)	-0.04(2)	0.02(1)	0.02(1)	-	
P_{2-2}	-0.17(3)	*	-0.01(1)	-0.03(1)	-	
P_{30}	0.07(2)	*	0.01(1)	-	-0.02(1)	
P_{31}	-0.22(2)	0.04(2)	-0.01(1)	-	0.02(1)	
P_{3-1}	-0.30(2)	*	-0.02(1)	-0.01(1)	-	
P_{32}	-	*	0.02(1)	-	-	
P_{3-2}	-	0.03(2)	-0.02(1)	-0.02(1)	-	
P_{33}	0.36(2)	0.01(2)	0.04(1)	-	0.03(1)	
P_{3-3}	0.04(2)	*	-	-0.01(1)	-0.01(1)	
P_{40}	0.12(3)	0.06(2)				
P_{41}	-	*				
P_{4-1}	-	0.01(2)				
P_{42}	-0.02(2)	0.01(2)				
P_{4-2}	0.20(2)	*				
P_{43}	-0.02(2)	*				
P_{4-3}	0.02(2)	-0.07(2)				
P_{44}	0.03(2)	-0.13(2)				
P_{4-4}	-	*				

* Populations multipolaires de Al non affinées pour respecter la symétrie de l'axe binaire.

Tableau (4.3.d.) : Paramètres de valence P^{val}, multipolaire P_{lm} et coefficients κ, κ' des atomes du spodumène α pour la radiation AgKα. Seules les valeurs significatives ont été reportées par rapport à l'écart-type donné entre parenthèses.

	κ	P^{val}
Si	1.13 (2) 1.18 (2)	2.27 (6) 2.14 (6)
Al	1.10 (4) 1.37 (5)	1.46 (5) 1.06 (4)
O_1	0.950 (2) 0.944 (2)	6.95 (4) 7.10 (4)
O_2	0.949 (2) 0.942 (3)	7.01 (4) 7.13 (4)
O_3	0.952 (2) 0.949 (3)	7.04 (4) 7.10 (4)
Li*	1.0 1.0	0.0 0.0

* Les valeurs κ et P^{val} de Li^+ ont été fixées durant l'affinement.

Tableau (4.3.e.) : Paramètres κ et P^{val} des atomes du spodumène α, obtenus en fin d'affinement Kappa pour les deux longueurs d'onde MoKα (1ère ligne) et AgKα (2ème ligne).

ANNEXE 5

LES PRINCIPALES DISTANCES ET ANGLES CARACTERISTIQUES DES SILICATES ETUDIES

Si_1 - O_1	1.6056 (8)	**Si_2 - O_3**	1.6121 (7)	**Al_1 - O_3**	1.7344 (6)
Si_1 - O_5	1.6310 (9)	**Si_2 - O_4**	1.6133 (8)	**Al_1 - O_1**	1.7371 (9)
		Si_2 - O_2	1.6193 (6)	**Al_1 - O_4**	1.7430 (8)
		Si_2 - O_5	1.6368 (9)	**Al_1 - O_2**	1.7457 (6)
$\Delta(Si_1 - O)$	0.025 (1)	**$\Delta(Si_2 - O)$**	0.025 (1)	**$\Delta(Al_1 - O)$**	0.0113 (8)
O_1 -Si_1 - O_5	107.88 (5)	**O_2 -Si_2 - O_5**	107.16 (4)	**O_4–Al_1- O_2**	104.13 (4)
O_1 -Si_1 - O_5	108.30 (5)	**O_3 -Si_2 - O_2**	107.42 (3)	**O_1 -Al_1 - O_2**	109.05 (4)
O_5 -Si_1 - O_5	111.09 (6)	**O_4 -Si_2 - O_5**	109.62 (5)	**O_3 -Al_1 - O_4**	109.98 (4)
O_1 -Si_1 - O_1	113.41 (6)	**O_3 -Si_2 - O_5**	109.79 (5)	**O_3 -Al_1 - O_1**	110.10 (4)
		O_4 -Si_2 - O_2	110.93 (4)	**O_3 -Al_1 - O_2**	111.19 (3)
		O_3 -Si_2 - O_4	111.78 (4)	**O_1 -Al_1 - O_4**	112.27 (4)
$\Delta(O - Si_1 - O)$	5.53 (8)	**$\Delta(O - Si_2 - O)$**	4.62 (6)	**$\Delta(O - Al_1 - O)$**	8.14 (6)
Si_1 -O_5 - Si_2	144.31 (6)	**Si_2 -O_2 - Al_1**	129.84 (4)		
		Si_2 -O_4 - Al_1	135.00 (5)		
		Si_2 -O_3 - Al_1	138.70 (4)		
		Si_1 -O_1 - Al_1	140.96 (5)		
Ow_1 - H_1	0.9663 (7)	**Na - Ow_1**	2.371 (2)		
Ow_1 - H_2	0.9694 (7)	**Na - Ow_1**	2.394 (2)		
H_{11}...O_1	1.8871 (8)				
H_{12}...O_5	2.0611 (9)	**Na - O_3**	2.3672 (8)		
Ow_1...O_1	2.8402 (8)	**Na - O_4**	2.3948 (8)		
Ow_1...O_5	2.9942 (8)	**Na - O_2**	2.5181 (8)		
		Na - O_2	2.6149 (8)		
Si_1 -O_1...H_{11}	111.06 (4)				
Si_1 -O_5...H_{12}	103.99 (4)	**Si_2 -O_2 - Na**	89.69 (3)	**Al_1 -O_2 - Na**	91.49 (3)
Si_2 -O_5...H_{12}	110.96 (4)	**Si_2 -O_3 - Na**	99.12 (3)	**Al_1 -O_4 - Na**	95.81 (3)
		Si_2 -O_4 - Na	125.67 (5)	**Al_1 -O_3 - Na**	119.21 (4)
Al_1 -O_1...H_{11}	107.65 (3)	**Si_2 -O_2 - Na**	128.04 (4)	**Al_1 -O_2 - Na**	123.46 (3)
H_{11} -Ow_1- H_{12}	114.35 (6)				
Ow_1 -H_{11}...O_1	168.0 (1)				
Ow_1 –H_{12}...O_5	160.8 (1)				

Tableau (5.1.) : Distances interatomiques (en Å) et angles (en °) de la natrolite. Les écarts-type sont entre parenthèses. **Δ(T - O)** et **Δ(O - T - O)**, où T désigne l'atome Si ou Al, correspondent aux écarts entre les valeurs extrémales respectivement des distances et d'angles autour de T.

$Si_1 - O_{10}$	1.6008 (8)	$Si_2 - O_{30}$	1.6028 (8)	$Si_{20} - O_{40}$	1.5972 (8)
$Si_1 - O_1$	1.6101 (8)	$Si_2 - O_2$	1.6121 (7)	$Si_{20} - O_{20}$	1.6077 (7)
$Si_1 - O_5$	1.6196 (8)	$Si_2 - O_5$	1.6295 (8)	$Si_{20} - O_3$	1.6289 (8)
$Si_1 - O_{50}$	1.6418 (7)	$Si_2 - O_4$	1.6313 (8)	$Si_{20} - O_{50}$	1.6409 (8)
$\Delta(Si_1 - O)$	0.041 (1)	**$\Delta(Si_2 - O)$**	0.029 (1)	**$\Delta(Si_{20} - O)$**	0.044 (1)
$O_2 - Si_1 - O_{10}$	107.58 (5)	$O_5 - Si_2 - O_4$	107.17 (5)	$O_{20} - Si_{20} - O_3$	103.68 (4)
$O_9 - Si_1 - O_{10}$	108.43 (4)	$O_2 - Si_2 - O_5$	107.72 (4)	$O_{20} - Si_{20} - O_{50}$	108.23 (4)
$O_2 - Si_1 - O_9$	108.89 (5)	$O_{30} - Si_2 - O_2$	108.65 (4)	$O_3 - Si_{20} - O_{50}$	108.35 (4)
$O_1 - Si_1 - O_{10}$	109.07 (4)	$O_2 - Si_2 - O_4$	110.70 (4)	$O_{40} - Si_{20} - O_{50}$	109.30 (4)
$O_1 - Si_1 - O_9$	110.95 (4)	$O_{30} - Si_2 - O_4$	110.87 (5)	$O_{40} - Si_{20} - O_3$	113.26 (4)
$O_2 - Si_1 - O_1$	111.82 (4)	$O_{30} - Si_2 - O_5$	111.69 (5)	$O_{40} - Si_{20} - O_{20}$	113.71 (4)
$\Delta(O - Si_1 - O)$	4.24 (6)	**$\Delta(O - Si_2 - O)$**	4.52 (7)	**$\Delta(O - Si_{20} - O)$**	10.03 (6)
$Al_1 - O_2$	1.7349 (7)	$Al_{10} - O_{10}$	1.7399 (8)	$Si_{20} - O_{50} - Si_1$	134.05 (5)
$Al_1 - O_1$	1.7409 (8)	$Al_{10} - O_{30}$	1.7411 (8)	$Si_1 - O_5 - Si_2$	150.79 (6)
$Al_1 - O_3$	1.7516 (8)	$Al_{10} - O_{20}$	1.7419 (7)		
$Al_1 - O_4$	1.7667 (8)	$Al_{10} - O_{40}$	1.7462 (8)		
$\Delta(Al_1 - O)$	0.032 (1)	**$\Delta(Al_{10} - O)$**	0.006 (1)		
$O_2 - Al_1 - O_4$	97.72 (4)	$O_{30} - Al_{10} - O_{40}$	106.93 (4)	$Si_2 - O_4 - Al_1$	127.48 (5)
$O_1 - Al_1 - O_3$	107.39 (4)	$O_{20} - Al_{10} - O_{40}$	106.98 (4)	$Si_2 - O_2 - Al_1$	133.19 (4)
$O_2 - Al_1 - O_3$	110.23 (4)	$O_{30} - Al_{10} - O_{10}$	107.23 (4)	$Si_{20} - O_{40} - Al_{10}$	133.24 (5)
$O_2 - Al_1 - O_1$	112.15 (4)	$O_{10} - Al_{10} - O_{20}$	107.57 (4)	$Si_2 - O_{30} - Al_{10}$	134.15 (5)
$O_1 - Al_1 - O_4$	114.12 (5)	$O_{10} - Al_{10} - O_{40}$	111.44 (4)	$Si_1 - O_1 - Al_1$	134.75 (5)
$O_3 - Al_1 - O_4$	115.05 (4)	$O_{30} - Al_{10} - O_{20}$	116.75 (4)	$Si_{20} - O_3 - Al_1$	135.06 (5)
$\Delta(O - Al_1 - O)$	17.33 (6)	**$\Delta(O - Al_1 - O)$**	9.82 (6)	$Si_{20} - O_{20} - Al_{10}$	138.27 (5)
				$Si_1 - O_{10} - Al_{10}$	143.82 (5)
$H_{32} \ldots O_{10}$	1.7518 (8)	$Ow_3 - H_{31}$	0.950 (1)	$Ca - Ow_1$	2.312 (1)
$H_{11} \ldots O_1$	1.7900 (8)	$Ow_3 - H_{32}$	0.951 (1)	$Ca - Ow_{10}$	2.348 (1)
$H_{101} \ldots O_{50}$	1.8652 (8)	$Ow_1 - H_{11}$	0.948 (1)	$Ca - Ow_3$	2.350 (1)
$H_{102} \ldots O_{40}$	2.1428 (9)	$Ow_1 - H_{12}$	0.950 (1)		
$H_{12} \ldots O_{30}$	2.1654 (8)	$Ow_{10} - H_{101}$	0.950 (1)	$Ca - O_2$	2.4900 (7)
$H_{31} \ldots O_5$	2.3076 (9)	$Ow_{10} - H_{102}$	0.952 (1)	$Ca - O_3$	2.5066 (8)
				$Ca - O_4$	2.5288 (8)
$Ow_3 \ldots O_{10}$	2.672 (1)	$Ow_3 - H_{32} \ldots O_{10}$	162.18 (7)	$Ca - O_{20}$	2.6057 (8)
$Ow_1 \ldots O_1$	2.729 (1)	$Ow_1 - H_{11} \ldots O_1$	169.17 (9)		
$Ow_{10} \ldots O_{50}$	2.799 (1)	$Ow_{10} - H_{101} \ldots O_{50}$	166.79 (10)	$Si_2 - O_2 - Ca$	125.44 (4)
$Ow_{10} \ldots O_{40}$	3.074 (1)	$Ow_{10} - H_{102} \ldots O_{40}$	165.67 (9)	$Si_{20} - O_{20} - Ca$	96.53 (3)
$Ow_1 \ldots O_{30}$	3.078 (2)	$Ow_1 - H_{12} \ldots O_{30}$	161.28 (8)	$Si_{20} - O_3 - Ca$	99.80 (3)
$Ow_3 \ldots O_5$	2.769 (1)	$Ow_3 - H_{31} \ldots O_5$	109.12 (7)	$Si_2 - O_4 - Ca$	132.88 (4)
$Si_1 - O_{10} \ldots H_{32}$	119.43 (5)			$Al_1 - O_2 - Ca$	100.53 (3)
$Si_1 - O_1 \ldots H_{11}$	123.25 (5)			$Al_{10} - O_{20} - Ca$	121.83 (4)
$Si_1 - O_{50} \ldots H_{101}$	117.60 (4)			$Al_1 - O_3 - Ca$	125.14 (4)
$Si_{20} - O_{50} \ldots H_{101}$	106.59 (4)			$Al_1 - O_4 - Ca$	98.19 (3)
$Al_{10} - O_{10} \ldots H_{32}$	89.96 (4)				
$Al_1 - O_1 \ldots H_{11}$	101.93 (4)				

Tableau (5.2.) : Distances interatomiques (en Å) et angles (en °) de la scolécite. Les écarts-type sont entre parenthèses. **Δ(T - O)** et **Δ(O - T - O)**, comme pour le tableau (5.1.).

	- MoKα -	- AgKα -		- MoKα -	- AgKα -
Si - O_2	1.5866 (2)	1.5852 (2)	**Al - O_2**	1.8200 (2)	1.8190 (2)
Si - O_3	1.6242 (2)	1.6230 (2)	**Al - O_1**	1.9451 (2)	1.9447 (2)
Si - O_3	1.6280 (2)	1.6268 (2)	**Al - O_1**	1.9965 (2)	1.9951 (2)
Si - O_1	1.6404 (2)	1.6393 (2)	**Δ(Al – O)**	0.1765 (3)	0.1761 (3)
Δ(Si – O)	0.0538 (3)	0.0541 (3)			
O_2 - Si - O_3	104.11 (1)	104.07 (1)	**O_2 - Al - O_2**	99.90 (1)	99.87 (2)
O_3 - Si - O_3	107.32 (1)	107.32 (1)	**O_2 - Al - O_1**	88.43 (1)	88.45 (1)
O_3 - Si - O_1	108.04 (1)	108.02 (1)	**O_2 - Al - O_1**	167.85 (1)	167.87 (2)
O_3 - Si - O_1	108.50 (1)	108.55 (1)	**O_1 - Al - O_1**	84.82 (1)	84.80 (1)
O_2 - Si - O_3	111.87 (1)	111.89 (1)	**O_2 - Al - O_1**	91.52 (1)	91.55 (1)
O_2 - Si - O_1	116.55 (1)	116.54 (1)	**O_2 - Al - O_1**	91.98 (1)	91.94 (1)
Δ(O - Si – O)	12.44 (1)	12.47 (1)	**O_1 - Al - O_1**	78.88 (1)	78.93 (1)
			O_1 - Al - O_1	97.05 (1)	97.02 (1)
			O_1 - Al - O_1	174.55 (1)	174.59 (1)
Si - O_3 - Si	138.91 (1)	138.89 (2)	**Al - O_1 - Al**	101.12 (1)	101.07 (1)
Si - O_1 - Al	119.85 (1)	119.90 (1)			
Si - O_1 - Al	121.95 (1)	121.93 (1)			
Si - O_2 - Al	148.37 (1)	148.39 (2)			
			Li - O_1	2.1021 (8)	2.1019 (9)
Si - O_1 - Li	114.76 (2)	114.76 (2)	**Li - O_3**	2.2524 (9)	2.2491 (9)
Si - O_2 - Li	93.91 (3)	93.89 (3)	**Li - O_2**	2.2797 (3)	2.2791 (3)
Si - O_3 - Li	116.68 (1)	116.65 (1)			
Si - O_3 - Li	93.78 (2)	93.86 (2)			
			O_1 - Li - O_1	79.67 (4)	79.60 (4)
Al - O_1 - Li	96.51 (1)	96.48 (1)	**O_3 - Li - O_3**	75.59 (3)	75.72 (4)
Al - O_1 - Li	97.76 (2)	97.81 (2)	**O_1 - Li - O_3**	116.70 (1)	116.68 (1)
Al - O_2 - Li	94.29 (2)	94.28 (2)	**O_1 - Li - O_3**	139.84 (1)	139.84 (1)
			O_2 - Li - O_1	75.92 (2)	75.92 (2)
			O_2 - Li - O_1	90.40 (3)	90.32 (3)
			O_3 - Li - O_2	68.03 (1)	68.00 (1)
			O_3 - Li - O_2	128.13 (4)	128.22 (4)
			O_2 - Li - O_2	162.29 (5)	162.21 (6)

Tableau (5.3.) : Distances interatomiques (en Å) et angles (en °) du spodumène α pour les radiations MoKα et AgKα. Les écarts-type sont entre parenthèses. **Δ(T - O)** et **Δ(O - T - O),** comme pour le tableau (5.1.).

		ANGLES	DISTANCES
SILICATES*		130	1.655
Scolécite	Si – O(H) – Si	134.05 (5)	1.6418 (7) – 1.6409 (8)
SILICATES*		140	1.634
Spodumène	Si – O(Li^+) – Si **MoKα** **AgKα**	 138.91 (1) (138.89 (2))	 1.6242 (2) – 1.6280 (2) (1.6230 (2) – 1.6268 (2))
Natrolite	Si – O(H) – Si	144.31 (5)	1.6310 (9) – 1.6368 (9)
SILICATES*		150	1.622
Scolécite	Si – O – Si	150.79 (6)	1.6196 (8) – 1.6295 (8)

* Hill, R. J. & Gibbs, G. V., (1979). *Acta Cryst.* B35 ; pp25-30.

Tableau (5.4.) : Corrélations entre les distances Si – O (en Å) et les angles Si – O – Si (en °) des composés, natrolite, scolécite et spodumène par comparaison avec les valeurs données par l'étude statistique de la géométrie des silicates par Hill et Gibbs (1979*). Les écarts-type sont entre parenthèses.

ANNEXE 6

LA DENSITE ELECTRONIQUE DE DEFORMATION EXPERIMENTALE ET DYNAMIQUE DES SILICATES ETUDIES

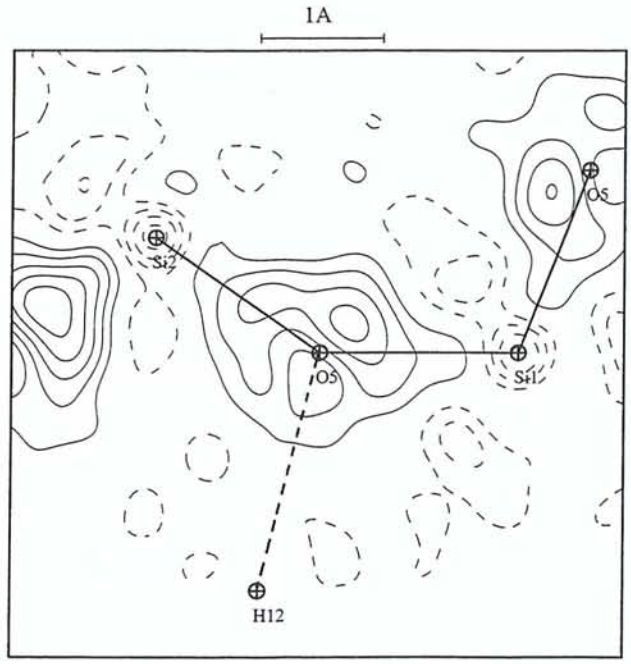
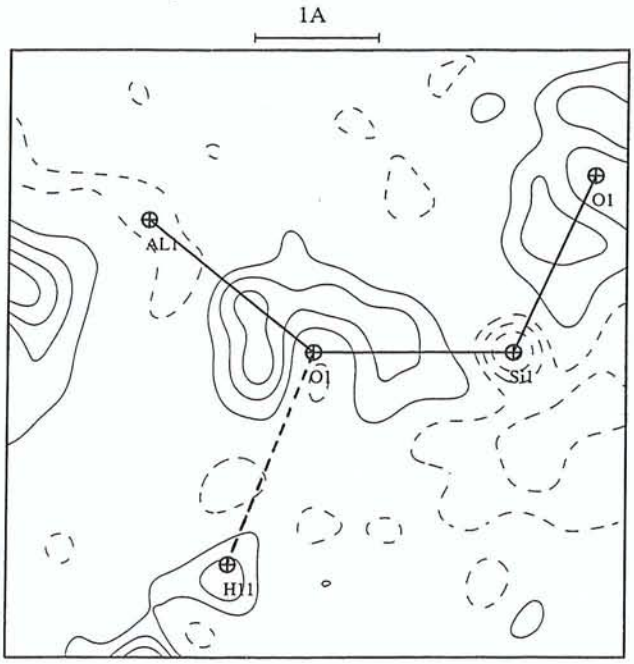
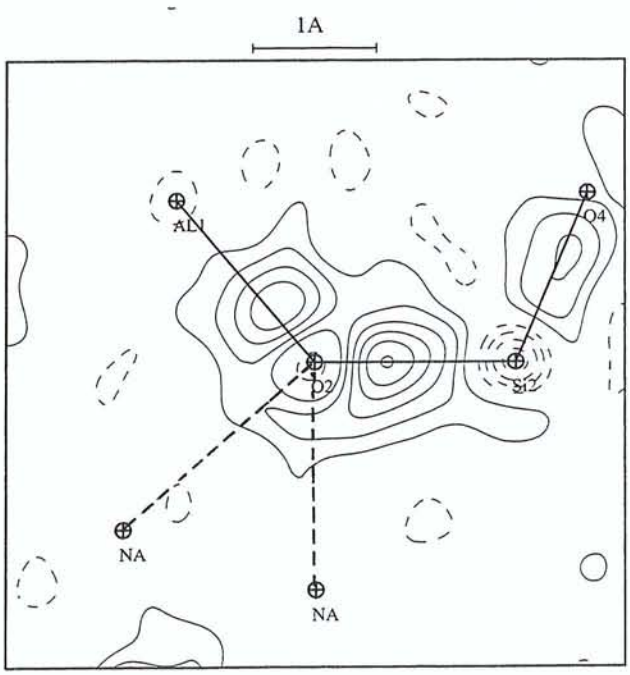


Figure [6.1.1.] : Densité de déformation expérimentale dans le plan atomique $Si_1 - O_5 - Si_2$ de la natrolite. L'intervalle des contours est de 0.1 e/Å^3, les contours négatifs et positifs sont respectivement en trait pointillé et continu (sommation de Fourier sur 1736 réflexions ($I > 3\sigma(I)$) jusqu'à $\sin\theta/\lambda \leq 0.9$ Å^{-1}).



(a)



(b)

Figures [6.1.2.] : Densité de déformation expérimentale dans les plans atomiques Si – O – Al de la natrolite : $Si_1 - O_1 - Al_1$ (a) et $Si_2 - O_2 - Al_1$ (b). Le pas des contours est celui de la figure [6.1.1.] (sommation de Fourier sur 1736 réflexions ($I > 3\sigma(I)$) jusqu'à $\sin\theta/\lambda \leq 0.9$ Å^{-1}).

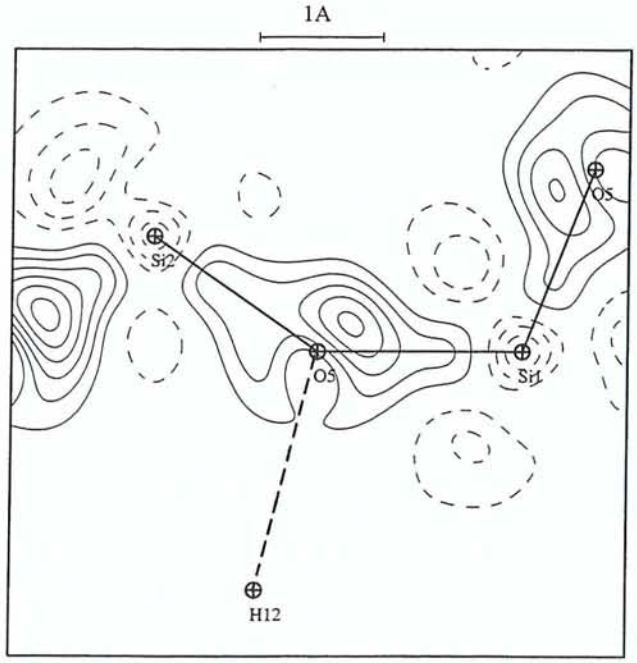
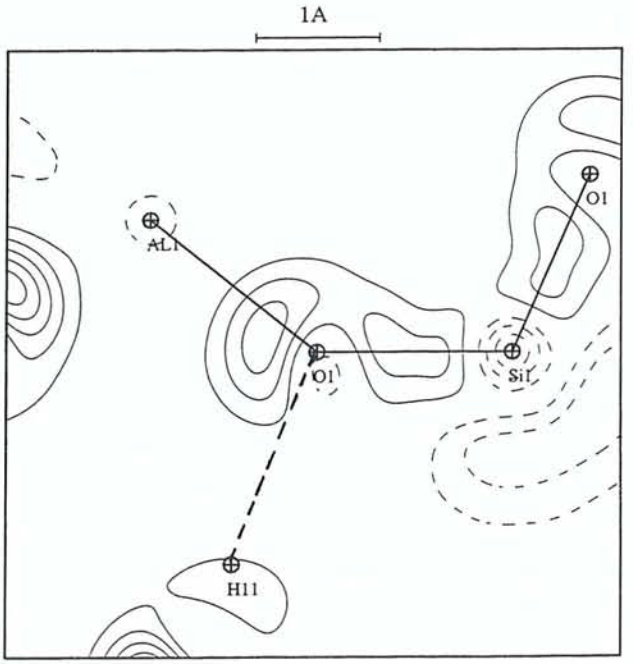
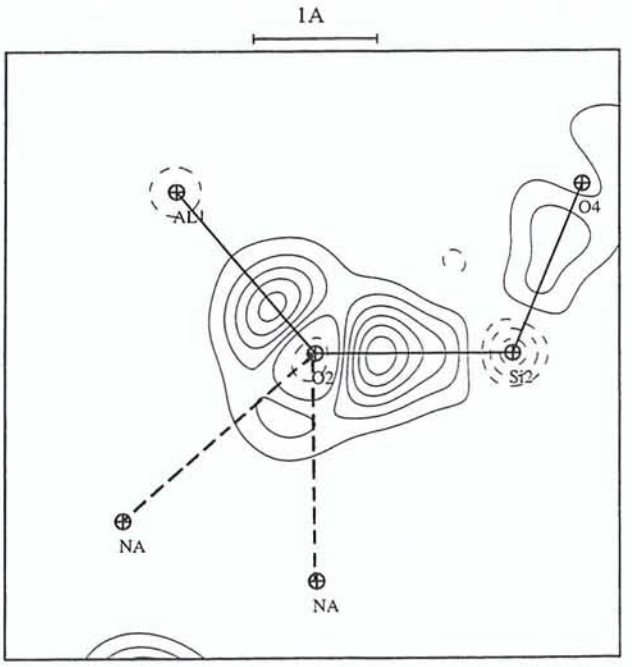


Figure [6.1.3.] : Densité de déformation dynamique dans le plan atomique $Si_1 - O_5 - Si_2$ de la natrolite. Le pas des contours est celui de la figure [6.1.1.] (sommation de Fourier sur 1940 réflexions observées et non-observées jusqu'à $\sin\theta/\lambda \leq 0.9$ Å^{-1}).

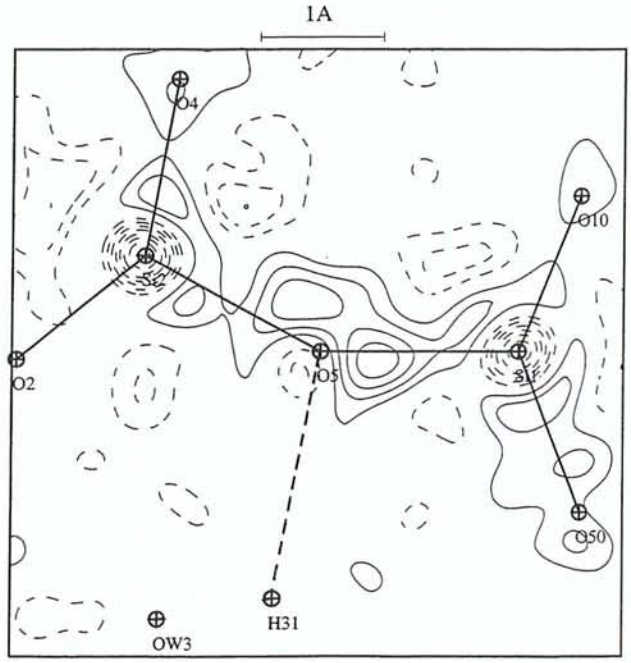


(a)

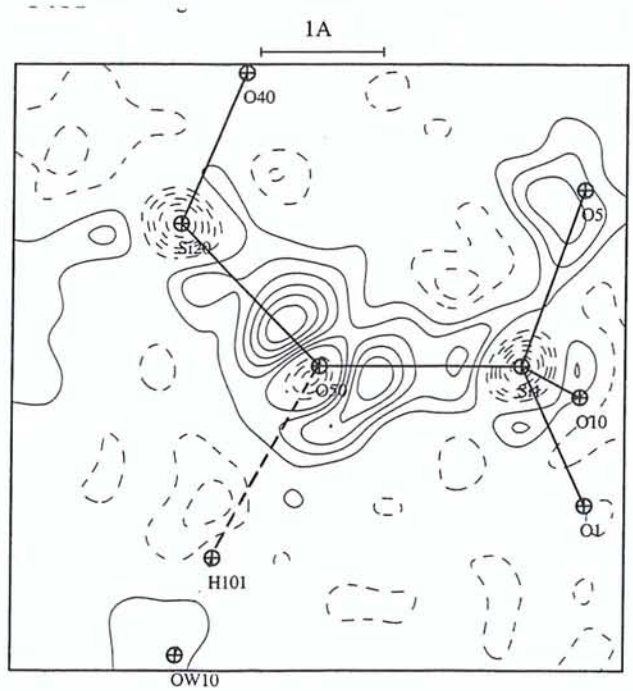


(b)

Figures [6.1.4.] : Densité de déformation dynamique dans les plans atomiques Si – O – Al de la natrolite : $Si_1 - O_1 - Al_1$ (a) et $Si_2 - O_2 - Al_1$ (b). Le pas des contours est celui de la figure [6.1.1.] (sommation de Fourier sur 1940 réflexions observées et non observées jusqu'à $\sin\theta/\lambda \leq 0.9$ Å^{-1}).

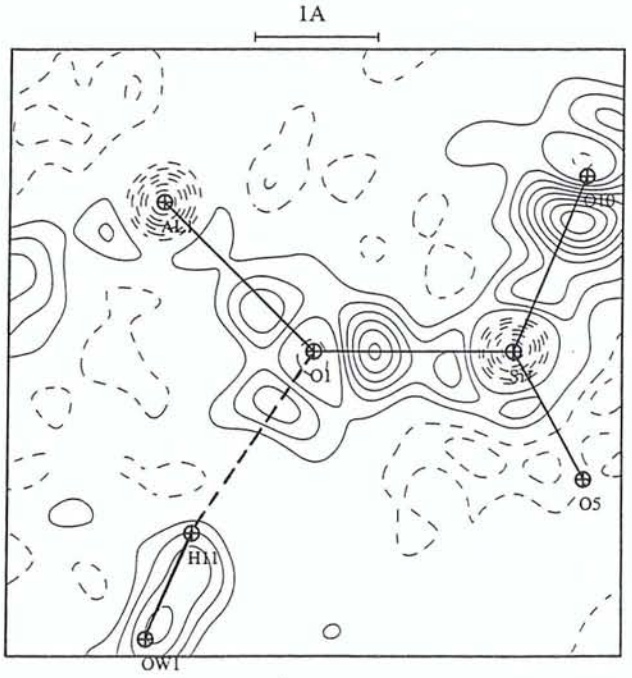


(a)

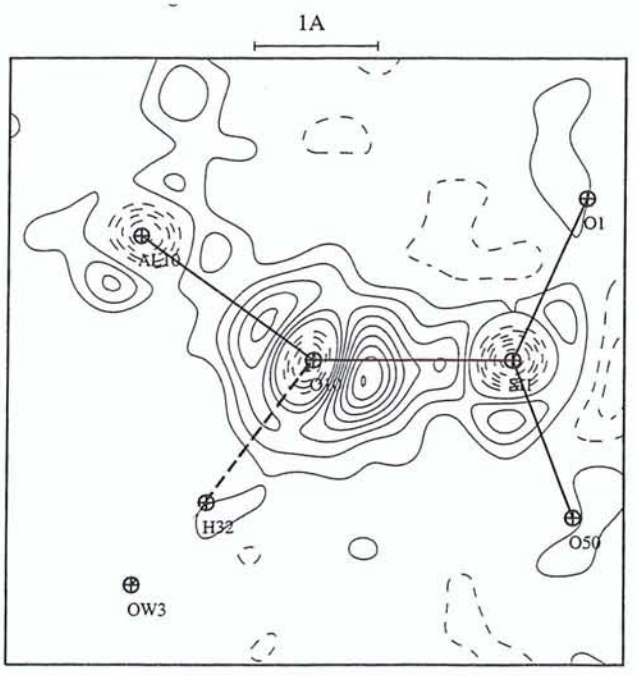


(b)

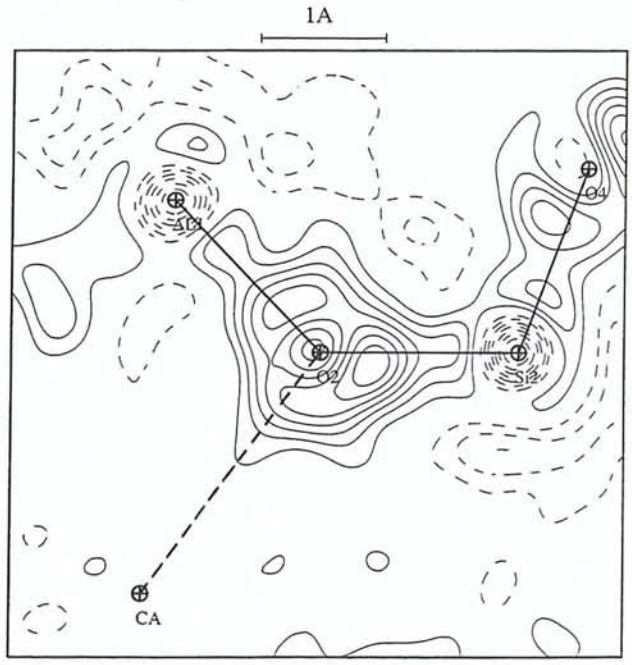
Figures [6.2.1.] : Densité de déformation expérimentale dans les plans atomiques Si – O – Si de la scolécite : $Si_1 - O_5 - Si_2$ (a) et $Si_1 - O_{50} - Si_{20}$ (b). Le pas des contours est celui de la figure [6.1.1.] (sommation de Fourier sur 3229 réflexions ($I > 3\sigma(I)$) jusqu'à $\sin\theta/\lambda \leq 0.9$ Å^{-1}).



(a)



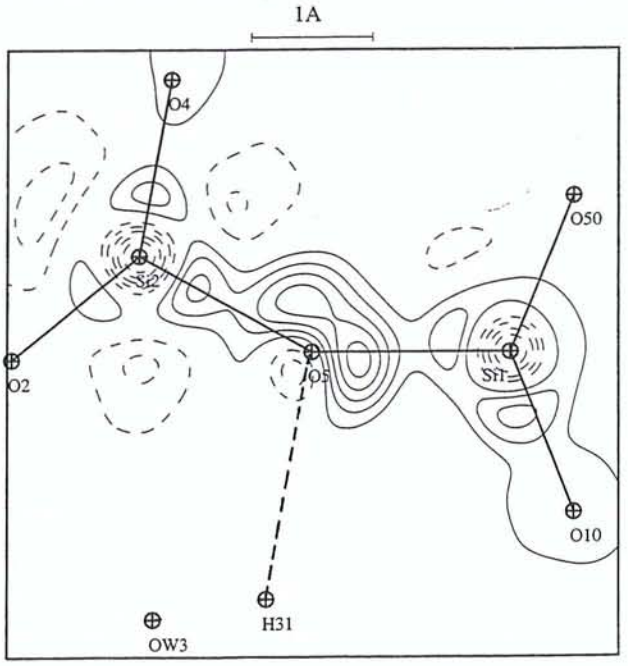
(b)



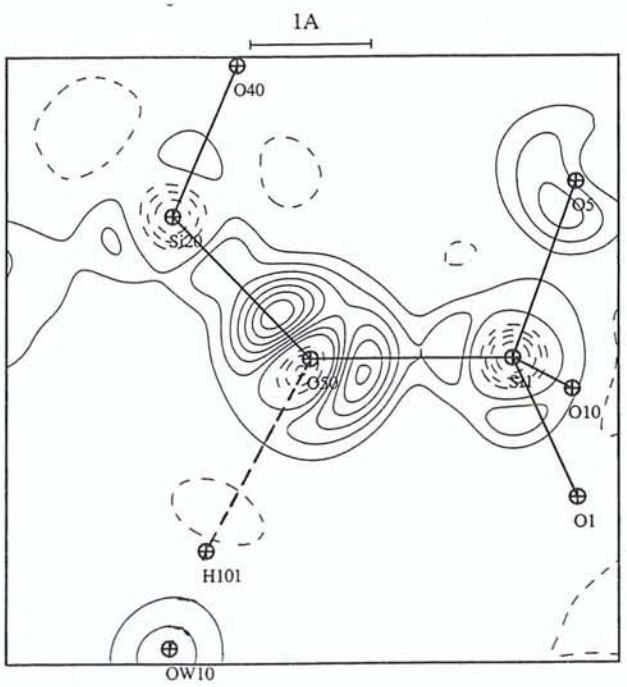
(c)

Figures [6.2.2.] : Densité de déformation expérimentale dans les plans atomiques Si – O – Al de la scolécite : $Si_1 - O_1 - Al_1$ (a), $Si_1 - O_{10} - Al_{10}$ (b) et $Si_2 - O_2 - Al_1$ (c). Le pas des contours est celui de la figure [6.1.1.] (sommation de Fourier sur 3229 réflexions ($I > 3\sigma(I)$) jusqu'à $\sin\theta/\lambda \leq 0.9$ Å^{-1}).

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

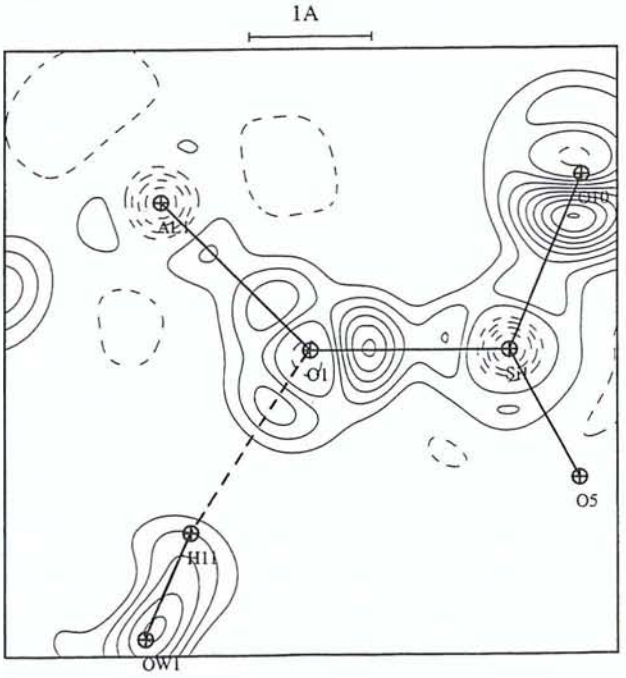


(a)

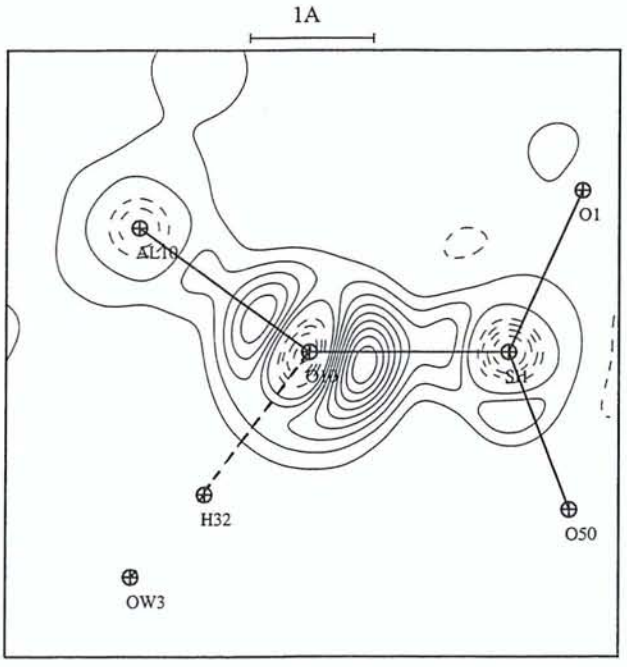


(b)

Figures [6.2.3.] : Densité de déformation dynamique dans les plans atomiques Si – O – Si de la scolécite : $Si_1 - O_5 - Si_2$ (a) et $Si_1 - O_{50} - Si_{20}$ (b). Le pas des contours est celui de la figure [6.1.1.] (sommation de Fourier sur 3763 réflexions observées et non observées jusqu'à $\sin\theta/\lambda \leq 0.9$ Å^{-1}).

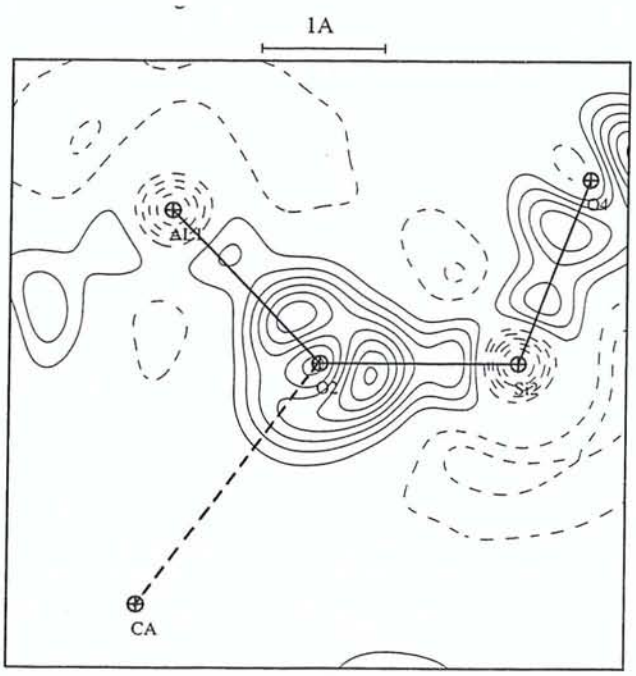


(a)



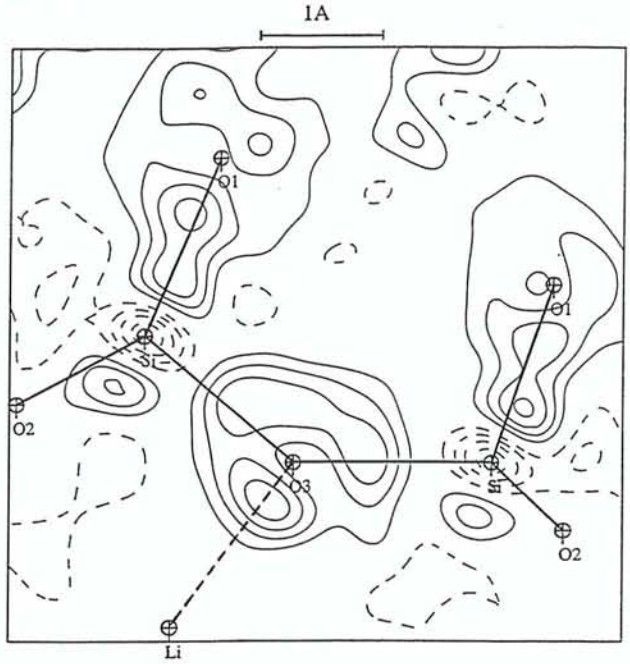
(b)

.../...

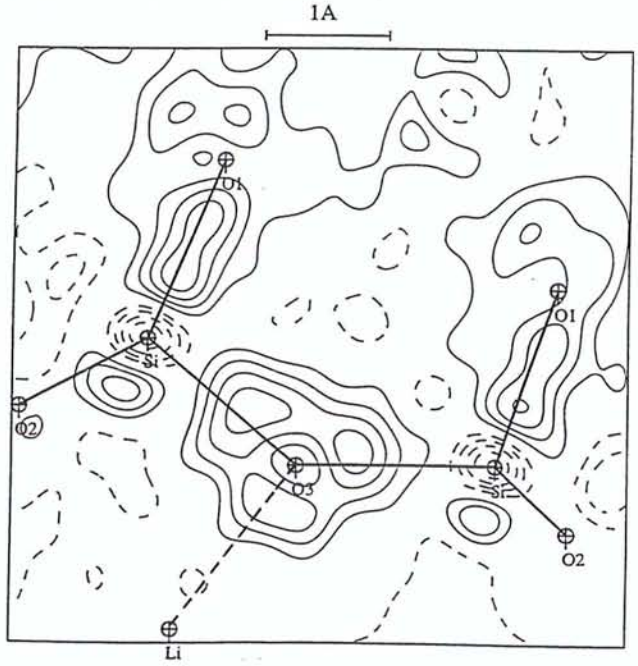


(c)

Figures [6.2.4.] : Densité de déformation dynamique dans les plans atomiques Si – O – Al de la scolécite : $Si_1 - O_1 - Al_1$ (a), $Si_1 - O_{10} - Al_{10}$ (b) et $Si_2 - O_2 - Al_1$ (c). Le pas des contours est celui de la figure [6.1.1.] (sommation de Fourier sur 3763 réflexions observées et non observées jusqu'à $\sin\theta/\lambda \leq 0.9$ Å^{-1}).

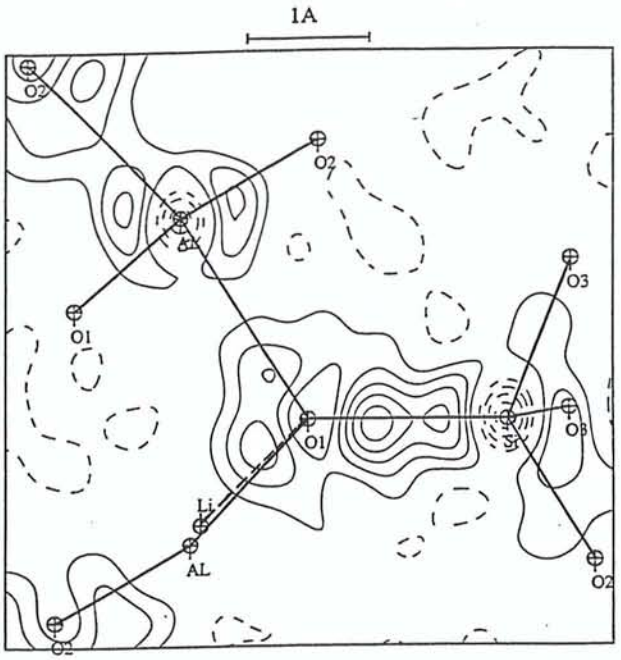


(α)

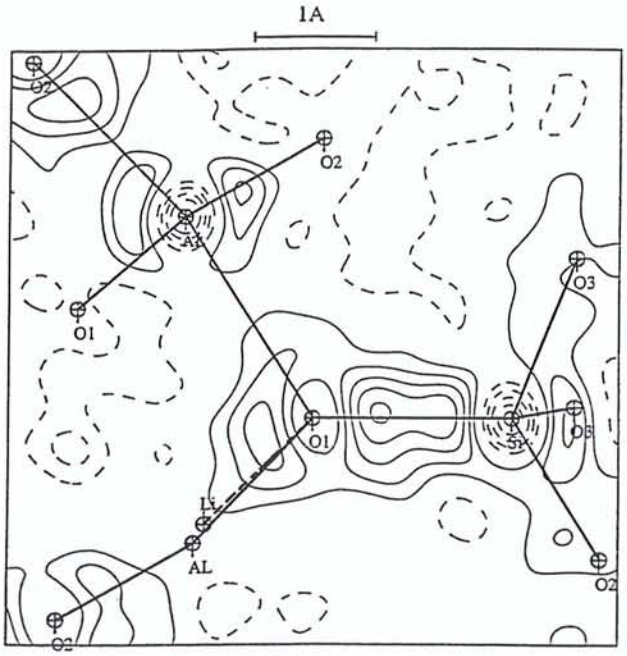


(β)

Figures [6.3.1.] : Densité de déformation expérimentale dans le plan atomique Si – O_3 – Si du spodumène α pour les radiations MoKα (α) et AgKα (β). Le pas des contours est celui de la figure [6.1.1.] (sommation de Fourier sur 1065 (MoKα) et 1006 (AgKα) réflexions ($I > 3\sigma(I)$) jusqu'à $\sin\theta/\lambda \leq 0.9$ Å^{-1}).

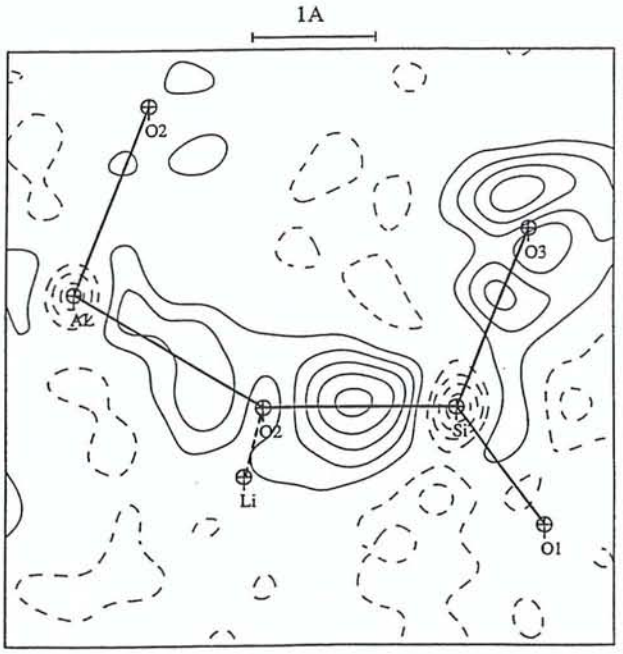


(α)

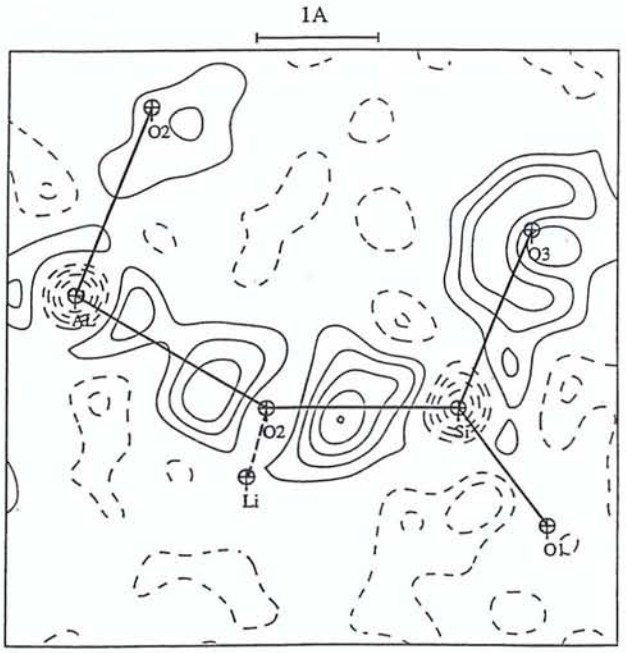


(β)

Figures [6.3.2.a.]



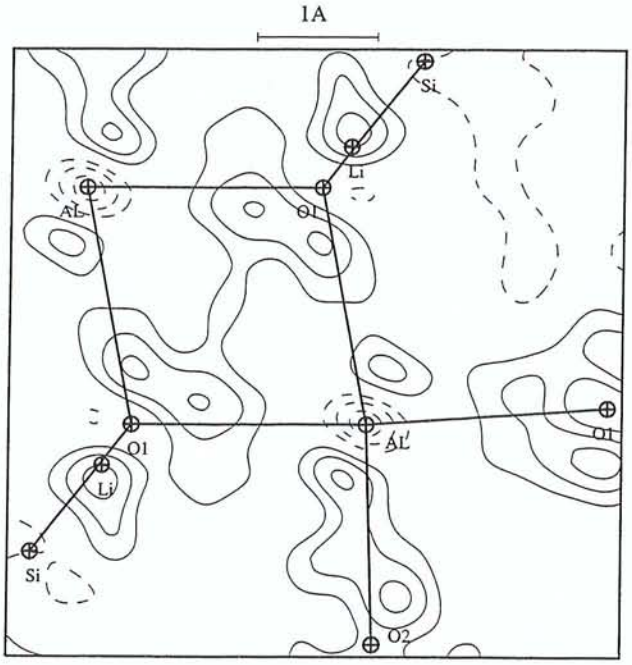
(α)



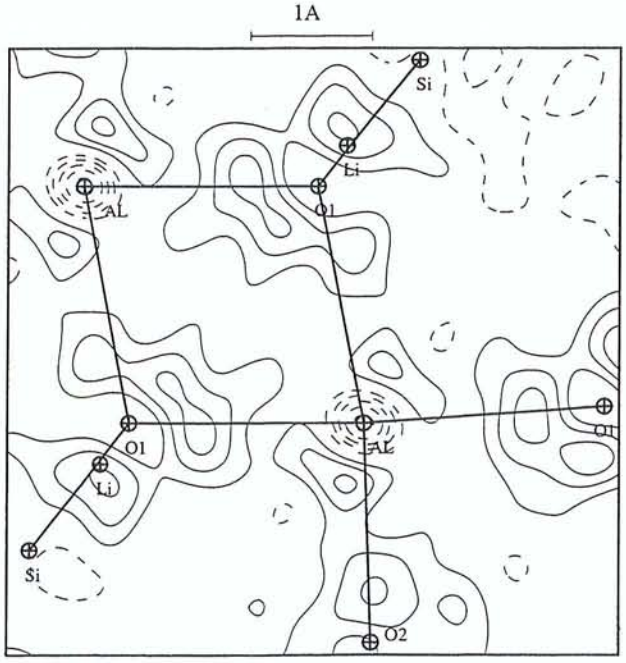
(β)

Figures [6.3.2.b.]

Figures [6.3.2.] : Densité de déformation expérimentale dans le plan atomique Si – O – Al du spodumène α : Si – O_1 – Al (a) et Si – O_2 –Al (b) pour les radiations MoKα (α) et AgKα (β). Le pas des contours est celui de la figure [6.1.1.] (sommation de Fourier 1065 (MoKα) et 1006 (AgKα) réflexions ($I > 3\sigma(I)$) jusqu'à $\sin\theta/\lambda \leq 0.9$ Å^{-1}).

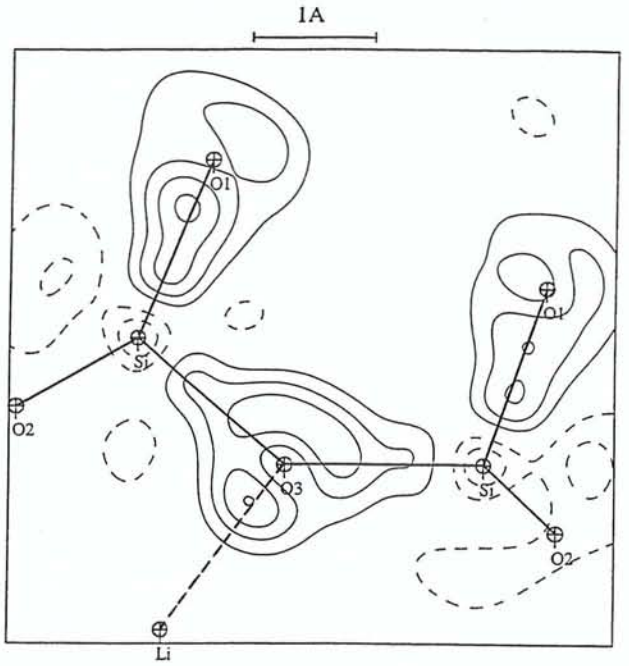


(α)

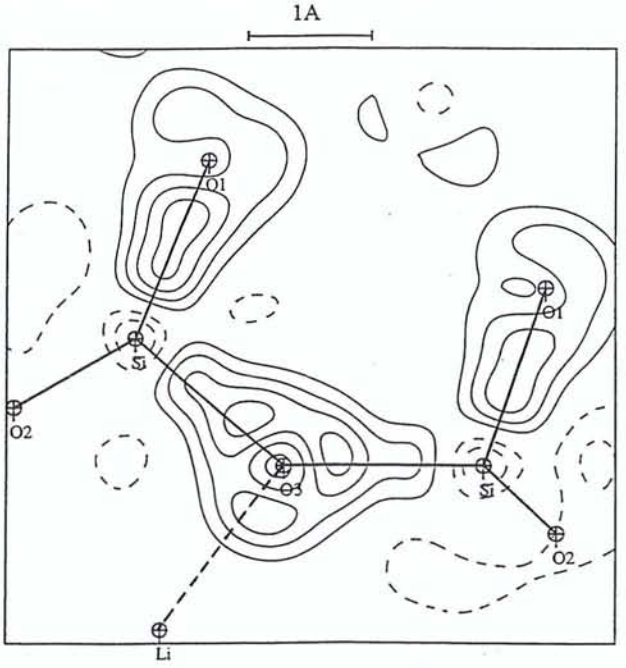


(β)

Figures [6.3.3.] : Densité de déformation expérimentale dans le plan atomique Al – O_1 – Al du spodumène α pour les radiations MoKα (α) et AgKα (β). Le pas des contours est celui de la figure [6.1.1.] (sommation de Fourier sur 1065 (MoKα) et 1006 (AgKα) réflexions ($I > 3\sigma(I)$) jusqu'à $\sin\theta/\lambda \leq 0.9$ Å^{-1}).

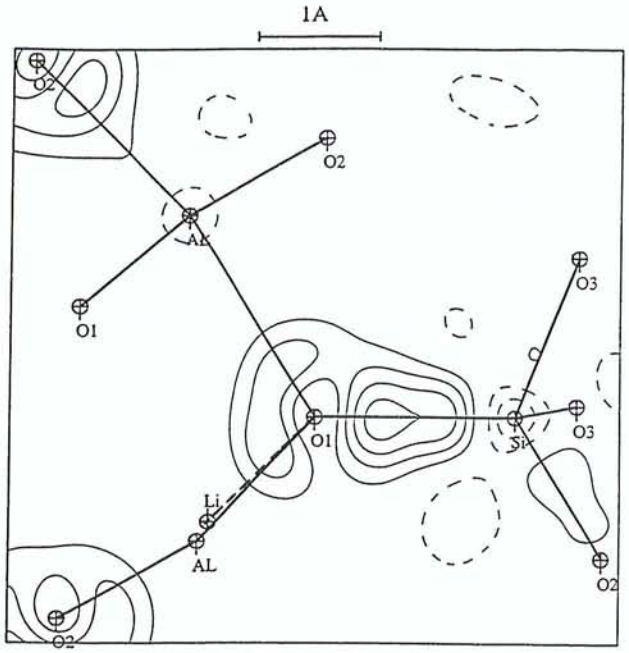


(α)

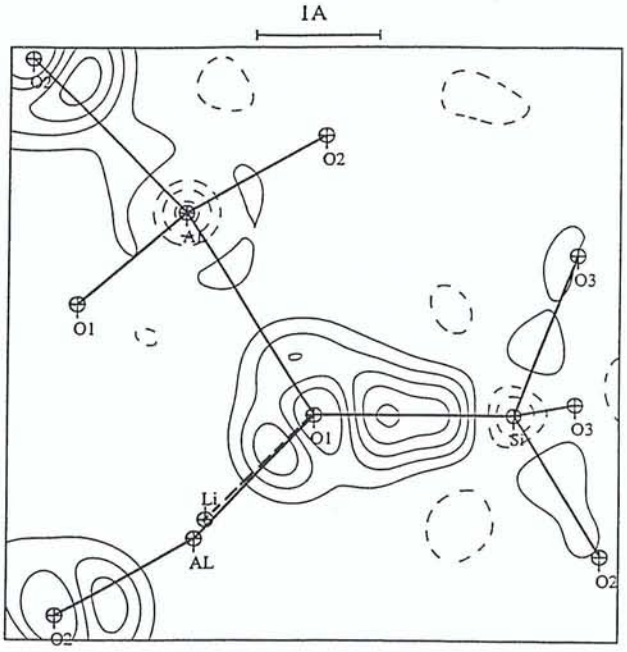


(β)

Figures [6.3.4.] : Densité de déformation dynamique dans le plan atomique Si – O_3 – Si du spodumène α pour les radiations MoKα (α) et AgKα (β). Le pas des contours est celui de la figure [6.1.1.] (sommation de Fourier sur 1283 (MoKα) et 1279 (AgKα) réflexions observées et non observées jusqu'à $\sin\theta/\lambda \leq 0.9$ Å^{-1}).

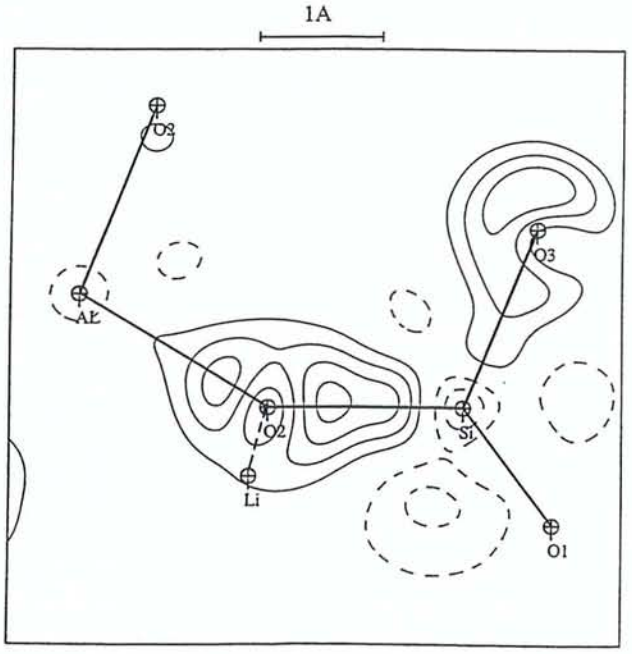


(α)

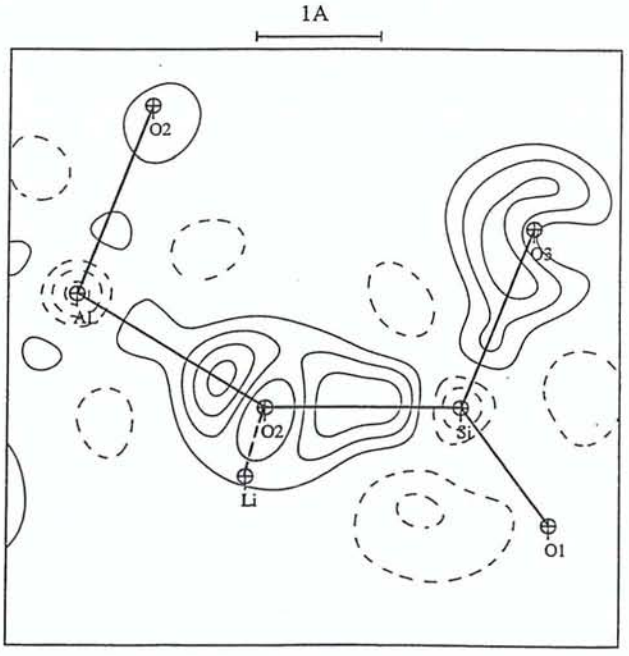


(β)

Figures [6.3.5.a.]



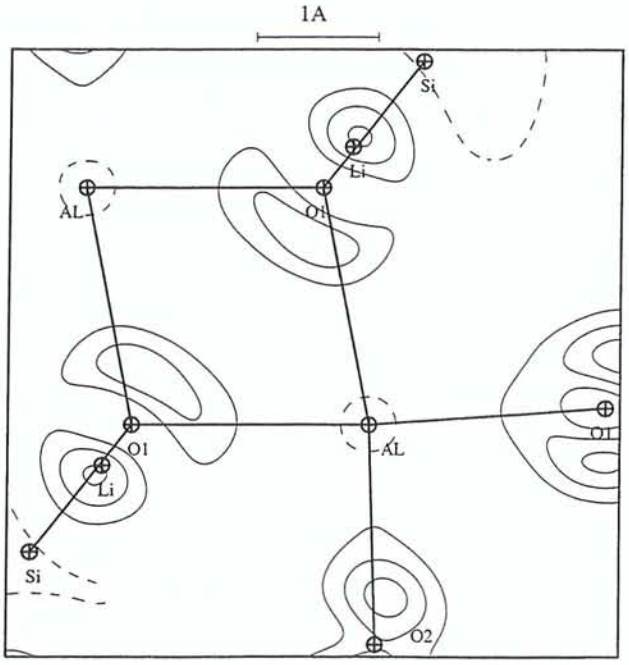
(α)



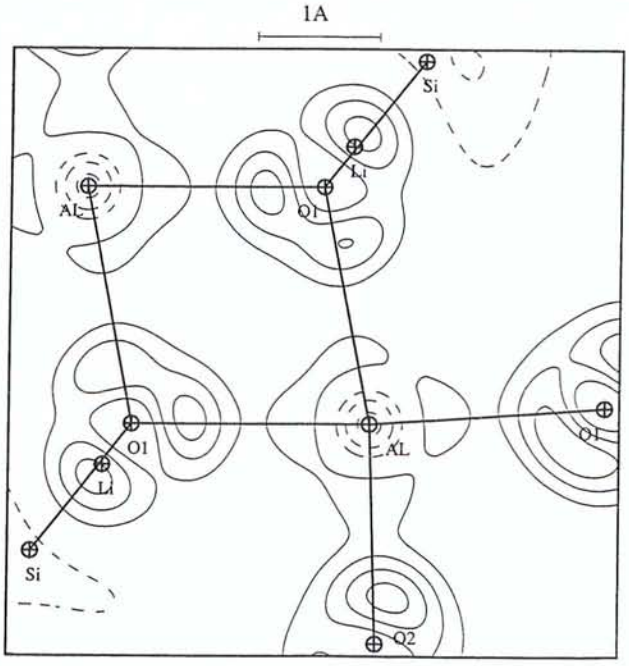
(β)

Figures [6.3.5.b.]

Figures [6.3.5.] : Densité de déformation dynamique dans le plan atomique Si – O – Al du spodumène α : Si – O_1 – Al (a) et Si – O_2 –Al (b) pour les radiations MoKα (α) et AgKα (β). Le pas des contours est celui de la figure [6.1.1.] (sommation de Fourier sur 1283 (MoKα) et 1279 (AgKα) réflexions observées et non-observées jusqu'à $\sin\theta/\lambda \leq 0.9$ $Å^{-1}$).



(α)



(β)

Figures [6.3.6.] : Densité de déformation dynamique dans le plan atomique Al – O_1 – Al du spodumène α pour les radiations MoKα (α) et AgKα (β). Le pas des contours est celui de la figure [6.1.1.] (sommation de Fourier sur 1283 (MoKα) et 1279 (AgKα) réflexions observées et non-observées jusqu'à $\sin\theta/\lambda \leq 0.9$ Å^{-1}).

ANNEXE 7

LES RESULTATS DES AFFINEMENTS DES DONNEES CCD DANS LE SPODUMENE α

	x	*y*	*z*
Si	0.29410 (1)	0.09346 (1)	0.25590 (2)
Al	0.0	0.90664 (1)	0.25000
O_1	0.10969 (2)	0.08239 (2)	0.14052 (4)
O_2	0.36470 (2)	0.26710 (2)	0.30053 (4)
O_3	0.35664 (2)	0.98673 (3)	0.05825 (4)
Li	0.0	0.27483 (14)	0.25000

Tableau (7.1.a.) : Coordonnées fractionnaires atomiques du spodumène α pour l'ensemble des données **I** KappaCCD Nonius après l'affinement multipolaire. Les écarts-type sont entre parenthèses.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Si	377 (3)	467 (3)	376 (3)	-63 (1)	119 (2)	-20 (1)
Al	425 (4)	449 (4)	430 (4)	0	129 (3)	0
O_1	378 (4)	602 (5)	508 (5)	-50 (3)	98 (4)	13 (3)
O_2	830 (6)	592 (5)	1001 (6)	-300 (4)	389 (5)	-107 (4)
O_3	593 (5)	1157 (7)	548 (5)	66 (4)	151 (4)	-327 (4)
Li	1511 (38)	1415 (40)	1606 (41)	0	555 (32)	0

Tableau (7.1.b.) : Paramètres d'agitation thermique anisotrope U^{ij} ($\times 10^5$) des atomes du spodumène (en $Å^2$), pour l'ensemble des données **I** KappaCCD Nonius après l'affinement multipolaire. Les écarts-type sont entre parenthèses.

	x	*y*	*z*
Si	0.29410 (1)	0.09346 (1)	0.25590 (2)
Al	0.0	0.90666 (1)	0.25000
O_1	0.10968 (2)	0.08238 (2)	0.14051 (4)
O_2	0.36469 (2)	0.26709 (2)	0.30056 (4)
O_3	0.35662 (2)	0.98672 (3)	0.05824 (4)
Li	0.0	0.27472 (15)	0.25000

Tableau (7.2.a.) : Coordonnées fractionnaires atomiques du spodumène α pour les ensembles de données **I+II** KappaCCD Nonius après l'affinement multipolaire. Les écarts-type sont entre parenthèses.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Si	372 (3)	461 (3)	372 (3)	-63 (1)	117 (2)	-20 (1)
Al	422 (4)	445 (4)	426 (4)	0	128 (3)	0
O_1	377 (5)	599 (5)	503 (5)	-49 (3)	97 (4)	14 (3)
O_2	826 (6)	591 (5)	990 (6)	-298 (4)	383 (5)	-106 (4)
O_3	593 (5)	1151 (7)	546 (5)	68 (4)	152 (4)	-326 (4)
Li	1484 (42)	1396 (44)	1643 (44)	0	562 (35)	0

Tableau (7.2.b.) : Paramètres d'agitation thermique anisotrope U^{ij} ($\times 10^5$) des atomes du spodumène (en $Å^2$), pour l'ensemble des données **I** KappaCCD Nonius après l'affinement multipolaire. Les écarts-type sont entre parenthèses.

	x	*y*	*z*
Si	0.29409 (1)	0.09344 (1)	0.25595 (1)
Al	0.0	0.90669 (1)	0.25000
O_1	0.10980 (2)	0.08238 (2)	0.14058 (3)
O_2	0.36466 (2)	0.26710 (2)	0.30066 (4)
O_3	0.35654 (2)	0.98664 (2)	0.05821 (4)
Li	0.0	0.27444 (12)	0.25000

Tableau (7.3.a.) : Coordonnées fractionnaires atomiques du spodumène α pour l'ensemble des données Smart CCD Siemens-Bruker après l'affinement multipolaire. Les écarts-type sont entre parenthèses.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Si	390 (2)	477 (2)	378 (2)	-61 (2)	124 (2)	-19 (2)
Al	432 (4)	451 (4)	437 (4)	0	132 (3)	0
O_1	382 (5)	651 (5)	489 (5)	-30 (4)	102 (4)	32 (4)
O_2	802 (6)	616 (6)	1022 (7)	-306 (5)	386 (5)	-102 (5)
O_3	602 (6)	1149 (7)	550 (6)	71 (5)	147 (5)	-340 (5)
Li	1574 (40)	1433 (39)	1663 (39)	0	597 (31)	0

Tableau (7.3.b.) : Paramètres d'agitation thermique anisotrope U^{ij} ($\times 10^5$) des atomes du spodumène (en $Å^2$), pour l'ensemble des données **I** KappaCCD Nonius après l'affinement multipolaire. Les écarts-type sont entre parenthèses.

	Si	Al	O_1	O_2	O_3	Li
κ	1.10(3)	1.25(6)	0.963(4)	0.965(4)	0.964(4)	1.0
κ'	0.94(1)	0.92(3)	0.98(7)	0.91(8)	1.02(9)	1.0
P_{val}	3.16(14)	1.68(8)	6.68(7)	6.58(7)	6.74(8)	0.0
P_{11}	-	*	-0.02(1)	-0.02(1)	-	
P_{1-1}	0.09(5)	*	-	0.02(1)	-	
P_{10}	-	*	-0.01(1)	-	-0.02(1)	
P_{20}	-0.09(5)	-	0.03(1)	-	-	
P_{21}	-	*	-	-	-0.01(1)	
P_{2-1}	-	-	-	-	-	
P_{22}	0.16(4)	-	0.01(1)	0.02(1)	-0.01(1)	
P_{2-2}	-	*	-	-	-	
P_{30}	0.08(3)	*	0.01(1)	-0.01(1)	-0.02(1)	
P_{31}	-0.21(3)	-	-0.02(1)	-	-	
P_{3-1}	-0.32(3)	*	-	-	-	
P_{32}	-	*	-	-	-0.02(1)	
P_{3-2}	-	0.02(2)	-0.02(1)	-	0.01(1)	
P_{33}	0.36(3)	-	0.02(1)	0.02(1)	0.03(1)	
P_{3-3}	0.05(2)	*	-	-0.02(1)	-	
P_{40}	-0.09(4)	0.18(4)				
P_{41}	0.03(2)	*				
P_{4-1}	-0.05(2)	-0.08(2)				
P_{42}	-0.08(3)	0.05(3)				
P_{4-2}	0.12(3)	*				
P_{43}	-0.07(3)	*				
P_{4-3}	-0.03(2)	-0.05(3)				
P_{44}	0.03(2)	-0.06(3)				
P_{4-4}	0.15(3)	*				

* Populations multipolaires de Al non affinées pour respecter la symétrie de l'axe binaire.

Tableau (7.1.c.) : Paramètres multipolaires κ, κ', P^{val} et P_{lm} des atomes du spodumène α pour les données **I** KappaCCD Nonius. Seules les valeurs significatives ont été reportées par rapport à l'écart-type donné entre parenthèses.

	Si	Al	O_1	O_2	O_3	Li
κ	1.04(2)	1.08(4)	0.973(4)	0.970(4)	0.976(4)	1.0
κ'	0.93(2)	0.91(3)	0.92(7)	1.18(13)	1.16(11)	1.0
P_{val}	3.38(11)	2.20(7)	6.47(6)	6.57(7)	6.47(6)	0.0
P_{11}	-	*	-	-0.01(1)	-	
P_{1-1}	-	*	-0.02(1)	0.02(1)	-0.01(1)	
P_{10}	0.04(4)	*	-0.02(1)	-	-0.01(1)	
P_{20}	0.08(4)	-	0.03(1)	-	-	
P_{21}	-	*	-	-	-0.02(1)	
P_{2-1}	-0.05(4)	0.09(3)	-	-	-0.01(1)	
P_{22}	0.18(3)	0.05(3)	-	-	-	
P_{2-2}	-0.08(4)	*	-	0.01(1)	-	
P_{30}	0.04(3)	*	0.03(1)	-0.01(1)	-0.02(1)	
P_{31}	-0.21(3)	0.02(2)	-0.01(1)	-	-	
P_{3-1}	-0.34(3)	*	-	-	-	
P_{32}	-	*	-	-	-	
P_{3-2}	-	0.06(2)	-0.02(1)	-	0.01(1)	
P_{33}	0.31(3)	0.07(2)	0.02(1)	-	0.02(1)	
P_{3-3}	0.09(3)	*	-	-	-0.01(1)	
P_{40}	-0.06(4)	0.17(3)				
P_{41}	-	*				
P_{4-1}	-0.04(2)	-0.06 (2)				
P_{42}	-0.07(3)	0.04(3)				
P_{4-2}	0.14(3)	*				
P_{43}	-0.09(3)	*				
P_{4-3}	-0.04(3)	-0.03(3)				
P_{44}	0.04(2)	-0.08(3)				
P_{4-4}	0.09(3)	*				

* Populations multipolaires de Al non affinées pour respecter la symétrie de l'axe binaire.

Tableau (7.2.c.) : Paramètres multipolaires κ, κ', P^{val} et P_{lm} des atomes du spodumène α pour les données **I+II** KappaCCD Nonius. Seules les valeurs significatives ont été reportées par rapport à l'écart-type donné entre parenthèses.

	Si	Al	O_1	O_2	O_3	Li
κ	1.03(1)	1.09(3)	0.977(3)	0.974(3)	0.969(3)	1.0
κ'	0.97(1)	1.08(3)	1.16(5)	1.02(5)	1.04(4)	1.0
P_{val}	3.25(7)	1.96(5)	6.54(5)	6.56(5)	6.67(5)	0.0
P_{11}	-	*	-0.04(1)	-0.02(1)	0.02(1)	
P_{1-1}	0.06(2)	*	-0.01(1)	0.03(1)	-0.01(1)	
P_{10}	-	*	-0.01(1)	-	-0.05(1)	
P_{20}	-0.10(3)	0.02(2)	-0.01(1)	-	-0.03(1)	
P_{21}	-	*	-	-0.03(1)	-0.03(1)	
P_{2-1}	-0.10(2)	-0.03(2)	0.02(1)	0.02(1)	-0.01(1)	
P_{22}	-	-0.02(1)	-	0.01(1)	-	
P_{2-2}	-0.20(3)	*	-	-0.01(1)	-	
P_{30}	0.07(2)	*	-0.01(1)	-0.01(1)	-0.02(1)	
P_{31}	-0.21(2)	0.05(1)	-0.01(1)	-0.02(1)	0.01(1)	
P_{3-1}	-0.34(2)	*	-	-	-0.01(1)	
P_{32}	-0.05(2)	*	0.01(1)	-	-	
P_{3-2}	0.02(2)	0.04(1)	-0.02(1)	-0.02(1)	-	
P_{33}	0.36(2)	0.02(1)	0.03(1)	0.01(1)	0.03(1)	
P_{3-3}	0.05(2)	*	-0.01(1)	-	-	
P_{40}	0.06(2)	0.07(1)				
P_{41}	-	*				
P_{4-1}	-0.04(1)	-				
P_{42}	-	0.01(1)				
P_{4-2}	0.18(2)	*				
P_{43}	-	*				
P_{4-3}	-	-0.07(1)				
P_{44}	-	-0.08(1)				
P_{4-4}	0.07(2)	*				

* Populations multipolaires de Al non affinées pour respecter la symétrie de l'axe binaire.

Tableau (7.3.c.) : Paramètres multipolaires κ, κ', P^{val} et P_{lm} des atomes du spodumène α pour les données Smart CCD Siemens-Bruker. Seules les valeurs significatives ont été reportées par rapport à l'écart-type donné entre parenthèses.

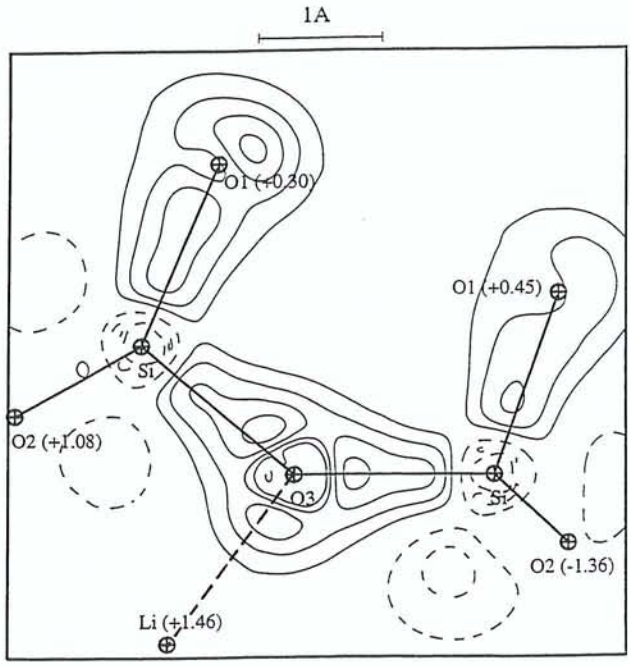
	KappaCCD (série I)	KappaCCD (séries I+II)	Smart CCD		KappaCCD (série I)	KappaCCD (séries I+II)	Smart CCD
Si - O_2	1.5893 (2)	1.5891 (2)	1.5902 (2)	**O_2 - Si - O_3**	111.88 (1)	111.89 (1)	111.93 (1)
Si - O_3	1.6266 (2)	1.6265 (2)	1.6280 (2)	**O_2 - Si - O_3**	104.10 (1)	104.09 (1)	104.08 (1)
Si - O_3	1.6299 (2)	1.6299 (2)	1.6305 (2)	**O_2 - Si - O_1**	116.53 (1)	116.53 (1)	116.52 (1)
Si - O_1	1.6435 (2)	1.6436 (2)	1.6434 (2)	**O_3 - Si - O_3**	107.28 (1)	107.29 (1)	107.34 (1)
				O_3 - Si - O_1	108.07 (1)	108.06 (1)	108.02 (1)
Al - O_2	1.8232 (2)	1.8235 (2)	1.8252 (2)	**O_3 - Si - O_1**	108.52 (1)	108.51 (1)	108.51 (1)
Al - O_1	1.9472 (2)	1.9472 (2)	1.9493 (2)				
Al - O_1	2.0004 (2)	2.0002 (2)	2.0019 (2)	**O_2 - Al - O_2**	99.90 (1)	99.90 (1)	99.92 (1)
				O_2 - Al - O_1	88.45 (1)	88.45 (1)	88.41 (1)
Li - O_1	2.1062 (9)	2.1055 (10)	2.1056 (8)	**O_2 - Al - O_1**	167.85 (1)	167.85 (1)	167.88 (1)
Li - O_2	2.2825 (3)	2.2822 (3)	2.2833 (2)	**O_1 - Al - O_1**	84.78 (1)	84.78 (1)	84.83 (1)
Li - O_3	2.2551 (9)	2.2559 (10)	2.2590 (8)	**O_2 - Al - O_1**	91.54 (1)	91.53 (1)	91.52 (1)
				O_2 - Al - O_1	91.96 (1)	91.96 (1)	91.96 (1)
Si - O_1 - Al	119.87 (1)	119.86 (1)	119.90 (1)	**O_1 - Al - O_1**	78.91 (1)	78.91 (1)	78.94 (1)
Si - O_1 - Al	121.93 (1)	121.93 (1)	121.94 (1)	**O_1 - Al - O_1**	97.03 (1)	97.04 (1)	97.02 (1)
Si - O_2 - Al	148.37 (1)	148.36 (2)	148.33 (1)	**O_1 - Al - O_1**	174.57 (2)	174.58 (1)	174.59 (1)
Si - O_3 - Si	138.88 (1)	138.89 (1)	138.94 (1)				
Al – O_1 - Al	101.09 (1)	101.09 (1)	101.07 (1)	**O_1 - Li - O_1**	79.63 (4)	79.65 (5)	79.77 (4)
				O_2 - Li - O_2	162.23 (6)	162.28 (7)	162.40 (5)
Si – O_1 - Li	114.78 (2)	114.78 (2)	114.82 (2)	**O_3 - Li - O_3**	75.63 (4)	75.62 (4)	75.59 (3)
Si – O_2 - Li	93.90 (3)	93.93 (3)	93.99 (3)	**O_1 - Li - O_3**	116.69 (1)	116.69 (1)	116.64 (1)
Si – O_3 - Li	116.70 (1)	116.70 (1)	116.70 (1)	**O_1 - Li - O_3**	139.85 (1)	139.85 (1)	139.84 (1)
Si – O_3 - Li	93.79 (2)	93.78 (2)	93.78 (2)	**O_2 - Li - O_1**	75.92 (2)	75.94 (2)	75.99 (2)
Al – O_1 - Li	96.49 (1)	96.50 (1)	96.50 (1)	**O_2 - Li - O_1**	90.35 (3)	90.37 (3)	90.41 (3)
Al – O_1 - Li	97.80 (2)	97.79 (2)	97.70 (2)	**O_3 - Li - O_2**	68.03 (1)	68.02 (1)	67.98 (1)
Al – O_2 - Li	94.28 (2)	94.27 (2)	94.24 (2)	**O_3 - Li - O_2**	128.17 (4)	128.14 (4)	128.08 (4)

Tableau (7.4.) : Distances interatomiques (en Å) et angles (en °) du spodumène α issus des affinements des ensembles de données **I** et **I+II** KappaCCD (Nonius) et Smart CCD (Siemens-Bruker). Les écarts-type sont donnés entre parenthèses.

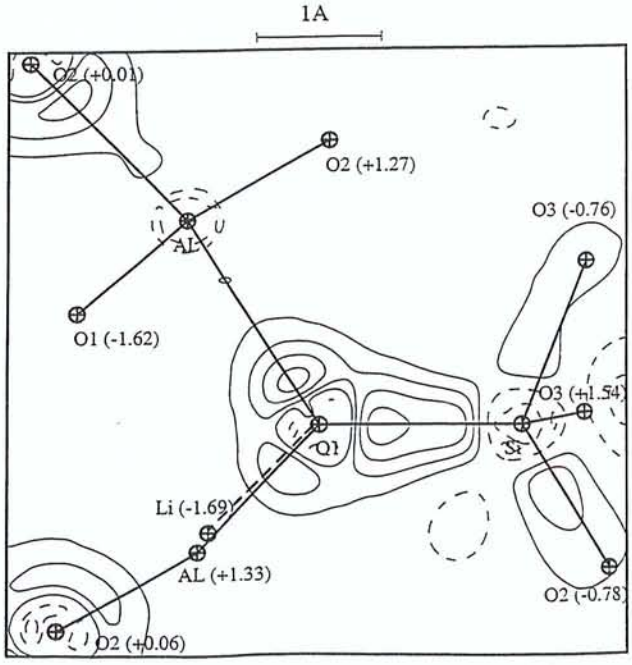
	KappaCCD Série I		KappaCCD Séries I+II		Smart CCD	
	κ	P^{val}	κ	P^{val}	κ	P^{val}
Si	1.11 (2)	2.36 (9)	1.07 (2)	2.45 (8)	1.11 (2)	2.22 (6)
Al	1.15 (6)	1.40 (7)	1.11 (5)	1.44 (7)	1.14 (4)	1.58 (6)
O_1	0.954 (3)	-6.94 (5)	0.956 (3)	-6.85 (5)	0.955 (3)	-6.84 (5)
O_2	0.949 (3)	-6.99 (5)	0.946 (3)	-7.14 (5)	0.945 (3)	-7.03 (5)
O_3	0.948 (3)	-7.02 (6)	0.955 (3)	-6.84 (5)	0.950 (3)	-7.12 (4)
Li*	1.00	0.00	1.00	0.00	1.00	0.00

* Les valeurs κ et P^{val} de Li^+ ont été fixées durant l'affinement.

Tableau (7.5.) : Paramètres κ et P^{val} des atomes du spodumène α, obtenus en fin d'affinement Kappa des ensembles de données **I** et **I+II** KappaCCD et Smart CCD.

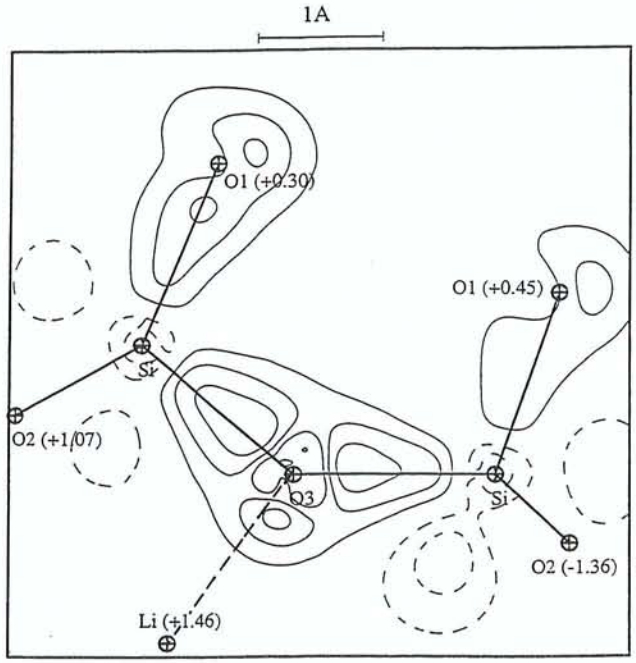


(a)

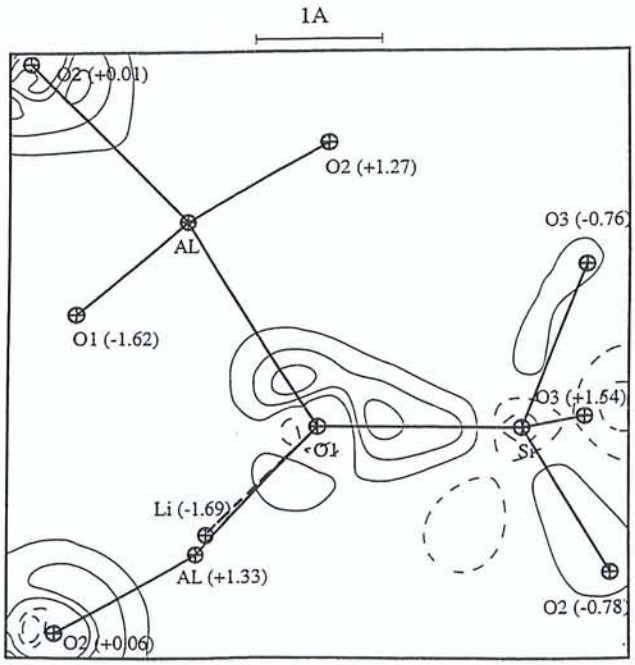


(b)

Figure [7.1.] : Densité statique de déformation dans les plans atomiques Si – O_3 – Si (a) et Si – O_1 –Al (a) du spodumène α pour les données **I** KappaCCD Nonius. L'intervalle des contours est de 0.1 e/Å^3, les contours négatifs et positifs sont respectivement en trait pointillé et continu.

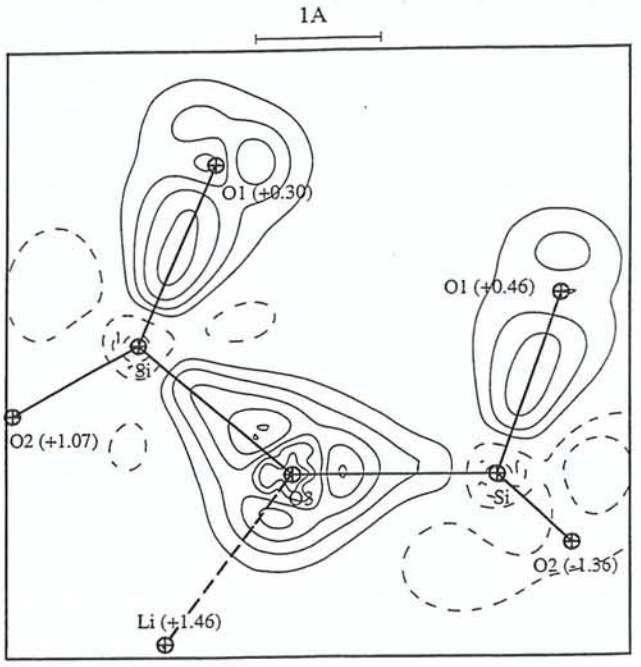


(a)

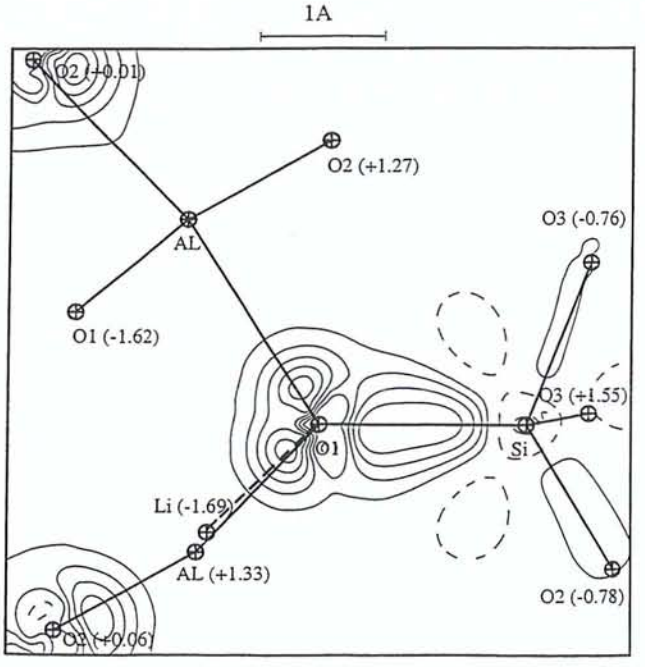


(b)

Figure [7.2.] : Densité statique de déformation dans les plans atomiques Si – O_3 – Si (a) et Si – O_1 –Al (a) du spodumène α pour les données **I+II** KappaCCD Nonius. Le pas des contours est celui de la figure [7.1.].



(a)



(b)

Figure [7.3.] : Densité statique de déformation dans les plans atomiques Si – O_3 – Si (a) et Si – O_1 –Al (a) du spodumène α pour les données Smart CCD Siemens-Bruker. Le pas des contours est celui de la figure [7.1.].

université HENRI POINCARÉ NANCY 1

Mademoiselle **KUNTZINGER Sandrine**

DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARE, NANCY-I

en PHYSIQUE & CHIMIE DE LA MATIERE & DES MATERIAUX

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 22 NOV 1999 n° 312

Le Président de l'Université

UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ, NANCY 1 LE PRÉSIDENT

C. BURLET

3C-F9

UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ · NANCY 1
24-30, rue Lionnois B.P. 3069 54013 Nancy cedex - Tél. 83 85 48 00 - Fax 83 85 48 48

Adresse électronique : _____ @presn1.u-nancy.fr

Distribution et Topologie de la densité électronique et Potentiel électrostatique à partir de la diffraction X haute résolution dans trois Aluminosilicates modèles : natrolite, scolécite et spodumène

Résumé

Parmi les matériaux minéraux, les silicates sont d'un grand intérêt de par leurs propriétés physico-chimiques et leurs nombreuses applications industrielles. La natrolite $Na_2Al_2Si_3O_{10}.2H_2O$ et la scolécite $CaAl_2Si_3O_{10}.3H_2O$ sont des composés aluminosilicatés appartenant à la famille des zéolithes. L'enchaînement des tétraèdres SiO_4 et AlO_4 par leurs atomes d'oxygène constitue le squelette de ces matériaux de structure analogue et donne naissance à des canaux dans lesquels sont piégés des cations Na^+ et Ca^{2+} ainsi que des molécules d'eau. Le spodumène $LiAlSi_2O_6$ est un silicate du type pyroxène dont la structure se compose de chaînes infinies de tétraèdres de silicium reliés entre eux par un seul atome O. Dans l'espace interchaînaire de ce minéral, l'atome Al et l'ion Li^+ sont en coordination octaédrique.

Dans les expériences de diffraction X haute résolution sur ces matériaux, les intensités ont été mesurées à l'aide de détecteurs ponctuel ou bidimensionnel du type CCD (spodumène) en utilisant les radiations X MoKα et AgKα. Une analyse statistique approfondie des mesures et des paramètres multipolaires (modèle de Hansen-Coppens) de la densité électronique déterminés dans les affinements par moindres carrés a été menée dans cette étude. La méthode des leviers a été appliquée pour tester la validité des charges atomiques de la scolécite.

Les liaisons Si–O et Al–O ont été caractérisées par les propriétés topologiques de la densité électronique définies dans la théorie de Bader. Les charges atomiques obtenues expérimentalement par affinement kappa ont été introduites dans le calcul du potentiel de Madelung afin de mettre en évidence les interactions entre les cations (Na^+, Ca^{2+} et Li^+) et le squelette aluminosilicaté de ces composés. Les énergies électrostatiques de l'unité formulaire trouvées sont respectivement de -177.7, -230.0 et -123.8 eV pour la natrolite, la scolécite et le spodumène.

Mots clés

- diffraction X haute résolution
- détecteur CCD
- aluminosilicates
- natrolite
- scolécite
- spodumène
- densité électronique
- topologie de la densité électronique
- méthode statistique des leviers
- matrice chapeau
- charges atomiques
- potentiel de Madelung
- énergie électrostatique