



HAL
open science

Etude des corrélations entre propriétés structurales et physiques dans la famille de matériaux piézoélectriques type quartz par diffraction de rayons x

Régis Guillot

► **To cite this version:**

Régis Guillot. Etude des corrélations entre propriétés structurales et physiques dans la famille de matériaux piézoélectriques type quartz par diffraction de rayons x. Autre [cond-mat.other]. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2002. Français. NNT : 2002NAN10223 . tel-01754391

HAL Id: tel-01754391

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754391v1>

Submitted on 30 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.



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>



Faculté des sciences

U.F.R. S.T.M.P.

Ecole doctorale EMMA

THESE

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy-I

Option Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

par

Régis Guillot

Maître-ès-Sciences Physiques

**Etude des corrélations entre propriétés structurales et physiques dans la
famille de matériaux piézoélectriques type quartz
par diffraction de rayons X .**

Soutenue publique le mercredi 4 décembre 2002.

Membres du jury :

Président	Claude Lecomte	Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy-I.
Rapporteurs	Pierre Becker	Professeur, Université Catholique de l'Ouest, Angers.
	Bernard Capelle	Professeur, Université Pierre et Marie Curie, Paris.
Examineurs	Heinz Graafsma	Scientifique de L'E.S.R.F.
	Pierre Fertey	Maître de conférence, Université Henri Poincaré, Nancy-I.
	Niels K. Hansen	Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy-I.

Laboratoire de Cristallographie et de Modélisation des Matériaux Minéraux et Biologiques.
Faculté des Sciences - B.P. 239 - 54506 Vandoeuvre-Lès-Nancy Cedex

Remerciements

L'ensemble du travail de recherche présenté dans ce manuscrit a été effectué au laboratoire de Cristallographie et Modélisation des Matériaux Minéraux et Biologiques de Nancy, UMR CNRS 7036, dirigé par le professeur Claude Lecomte.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance au professeur Niels K. Hansen pour avoir dirigé cette thèse et pour m'avoir fait partager son expérience et sa rigueur scientifique, l'intérêt qu'il a toujours manifesté à l'égard de ce travail ont été autant d'encouragements. Je remercie également monsieur P. Fertey, maître de conférence à l'université Nancy I, qui a contribué à ce travail et qui a apporté des critiques constructives tout au long de ce dernier.

Je remercie le professeur Pierre Becker, Recteur de l'Université Catholique de l'Ouest, d'avoir accepté d'être rapporteur et membre du jury.

Je prie Bernard Capelle, Directeur de Recherche – CNRS à l'université Pierre et Marie Curie, d'accepter ma reconnaissance pour l'honneur qu'il me fait en participant à ce jury.

Je suis très sensible à l'intérêt que Heinz Graafsma, scientifique de l'E.S.R.F., porte à ce travail, je le remercie d'avoir accepté d'être membre de ce jury.

J'exprime mes sincères remerciements à Claude Lecomte, professeur à l'université Nancy I, d'avoir accepté de faire partie de mon jury. Je le remercie également pour son soutien, au cours de ces trois dernières années.

Mes remerciements vont aussi à P. Allé, ingénieur de recherche au sein du laboratoire LCM3B, pour la construction de l'appareil servant aux expériences sous champ électrique. Je tiens à remercier messieurs Cyril Palin, Jacques Reymann et Jean-Paul Decle pour l'aide qu'ils nous ont apporté pour la fabrication de l'appareil mais aussi la préparation des échantillons.

Ce travail n'aurait pu avoir lieu sans l'apport scientifique et amical des différentes équipes avec qui nous avons entretenu d'étroites collaborations.

Je tiens à remercier tout particulièrement monsieur Erik Elkaïm pour l'aide qu'il nous a apportée lors des mesures de diffraction de rayons X au Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique, pour son enthousiasme et son dynamisme.

Je témoigne également ma reconnaissance à monsieur Jean-François Bézar et son équipe pour leur aide lors de nos mesures sur la ligne CRG française de l'ESRF.

Je remercie messieurs Olivier Cambon, maître de conférences, et Julien Haines, chargé de recherche CNRS, du LPMC de l'Université Montpellier II pour leur collaboration active et pour nous avoir fait bénéficier d'une partie de leurs composés.

Je remercie monsieur le professeur Michail V. Kovalchuk directeur de l'institut de cristallographie de Moscou pour nous avoir offert des échantillons de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP).

Je tiens à remercier également toute l'équipe de l'entreprise Cristal Laser de Chaligny pour leur aide lors de la découpe et le polissage des échantillons de quartz.

Mes remerciements vont également à l'ensemble du laboratoire, à tous ceux qui y ont fait régner une ambiance amicale et enrichissante, propice à l'accomplissement de cette thèse.

Sommaire

Introduction	11
Notes liminaires	13

Chapitre I :

Effet d'un champ électrique statique sur un monocristal piézoélectrique	17
I.A) Piézoélectricité et anisotropie	19
I.A.1) <u>Introduction</u>	19
I.A.2) <u>Piézoélectricité</u>	19
I.A.3) <u>Effet de la symétrie cristalline sur la forme du tenseur piézoélectrique</u>	21
I.B) Théorie de la diffraction de rayons X par un cristal soumis à un champ électrique	22
I.B.1) <u>Introduction</u>	22
I.B.2) <u>Variation des angles de Bragg</u>	23
I.B.3) <u>Changement dans l'intensité diffractée</u>	24
I.B.4) <u>Corrélation entre variation des paramètres de maille et variation d'intensité diffractée</u>	25
I.B.5) <u>Ordre de grandeur des effets attendus</u>	28
I.C) Références	29

Chapitre II :

Méthodologie : appareillage, mesures et traitements des données	31
II.A) Présentation de notre montage	33
II.A.1) <u>Principes de base</u>	34
II.A.2) <u>Souplesse du montage</u>	36
II.A.3) <u>Présentation générale de l'appareillage</u>	37
II.A.4) <u>Logiciels de pilotage et de contrôle de la mesure</u>	39

II.B) Méthode de mesure	45
II.B.1) <u>Préparation des échantillons</u>	45
II.B.2) <u>Mesure du déplacement angulaire de la réflexion grâce à un scan pas à pas en oméga</u>	47
II.B.3) <u>Préparation / optimisation des mesures</u>	51
II.B.3.a) Programme permettant de simuler l'effet piézoélectrique suivant la direction étudiée.	51
II.B.3.b) Programme permettant l'optimisation de la géométrie de diffraction.	54
II.B.4) <u>Mesure des variations d'intensité</u>	56
II.C) Sources de rayonnement X et diffractomètres utilisés pour ces études	63
II.C.1) <u>CAD4 Nonius du laboratoire LCM3B de Nancy</u>	65
II.C.2) <u>DW22 sur DCI au LURE à Orsay (France)</u>	66
II.C.3) <u>BM2 à l'ESRF</u>	68
II.D) Traitement des données	70
II.D.1) <u>Détermination des variations angulaires</u>	70
II.D.2) <u>Détermination des variations d'intensité</u>	72
II.E) Références	74

Chapitre III :

Affinement des variations de structure	75
III.A) Introduction	77
III.B) Méthode utilisée	77
III.B.1) <u>Problématique</u>	77
III.B.2) <u>Présentation du programme DIFMOL</u>	82
III.B.3) <u>Cas d'affinement en théorie dynamique</u>	85
III.B.4) <u>Paramètres permettant de juger la qualité d'un affinement</u>	88
III.C) Références	89



Chapitre IV :

Etude du quartz α coupe X	91
IV.A) Introduction	93
IV.B) Description de la structure Quartz alpha	94
IV.C) Les échantillons utilisés	98
IV.C.1) <u>Qualité cristalline et impuretés</u>	98
IV.C.2) <u>Présentation de la coupe utilisée pour nos mesures sous champ électrique</u>	100
IV.C.2.a) <u>Choix de l'orientation du cristal (donc du champ électrique)</u>	100
IV.C.2.b) <u>Découpe et polissage des échantillons</u>	100
IV.D) Etude de la structure en champ nul	101
IV.D.1) <u>Conditions expérimentales</u>	102
IV.D.2) <u>Détermination de la densité de charge</u>	103
IV.D.2.a) <u>Choix du modèle multipolaire</u>	103
IV.D.2.b) <u>Choix des repères pour les multipôles</u>	104
IV.D.2.c) <u>Choix des fonctions radiales</u>	105
IV.D.2.d) <u>Affinement</u>	106
IV.D.2.e) <u>Conclusion</u>	110
IV.E) Etude sous champ électrique	113
IV.E.1) <u>Introduction</u>	113
IV.E.2) <u>Prévision des raies à mesurer</u>	114
IV.E.2.a) <u>Afin d'obtenir les coefficients piézo-électriques</u>	114
IV.E.2.b) <u>Afin d'affiner les modifications de la structure</u>	116
IV.E.3) <u>Conditions expérimentales</u>	116
IV.E.4) <u>Détermination du coefficient d_{11} du quartz alpha</u>	120
IV.E.5) <u>Variations d'intensité</u>	121
IV.E.5.a) <u>Pondération des raies mesurées</u>	121
IV.E.5.b) <u>Affinement en théorie cinématique des variations structurales</u>	123
IV.E.5.b.a) <u>Modèle libre</u>	123

IV.E.5.b.β) <u>Modèle restreint</u>	125
IV.E.5.b.γ) <u>Interprétation</u>	127
IV.E.5.b.γ.1) <u>Présentation des différentes descriptions utilisées</u>	127
IV.E.5.b.γ.2) <u>En utilisant la première description</u>	128
IV.E.5.b.γ.3) <u>En utilisant la seconde description</u>	130
IV.E.5.d) <u>Affinement en théorie dynamique des variations structurales</u>	136
IV.E.5.e) <u>Conclusion</u>	140
IV.E.6) <u>Détermination de la polarisation de la structure</u>	140
IV.E.6.a) <u>Par mesure des coefficients diélectriques</u>	140
IV.E.6.b) <u>Par les déplacements atomiques observés</u>	142
IV.E.6.c) <u>Conclusion</u>	143
IV.E.7) <u>Comparaison avec d'autres mesures</u>	143
IV.F) Conclusion	144
IV.G) Références	146

Chapitre V :

Isotypes du quartz alpha	149
V.A) Introduction	151
V.B) GaPO ₄	151
V.B.1) <u>Structure initiale du phosphate de gallium GaPO₄</u>	151
V.B.1.a) <u>Présentation générale</u>	152
V.B.1.b) <u>Détermination expérimentale des charges atomiques</u>	154
V.B.1.c) <u>Les échantillons utilisés pour nos mesures</u>	155
V.B.2) <u>Etude sous champ électrique de GaPO₄</u>	156
V.B.2.a) <u>Conditions expérimentales</u>	156
V.B.2.b) <u>Obtention des variations d'intensité</u>	158

V.B.2.c) <u>Pondération des raies mesurées</u>	161
V.B.3.d) <u>Détermination des coefficients piézoélectriques de GaPO₄</u>	162
V.B.3.e) <u>Affinement en théorie cinématique des variations structurales</u>	165
V.B.3.e.α) <u>Présentation du modèle structural perturbé</u>	166
V.B.3.e.β) <u>Affinement libre</u>	169
V.B.3.e.γ) <u>Interprétation</u>	170
V.B.3.e.δ) <u>Conclusion</u>	186
V.B.3.f) <u>Détermination de la polarisation de la structure</u>	186
V.B.3.f.α) <u>Par mesure des coefficients diélectriques</u>	186
V.B.3.f.β) <u>Par les déplacements atomiques observés</u>	187
V.B.3.f.γ) <u>Conclusion</u>	188
V.B.4) <u>Conclusion</u>	188
V.C) Références	189

Chapitre VI :

Autres composés piézoélectriques étudiés durant cette thèse	191
VI.A) Introduction	193
VI.B) LiNbO ₃	193
VI.C) ADP (NH ₄ H ₂ PO ₄)	202
VI.D) Conclusion	208
VI.E) Références	209
Conclusion et perspectives	211
Annexes	217
I. Théorie cinématique de la diffraction des rayons X et des neutrons	
II. Constitution et fonctionnement d'un détecteur à scintillation	
III. Phénomènes d'extinction.	
IV. Modèle multipolaire.	

- V. Projection stéréographique.
- VI. Récapitulatif des mesures sur le quartz.
- VII. Récapitulatif des mesures sur GaPO₄.
- IIX. Tenseurs piézoélectriques.
- IX. Publication réalisée dans le cadre de la thèse :
- Diffraction measurement from crystals under electric fields : instrumentation, *Journal of Applied Crystallography*. **35** (2001).
- X. Travaux annexes effectués durant la thèse :
- Experimental and theoretical density of D-L-alanyl-methionine, *Acta Cryst.* **B57**, 567-578 (2001).
 - Refinement of proteins at subatomic resolution with MOPRO, *Journal of Applied Crystallography*. **34**, 214-223 (2001).

Introduction

La compréhension des corrélations entre la structure et les propriétés physiques des cristaux est très importante pour l'optimisation et l'innovation de nouveaux matériaux à application technologique. La réponse d'un cristal à un champ électrique externe est particulièrement intéressante pour les matériaux pyro-, piezo-, ferroélectriques. Ils sont utilisés dans des applications industrielles telles que des jauges de pression, des générateurs de seconde harmonique, des éléments permettant de contrôler la diffusion grâce au champ électrique, et surtout, pour certains, comme filtres hautes fréquences pour les téléphones portables.

A partir de données de diffraction de rayons X à haute résolution, il est actuellement possible d'obtenir la structure atomique et la densité électronique de différents matériaux avec une bonne exactitude. Cette information concerne l'état fondamental du cristal. Des expériences similaires sur des cristaux soumis à des excitations externes pourraient nous donner des informations sur l'interaction structure / excitations donc sur les relations entre la structure et les propriétés physiques. Actuellement, ce type de mesures porte surtout sur des perturbations statiques induites par pression et température. Notre approche porte sur l'interaction cristal / champ électrique. Elle permet de donner des informations sur les propriétés piézoélectriques des matériaux et sur les variations de la structure ou de la polarisation de la densité électronique. Le premier effet sur les cristaux piézo-électriques est le changement de l'angle de Bragg dû à l'effet piézoélectrique inverse (effet découvert par les frères Curie en 1880). Cet effet peut être décrit par un tenseur d'ordre 3, soumis aux mêmes règles de symétrie que celles du cristal étudié. Le second effet observé, dans une telle expérience, est le changement de l'intensité diffractée dû à des changements de positions atomiques et / ou de la polarisation de la structure électronique de base.

Le but de ce travail et de cette thèse est de réaliser un appareillage et d'élaborer une méthode de mesure et d'analyse permettant d'étudier l'interaction cristal / champ électrique externe grâce à la diffraction des rayons X. Les composés de type quartz alpha et ses isotopes ont été choisis car les oscillateurs de haute performance, basés sur des résonateurs piézoélectriques, utilisent le quartz comme matériau de base depuis la deuxième guerre mondiale. Même si aujourd'hui il est utilisé dans de nombreux domaines, plus de cent ans après sa découverte par Pierre et Jacques Curie, le quartz n'a pas livré tous ses secrets et la

question des modifications structurales sous champ électrique n'a pas été encore élucidée même si des hypothèses ont déjà été proposées. D'autres matériaux piézoélectriques présentant des propriétés piézoélectriques semblables font l'objet de recherches actives et offrent un vaste champ d'applications dans le domaine du temps/fréquence, des télécommunications, des capteurs pour l'automobile et l'industrie.

En collaboration avec l'équipe de Olivier Cambon et Julien Haines du Laboratoire de Physicochimie de la Matière Condensée (LMPC) de l'Université Montpellier II, nous avons entrepris l'étude des isotopes du quartz alpha. Ce groupe de chercheurs, a développé des techniques de croissance de nouveaux matériaux isotopes du quartz comme GaAsO₄ et GeO₂. Le but de cette équipe est de prévoir comment, en substituant tel atome à tel autre, le couplage électromécanique sera amélioré sans sacrifier la compensation des effets de température. Pour la première fois, une explication structurale de l'effet d'un champ électrique sur ces structures va être proposée.

Notes liminaires

Tout au long de ce manuscrit, nous ferons fréquemment appel à quelques définitions résumées ci dessous.

L'unité des facteurs de structure électroniques est l'électron (e^-), les densités électroniques sont exprimées en $e^-/\text{\AA}^3$.

Les expressions des différents facteurs d'accord statistiques utilisés dans l'affinement de la densité électronique sont les suivantes :

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

avec k le facteur d'échelle entre les facteurs de structure électroniques observés F_{obs} et ceux calculés F_{calc} à l'aide du modèle.

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

avec w la pondération utilisée ($w = \frac{1}{\sigma^2(F_{obs})}$ où σ^2 est l'erreur estimée sur le module de F)

$$\text{et } G.O.F. = \sqrt{\frac{\sum_{\vec{H}} w \left[\left| \frac{1}{k} |F_{obs}(\vec{H})| - |F_{calc}(\vec{H})| \right| \right]^2}{N_{obs} - N_{var}}} \quad (3)$$

avec N_{obs} le nombre de réflexions indépendantes observées, N_{var} le nombre de variables affinées.

Deux modèles seront couramment utilisés. Ainsi, F_{sph} et F_{mult} désignent respectivement les facteurs de structures calculés par le modèle sphérique et par le modèle multipolaire.

Les résultats des affinements de densité électronique sont analysés à l'aide de plusieurs types de « densités différences » obtenues par synthèse de Fourier ou de manière analytique. L'expression générale définissant les différences de Fourier est la suivante [3] :

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} \left(\frac{F_1}{k} - F_2 \right) e^{-2i\pi\vec{H}\cdot\vec{r}} \quad (4)$$

F_1 et F_2 sont les facteurs de structure sous leur forme complexe : $|F_1|e^{i\Phi_1(\vec{H})}$ et $|F_2|e^{i\Phi_2(\vec{H})}$ et k le facteur d'échelle.

- si $F_1 = F_{obs} e^{i\Phi_{mult}}$ et $F_2 = F_{mult} e^{i\Phi_{mult}}$

la densité obtenue est appelée **densité résiduelle**, elle montre à chaque stade de l'affinement, les résidus attribuables à du bruit expérimental ou à de la densité électronique non prise en compte par le modèle utilisé pour calculer la densité électronique :

$$\Delta\rho_{resi.}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} \left(\frac{1}{k} |F_{obs}(\vec{H})| - |F_{mult}(\vec{H})| \right) e^{i\Phi_{mult}} e^{-2i\pi\vec{H}\cdot\vec{r}} \quad (5)$$

Pour les deux facteurs de structure, la phase est prise égale à celle donnée par le modèle.

- si $F_1 = F_{mult}(\vec{H}) e^{i\Phi_{mult}}$ et $F_2 = F_{sph}(\vec{H}) e^{i\Phi_{sph}}$

la densité obtenue est dite de **déformation dynamique**. Elle représente la différence entre la densité totale décrite par le modèle et la densité décrite à partir d'atomes neutres sphériques, filtrant ainsi le bruit dû aux erreurs expérimentales.

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} \left(\frac{1}{k} |F_{mult}(\vec{H})| e^{i\Phi_{mult}} - |F_{sph}(\vec{H})| e^{i\Phi_{sph}} \right) e^{-2i\pi\vec{H}\cdot\vec{r}} \quad (6)$$

Ces densités obtenues par transformée de Fourier peuvent présenter des effets de terminaison de série ou de zone aveugle dans l'espace réciproque (cône de l'espace réciproque non mesuré et donc non inclus dans la sommation de Fourier), se répercutant sur la précision de la densité et pouvant engendrer des artefacts. La résolution $(\sin(\theta)/\lambda)_{max}$ des réflexions mesurées et donc utilisées dans la somme de Fourier limite le niveau de détail observable sur les cartes de densité correspondantes. Tout au long de ce manuscrit, l'unité de résolution est dans l'espace réciproque $(\sin(\theta)/\lambda)$ en \AA^{-1} .

La **densité statique de déformation** est définie d'une façon analytique par une somme de contributions atomiques :

$$\Delta\rho_{stat}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_{at}} \Delta\rho_j(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (7)$$

la densité atomique étant calculée à partir du modèle multipolaire [3] :

$$\Delta\rho(\vec{r}) = P_v \kappa^3 \rho_{val}(\kappa\vec{r}) - N_v \rho_{val}(\vec{r}) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa'^3 R_l(\kappa'\vec{r}) \sum_{m=0}^l \sum_p P_{lmp} Y_{lmp}(\theta, \varphi) \quad (8)$$

où P_v est la population de valence de l'atome j et N_v son nombre d'électron dans le cas de l'atome libre.

Sauf mention contraire, les cartes de densité électronique résiduelle, de déformation statique et de déformation dynamique sont tracées avec des contours de $0.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, contours positifs en traits pleins, négatifs en pointillés et zéro en traits discontinus.

Cette valeur de $0.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ correspond à une limite maximale de l'écart type estimé sur la densité électronique qui peut être donné par [1-2] :

$$\sigma^2_1(\rho) = \frac{\sum_{\vec{H}} (\Delta F(\vec{H}))^2}{V} \quad \text{et} \quad \sigma^2_2(\rho) = \frac{\sum_{\vec{H}} \sigma^2(F(\vec{H}))}{V} \quad (9)$$

où $\Delta F(\vec{H})$ est la différence entre modules des facteurs de structure électroniques observés et calculés et V le volume de la maille.

Références

- [1] B. Rees, *Isr. J. Chem.*, 1977, 180.
- [2] B. Rees, *Acta Cryst.*, 1976, **A32**, 483.
- [3] P. Coppens & N. K. Hansen, *Isr. J. Chem.*, 1977, 163.

Chapitre I

Effet d'un champ électrique statique sur un monocristal piézoélectrique.

I.A) Piézoélectricité et anisotropie	19
I.A.1) <u>Introduction</u>	19
I.A.2) <u>Piézoélectricité</u>	19
I.A.3) <u>Effet de la symétrie cristalline sur la forme du tenseur piézoélectrique</u>	21
I.B) Théorie de la diffraction de rayons X par un cristal soumis à un champ électrique	22
I.B.1) <u>Introduction</u>	22
I.B.2) <u>Variation des angles de Bragg</u>	23
I.B.3) <u>Changement dans l'intensité diffractée</u>	24
I.B.4) <u>Corrélation entre variation des paramètres de maille et variation d'intensité diffractée</u>	25
I.B.5) <u>Ordre de grandeur des effets attendus</u>	28
I.C) Références	29

—

Chapitre I :

Effet d'un champ électrique statique sur un monocristal piézoélectrique

I.A) Piézoélectricité et anisotropie

I.A.1) Introduction :

Les matériaux piézoélectriques sont présents dans beaucoup d'appareils. L'effet a été découvert par Pierre et Jacques Curie en 1880. Ces composés ont connu un essor important lors de la seconde guerre mondiale avec l'apparition des sonars pour les sous-marins (Ikeda , 1996 ; Abrahams, 1994).

L'effet piézoélectrique est une propriété de certains cristaux qui acquièrent une polarisation sous l'effet d'efforts mécaniques, tels que compressions ou tractions. La propriété inverse existe également : l'application d'un champ électrique provoque des tensions donc des déformations internes.

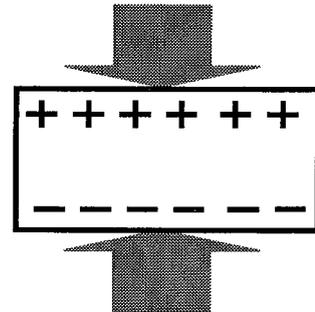
Les études les plus couramment menées se font d'un point de vue macroscopique. Ces études, à l'échelle microscopique, commencent à donner des résultats. Ces dernières ont pour but la détermination à l'échelle de la structure atomique du mécanisme responsable de l'effet piézoélectrique. Ceci devrait permettre une optimisation des matériaux pour les applications, notamment les résonateurs.

I.A.2) Piézoélectricité :

Les cristaux non centrosymétriques présentent tous des propriétés piézoélectriques, à l'exception de ceux décrits par la symétrie ponctuelle 432. On peut donc regrouper tous les cristaux piézoélectriques en 20 groupes ponctuels (32 groupes – 11 centrosymétriques – 432). Pour que ces propriétés apparaissent, il ne suffit pas de choisir un cristal appartenant à l'un de ces groupes, il faut que la contrainte appliquée (pression ou champ électrique) soit dans une direction précise. La piézoélectricité n'est pas un effet isotrope ; suivant la direction choisie, on peut moduler cet effet, voire l'annuler. On peut décrire l'effet piézoélectrique à l'aide d'un tenseur de rang trois à 27 composantes d_{ijk} , reliant la polarisation à la contrainte mécanique appliquée.

L'application d'une contrainte mécanique décrite par les coefficients σ_{jk} produit une polarisation P_i dans la direction i définie par la relation suivante :

$$P_i = \sum_{j,k} d_{ijk} \sigma_{jk} = d_{ijk} \sigma_{jk} \quad (\text{en notation d'Einstein}) \quad i, j, k = 1 \dots 3 \quad (1-1)$$



où, d_{ijk} sont les coefficients piézoélectriques du tenseur caractéristique du cristal, σ_{jk} la contrainte exercée par unité de surface (composante de pression ou dilatation pour $j=k$ ou de cisaillement pour $j \neq k$ suivant l'axe k pour une contrainte exercée le long de j), tous deux donnés dans un repère orthonormé lié à la maille cristalline. Le tenseur des contraintes σ_{jk} étant symétrique, le nombre de coefficients indépendants du tenseur piézoélectrique se trouve donc réduit à 18 si aucun élément de symétrie n'est présent (groupe ponctuel 1). Il existe, pour simplifier les relations tensorielles, une notation sous forme matricielle 3*6 (contraction des indices) utilisant la convention de Voigt :

Indices en notation tensorielle	$i11$	$i22$	$i33$	$i23, i32$	$i31, i13$	$i12, i21$
Indices en notation matricielle	$i1$	$i2$	$i3$	$i4$	$i5$	$i6$

Avec cette nouvelle notation contractée, les relations sont alors simplifiées. Les nouvelles notations sont alors :

- pour le tenseur des contraintes :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix}$$

- pour le tenseur des déformations :

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \frac{1}{2}\varepsilon_5 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_5 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{pmatrix}$$

- pour le tenseur piézoélectrique :

$$\tilde{d} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{111} & d_{122} & d_{133} & \frac{1}{2}d_{123} & \frac{1}{2}d_{131} & \frac{1}{2}d_{112} \\ d_{211} & d_{222} & d_{233} & \frac{1}{2}d_{223} & \frac{1}{2}d_{231} & \frac{1}{2}d_{212} \\ d_{311} & d_{322} & d_{333} & \frac{1}{2}d_{323} & \frac{1}{2}d_{331} & \frac{1}{2}d_{312} \end{pmatrix}$$

L'équation (1-1) peut alors être réécrite sous la forme :

$$P_i = d_{ij} \sigma_j \quad (i=1,\dots,3 ; j=1,\dots,6) \quad (1-2)$$

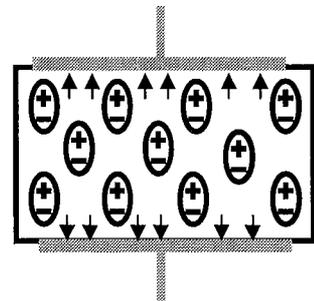
Les coefficients piézoélectriques (d_{ij}) ont pour unité pratique les pico coulombs par newton (pC.N^{-1}).

Le fait d'appliquer un champ électrique à la place d'une contrainte mécanique et d'observer une déformation du cristal est appelé piézoélectricité inverse. On peut montrer que les coefficients décrivant cet effet sont égaux à ceux utilisés pour décrire l'effet direct (Nye, 1957). Les équations deviennent alors :

$$\varepsilon_{jk} = d_{ijk} E_i \quad (1-3)$$

soit en notation contractée :

$$\varepsilon_j = d_{ij} E_i \quad (1-4)$$



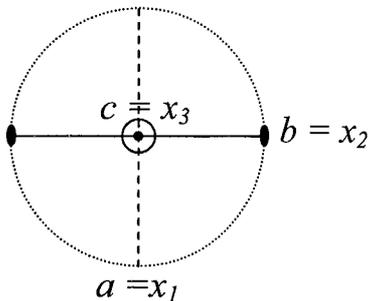
avec ε_{ij} les coefficients de la matrice de déformation, E_i le vecteur champ électrique et d_{ij} les coefficients piézoélectriques sous forme réduite.

I.A.3) Effet de la symétrie cristalline sur la forme du tenseur piézoélectrique :

La piézoélectricité, comme toute propriété physique, obéit au principe de Curie (1935): « Lorsque certaines causes produisent certains effets, les éléments de symétrie des causes doivent se retrouver dans les effets produits ». Le tenseur piézoélectrique doit donc suivre les règles de symétrie ponctuelle du cristal. Les 18 coefficients, indépendants pour un système triclinique décrit dans le groupe 1, sont liés par des relations simples lorsqu'on se trouve en présence d'un élément de symétrie (autre que l'identité). Certains coefficients

deviennent nuls et d'autres sont liés par des combinaisons linéaires. Par exemple, prenons le cas du groupe monoclinique 2 qui possède un axe binaire suivant l'axe cristallographique b . Le repère orthonormé utilisé pour décrire la matrice des coefficients piézo-électriques pour un système monoclinique est le suivant : x_1 est choisi le long de l'axe cristallographique a , x_2 suivant b et x_3 suivant $a \wedge b$.

L'axe 2 transforme x_1 en $-x_1$; x_2 en x_2 ; x_3 en $-x_3$. Ce qui permet de déterminer les relations liant les coefficients entre eux comme par exemple:



$$\begin{aligned} d_{111} &= -d_{111} & d_{222} &= d_{222} \\ d_{333} &= -d_{333} & d_{112} &= d_{112} \\ & \dots & & \end{aligned}$$

Pour qu'il y ait égalité entre deux coefficients, il faut que le nombre d'indices faisant intervenir x_1 et x_3 soit pair.

Ceci permet d'aboutir à une représentation simplifiée de la matrice des coefficients piézoélectriques et cela pour chaque classe de symétrie. Ici, aucun coefficient n'est relié à un autre mais dix d'entre eux sont nuls.

$$\tilde{d} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \bullet & 0 & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & 0 & \bullet & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \bullet & 0 & \bullet \end{pmatrix} \quad \text{axe binaire parallèle à } x_2.$$

(Les points symbolisant une valeur non nulle).

Les relations entre coefficients pour tous les groupes sont compilées par Nye (Nye, 1957) et sont données en annexe.

I.B) Théorie de la diffraction de rayons X par un cristal soumis à un champ électrique

I.B.1) Introduction :

L'étude des matériaux piézo-électriques est surtout basée sur des mesures macroscopiques. Grâce à l'effet piézoélectrique direct, les coefficients du tenseur sont obtenus assez rapidement. Une mesure rapide peut être, par exemple, celle qui utilise la méthode de

résonance électromécanique permettant de déterminer les coefficients de couplage. Une force est appliquée sur des échantillons de grande taille et l'on analyse la réponse électrique de ceux-ci.

L'étude par diffraction des rayons X (ou neutrons) est une technique pouvant apporter, en plus des coefficients du tenseur, des éléments d'explication à l'échelle microscopique de ce phénomène. Cette technique est basée sur l'effet piézoélectrique inverse. L'information obtenue étant à l'échelle de l'atome, cela permet à l'aide des données de diffraction sous champ électrique d'obtenir :

- Les coefficients du tenseur piézoélectrique grâce à la modification des paramètres de la maille cristalline.
- Les variations de la structure : position atomique (neutron ou RX) et/ou redistribution de la densité électronique (RX).
- Les changements de perfection du cristal étudié en analysant finement les profils des réflexions.

I.B.2) Variation des angles de Bragg :

Bhalla *et al.* (Bhalla, 1971) ont obtenu, pour la première fois, les coefficients du tenseur piézoélectrique à partir de données de diffraction rayon X. Quelques années plus tard, Barsch (Barsch, 1976) présente les calculs complets sur ce type de mesures.

La loi de Bragg (condition d'obtention d'une réflexion sur des plans du réseau cristallin d'indice de Miller hkl) pour un cristal dans son état non perturbé s'écrit :

$$2d_{hkl} \sin(\theta_B) = n\lambda \quad (1-5)$$

où d_{hkl} est la distance inter planaire des plans d'indice de Miller hkl , θ_B l'angle de Bragg, λ la longueur d'onde et n l'ordre de cette réflexion. L'application d'un champ électrique induit une déformation par effet piézoélectrique inverse. Par cet effet, les distances inter planaires d_{hkl} sont changées en d'_{hkl} . La loi de Bragg devient alors $2d'_{hkl} \sin(\theta'_B) = n\lambda$. On observe donc une variation de l'angle de Bragg : $\Delta\theta_B = \theta'_B - \theta_B$. Barsch montre que cette variation peut être donnée par la relation :

$$\Delta\theta_B = -E \tan \theta_B \sum_{i,j,k} e_k h_i h_j d_{kij} \quad (1-6)$$

où E est la valeur du champ électrique appliqué, θ_B l'angle de Bragg, d_{kij} les coefficients de tenseur piézoélectrique et e_k , h_i sont respectivement les cosinus directeurs du champ

électrique et de vecteur de diffusion dans la base de référence orthonormée associée au cristal. Le décalage angulaire attendu est une fonction de $\tan \theta_B$, ce qui implique que les réflexions les plus sensibles à cet effet soient celles enregistrées à grand angle de Bragg.

Lors d'études antérieures (Graasfma, 1993), il a été montré qu'un effet de rotation de l'échantillon tout entier s'ajoute à ce premier déplacement angulaire. Nous n'observons pas directement $\Delta\theta_B$ mais $\Delta\theta_{obs}$ qui est la somme de $\Delta\theta_B$ (la variation d'angle de Bragg) et de θ_{rot} (qui peut s'interpréter comme une rotation globale de l'échantillon). Cet effet peut, par exemple, être dû à une contrainte de cisaillement de l'échantillon sur la tige de montage.

Cet effet est proportionnel au champ électrique appliqué mais demeure constant pour une orientation donnée de l'échantillon. L'angle θ_{rot} n'est donc pas proportionnel à $\tan \theta_B$ et il suffit de mesurer au moins deux harmoniques d'une réflexion pour déterminer ce décalage supplémentaire. Les vecteurs de diffusion des réflexions harmoniques étant parallèles, la rotation rigide des plans correspondants est donc la même. On obtient alors une fonction affine de $\Delta\theta_{obs}$ en fonction de $\tan \theta_B$ qui se met simplement sous la forme :

$$\Delta\theta_{obs} = (A * \tan \theta_B) + \theta_{rot} \quad (1-7)$$

Grâce aux formules (1-6) et (1-7), il est alors possible d'en déduire les coefficients piézo-électriques.

I.B.3) Changement dans l'intensité diffractée :

Lorsqu'un champ électrique est appliqué sur un cristal, de petites variations de la structure et de fins changements dans la distribution de la densité électronique peuvent être induits. On peut remonter à ces modifications grâce à des mesures précises des variations de l'intensité diffractée. L'utilisation du rayonnement X permet d'avoir accès à une information concernant la densité électronique de cœur et de valence tandis que la diffraction neutronique donne accès à une information sur les positions atomiques, sans voir les électrons. Une étude conjointe RX / neutrons permet de séparer la contribution des déplacements des atomes de celle de la polarisation de la densité électronique de valence. Par exemple, une étude menée sur GaAs par Stahn *et al.* en 2001 (Stahn, 2001) estime à 7% la contribution de la redistribution électronique autour des atomes sous l'effet d'un champ électrique appliqué.

Cependant, plusieurs causes peuvent être à l'origine de la variation de l'intensité diffractée :

- i)* changement de la symétrie cristalline ; il peut être détecté par une analyse de la distribution de l'intensité dans l'espace réciproque (ex.: extinctions systématiques et relation entre réflexions liées par symétrie).
- ii)* variations des positions atomiques et polarisation de la densité électronique qui peuvent être déduites grâce à une modélisation des variations des intensités intégrées.
- iii)* modification de la perfection cristalline de l'échantillon : l'intensité de Bragg diffractée est très sensible à la perfection de l'échantillon (extinction primaire ou secondaire). Par conséquent elle est vraiment très sensible aux éventuelles modifications induites par l'application du champ électrique. Une modification de la qualité comme la mosaïcité de l'échantillon pourrait entraîner des variations beaucoup plus importantes que celles attendues lors d'une polarisation de la structure.

Par conséquent, parvenir à détecter les variations de la structure est lié à la capacité de distinguer et séparer ces différents phénomènes. Il est donc important de faire une étude de la « perfection cristalline » des échantillons et réussir à détecter une dégradation éventuelle de ceux-ci lors de l'application d'un champ électrique.

I.B.4) Corrélation entre variation des paramètres de maille et variation d'intensité diffractée :

Dans un premier temps, on pourrait penser que les deux phénomènes précédemment décrits sont indépendants. Mais, si l'on regarde quelles sont les variables qui composent le facteur de structure d'une réflexion, il y a, à travers les facteurs de diffusion atomique, une dépendance en fonction de la résolution $\left(q = \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)$.

Due à l'effet piézoélectrique inverse, la valeur de q change. En effet, la modification de l'angle de Bragg est provoquée par une modification des paramètres de maille, et non à une

modification des coordonnées fractionnaires atomiques et/ou polarisation de la densité électronique. Les facteurs de diffusion atomiques sont ainsi changés par la modification de q de chaque réflexion mesurée. Il y a un effet direct de l'effet piézoélectrique inverse sur les facteurs de structures et donc, sur les intensités diffractées mesurées. Prenons pour exemple un cristal hypothétique orthorhombique ($mm2$), sous un champ électrique de 10 kV/cm dans la direction [001], et ayant un coefficient piézoélectrique dans cette direction d_{33} égal à 40 pC.N⁻¹. On peut ainsi calculer la déformation induite dans cette direction et donc prévoir les modifications des angles de Bragg (ou de la résolution) en fonction de l'harmonique $00l$ étudiée.

$$\varepsilon_{jk} = d_{ijk} E_i \quad (1-8)$$

$$x_j' = (1 + \varepsilon_{jk}) x_k \quad (1-9)$$

dans notre cas très simple les équations deviennent :

$$\varepsilon_{33} = d_{33} E_3 \quad (1-10)$$

$$x_3' = (1 + \varepsilon_{33}) x_3 \quad (1-11)$$

la distance inter réticulaire est donc augmentée d'un facteur ε_{33} qui est ici égal à 40.10^{-6} .

Si le paramètre de maille c est égal à 5 Å on obtient :

$h k l$	$\sin(\theta)/\lambda$ initial	$\sin(\theta)/\lambda$ sous champ
0 0 1	0.1	0.099996
0 0 2	0.2	0.199992
...		
$0 0 l$	$0.1 \times l$	$(0.1 - 4.10^{-5}) \times l$

Tableau 1.1 : Modifications de la résolution en fonction de l'harmonique mesurée dans le cas théorique d'un système orthorhombique ($mm2$) ayant un coefficient piézoélectrique de 40 pC.N⁻¹ soumis à un champ électrique de 10 kV/cm dans la direction [001].

On observe une diminution de la résolution égale à 4.10^{-5} fois le numéro de l'harmonique étudiée. Du point de vue du facteur de diffusion atomique, cela représente une très faible modification car le facteur de diffusion d'un atome peut être défini comme une fonction continue en q et cette fonction n'a pas de variation rapide sur un intervalle aussi petit que celui induit par l'effet piézoélectrique inverse.

Prenons le cas d'un atome d'oxygène. Les variations du facteur de diffusion atomique en fonction de q sont celles publiées par E. Clementi *et al.* en 1963 (Clémenti, 1963). Afin

d'avoir une estimation de l'effet décrit ci-dessus, nous pouvons dériver analytiquement cette fonction par rapport à q . Nous obtenons alors les deux graphiques suivants (1.1 a) et b)).

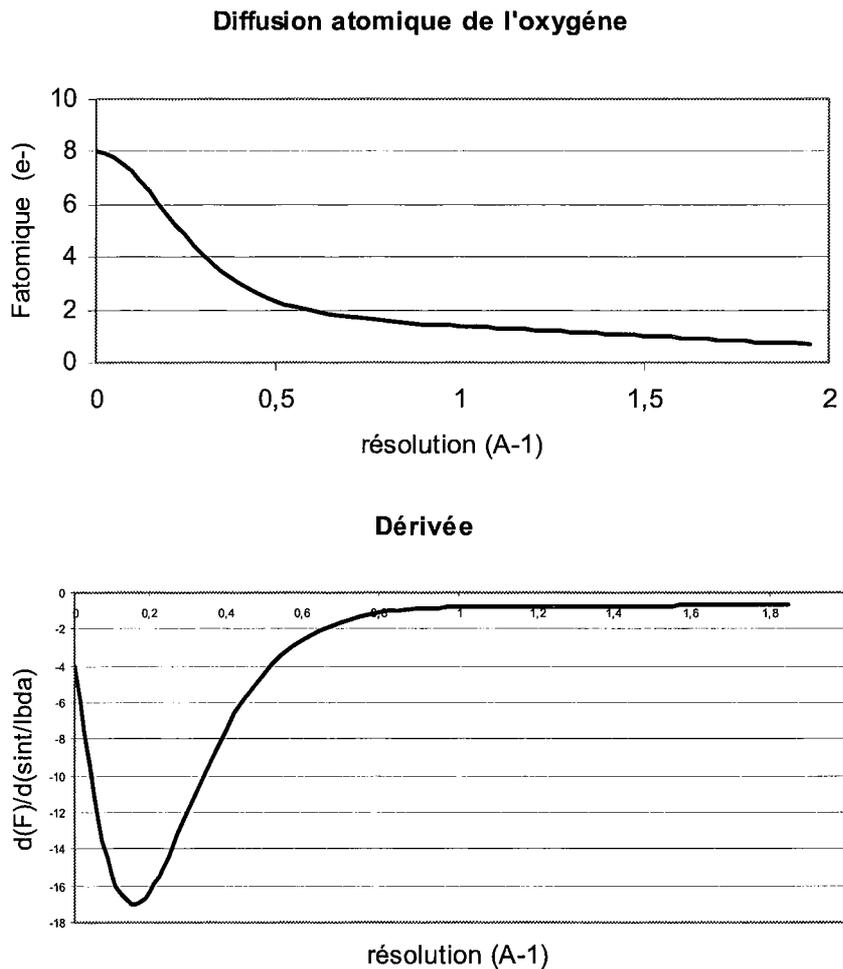


Figure 1.1. : a) facteur de diffusion atomique de l'atome d'oxygène en fonction de la résolution.
 b) dérivée de la courbe (a) en fonction de la résolution.

Cet effet, comparé à celui engendré par une variation de position atomique ou à une modification de la perfection cristalline, est négligeable. Pour obtenir un ordre de grandeur sur cette modification, prenons l'exemple d'un atome d'oxygène avec la déformation de la maille cristalline décrite plus haut. La variation la plus élevée du facteur de structure se situe autour d'une résolution de $0,2 \text{ \AA}^{-1}$, ce qui correspond à la réflexion $0\ 0\ 2$ de notre exemple. Nous aurons pour l'oxygène une modification de $8 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-1}$ (cf. tableau 1.1). Nous obtenons donc une variation de 0,001 % du facteur de diffusion atomique induit par effet piézoélectrique inverse pour cette réflexion.

I.B.5) Ordre de grandeur des effets attendus

De notre point de vue, l'analyse expérimentale de l'effet d'un champ électrique appliqué sur un cristal se résume donc à la détermination des 3 paramètres associés aux réflexions de Bragg : angle, intensité, forme du profil.

Cependant, une telle approche structurale demande des mesures très précises et d'une durée assez longue par rapport aux mesures plus classiques de structure issues de la diffraction de rayons X ou de neutrons. En effet, ces variations sont très petites : de l'ordre de 10^{-3} ° pour le changement d'angle de Bragg, 0.1 % pour la variation d'intensité diffractée et souvent imperceptible en ce qui concerne la variation de la forme du profil lorsqu'on utilise les techniques habituelles de la diffraction. On peut également se convaincre de la difficulté à mettre en pratique ce type de mesure en dénombrant simplement le nombre de publications sur ce sujet :

- GaAs/ZnSe (Fujimoto, 1980; Pietsch, 1985; Stahn, 1998, 2001),
- Si (Pietsch and Unger, 1987),
- LiNbO₃ and LiTaO₃ (Fujimoto, 1982; Ståhl, 1990; Heunen, 2000),
- AgGaS₂ (Graafsma, 1993),
- KTiOPO₄ / CsTiOAsO₄ (Graafsma, 1997; Bolt, 1997),
- KDP (Reeuwijk, 2000b),
- Cristaux moléculaires (Paturle, 1991; Graafsma, 1992),
- SiO₂ (Pietsch, 2001).

I.C) Références

- Abrahams S.C. (1994), *Acta Cryst.* **A50**, 658.
- Barsch, G. R. (1976), *Acta Cryst.* **A 32**, 575.
- Bhalla A. S., Bose D., White N. E. W. et Cross L. E. (1971), *Phys. State. Sol.* **A 7**, 335.
- Clementi E. et Raimondi D. L. (1963), "Atomic screening constants from SCF functions", *J. Chem. Phys.* **38**, 2686.
- Curie P., (1894) *J. Phys.* (3e ser.) **3**, 393.
- Bolt R., Albertsson J., Svensson G., Ståhl K. et Hanson J.C. (1997), *J.Appl.Cryst.* **30**, 383.
- Fujimoto I. (1978), *Phys. Rev. Let.* **40**, 941.
- Fujimoto I. (1980), *Jap. J. Appl. Phys.* **19**, 345.
- Fujimoto, I. (1982), *Acta Cryst.* **A38**, 337.
- Graafsma, H. (1989) Ph.D. Thesis. Twente University, Enschede, Holande.
- Graafsma, H., Paturle, A., Wu, L., Sheu, H-S., Majewski, J., Poorthuis, G. et Coppens, P. (1992), *Acta Cryst.* **A48**, 113.
- Graafsma, H., Coppens, P., Majewski, J. et Cahen, D. (1993), *J. of Solid State Chemistry* **105**, 520.
- Graafsma, H., Heunen, G.W.J.C., Dahaoui, S., El Haouzi, A., Hansen, N.K. et Marnier, G. (1997), *Acta Cryst.* **B53**, 565.
- Guillot R., Allé P., Fertey P., Hansen N. K. et Elkaïm E. (2002), *J. Appl. Cryst.* **35**, 360.
- Heunen G.W.J.C., Puig-Molina A., Scheres S.H.W., Schulze C., Bourgeois D. et Graafsma H. (1998), "*Broad Energy Band Techniques for Perturbation Crystallography*", in "*Crystal and Multilayer Optics*", A.T. Macrandar, A.K. Freund, T. Ishikawa and D.M. Mills editors, Proceedings of SPIE Volume 3448.
- Ikeda T (1996), « *Fundamentals of piezoelectricity* », Oxford University Press.
- Nye J.F. (1957), "*Physical Properties of Crystals*", Oxford Science Publications.
- Paturle A., Graafsma H., Boviatsis J., Legrand A., Restori R., Coppens P., Kvik Å. et Wing R. (1989), *Acta Cryst.* **A45**, FC25.

- Paturle A., Graafsma H., Sheu H.S., Coppens P. et Becker P. (1991), *Phys. Rev.* **B43**, 14683.
- Pietsch U., Mahlberg J. et Unger K. (1985), *Phys.Stat.Sol.* **B131**, 67.
- Pietsch U. et Unger K. (1987), *Phys.Stat.Sol.* **B143**, K95.
- Pietsch U., J. Stahn J., Davaasambuu et Pucher A. (2001), *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 2129.
- Puget R. et Godefroy L. (1975), *J. Appl. Cryst.* **A46**, 297.
- Ståhl K., Kvik Á. et Abrahams S.C. (1990), *Acta Cryst.* **A46**, 478.
- Stahn J., Pietsch U., Blaha P. et Schwarz K., (2001) *Phys.Rev.* **B63**, 165205-1.
- Stahn J., Pucher A., Geue T., Daniel A., et Pietsch U., (1998) *Europhys. Lett.*, **44**, 714.
- Van Reeuwijk S. J., Vonk V., Puig-Molina A. et Graafsma H. (2000a), *J. Appl. Cryst.* **33**, 1422.
- Van Reeuwijk S. J., Puig-Molina A. et Graafsma H. (2000b), *Phys.Rev.* **B62**, 6192.
- Van Reeuwijk S. J., Puig-Molina A. et Graafsma H. (2000c), *Phys.Rev.* **B64**, 134105-1.

Chapitre II

Méthodologie : appareillage, mesures et traitements des données.

II.A) Présentation de notre montage	33
II.A.1) <u>Principes de base</u>	34
II.A.2) <u>Souplesse du montage</u>	36
II.A.3) <u>Présentation générale de l'appareillage</u>	37
II.A.4) <u>Logiciels de pilotage et de contrôle de la mesure</u>	39
II.B) Méthode de mesure	45
II.B.1) <u>Préparation des échantillons</u>	45
II.B.2) <u>Mesure du déplacement angulaire de la réflexion grâce à un scan pas à pas en oméga</u>	47
II.B.3) <u>Préparation / optimisation des mesures</u>	51
II.B.3.a) Programme permettant de simuler l'effet piézoélectrique suivant la direction étudiée.	51
II.B.3.b) Programme permettant l'optimisation de la géométrie de diffraction.	54
II.B.4) <u>Mesure des variations d'intensité</u>	56
II.C) Sources de rayonnement X et diffractomètres utilisés pour ces études	63
II.C.1) <u>CAD4 Nonius du laboratoire LCM3B de Nancy</u>	65

II.C.2) <u>DW22 sur DCI au LURE à Orsay (France)</u>	66
II.C.3) <u>BM2 à l'ESRF</u>	68
II.D) Traitement des données	70
II.D.1) <u>Détermination des variations angulaires</u>	70
II.D.2) <u>Détermination des variations d'intensité</u>	72
II.E) Références	74

Chapitre II :

Méthodologie : appareillage, mesures et traitements des données

L'application d'un champ électrique statique sur un échantillon entraîne dans la plupart des cas, des effets irréversibles comme l'accumulation de charge, la conduction ionique, des migrations de défauts, Ces effets, qui modifient fortement la structure et/ou la qualité cristalline de l'échantillon, masqueraient les propriétés voulant être observées. Pour y remédier, la solution la plus simple est d'inverser périodiquement le sens d'application du champ. La première expérience se basant sur cette méthode, appelée champ commuté (ou stroboscopique), est rapportée par Puget et Godefroy en 1975 (Puget, 1975) sur l'étude d'un échantillon de TiO_2 (rutile). Pour leur étude, un champ électrique de ± 3 kV/cm en forme de créneaux à la fréquence de 25 Hz est appliqué sur l'échantillon. Pendant ce temps, l'intensité diffractée est détectée avec deux chaînes différentes de comptage, synchronisées sur l'application du champ. Les auteurs ont été capables de mesurer des variations de l'ordre de 0.3 % dans l'intensité diffractée, qu'ils attribuent à un déplacement d'atomes dans la structure.

En considérant les différents montages utilisés depuis celui de Puget et Godefroy (cf. chapitre I), nous avons décidé de construire notre propre instrument ayant la plus grande souplesse d'utilisation possible. Ce chapitre détaille les caractéristiques du montage. Notons que contrairement à d'autres types d'étude structurales sous contraintes (comme la pression, la température, les effets photo induits), le manque de tels appareils dans la communauté scientifique de la diffraction est indiscutable.

II.A) Présentation de notre montage

Nous avons conçu, au sein de notre laboratoire, un instrument s'inspirant de la méthode du champ commuté, le plus modulable possible, permettant de mesurer les variations d'intensité diffractée inférieures à 0.1 % induites par l'application d'un champ électrique. La souplesse du montage nous permet de nous adapter :

- à l'échantillon étudié : taille, fréquence de résonance, tension de claquage, ... (paramétrage total du champ électrique appliqué),

- au diffractomètre utilisé : géométrie (eulérienne ou kappa), source de rayonnement : RX (tubes ou synchrotrons) ou neutrons.

II.A.1) Principes de base :

Le principe du montage découle directement de celui proposé par Puget et Godefroy. Nous avons opté pour un système permettant une modulation de la haute tension à quatre paliers indépendants. Pour une orientation donnée de l'échantillon, une tension V est appliquée périodiquement sur les deux faces étendues de l'échantillon de façon à ce que celle-ci varie de V_+ , à 0_+ , puis V_- et enfin 0_- , avec $V_- = -V_+$ comme indiqué sur la figure 2-1 a. Pendant ce temps, les impulsions du détecteur ponctuel sont accumulées dans quatre voies de comptage distinctes, synchronisées avec les paliers d'application de la haute tension. L'échantillon est alors déplacé grâce à une rotation autour de l'axe oméga du diffractomètre avant que la haute tension ne soit à nouveau appliquée.

Les quatre profils diffractés, associés à la réflexion de Bragg étudiée, sont ainsi enregistrés en mode de balayage « pas à pas » et non en mode de balayage continue à vitesse constante. Le mode pas à pas permet en effet d'obtenir la meilleure précision sur la mesure des profils. Les profils associés aux états non perturbés ($V=0$) et aux états perturbés ($V= V_+$ ou V_-) sont ainsi mesurés quasi simultanément. Ces profils de diffraction permettent ensuite de remonter aux variations éventuelles de position, d'amplitude et de forme. L'information sur la position du pic est indispensable pour déterminer les variations d'angles de Bragg et en déduire les coefficients piézo-électriques du composé étudié. La forme des profils sans champ et sous champ peut aussi nous donner une indication concernant les modifications de qualité cristalline sous champ électrique. Cette mesure est donc directement conditionnée par la résolution instrumentale du diffractomètre utilisé et par la précision mécanique effective du goniomètre (déplacement du millièème voire du dix millièème de degré).

Deux paliers à tension nulle 0_+ et 0_- sont intercalés entre les états V_+ et V_- afin d'avoir une modulation symétrique, contrairement à l'application de 3 paliers V_+ , 0 et V_- (cf. figure 2-1 b) qui crée une dissymétrie dans l'application du champ. A notre connaissance, la plupart des montages existants utilisent un champ créneau à trois paliers.

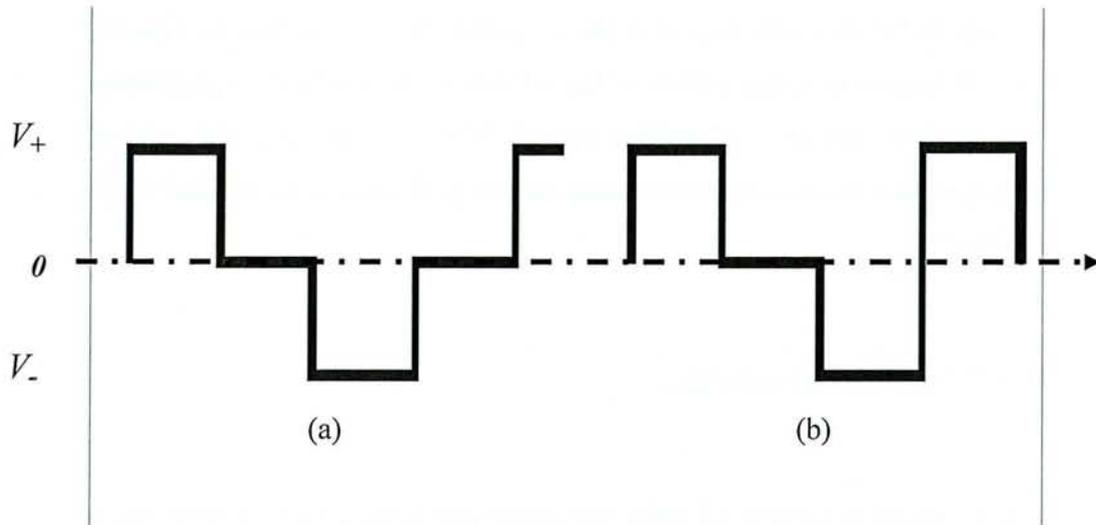


Figure 2-1 : Montage à 4 paliers (a) ou 3 paliers (b).

De plus, les deux paliers sans champ électrique minimisent les risques de claquage résultant d'un passage trop brutal de $V_{+(-)}$ vers $V_{- (+)}$.

Les impulsions du détecteur sont accumulées dans quatre voies différentes de comptage qui sont synchronisées avec l'application du champ électrique.

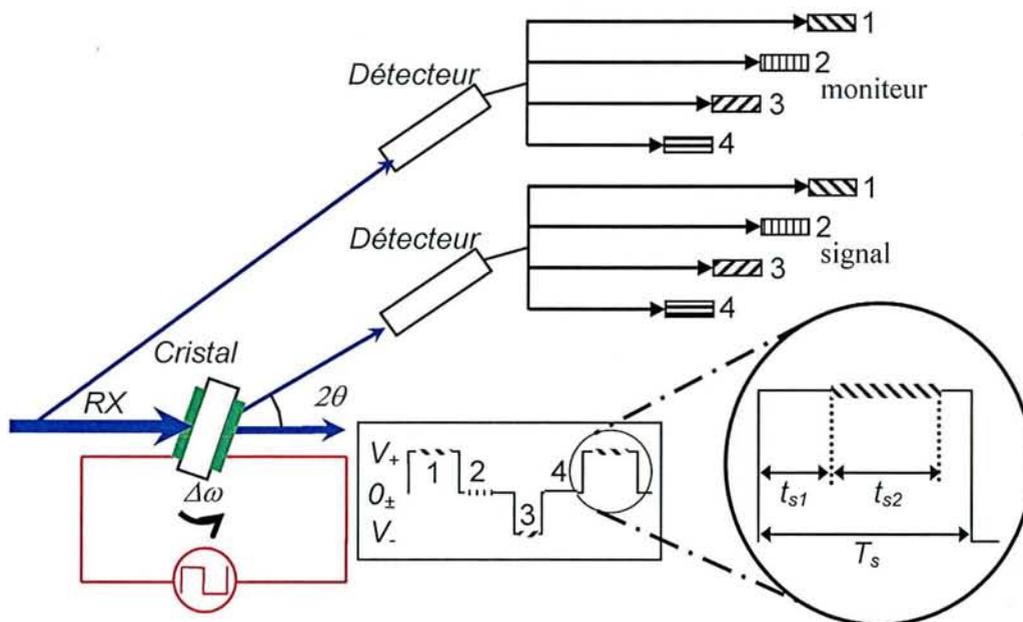


Figure 2-2 : Principe de la méthode de modulation à quatre paliers.

Une seconde chaîne de comptage à quatre voies synchronisées sur les paliers de haute tension, comme la première chaîne de mesure, permet l'enregistrement de l'intensité du faisceau incident. Il est alors possible de faire une remise à l'échelle des mesures en fonction du temps.

Ceci à aussi pour but de contrôler s'il existe un problème engendré par un faisceau incident instable lors de la mesure. Cette mesure se fait à l'aide d'une feuille de capton introduite dans le faisceau incident, devant l'échantillon et qui diffuse un rayonnement. Un détecteur à scintillation type NaI permet alors une lecture rapide et directe de la stabilité du faisceau de photons X incident.

II.A.2) Souplesse du montage :

Chaque palier de tension est défini par quatre paramètres. Deux d'entre eux permettent de définir la valeur de la haute tension V à appliquer et le temps d'application T_s ; les deux autres permettent de définir l'intervalle de temps pendant lequel les photons arrivant dans le détecteur sont réellement comptés par la chaîne de comptage. Cet intervalle, appelé aussi la fenêtre de mesure, est défini grâce à t_{s1} , délai entre l'application du champ électrique et le début de la mesure, et grâce à t_{s2} durée du comptage (cf. figure 2-3).

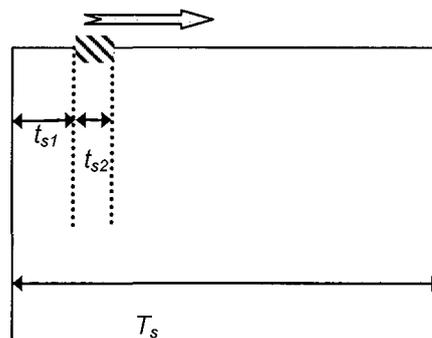


Figure 2-3 : Principe de la mesure de réponse dynamique.

Les trois paramètres de temps (T_s , t_{s1} et t_{s2}) qui définissent un palier de tension peuvent être ajustés indépendamment sur chacun des quatre paliers : T_s de 1 ms à une minute, et t_{s1} , t_{s2} de 0.1 ms à une minute. La fréquence du champ appliqué peut donc varier de 0,004 Hz à 2500 Hz.

La tension V_s peut, quant à elle, être ajustée de 0 V à 5000 V. Pour des raisons indiquées plus haut, les temps d'application de V_+ et V_- sont identiques ($T_+ = T_-$). De même, les temps de « repos » ($V=0_+$, $V=0_-$) sont identiques.

Cette souplesse permet aussi d'étudier les phénomènes transitoires lors de la commutation de la haute tension en jouant sur le paramètre t_{s1} et t_{s2} . La réponse dynamique du cristal à l'application d'un champ électrique peut être obtenue en réglant t_{s2} à une valeur de l'ordre de la milliseconde sur un palier plus long (par exemple en prenant un dixième du temps d'application du champ : $t_{s2}/T = 0.1$). On peut alors mesurer les profils des réflexions en augmentant successivement la valeur du paramètre de délai t_{s1} (cf. figure 2-3). On obtient alors la réponse du cristal en traçant la variation de l'intensité en fonction de t_{s1} .

II.A.3) Présentation générale de l'appareillage

Pour arriver à obtenir les performances et la flexibilité voulue pour cet appareil, la haute tension, ainsi que les voies de comptages sont pilotées par des cartes électroniques dotées d'une horloge permettant une synchronisation de tout le montage.

La figure suivante présente les quatre parties distinctes du montage.

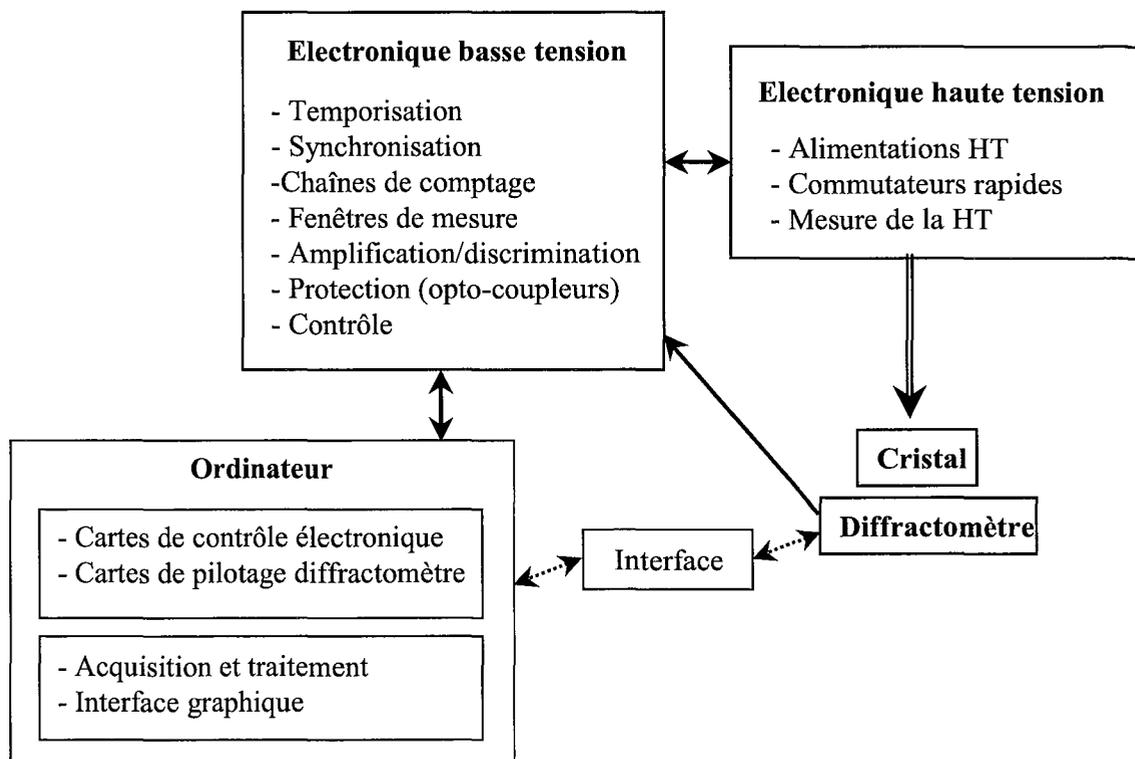


Figure 2-4 : différentes parties du montage.

- i. Une première partie gère l'expérience. Celle-ci est composée d'un ordinateur (sous le système d'exploitation windows 2000) qui permet de contrôler et de piloter l'électronique ainsi que le goniomètre.

Une série de cartes PCI National Instruments sert à la communication avec le reste de l'appareil. Elle est composée d'une carte 6024E (contrôle les entrées et sorties analogiques et numériques) et de cartes de communication pour le pilotage du diffractomètre (RS232, IEEE 488, TCP-IP).

Le système de temps est basé sur une horloge digitale. Celle-ci génère les signaux nécessaires pour piloter la commutation de la haute tension et pour synchroniser les quatre fenêtres de mesures correspondant aux quatre paliers. Ce système de temps est composé de deux cartes National Instruments 6602. Chacune d'elle possède 8 compteurs 32 bit, 80 MHz et 32 entrées/sorties digitales.

- ii. Une électronique « basse tension » est présente dans le montage et synchronise les différentes étapes lors de la mesure. Son rôle est principalement de contrôler les différentes chaînes de comptage. Cette partie « détection » permet tout d'abord, le paramétrage des fenêtres de mesure pour chaque palier (T_s , t_{s1} et t_{s2}). Ensuite, elle permet de découper le signal détecteur en quatre signaux identiques envoyés sur les quatre chaînes de comptage lors de l'ouverture des fenêtres de validation. Etant donné la diversité de l'amplitude et de la forme du signal (impulsions) issu de la baie de comptage du diffractomètre utilisé, nous avons dû ajouter à cette chaîne de détection un montage amplificateur / discriminateur ; ceci, afin de rendre compatibles les impulsions brutes avec celles acceptées par les compteurs se trouvant sur notre montage. Toute cette partie « basse tension », se situant entre la partie pilotage de l'ordinateur et la partie haute tension, possède un système de protection contre les parasites. Cette protection est basée sur des opto-coupleurs pour les signaux numériques et sur des amplificateurs d'isolement pour les signaux analogiques.
- iii. Une partie haute tension permet de générer, commuter et de mesurer la haute tension appliquée au cristal. Elle est composée de deux alimentations "Spellman" pouvant fournir une tension maximale de 5kV chacune qui sont interfacées avec

quatre commutateurs de haute tension rapides “Belke” (12 kV, 70 ns). L’ensemble est placé dans une cage de Faraday permettant d’éliminer les perturbations électromagnétiques.

iv. La dernière partie dépend du diffractomètre utilisé. En effet, actuellement, quatre interfaces différentes ont été développées afin que notre montage puisse communiquer avec les différents diffractomètres utilisés pour nos études. Cette partie est propre à chaque appareil avec lequel notre montage doit s’interfacer, de façon à communiquer des ordres de mouvements, d’ouverture de faisceaux. On peut classer les interfaces en deux groupes :

- Celles qui pilotent directement l’électronique des moteurs du goniomètre (sans passer par les ordinateurs présents sur la ligne). C’est le cas au LURE pour les lignes DW22 et D25B et pour le diffractomètre du laboratoire kappa CAD4 Nonius.
- Celles qui pilotent le diffractomètre par l’intermédiaire de l’ordinateur présent sur la ligne. C’est le cas de BM2 à l’E.S.R.F. où tous les ordres sont transmis au diffractomètre via l’échange de fichiers par le réseau informatique local.

II.A.4) Logiciels de pilotage et de contrôle de la mesure

La gestion de l’ensemble de l’expérience est assurée par un logiciel composé de plus de deux cents modules, qui pilotent les cartes électroniques, contrôlent les mouvements du diffractomètre, collectent et traitent rapidement les données, le tout dans une interface graphique simple d’utilisation. Ces programmes ont été développés grâce au programme graphique “Labview” de “National Instruments”. Ce langage a été utilisé car il contient déjà les pilotes des cartes électroniques National Instruments qui composent notre montage. De plus, il offre une très grande flexibilité et permet des modifications rapides suivant le diffractomètre ou l’environnement de mesure utilisé.

L’interface générale (figure 2-5) permet l’accès à différents menus graphiques. On peut ainsi obtenir un résumé rapide sur les différents paramètres de l’expérience en cours (angles,

nombre de pas, ...) et certaines informations comme la haute tension appliquée, le diffractomètre utilisé et le fichier d'enregistrement de la mesure.

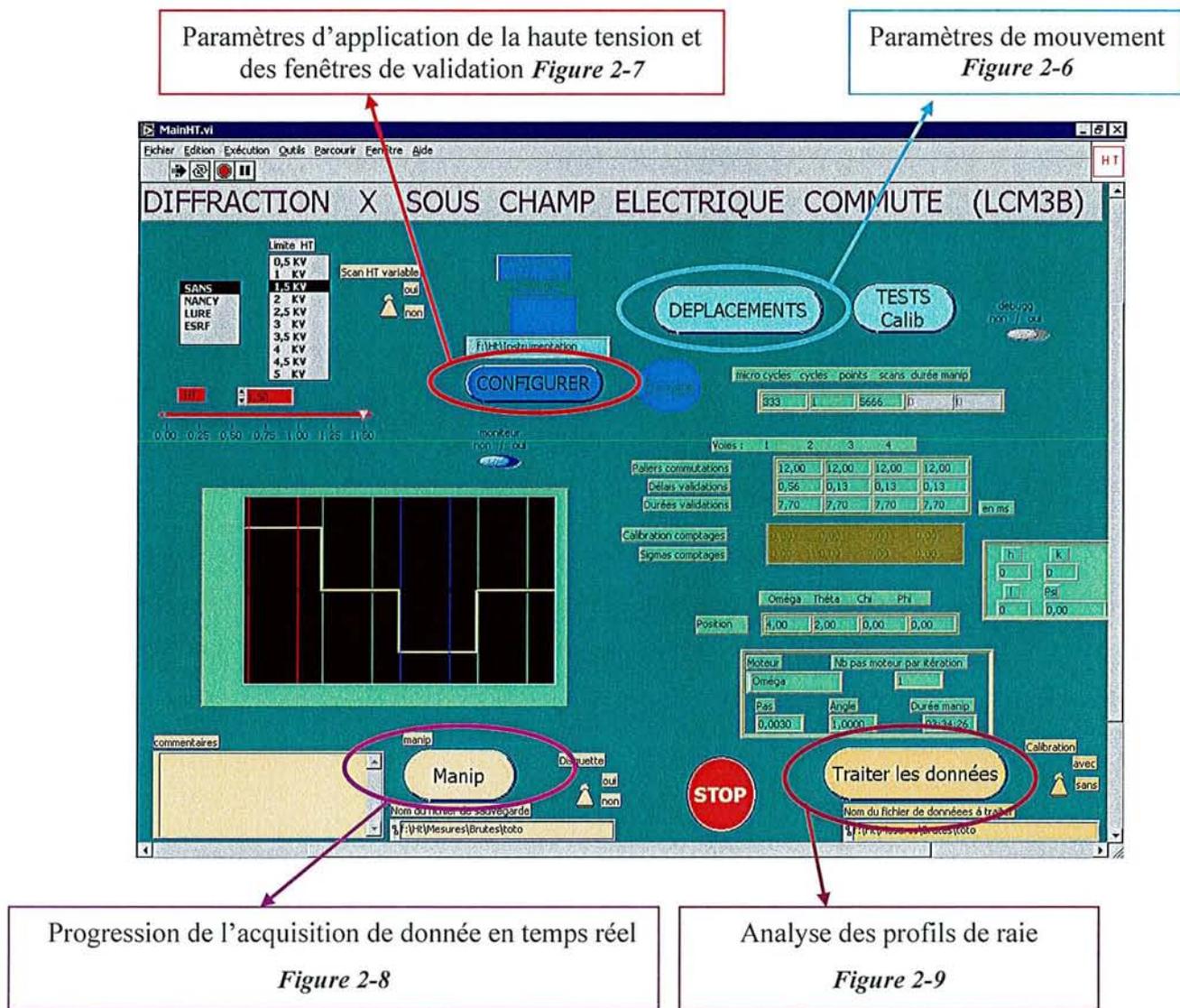


Figure 2-5 : interface générale de l'expérience sous Labview.

Les modules peuvent être regroupés en trois parties.

1^{ère} partie : contrôle des cartes électroniques

- Un premier groupe de programmes permet le contrôle des cartes électroniques. Ceci se fait au niveau des entrées sorties de celles-ci et permet la programmation des différentes fenêtres de mesure grâce aux compteurs et horloges intégrés sur les cartes.

2^{ème} partie : interfaces graphiques utilisateurs

- Des modules de programmation graphique permettent d'obtenir une visualisation simple sur l'écran du premier groupe de programme. Elle est composée de différentes pages graphiques où l'expérimentateur peut :

➤ modifier les différents paramètres de mouvement du goniomètre :

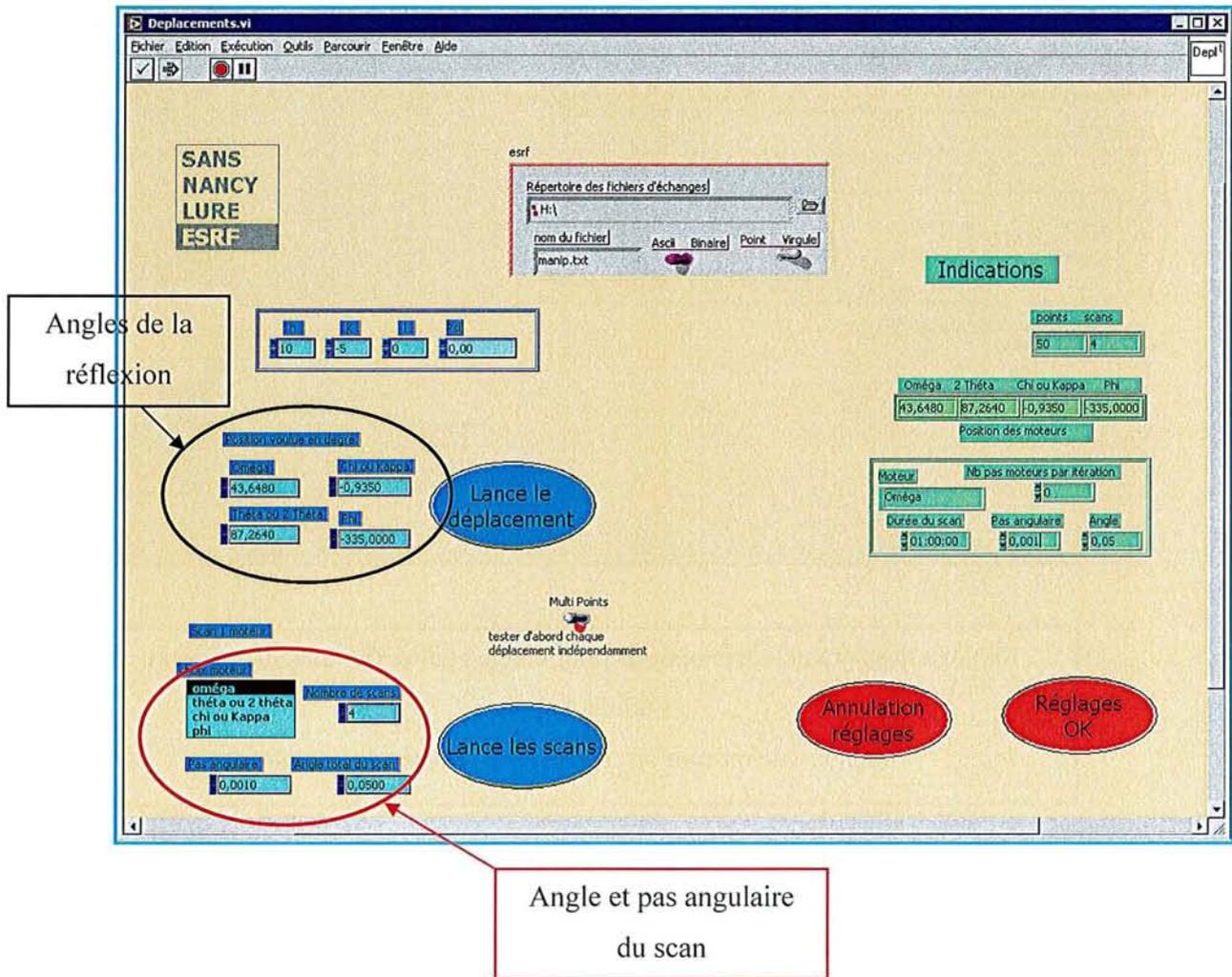


Figure 2-6 : interface de réglage des paramètres de mouvement (exemple de BM2 à l'E.S.R.F.).

- modifier les paramètres relatifs à l'application de la haute tension et des « fenêtres de validation » :

Nombre de cycles et nombre de micro cycles
(périodes) cf. chapitre II.B.4

Réglage des paramètres temporels pour chaque palier (ici tous identiques):

- durée du palier T_s
- fenêtre de mesure : t_{s1} (délai) et t_{s2} (durée de comptage)

Voies :	1	2	3	4
Paliers commutations	10,00	10,00	10,00	10,00
Délais validations	1,00	1,00	1,00	1,00
Durées validations	7,50	7,50	7,50	7,50
Temps de mesure par point	750,00	750,00	750,00	750,00

en ms

Figure 2-7 : interface de réglage des paramètres d'application de la haute tension et des paliers de mesure.

- regarder la progression de l'acquisition de données grâce à la visualisation en temps réel des profils de raies de diffraction :

Visualisation des quatre
profils en temps réel

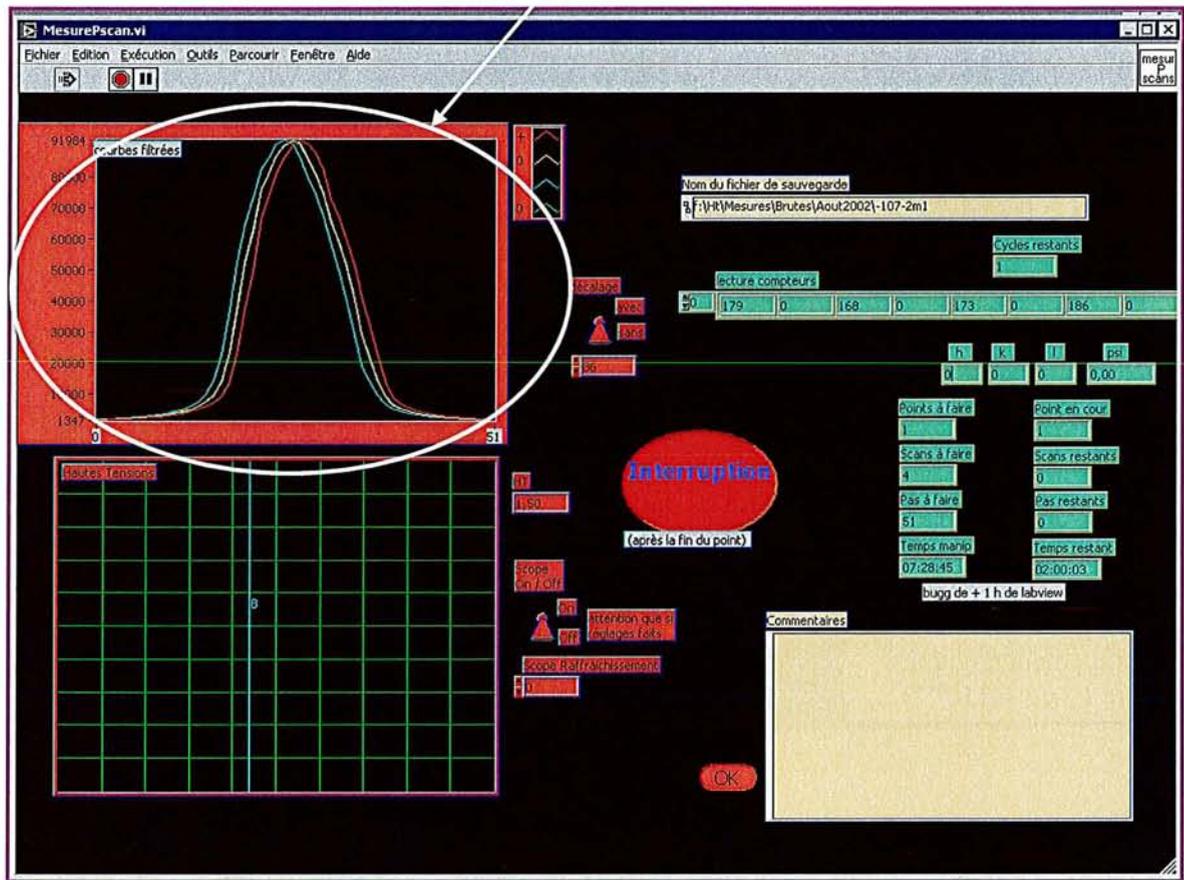


Figure 2-8 : interface du suivi en temps réel de la mesure.

- analyser les profils de raie pour obtenir rapidement un résultat grossier mais permettant de vérifier la qualité des mesures :

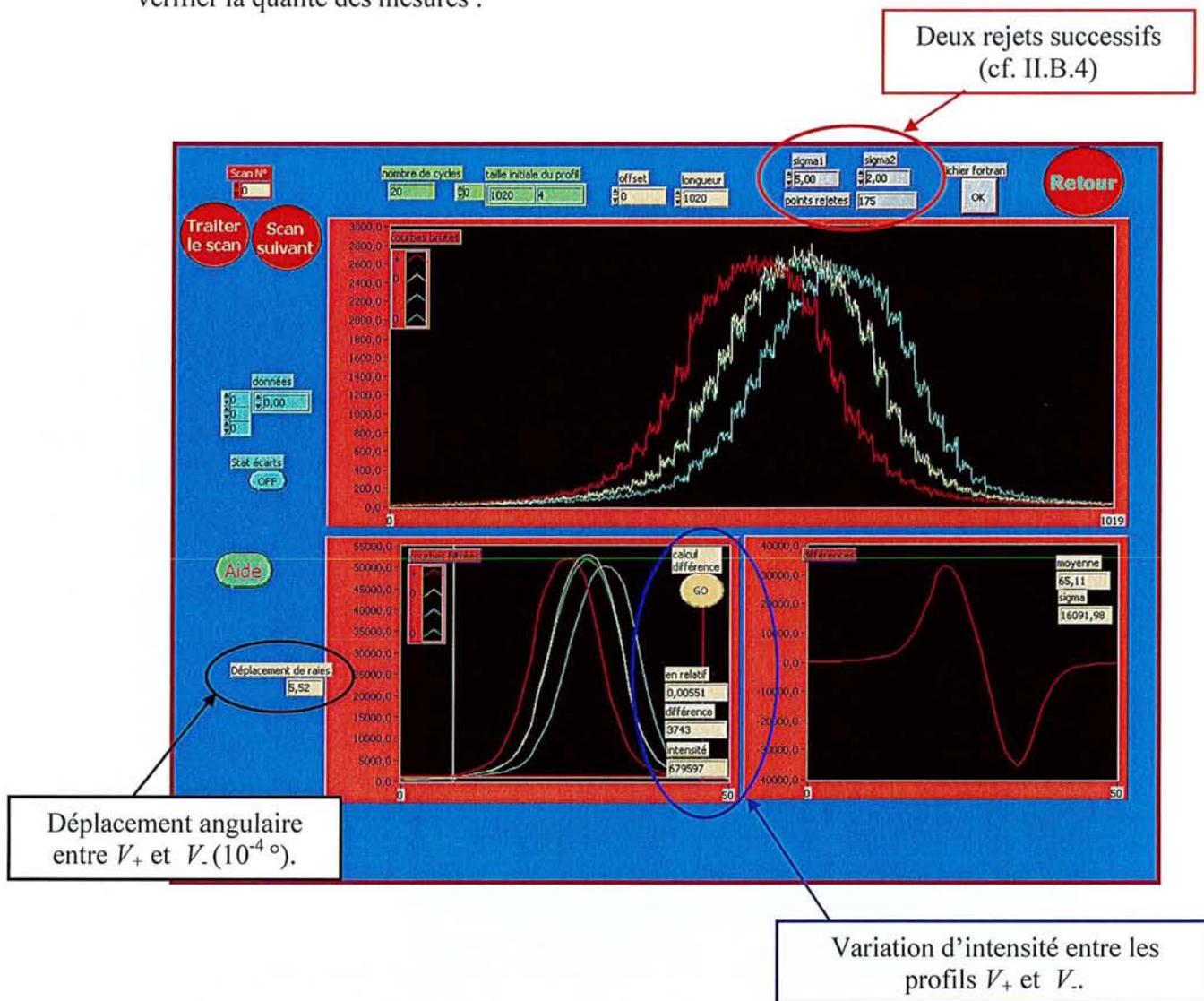


Figure 2-9 : interface d'analyse des profils enregistrés.

Une analyse rapide programmée à l'aide de modules mathématiques de Labview permet de déterminer en fin de chaque scan le décalage angulaire ainsi que la variation en intensité intégrée.

3^{ème} partie : interface de pilotage du diffractomètre

- Un dernier groupe de logiciels interchangeable selon le diffractomètre de l'expérience est utilisé. Il permet de contrôler les mouvements de chaque cercle composant le diffractomètre, comme énoncé ci-dessus.

II.B) Méthode de mesure

II.B.1) Préparation des échantillons et uniformité du champ électrique au sein du volume irradié.

Contrairement aux études classiques de diffraction de rayons X où les échantillons ont souvent une taille inférieure au millimètre ($< 0,3$ mm), les études sous champ électrique nous obligent à utiliser de plus grands échantillons (typiquement $5*5*0.5$ mm³). En effet, il nous faut pouvoir appliquer le champ électrique via deux électrodes déposées sur des faces étendues, parallèles et orientées cristallographiquement. Pour une section usuelle du faisceau de rayons X sur l'échantillon de l'ordre de 200 μ m x 600 μ m, il faut que le volume irradié baigne dans un champ électrique uniforme (voir figure 2-10).

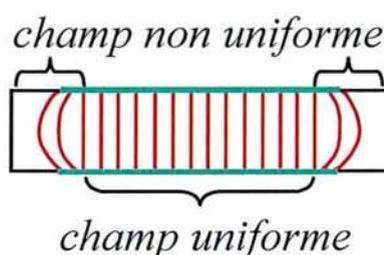


Figure 2-10 : lignes de champ électrique dans un échantillon.

Ces deux contraintes (dépôt d'électrodes et champ uniforme) imposent des électrodes de grande taille, en particulier si l'on veut mesurer des réflexions dont le vecteur de diffraction se trouve dans le plan de la plaque étudiée. A cause de problèmes de cristallisation, certains monocristaux ne pourront pas être étudiés tant qu'il n'y aura pas de possibilité d'avoir des échantillons monocristallins de grande taille.

Le polissage est réalisé de telle façon que la normale aux faces soit la plus proche possible de la direction cristallographique voulue et avec une rugosité de l'ordre de quelques microns. La désorientation est ensuite déterminée à l'aide d'un diffractomètre deux cercles (θ , 2θ) qui permet une appréciation de l'orientation et du parallélisme des faces étendues.

La taille importante et la qualité du polissage des faces étendues sur lesquelles sont déposées les électrodes, permettent d'obtenir un champ uniforme. De plus, on dépose des électrodes de taille légèrement inférieure à celle des faces étendues pour éviter les décharges atmosphériques d'une électrode à l'autre (la tension de claquage ou rigidité diélectrique de l'air sec à 20°C et pour une pression de une atmosphère est de 4,36kV/mm).

Le dépôt des électrodes se fait par évaporation sous vide (évaporateur Edwards, spécialement remis en état pour nos mesures). L'évaporateur permet de faire des dépôts uniformes d'argent, d'aluminium ou d'or sur une surface délimitée de l'échantillon. Pour cela, nous utilisons des caches afin de garantir un vis-à-vis de bonne qualité entre les deux électrodes et un bon centrage de celles-ci sur les faces. Pour chaque échantillon, un cache métallique est usiné afin d'avoir toujours une surface optimale et un vis à vis parfait.

Le cristal est alors monté sur une tige en bakélite (cf. Figure 2-11). Les deux arrivées de courant se font par l'intermédiaire de deux plaques de cuivre collées sur la tige de bakélite par de la colle époxy. Les contacts entre les plaques de cuivre et les électrodes de l'échantillon se font grâce par un dépôt d'une goutte de laque d'argent.

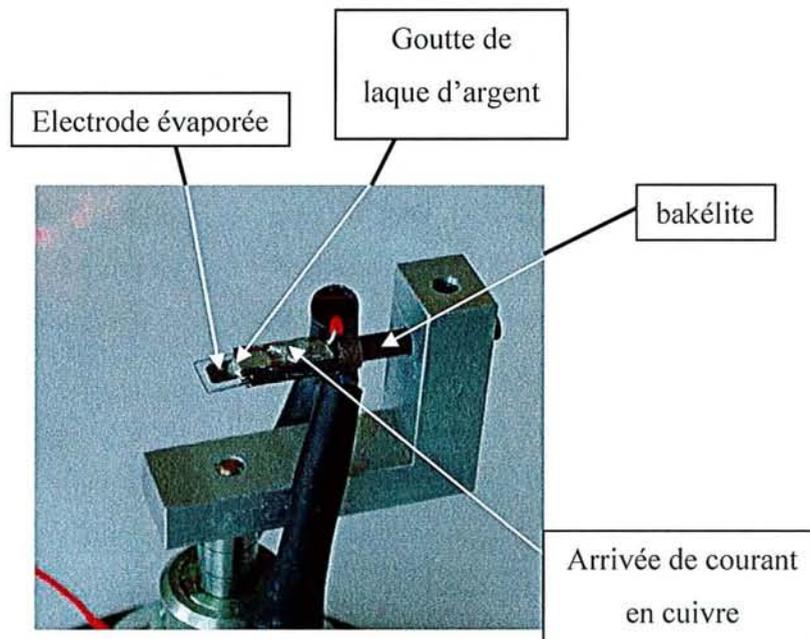


Figure 2-11 : montage de l'échantillon sur tête goniométrique.

II.B.2) Mesure du déplacement angulaire de la réflexion grâce à un scan pas à pas en ω

Voyons à présent les différentes possibilités de mesures précises des modifications des distances interréticulaires Δd_{hkl} . A partir de la loi de Bragg on obtient la relation suivante :

$$\frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} = \frac{\Delta \theta_B}{\tan \theta_B}$$

Une simple observation de cette équation pourrait laisser croire que la mesure du déplacement angulaire d'une réflexion pourrait être réalisée dans un mode dit 2θ (angle entre le faisceau incident et diffracté) avec un cristal stationnaire.

Werner *et al.* (Werner, 1976) puis Graafsma *et al.* (Graafsma, 1992) ont montré que cette méthode de mesure ne pouvait donner le déplacement exact de la réflexion. Il faut préférer la mesure en mode ω (rotation de l'échantillon, le détecteur étant fixe et suffisamment « ouvert ») pour obtenir la variation de l'angle de Bragg.

Une explication simple peut être donnée en analysant le phénomène de diffraction à l'aide de la construction d'Ewald dans différents cas :

- cristal parfait et faisceau non divergent.
- cristal mosaïque et faisceau non divergent.
- cristal parfait et faisceau divergent.
- cristal parfait et faisceau blanc.

1) cristal parfait et faisceau parallèle.

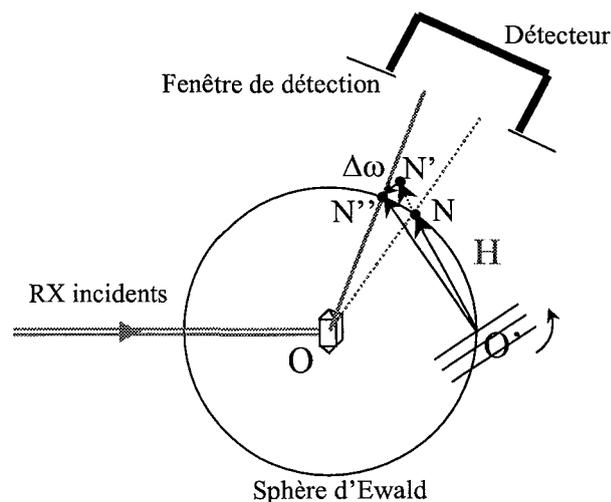


Figure 2-12 : construction de la sphère d'Ewald dans le cas d'un cristal parfait et d'un faisceau non divergent.

Dans le cas d'un cristal parfait et d'un faisceau non divergent, le nœud du réseau réciproque est représenté par un point (si l'on néglige ici la largeur de Darwin) et la sphère d'Ewald, une sphère sans épaisseur. Lors de l'application d'un champ, le nœud N initialement sur la sphère se déplace en N' . Les conditions de diffraction ne sont plus réalisées. Pour les retrouver, il faut obligatoirement réorienter le cristal afin de ramener le nœud sur la sphère, en N'' . Cela se fait par une légère rotation $\Delta\omega$ du cristal (le nœud se déplace perpendiculairement au vecteur de diffusion H). Le faisceau diffracté ON'' sera effectivement détecté sans déplacement du détecteur, si la fenêtre de détection est suffisamment large.

2) cristal mosaïque et faisceau parallèle.

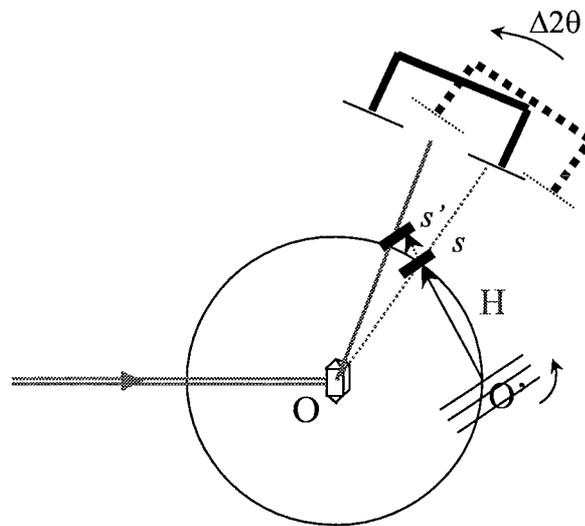


Figure 2-13 : construction de la sphère d'Ewald dans le cas d'un cristal mosaïque et un faisceau non divergent.

Dans ce cas, le nœud du réseau réciproque est un ensemble de points proches les uns des autres que l'on peut matérialiser par un segment de droite s . Lors de l'application du champ, ce segment se déplace en s' tout en restant en contact avec la sphère d'Ewald. Si la fenêtre de détection est très ouverte, celui ci reçoit toujours un signal : l'effet piézoélectrique est masqué. Une mesure précise du déplacement angulaire impose donc une fente de détection fine. Pour retrouver un signal après l'application du champ, une légère rotation du détecteur $\Delta 2\theta$ est nécessaire.

Remarquons qu'un balayage en mode ω (rotation du cristal, détecteur fixe et très ouvert) permet également de mesurer le déplacement angulaire induit par le champ. Par cette méthode, le segment de droite s' traverse entièrement la sphère d'Ewald.

3) cristal parfait et faisceau divergent

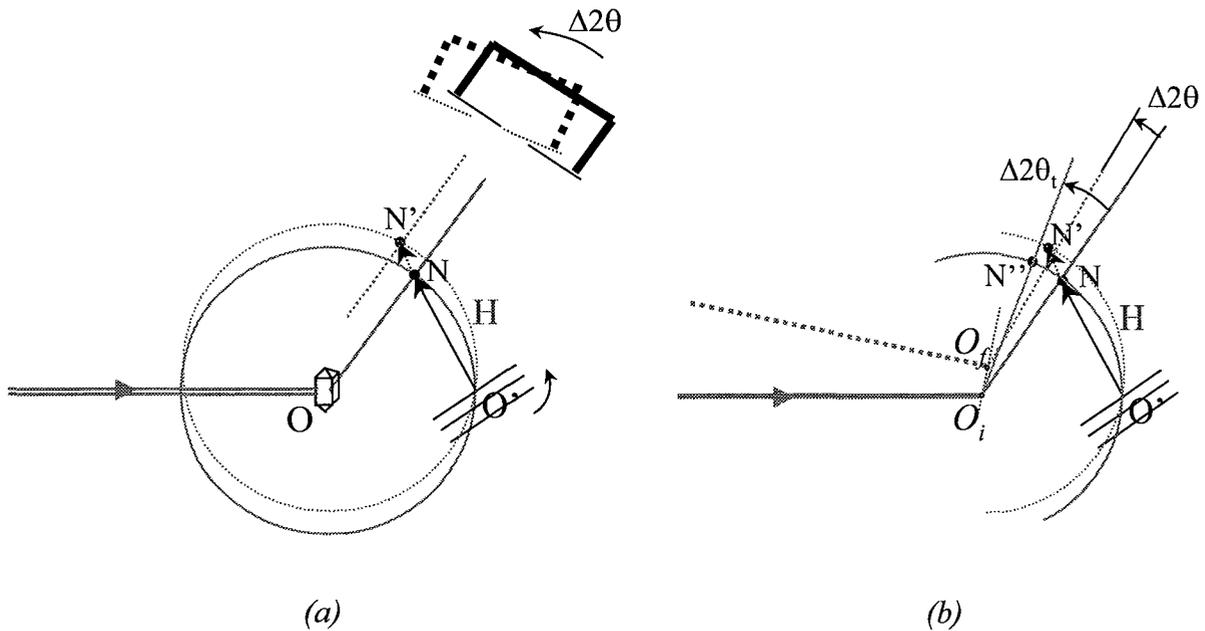


Figure 2-14 : construction de la sphère d'Ewald dans le cas d'un cristal parfait et d'un faisceau divergent.

a) vue globale de la sphère d'Ewald

b) zoom sur le nœud du réseau réciproque.

Un faisceau divergent peut être représenté par un ensemble de sphères d'Ewald de même rayon ($1/\lambda$), non concentriques mais ayant l'origine O du réseau réciproque comme seul point commun. La déformation de la maille élémentaire entraîne le nœud ponctuel N (initialement en contact avec la sphère d'Ewald de centre O_i) en N' (en contact avec la sphère d'Ewald de centre O_j) : les conditions de diffraction sont toujours observées. La mesure du déplacement angulaire imposerait donc, comme dans le cas précédent, une fenêtre de détection très fine et une légère rotation $\Delta 2\theta$ du détecteur. Cependant, le détail de la construction d'Ewald du faisceau diffracté (figure 2-14-b) montre que le déplacement mesuré (angle NON') n'est alors pas le bon. Un déplacement angulaire $\Delta 2\theta_t$ du détecteur permettrait la mesure du déplacement réel (angle NON'' , N'' étant le nœud N sur la sphère d'Ewald après l'application du champ et la rotation).

Ainsi, seule une rotation suffisante du cristal (pour que le nœud N traverse l'ensemble des sphères d'Ewald), avec un détecteur maintenu fixe (fente d'ouverture largement ouverte) permet, dans ce cas, de mesurer la bonne valeur du décalage angulaire (faisceau diffracté ON'').

4) cristal parfait et faisceau blanc

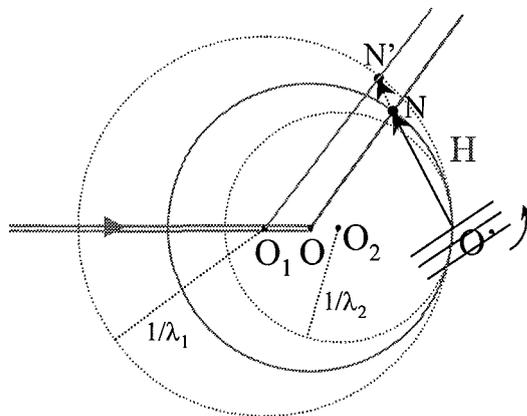


Figure 2-15 : construction de la sphère *d'Ewald* dans le cas d'un cristal parfait et d'un faisceau blanc.

Dans le cas du faisceau blanc, nous avons un ensemble continu de longueurs d'onde. Ceci peut-être représenté par un ensemble de sphères d'Ewald de rayons différents. Leurs centres sont alignés suivant la direction du faisceau incident. L'origine O' du réseau réciproque est le point commun à toutes ces sphères. Lors de l'application d'un champ, le nœud N initialement sur la sphère de rayon $1/\lambda$ se déplace en N' situé sur la sphère de rayon $1/\lambda_1$. Les conditions de diffraction sont donc maintenues pour cette nouvelle longueur d'onde. L'effet piézo électrique est masqué.

En résumé :

Type de cristal	Type de faisceau RX	Mesure en 2θ	Mesure en ω
parfait	monochromatique non divergent	oui	oui
mosaïque	monochromatique non divergent	oui	oui
parfait	monochromatique divergent	non	oui
parfait	blanc non divergent	non	non

La mesure précise du décalage angulaire d'une raie de Bragg, induit par le champ électrique, sera donc réalisée par une légère rotation du cristal tout en maintenant le détecteur fixe avec une fente d'ouverture large.

II.B.3) Préparation / optimisation des mesures

II.B.3.a) Programme permettant de calculer l'effet piézoélectrique suivant la direction étudiée

Des programmes d'aide à la préparation et à l'optimisation des mesures ont été spécialement développés.

PIEZOSTEREO

Connaissant le tenseur piézoélectrique, le programme PIEZOSTEREO permet de prévoir les familles de plans cristallins les plus affectées par l'effet piézoélectrique inverse. Il permet de visualiser, en projection stéréographique (cf. annexe), l'amplitude des variations relatives des distances interréticulaires. Les calculs sont réalisés en fonction de la direction (donc de la coupe de l'échantillon) et du module du champ électrique appliqué. Ce programme trace des iso contours de variations relatives des distances interréticulaires dont les normales pointent dans la demie sphère supérieure. La projection se fait dans le plan équatorial défini par les vecteurs x_1 et x_2 orthonormés associés au cristal (cf. définition de tenseur piézoélectrique). L'axe des pôles de cette projection est défini par le vecteur x_3 . On trace, sur cette même projection, les directions des réflexions de Bragg dans l'espace réciproque. Il est ainsi possible de trouver rapidement quelles sont les familles de réflexions à mesurer pour obtenir le plus grand effet de variation angulaire possible. Il peut être aussi utilisé afin de visualiser directement quels coefficients sont à l'origine du déplacement angulaire de la réflexion et ainsi avoir une méthode graphique pour décorréler la contribution de chacun d'entre eux.

Prenons comme exemple celui de LiNbO_3 :

Le niobate de lithium cristallise dans le groupe d'espace $R3c$, avec pour paramètres de maille, dans le maille « triple » hexagonale, 5,1474 Å pour a et 13,8561 Å pour c .

Il faut donc préciser la forme du tenseur piézoélectrique du cristal étudié, ici dans le groupe trigonal $3m$. Le repère orthonormé associé à ce groupe est le suivant :

- l'axe x_3 est choisi parallèle à l'axe trigonal 3.
- l'axe x_1 est pris perpendiculaire à un miroir m .

- et l'axe x_2 complète le repère orthonormé. (cf figure 2-16)

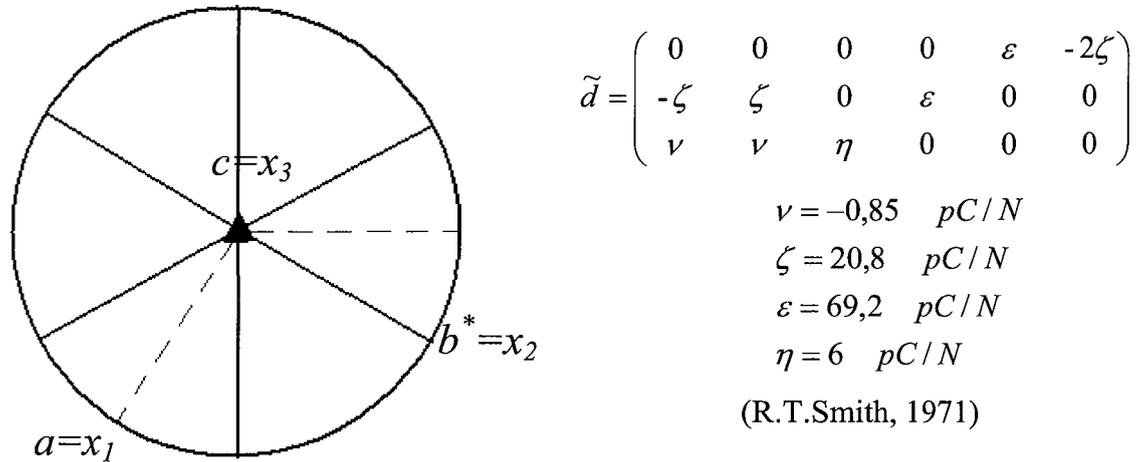


Figure 2-16 : a) définition du repère orthonormé associé au groupe trigonal 3m. b) tenseur piézoélectrique et valeurs des coefficients pour LiNbO₃.

Prenons le cas d'une plaquette monocristalline de LiNbO₃ dont la normale aux faces étendues est l'axe x_2 (coupe Y perpendiculaire à l'axe b^* du réseau réciproque). En utilisant le programme PIEZOSTEREO on calcule $\Delta d/d$ pour un champ électrique égal à 2 kV/cm.

Remarquons que l'application du champ électrique dans cette direction particulière entraîne la perte de l'axe de rotation d'ordre 3. Seul le miroir m contenant la direction du champ est conservé.

Le programme calcule alors la projection stéréographique représentée sur la figure 2-17, où les iso contours sont équidistants de $\frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} = 10^{-6}$. Les contours en rouge représentent une

dilatation des distances interréticulaires ($\frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} > 0$), et ceux en bleu, une contraction

($\frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} < 0$). Les contours en vert correspondent à un effet piézoélectrique inverse nul (pas de

changement de distance interréticulaire).

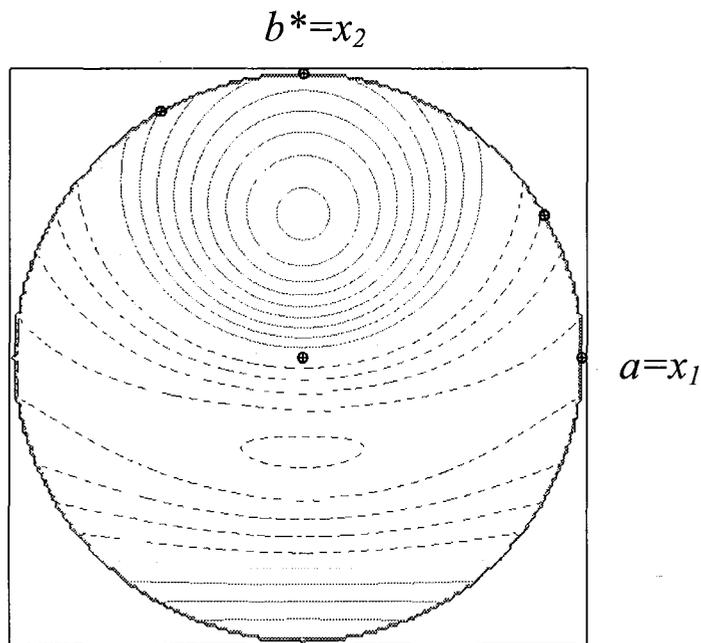


Figure 2-17 : Projection stéréographique issue du programme PIEZOSTEREO dans le cas d'un cristal de LiNbO_3 coupe Y avec un champ électrique de 2 kV/cm.

Cette projection ne donne pas directement accès à l'effet d'un coefficient de la matrice piézoélectrique mais à la résultante totale. Pour faire apparaître l'effet de chaque coefficient mis en jeu, on peut décomposer cette figure en une somme de deux projections ne faisant intervenir qu'un seul coefficient piézoélectrique à la fois (cf. figure 2-18).

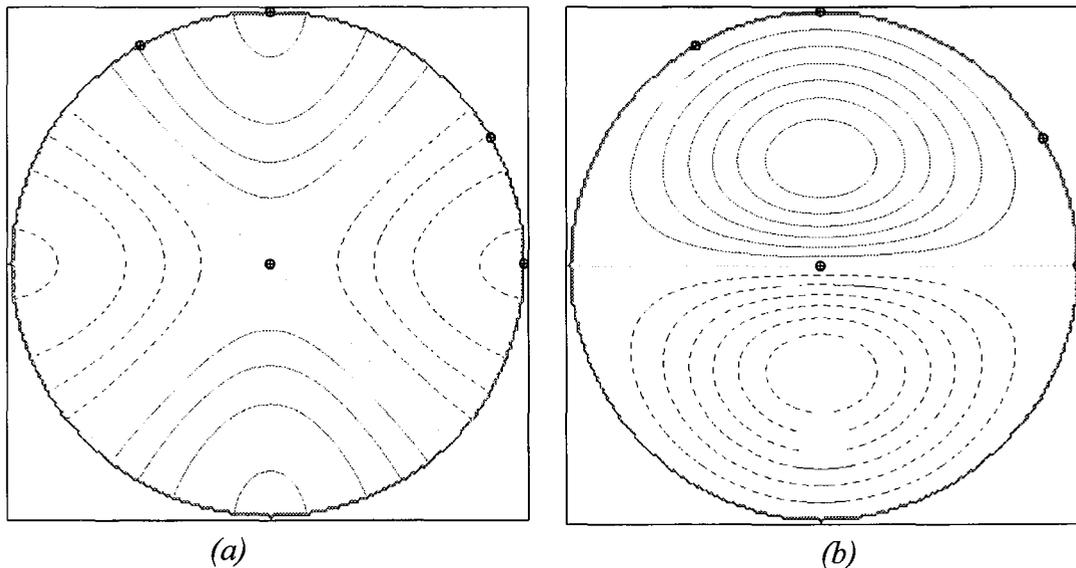


Figure 2-18 : Projection stéréographique issue du programme PIEZOSTEREO dans le cas d'un cristal de LiNbO_3 coupe Y avec un champ électrique de 2 kV/cm.

a) avec seulement d_{21} et d_{22} ($d_{24}=0.0$)

b) avec seulement d_{24} (ϵ), ($d_{21}=d_{22}=0.0$).

Pour le calcul d'une composante particulière, on annule temporairement les coefficients non pertinents. En effet, si l'on regarde la relation liant l'effet à la direction du champ, nous avons :

$$\text{pour la déformation : } \Delta d_{hkl} / d_{hkl} = \Delta \theta_B / \text{tg} \theta_B = -E \sum_{k=1}^3 \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 e_k h_i h_j d_{kij}$$

$$\text{donc pour l'angle de Bragg : } \Delta \theta_B = -E \tan \theta_B \sum_{i,j,k} e_k h_i h_j d_{kij} ,$$

où les e_k et h_i sont respectivement les cosinus directeurs des directions du champ et du vecteur de diffusion. Ainsi, seuls les coefficients d_{2l} ($l \in \{1, 2, 3, 4, 5 \text{ et } 6\}$) participent à la déformation de l'échantillon. Trois de ces coefficients sont non nuls, et deux sont liés par symétrie ($\zeta = d_{22} = -d_{21}$ et $\varepsilon = d_{24}$). Il n'y a donc que seulement deux coefficients indépendants qui interviennent pour cette coupe.

Il est alors facile, grâce aux trois figures ci-dessus, de savoir quelle réflexion mesurer afin de déterminer les deux coefficients piézoélectriques. En analysant les projections, coefficient par coefficient, on s'aperçoit que la direction $a+c = 2ha^* - hb^* + kc^*$ subit un effet ne dépendant que de ζ ($= -d_{21} = d_{22}$). Les directions qui annulent l'effet de d_{21} et de d_{22} se situent sur les deux plans médiateurs de (a,c) et (b^*,c) . Ces directions ne sont pas des directions cristallographiques (d'indices de Miller non entiers) sauf pour les harmoniques de $0\ 1$. Ces dernières sont tout de même intéressantes. Dans ce cas précis, il n'y a plus d'effet piézoélectrique inverse. Mesurer une variation nulle permet une vérification physique de l'orientation du champ dans l'échantillon.

Toutes les autres directions sont, en fait, une combinaison linéaire des deux coefficients. De plus, on peut rapidement se rendre compte que l'effet induit par ε est bien plus important que celui induit par ζ . On peut ainsi conclure rapidement que la meilleure méthode pour déterminer ζ et ε , grâce à cette coupe Y, est la mesure des réflexions $2h - h k$. On détermine ainsi ζ , puis les réflexions proches des plans où l'effet de ce coefficient est quasi nul, comme par exemple, $4h\ h\ k$ (les plus sensibles au second coefficient ε). Ces deux familles de réflexions ne sont pas les seules à mesurer si l'on veut avoir une bonne estimation des deux coefficients. En effet, l'idéal est la mesure de plusieurs autres familles et l'utilisation d'une méthode de détermination par moindres carrés.

II.B.3.b) Programme permettant l'optimisation de la géométrie de diffraction.

ORIENTATION

Afin d'avoir la certitude que seul un volume de l'échantillon sous un champ uniforme participe à la diffraction des rayons X, nous devons vérifier, voire optimiser, chacune des orientations des réflexions mesurées. En effet, afin de permettre l'application d'un champ important, les électrodes ne couvrent pas la surface totale de l'échantillon. De ce fait, l'échantillon tout entier n'est pas sous un champ homogène et uniforme.

Une condition supplémentaire lors de nos mesures s'impose donc : seul le volume au centre des électrodes doit être placé en position de diffraction. Cela dépend donc de la géométrie mise en place pour amener le nœud du réseau réciproque sur la sphère d'Ewald (cf. encart de la figure 2-19). Afin d'optimiser la géométrie, on utilise le fait qu'une réflexion en position de diffraction peut être tournée autour du vecteur de diffusion H tout en restant sur la sphère d'Ewald (rotation autour de l'axe ψ). Les logiciels de mesures ne donnent souvent pas le choix. Dans la plupart des cas, les mesures se font en géométrie bissectrice pour une valeur de ψ fixe (égale à 0.0):

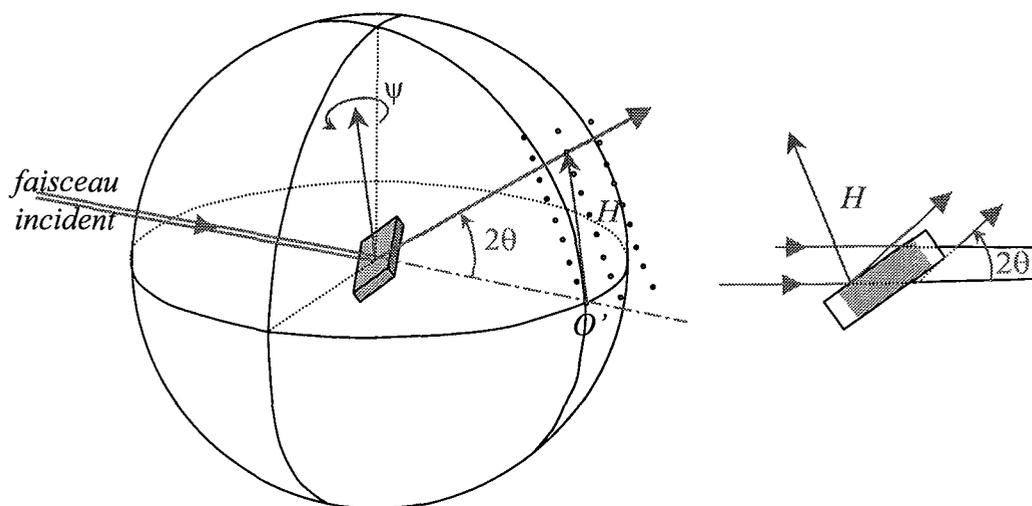


Figure 2-19 : construction de la sphère d'Ewald.

La partie hachurée en vert sur l'encart représente la partie de l'échantillon où le champ appliqué est homogène.

Nous avons donc écrit un programme d'orientation. Celui-ci calcule les angles du diffractomètre pour différentes valeurs de l'angle ψ , à partir de la matrice d'orientation, de la longueur d'onde et de la coupe de notre échantillon (direction de la normale à la plaque). De

plus, le programme optimise la valeur de ψ afin d'obtenir le plus petit angle entre la normale et la plaque et le faisceau incident. En effet, les meilleures géométries sont celles où les faisceaux incident et sortant sont proches de la normale à la plaque. De cette façon, le volume irradié est celui au centre de l'échantillon, là où le champ est uniforme. Néanmoins, l'action la plus importante est l'optimisation de l'angle entre les directions du faisceau incident et la normale à la plaque, car c'est l'angle qui définit le volume du cristal diffractant. Si le faisceau sortant passe à travers un volume d'échantillon qui n'est pas sous champ cela n'influe pas sur la mesure.

II.B.4) Mesure des variations d'intensité

Il n'est pas nécessaire, en ce qui concerne le déplacement angulaire de l'angle de Bragg, d'avoir un nombre de coups très important par point du profil. Le plus important, ce sont les positions de chaque point qui composent le profil afin de permettre une détermination précise par méthode de corrélation (cf. chapitre II.D.1). En ce qui concerne les variations d'intensités, elles ne vont que très rarement dépasser 1 % ; il est donc nécessaire d'avoir une très « bonne statistique ». Concrètement, pour une mesure classique RX, l'erreur relative de comptage pour une réflexion d'intensité I est $\frac{1}{\sqrt{I}}$. D'après cette relation, il faut donc accumuler un million de coups dans le détecteur pour obtenir l'intensité observée avec une précision de l'ordre de 0.1% (ceci ne tenant pas compte des erreurs expérimentales). Afin de limiter et de pouvoir faire un contrôle statistique sur nos mesures, celles-ci sont découpées en un nombre ajustable n_{cy} de cycles ; un cycle étant lui-même défini par un nombre n_T de périodes. La période est définie par celle de l'application en créneau du champ électrique $V_+, 0_+, V_-, 0_-$. Le temps de mesure réel, en un point du scan, est donc donné par la relation $t_m = n_{cy} \cdot n_T \cdot t_{s2}$. En pratique, nous adaptons ces deux paramètres (n_T et n_{cy}) afin d'obtenir un nombre de cycle n_{cy} supérieur ou égal à 10 et une intensité intégrée supérieure à un million de coups. Le fait de découper l'enregistrement en un nombre n_{cy} de cycles permet, en fin de mesure, de procéder à un rejet statistique. Il est ainsi possible de rejeter certains cycles sans rejeter toute la mesure si un problème est détecté. En pratique, nous effectuons deux rejets successifs :

- un premier rejet à cinq écarts type de la moyenne permet de rejeter les mesures où un dysfonctionnement de l'électronique de comptage s'est produit. C'est le

cas lorsque une perturbation électromagnétique se propage de la partie haute tension vers la partie détection.

- suivi d'un second rejet statistique à deux écarts type de la nouvelle moyenne issue du premier rejet.

A l'issue de ces rejets, nous sommions les contributions de tous les cycles d'une même mesure.

La mesure d'un profil dure en moyenne quinze minutes sur un diffractomètre installé sur une ligne de lumière synchrotron, contre plus de deux heures sur un diffractomètre de laboratoire (CAD4 avec tube 1,5 kW). A ce temps, il faut ajouter celui du recentrage de la réflexion et l'optimisation de la géométrie.

Après $N = n_{cy} \cdot n_T$ périodes (V+, 0+, V-, 0-) et donc après accumulation des photons diffractés pour les quatre profils, les intensités sont enregistrées pour chacun des pas du scan. Les positions de tous les angles du diffractomètre sont lues (codeur des axes) et sont enregistrées afin de reconstruire les profils exacts.

Avant de procéder à une intégration du profil, des corrections, dues à la mesure, sont à appliquer particulièrement pour des mesures sur synchrotrons. Celles-ci sont au nombre de deux :

- le temps mort du détecteur utilisé.
- la décroissance naturelle de faisceau incident.

La première correction se fait mathématiquement en tenant compte du temps mort du détecteur utilisé. En effet, les détecteurs utilisés sont des détecteurs à scintillation (cf. Annexe). Afin de mesurer plus rapidement et obtenir une statistique de un pour mille, nous utilisons ce type de détecteur à un taux de comptage où la correction de temps mort n'est plus négligeable. Même si ce phénomène affecte de la même manière les quatre voies de comptage, il faut en tenir compte. Cette correction, pour une source continue, prend la forme suivante :

$$I_{\text{corrigée}} = \frac{I_{\text{mesurée}}}{1 - \tau I_{\text{mesurée}}}$$

avec τ le temps mort du détecteur utilisé.

Il existe une différence entre les corrections à appliquer selon que nous mesurons sur une source continue de photons X ou sur une source pulsée. Sur synchrotron, il faut aussi tenir compte de la structure pulsée lors de mesures. La structure temporelle en pulse provient du remplissage en paquet de l'anneau de stockage. Il y a, en effet corrélation entre la structure en paquets des positrons dans l'anneau et le temps mort de l'électronique de la chaîne de comptage. Prenons pour exemple le mode 16 paquets de l'ESRF (figure 2-20):

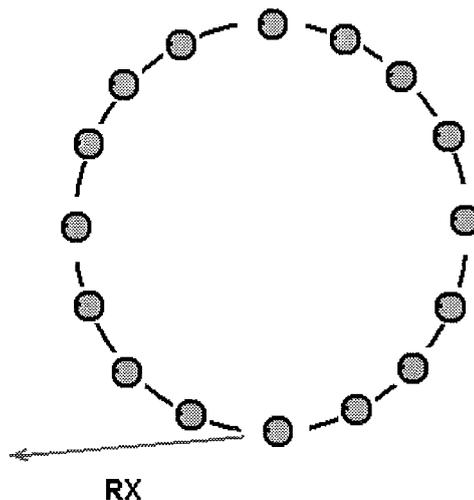


Figure 2-20 : représentation des paquets de positrons dans l'anneau de stockage en mode 16 paquets de l'E.S.R.F.

Soit f_R la fréquence propre du synchrotron. A l'entrée de notre expérience, nous aurions un faisceau de rayon X qui aurait une forme temporelle très particulière et non aléatoire dans le détecteur (cf. figure 2-21).

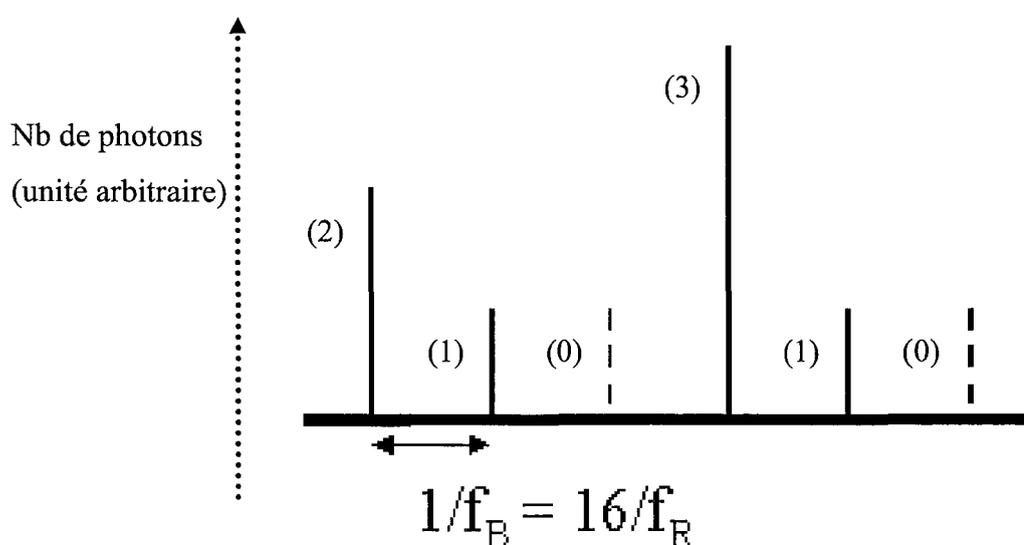


Figure 2-21 : représentation du nombre de photons en fonction du temps en mode 16 paquets de l'E.S.R.F.

Les différences entre une telle source et une source continue (suivant une règle de Poisson) sont en se qui concerne la détection :

- pour un tube scellé (Poisson) : détection aléatoire d'un photon X.
- pour un mode en paquets : structure temporelle (cf. figure 2-21) avec :
 - des photons pouvant provenir de deux paquets différents.
 - des photons (deux ou plus) provenant du même paquet.

$$P(n) = \text{probabilité d'émission d'un photon } X = \frac{N^n}{n!} e^{-N}$$

avec n le nombre de photons par paquet interagissant et N le nombre moyen d'interactions par paquet. La probabilité d'émettre au moins un photon par paquet est alors de :

$$P(n > 1) = 1 - e^{-N} = 1 - P(0)$$

Durant un temps de mesure T, le nombre de paquets passant devant l'ouverture de la ligne N₀ est égal à T x f_B. Ce phénomène d'émission de photon suit une loi binomiale :

$$N_0 = f_B T \quad P(n \geq 1) = f_B T (1 - Ne^{-N})$$

$$\sigma_{N_0} = \sqrt{f_B T (P(n > 1) P(0))} = \sqrt{f_B T (1 - e^{-N}) e^{-N}}$$

Du point de vue des corrections de temps mort, on peut décrire ce phénomène graphiquement par un rejet inégal dans le temps qui dépend de P(n). On peut représenter, en fonction du temps, le rejet dû au temps mort comme étant un écrêttement du signal reçu (cf. figure 2-22).

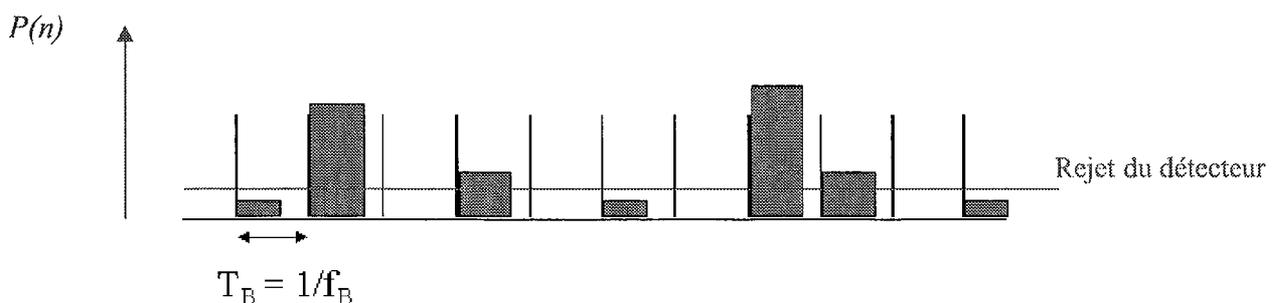


Figure 2-22 : représentation du rejet dû au temps morts du détecteur en mode pulsé.

Contrairement à une source continue, le rejet n'est pas ici égal dans le temps et dépend de la période des paquets. Pour l'ESRF, la fréquence du synchrotron est de 355 kHz. Donc un temps entre deux paquet en mode 16 paquets de 176 nanosecondes. Si l'on compte 160 000 coups par seconde dans le détecteur, pour un mode 16 paquets, l'anneau de stockage apparaît

être une source continue de photon X pour le détecteur. En espaçant les paquets de photons interagissant avec le cristal, on limite ainsi la possibilité d'avoir deux événements (deux photons dans le détecteur) dans un laps de temps inférieur au temps mort. Idéalement, avec une source pulsée, on devrait travailler avec $f_B < 1/\tau$ (τ = temps mort du détecteur). Mais ce n'est pas toujours le cas. Pour rendre la structure pulsée proche d'une structure aléatoire du point de vue de la détection, on diminue le nombre de photons à détecter en insérant plus de filtres dans le faisceau direct.

Le second effet à prendre en compte est la décroissance naturelle de l'intensité incidente (I_0) sur notre échantillon. Nous utilisons les voies des moniteurs afin de faire une correction de cet effet. Nous enregistrons l'intensité I_0 pour chaque palier de tension, mais cela n'est pas toujours nécessaire. En effet, la vitesse d'abaissement de l'intensité d'un synchrotron ou d'un tube n'est pas du même ordre de grandeur que celle utilisée pour nos paliers (de l'ordre de Hz).

La figure 2-23 donne un exemple de la décroissance de l'intensité du faisceau incident observée lors d'une mesure de profil, à l'E.S.R.F. (mode uniforme).

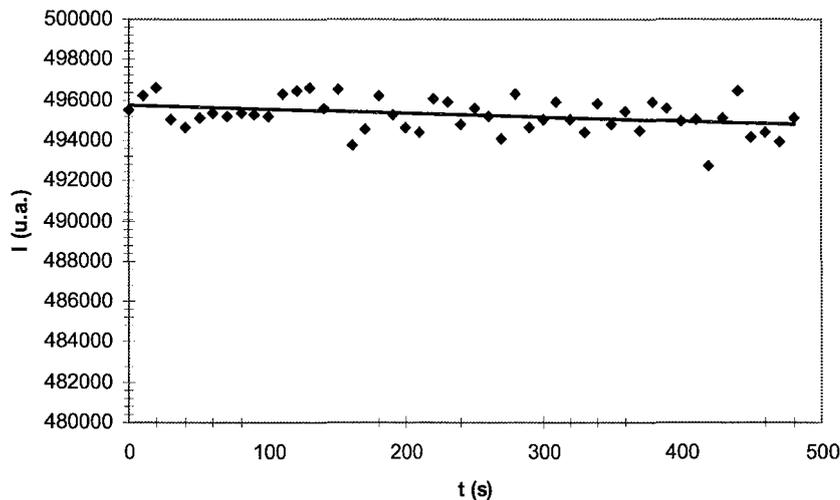


Figure 2-23 : Enregistrement des moniteurs lors d'une mesure à l'E.S.R.F.

Ainsi, la variation de l'intensité du faisceau incident observée pendant la durée de mesure d'un profil (ici 8 minutes) est de 0,2%.

Une régression linéaire permet d'obtenir la loi de décroissance que nous appliquons à chaque point du profil de raie.

Cette décroissance n'a, en réalité, que très peu d'effet sur les amplitudes des différents profils car ceux-ci sont mesurés quasi simultanément. Le décalage angulaire entre les profils

correspondants à V_+ et V_- n'étant que de 1 ou 2 pas (typiquement de l'ordre du millième de degrés), tout revient à transcrire ce décalage angulaire en un décalage temporel. Ainsi, le décalage temporel entre les mesures n'est que de quelques secondes, pendant lesquelles la variation de l'intensité du faisceau incident est négligeable.

L'enregistrement des moniteurs permet surtout d'avoir un contrôle sur les mesures et de rejeter le scan si un problème de faisceau incident est détecté (comme une réinjection de l'anneau de stockage de l'E.S.R.F.).

Voyons maintenant quels sont les effets autres que celui recherché, qui sont à l'origine d'une variation d'intensité lorsque le champ électrique est appliqué sur le cristal. Les intensités intégrées enregistrées sont issues d'une interaction rayonnement matière (cristal). On peut décrire cette interaction en théorie cinématique par la relation suivante :

$$I_{obs} = S_{ech} \cdot K_{abs} \cdot Lp \cdot Y \cdot \left| F(\vec{H}) \right|^2$$

avec S_{ech} le facteur d'échelle, K_{abs} l'absorption du faisceau RX à travers le cristal, Lp le facteur de Lorentz et de polarisation, Y le facteur d'extinction (cf. annexe) et $F(H)$ le facteur de structure de la réflexion.

Comment varient ces différents facteurs correctifs lorsque le champ est appliqué ?

- L'absorption est modifiée. En effet, pour les cristaux piézoélectriques, le cristal se déforme sous l'effet du champ. Il y a donc changement du chemin moyen parcouru (t) par les photons. Le coefficient d'absorption μ dépend de la section efficace des éléments composant le cristal et de leur concentration volumique. On peut raisonnablement supposer que la modification de μ est négligeable, la densité volumique n'étant que peu changée.

$$K_{abs} = e^{-\mu t}$$

Lors de l'application du champ, t varie légèrement $t'=t+\delta t$. On observe alors une modification du facteur d'absorption qui, au premier ordre, s'écrit :

$$\delta K_{abs} = -\mu e^{-\mu t} \delta t$$

donc :

$$\frac{\delta K_{abs}}{K_{abs}} = -\mu \delta t$$

Cette variation est de l'ordre de grandeur de celle du volume de la maille qui est négligeable. Il n'y a donc pas de modification significative du coefficient d'absorption lors de l'application du champ électrique.

- Le facteur de Lorentz : lors de la mesure d'une réflexion en position de diffraction dans le plan équatorial, grâce à une légère rotation autour de l'axe ω , le facteur de Lorentz s'écrit:

$$L = \frac{1}{\sin(2\theta_B)}$$

Il ne dépend donc que de l'angle de Bragg. Pour les matériaux piézoélectriques, l'angle de Bragg change par effet piézoélectrique inverse. L'ordre de grandeur de cet effet est de 10^{-2}° pour les réflexions les plus affectées. On observe donc, au maximum, une modification du facteur L égal à :

$$\frac{\delta L}{L} \approx 10^{-4}$$

Le facteur de Lorentz reste donc très peu modifié lors de l'application du champ électrique.

- Le facteur de polarisation du faisceau incident :

Pour les mesures avec un faisceau polarisé (synchrotron), le facteur est sensiblement égal à 1, et ne varie donc pas.

Pour les diffractomètres classiques (faisceau non polarisé), le facteur de polarisation est donné par la formule suivante : (la partie portant sur le monochromateur ne dépendant pas du champ électrique est ici omise)

$$P(\theta) = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2}$$

Les variations, lors de l'application du champ électrique, étant de l'ordre de 10^{-2}° , la modification de la polarisation n'est, elle non plus, pas significative.

- Le facteur d'extinction :

L'application d'un champ électrique peut entraîner une modification de la qualité cristalline, comme par exemple, une réorientation des domaines (mosaïcité). En

général, ceci influe sur l'extinction et l'intensité diffractée varie (augmentation dans le cas d'un passage d'un cristal parfait à un cristal mosaïque). Plusieurs études menées en champ statique sur monocristaux montrent une augmentation de l'intensité diffractée : Bouillont sur LiIO_3 (Bouillont, 1982) et Sebastian sur KTP (Sebastian, 1992) ont observé une augmentation de l'intensité pouvant atteindre un facteur trois ou plus lorsqu'un champ électrique statique (inhomogène) est appliqué. Cette augmentation est liée à l'induction de contraintes importantes dans l'échantillon.

Cet effet, pouvant être très important, peut être vérifié par une analyse précise de la qualité des échantillons sans champ et sous champ électrique.

En résumé, si l'on suppose que le facteur d'extinction reste inchangé, la variation totale d'intensité diffractée induite par les facteurs décrits ci-dessus, lors de l'application du champ est :

$$\frac{\Delta I_{obs}(E)}{I_{obs}} < 10^{-4}$$

Conclusion :

Expérimentalement, les seules corrections à appliquer aux mesures brutes sont donc la correction de temps mort (due au détecteur utilisé) et la remise à l'échelle (éventuelle variation de l'intensité du faisceau incident).

II.C) Sources de rayonnement X et diffractomètres utilisés pour ces études

Actuellement, la diversité des sources de rayons X et des instruments les utilisant permet aux utilisateurs d'optimiser les études menées. Les sources de laboratoire ont l'avantage d'être souvent plus faciles d'accès et dans beaucoup de cas suffisent. Pour nos études spécifiques sous champ électrique, ces sources ne procurent pas un flux de photons suffisant, ce qui limite la statistique de comptage. De plus, la résolution instrumentale d'un diffractomètre installé devant une telle source (typiquement $0,2^\circ$) ne permet pas la mesure du décalage angulaire dû à l'effet piézoélectrique inverse (typiquement quelques $0,001^\circ$). Les analyses menées avec ce type d'instrument nous ont surtout permis de tester l'appareil de

mesure et les échantillons avant de nous rendre sur des sources synchrotrons. En effet, pour ce type d'étude, ces sources sont particulièrement adaptées :

- Flux de photons :
le flux important de photons permet des mesures rapides et une excellente précision sur la variation relative d'intensité.
- Résolution instrumentale :
La résolution instrumentale des diffractomètres placés sur les lignes de lumières est de plusieurs ordres de grandeur inférieure à celle des diffractomètres de laboratoire. De plus, la précision mécanique des différents mouvements permet d'avoir une précision de positionnement angulaire inférieure au millième de degré. Ainsi, la mesure d'un profil de réflexion peut être effectuée, en ayant un nombre de points suffisants, pour une évaluation précise de l'intensité intégrée. En pratique, nous adaptons le pas du scan pour avoir au moins douze points au dessus de la largeur à mi hauteur.
- Choix de la longueur d'onde :
Le synchrotron nous donne la possibilité de choisir une longueur d'onde adaptée à l'échantillon. Ce choix peut permettre d'être plus sensible à un élément composant la structure (renforcement de la contribution d'un élément donné).

Notre montage étant transportable et interfaçable sur tout diffractomètre, nous pouvons choisir la source et le diffractomètre en fonction de l'étude souhaitée. Nous avons pu, durant les trois ans de cette thèse, utiliser trois sources différentes :

- un tube classique (rayonnement K_{α} de l'argent ou du molybdène) monté sur un diffractomètre type CAD4 Nonius.
- ligne DW22 (diffractomètre 4 cercles) placée sur le wiggler au LURE.
- ligne BM2 (diffractomètre 7 cercles) placée sur un élément de courbure à l'ESRF.

Voici un descriptif rapide de chacune d'entre elles avec les motivations qui nous ont poussées à leur utilisation :

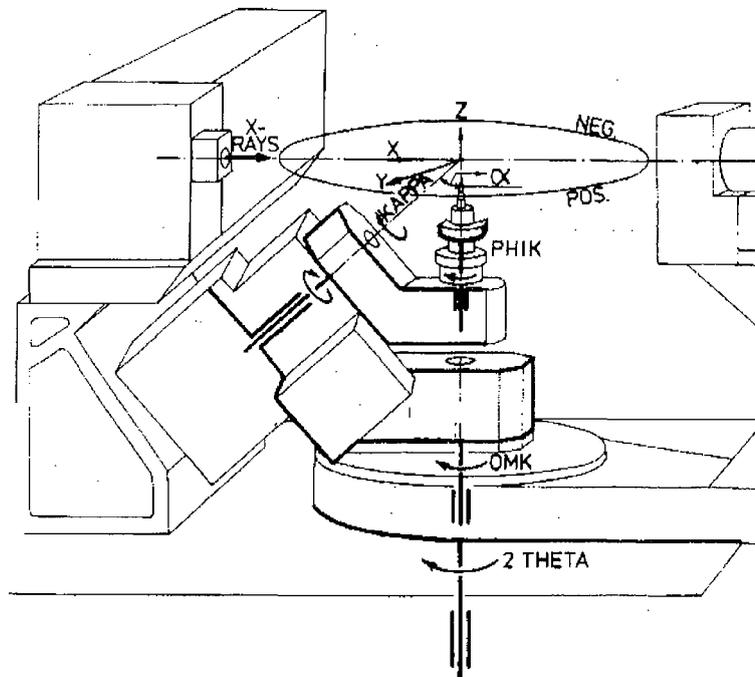


Figure 2-24 : Schéma d'un montage CAD4 avec géométrie kappa.

Avantages :

- Source de rayonnement X présente dans notre laboratoire, donc facile d'accès.
- Diffractomètre à géométrie « kappa » permettant d'avoir plus de liberté de positionnement de l'échantillon (pas d'effet d'ombrage) ; ceci permet de profiter au maximum de la possibilité de tourner autour de l'axe psi pour obtenir chaque réflexion dans une géométrie où les faisceaux entrant et sortant sont proches de la normale à l'échantillon.

Limites:

- flux de photons modeste dû au fait que celui-ci n'est doté que d'un tube RX et d'un générateur ne pouvant fournir que 1500 Watts en puissance, ce qui donne un flux assez modeste par rapport aux sources de laboratoires actuellement disponibles (tubes de 3000 Watts ou anode tournante de 4500 Watts ; dépendant aussi de la divergence de la source).
- La faible résolution instrumentale (largeur à mi hauteur des pics de Bragg) est un autre inconvénient : impossibilité de mesurer le décalage angulaire induit par effet piézoélectrique inverse.
- Pas (ou peu) de choix de longueurs d'onde. Très peu de possibilités de renforcer la contribution d'un élément (diffusion anormale). De plus, pour des échantillons qui

absorbent beaucoup, le choix de l'énergie à laquelle est faite la mesure, peut permettre une augmentation de l'intensité diffractée. On peut ainsi réaliser des mesures plus rapides.

Il est donc possible de faire des mesures de variation d'intensité sur les réflexions intenses. En ce qui concerne les variations de position en angle de Bragg, celles-ci ne peuvent être réalisées que pour des échantillons ayant un fort couplage électromécanique. Cette source est donc surtout un atout pour tester nos échantillons et faire un complément de mesure sur certaines réflexions intenses.

DW22 sur DCI au LURE à Orsay (France)

Nous avons pu obtenir plusieurs semaines de temps de faisceau au LURE sur la ligne DW22 d'Erik Elkaïm.

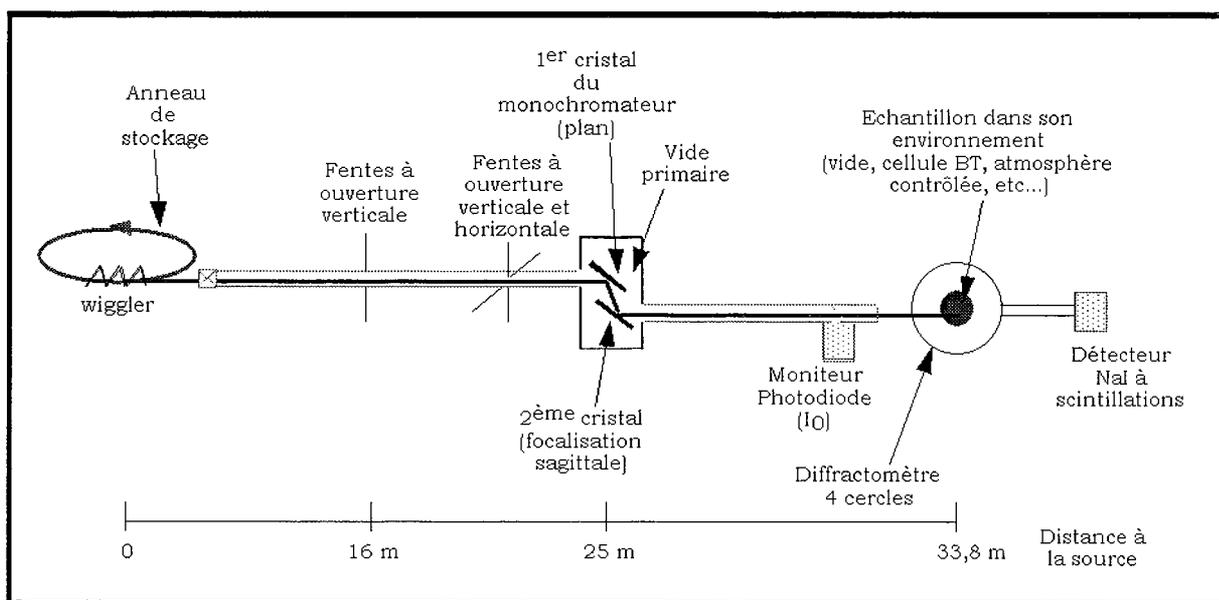


Figure 2-25 : Schéma de la ligne DW22 au LURE.

Ce diffractomètre a l'avantage :

- d'être situé sur un wiggler et permet d'obtenir un flux de photons important.
- de bénéficier d'une source dont la durée de vie du faisceau est très grande, ce qui permet d'avoir un faisceau sans réinjection pendant une semaine et inhibe les problèmes d'instabilité et d'inhomogénéité engendrés par ces injections.

- D'être équipé de détecteurs ponctuels de type scintillateurs au NaI ou d'un scintillateur minéral rapide « YAP:Ce » permettant un taux de comptage pouvant aller jusqu'à 10^6 coups par seconde (le temps mort pour ce dernier est de $25ns$). Ne disposant toutefois pas de l'électronique permettant d'utiliser toute les ressources du « YAP:Ce », nous utilisons des taux de comptage de l'ordre de 150 000 coups par seconde.
- D'être pourvu d'un monochromateur à deux cristaux de silicium, permettant une focalisation horizontale.
- Sa mécanique possède une précision de mouvement et de lecture de position égale au millième de degré, ce qui permet une bonne définition des profils enregistrés.

Ses limites sont dues surtout :

- A des restrictions très importantes des mouvements. De part sa conception, ce diffractomètre de taille imposante ne peut explorer tout l'espace réciproque. Nous ne pouvons donc pas orienter notre échantillon comme nous le voulons et certaines réflexions ne peuvent être atteintes. Par exemple, $2\theta < 110^\circ$ ne permet pas d'avoir des harmoniques à très grand angle de Bragg qui permettent la détermination précise des coefficients piézoélectriques. De plus, la limite en χ (-25° à 110°) nous a obligé à adapter le porte échantillon afin d'avoir plus de souplesse d'orientation (pour ne plus avoir l'axe de rotation phi parallèle à la tige de bakélite supportant notre plaquette, donnant ainsi l'accès à toutes les directions de l'espace réciproque (cf. figure 2-11)).
- Sur cette ligne, l'optique ne possède pas de miroir, ce qui a pour désavantage de fournir des harmoniques d'ordre 3 (réflexion 333 des monochromateurs silicium 111) voire d'ordre 4 à sa sortie. Il faut donc faire avec grand soin une discrimination en énergie à la sortie du détecteur NaI (impossible avec des détecteurs type « plastique » qui somment l'ensemble des contributions de photons à différentes énergies).

Cette ligne est donc un atout très important par sa stabilité de faisceau incident, par l'homogénéité du faisceau au niveau de l'échantillon et la précision mécanique du diffractomètre. Mesurer des déplacements angulaires de quelques 10^{-3}° est possible et permet de déterminer des coefficients piézoélectriques faibles.

BM2 à l'ESRF

La Ligne CRG Française est pourvue d'un diffractomètre sept cercles et de détecteurs ponctuels à scintillation permettant des mesures de profil de raie de diffraction sur monocristaux.

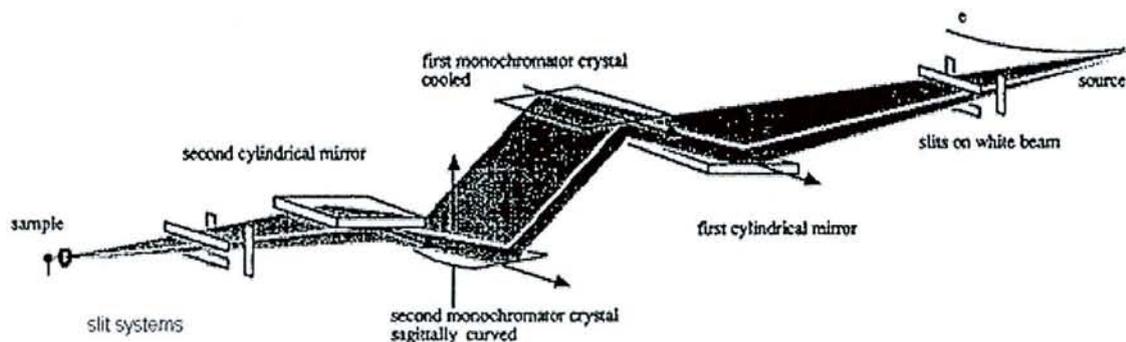


Figure 2-26 : Schéma des éléments optiques situés sur la ligne BM2.

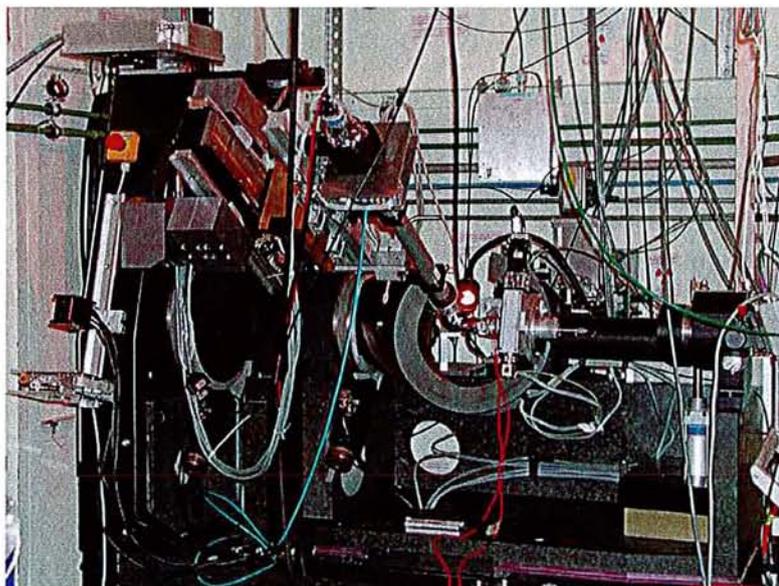
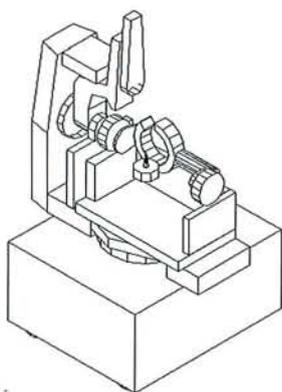


Figure 2-27 : Schéma du diffractomètre sept cercles situé sur la ligne BM2.

Ce diffractomètre a l'avantage :

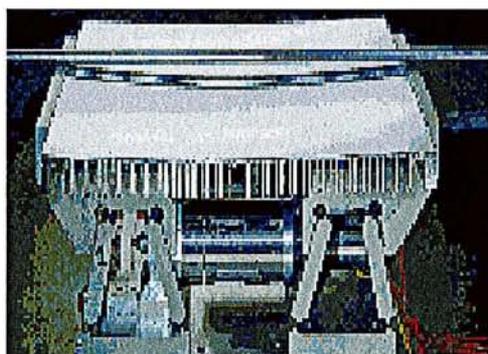
- De posséder une optique constituée de deux monocristaux de Si(111) ou Si(311) dont l'un est focalisant. Ceux-ci sont placés entre deux miroirs eux même focalisants. Ce dispositif permet d'obtenir une résolution en énergie de l'ordre de 2 - 5 eV, $\Delta E/E \sim 2.10^{-4}$ et un rejet quasi complet des harmoniques ($I(\lambda/2)/I(\lambda) < 10^{-4}$). Placé sur un élément de courbure de l'anneau de stockage, on peut travailler avec des énergies allant de 5 à 25 keV (i.e. 2.5 à 0.5 Å).
- En mode uniforme de remplissage de l'ESRF, cette ligne permet d'obtenir un faisceau X peu divergent (de l'ordre de 3.10^{-4} en vertical et 3.10^{-3} en horizontal) et très intense au niveau de l'échantillon.

Ses inconvénients sont :

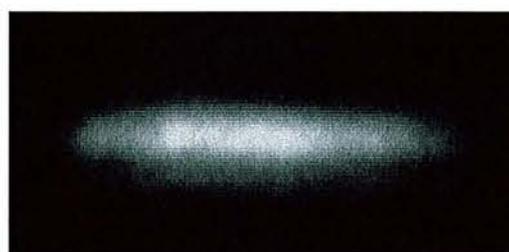
- Des limitations très importantes des mouvements de l'échantillon. Ce diffractomètre de taille encore plus importante que celui de DW22 LURE, ne peut explorer tout l'espace réciproque, nous ne pouvons donc pas orienter notre échantillon comme nous le voulons et certaines réflexions ne peuvent être atteintes. En regardant le tableau de ces limites, on peut imaginer l'importance du programme ORIENTATION.

angle	Min	Max (°)	Vitesse (°/s)	pas (°)
omega	-20.0	+70.0	1.0	0.0001
chi	-30.0	+40.0	1.0	0.0006
phi	Pas de limite		1.0	0.0005
2 theta	-8.0	+143.0	1.0	0.0001

- A une inhomogénéité spatiale du faisceau incident (cf figure 2-28).Celui ci est structuré et est composé de successions de « lobes » intenses et faibles. Ceci est dû au monochromateur à ailettes qui ne possède pas une courbure parfaite (cf. figure 2-28).



(a)



(b)

Figure 2-28 : a) Monochromateur à ailettes permettant une focalisation du faisceau.
b) Inhomogénéité spatiale du faisceau direct.

Les conséquences apparaissent sur la forme des profils de certaines réflexions comme illustrées ci-dessous sur la figure 2-29.

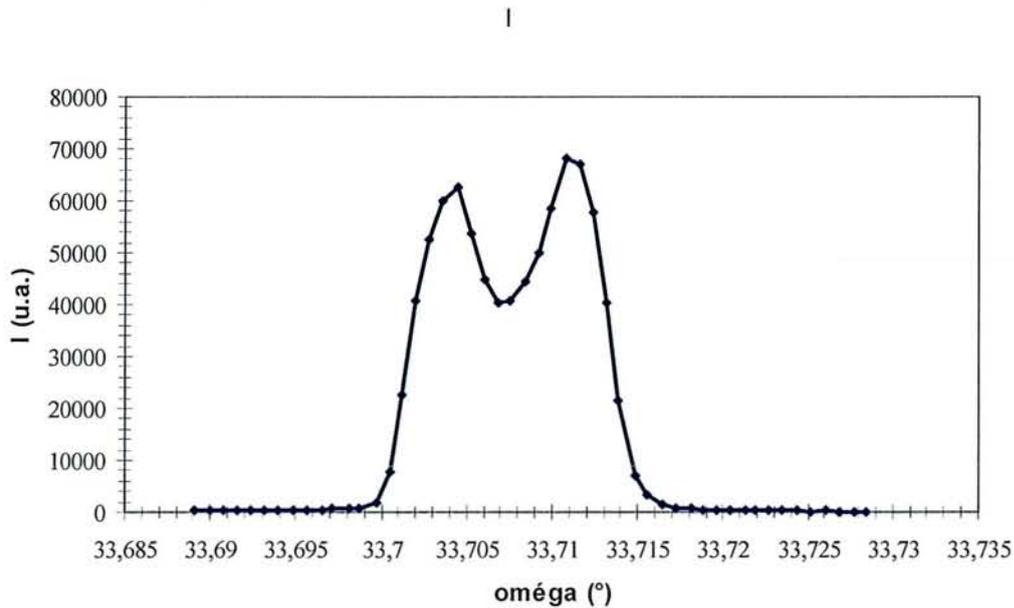


Figure 2-29 : Profil type d'une réflexion « déformée » par l'inhomogénéité spatiale du faisceau.

De tels profils ne nous permettent pas de remonter ensuite à des déplacements angulaires et des variations d'intensités précises (cf. paragraphe suivant).

II.D) Traitement des données

II.D.1) Détermination des variations angulaires

La détermination du déplacement angulaire pour chaque réflexion nous permet, après analyse, de remonter aux coefficients piézoélectriques. Si ceux-ci sont déjà connus, cela donne une vérification supplémentaire sur la valeur et l'uniformité du champ électrique vu par l'échantillon. Il est donc important de pouvoir, à partir de chaque réflexion, obtenir cette valeur, même faible. Des programmes sont déjà développés depuis plusieurs années (Hansen, 1997 ; Paturle, 1991). Certains, comme STROBO, sont basés sur le fait que pour de petites

variations angulaires et pour une forme de profil non modifiée on peut trouver la modification de l'angle de Bragg par une relation faisant intervenir la dérivée du profil.

$$\Delta\theta_i = -\left[\frac{I_+(\omega_i) - I_-(\omega_i)}{\dot{I}(\omega_i)} \right] \text{ où } i \text{ est un point du scan, } I \text{ les intensités et } \dot{I} \text{ la dérivée de profil.}$$

Une autre méthode utilise un algorithme de calcul de corrélation. Déjà utilisée dans le programme SHIFT (Heunen, 2000), cette méthode a été reprogrammée en langage fortran dans le programme CORREL. La base de ces programmes est le calcul du facteur de corrélation entre les deux profils et cela, pour des positions différentes de l'un par rapport à l'autre. L'avantage de cette méthode est de ne pas avoir besoin de dériver le profil, ce qui est souvent source d'erreur, surtout si le nombre de points définissant ce profil est petit. Le calcul de corrélation se fait entre deux jeux de données (set_1 et set_2) dont les points sont équidistants. La valeur de la corrélation au point x est alors donnée par la formule suivante :

$$C(x) = \sum_{i=1}^{Npt} set_1(i) \times set_2(i+x)$$

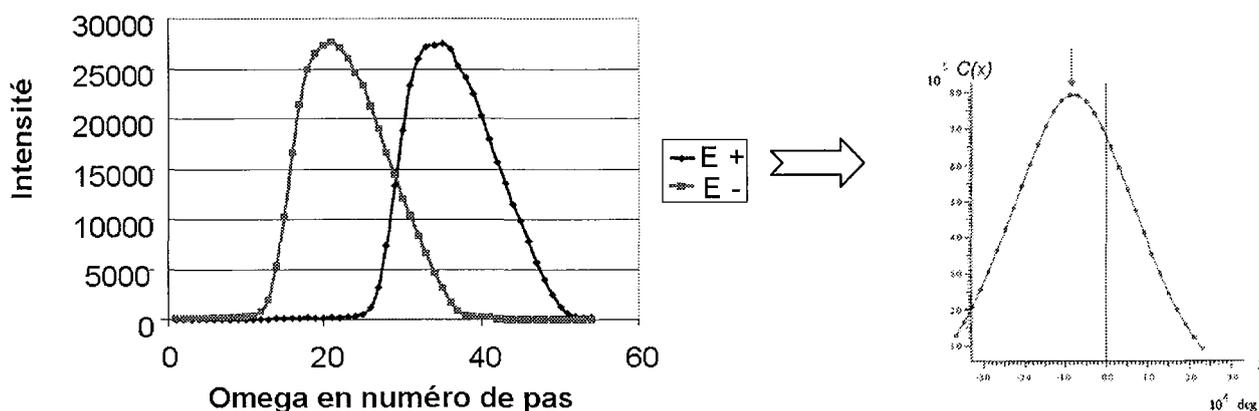


Figure 2-30 : Méthode de corrélation introduite dans le programme de traitement des données. set_1 et set_2 représentent les points équidistants définissant les deux profils.

Le décalage entre les courbes s'obtient grâce à la recherche du maximum de la courbe de corrélation. Pour cela, un lissage de cette dernière est réalisé grâce à des fonctions polynomiales d'ordre trois (méthode du "cubic spline », numer. math. 16 (1971), 451 – 454).

Dans le cas où les pas de rotation permettant l'enregistrement du profil ne sont plus équidistants, cette méthode peut être tout de même appliquée. En effet, pour chaque point du

profil, la valeur du codeur (angle) est enregistrée. Un lissage du profil expérimental peut être réalisé (méthode du "cubic spline») afin de permettre une reconstruction avec un pas de rotation constant. La méthode de corrélation présentée plus haut peut alors être de nouveau utilisée.

II.D.2) Détermination des variations d'intensité

Après correction de l'intensité brute, le calcul de l'intensité intégrée est réalisée par la détermination de l'aire des pics par la méthode des trapèzes.

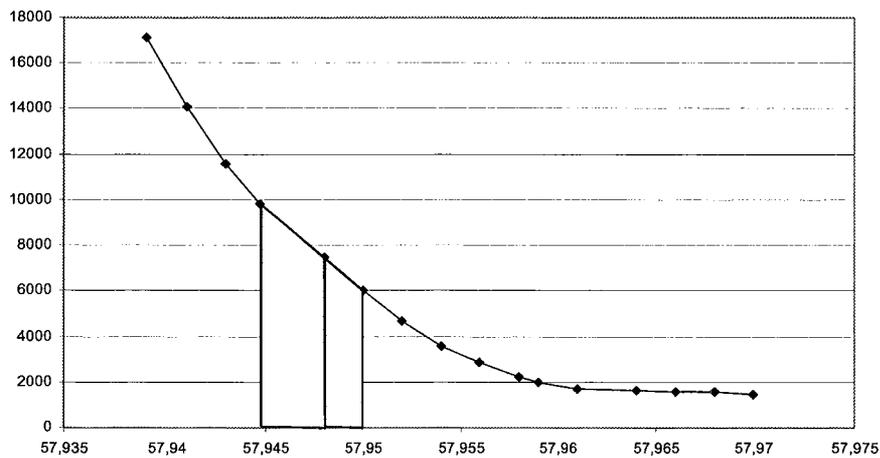


Figure 2-31 : *Méthode d'intégration de l'intensité par sommation des surfaces délimitées par des trapèzes.*

Nous obtenons ainsi une intensité intégrée expérimentale pour chacun des quatre paliers.

Les variations relatives d'intensités sont données à l'aide du facteur de réponse η :

$$\eta_{+-} = \frac{\Delta I_{+-}}{\langle I_0 \rangle} = \frac{2(I_+ - I_-)}{I_{0+} + I_{0-}}$$

En ne considérant que l'erreur due au comptage de l'intensité, on obtient alors une erreur sur le facteur de réponse de la forme :

$$\sigma^2(\eta_{+-}) = \sigma^2 \left(\frac{2(I_+ - I_-)}{I_{0+} + I_{0-}} \right)$$

$$\sigma^2(\eta_{\pm 0}) = \frac{4}{(I_{0+} + I_{0-})^2} [\sigma^2(I_+) + \sigma^2(I_-)] + \left(\frac{2(I_+ - I_-)}{(I_{0+} + I_{0-})^2} \right)^2 [\sigma^2(I_{0+}) + \sigma^2(I_{0-})]$$

avec $\sigma^2(I) = I$, l'expression se simplifie et devient :

$$\sigma^2(\eta_{\pm 0}) = \frac{4(I_+ + I_-)}{(I_{0+} + I_{0-})^2} + \frac{4(I_+ - I_-)^2}{(I_{0+} + I_{0-})^3}$$

Si ΔI est très faible devant les intensités mesurées, on peut simplifier l'expression car $I_+ \approx I_- \approx I_{0+} = I_{0-}$. On obtient alors :

$$\sigma^2(\eta_{\pm 0}) \approx \frac{2}{I_0}$$

Pour obtenir un facteur de réponse stable, on renouvelle N fois l'expérience, obtenant ainsi N données sur η pour chaque réflexion. On caractérise alors un facteur moyen de réponse donné par :

$$\langle \eta_{\pm 0} \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{\eta_{\pm}^i}{\sigma^2(\eta_{\pm}^i)}}{\sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma^2(\eta_{\pm}^i)}}$$

$$\sigma^2(\langle \eta_{\pm 0} \rangle) = \frac{1}{\sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma^2(\eta_{\pm}^i)}}$$

Cet algorithme de calcul est incrémenté dans le programme CORREL qui calcule les variations d'angle de Bragg.

II.E) Références

Bouillont J., Baruchel J., Remoissenet M., Joffin J. et Lajzerwicz J. (1982), *J. Phys.* **43**, 1259.

Graafsma H. (1992), *J. Appl. Cryst.* **25**, 372.

Hansen N.K. et *al.* Université Henri Poincaré, Nancy, France (1997).

Heunen G.W.J.C, Thèse (2000).

Paturle A., Graafma H., Sheu H.S., Coppens P. et Becker P. (1991), *Phys Rev B.* **43**, 14683.

Puget R. et Godefroy L. (1975), *J. Appl. Cryst.* **A46**, 297.

Sebastian M.T., Klapper H. et Bolt J. (1992), *J. Appl. Cryst.* **25**, 274.

Werner S.A. (1976), *Acta. Cryst.* **A32**, 525.

Chapitre III

Affinement des variations de structure.

III.A) Introduction	77
III.B) Méthode utilisée	77
III.B.1) <u>Problématique</u>	77
III.B.2) <u>Présentation du programme DIFMOL</u>	82
III.B.3) <u>Cas d'affinement en théorie dynamique</u>	85
III.B.4) <u>Paramètres permettant de juger la qualité d'un affinement</u>	88
III.C) Références	89

Chapitre III :

Affinement des variations de structure

III.A) Introduction

Nous disposons, après traitements des données (voir chapitre précédent), de la variation des paramètres de maille due à l'effet piézoélectrique inverse et d'un nombre limité de réflexions. Pour chacune d'entre elles, nous avons calculé la variation relative d'intensité. Il nous faut maintenant être capable de résoudre la modification de la structure en utilisant ces données. Il est impensable, au vu des très faibles modifications par rapport au modèle de départ et compte tenu du faible nombre d'observations disponibles, de pouvoir résoudre la structure perturbée comme pour une structure simple. Il faut alors partir d'un modèle initial (structure non perturbée) et procéder à un affinement, non pas en utilisant les intensités calculées par le modèle initial, mais en utilisant les variations relatives d'intensité calculées grâce à un modèle perturbé ($\Delta I_{\text{calc}} = I_{\text{calc}} - I_{\text{calc}}^{\text{init}}$).

III.B) Méthode utilisée

III.B.1) Problématique

Les problèmes rencontrés pour affiner les modifications de structure sont de trois types :

- Avoir une structure non perturbée de bonne qualité.
- Connaître la relation entre intensité mesurée et facteur de structure.
- Savoir si une description par le modèle sphérique des électrons de chaque atome est raisonnable.

Pour le premier type, cela demande une étude « classique » de diffraction RX et/ou neutron de la structure. Pour le second, le problème se situe dans la qualité cristalline. Selon la qualité dont nous disposons, nous pouvons appliquer la théorie dynamique ou cinématique de la diffraction des rayons X. Enfin, le troisième problème dépend de la nature de l'échantillon et de l'expérience réalisée.

Supposons, dans un premier temps, que nous puissions appliquer la théorie cinématique :

L'expérience de diffraction de rayons X donne accès à l'intensité I qui est reliée au facteur de structure F (complexe) par la relation suivante :

$$I \propto |F(\vec{H})|^2$$

Or, dans notre cas, nous avons une modulation de cette dernière due à l'application d'un champ électrique. En utilisant une approximation linéaire de l'effet du champ sur la structure, on peut écrire les relations suivantes :

dans l'état initial (sans champ électrique), nous pouvons écrire le facteur de structure sous la forme : $F_0(\vec{H}) = A + iB = \sum_{j=1}^{N_{atomes}} f_j \exp(2i\pi(\vec{H} \cdot \vec{r}_j)) T_j$

avec f_j le facteur de diffusion de l'atome j et T_j le facteur d'agitation thermique de l'atome j .

dans les deux états perturbés :

$$F_+(\vec{H}) = (A + \Delta A) + i(B + \Delta B) = F_0(\vec{H}) + \Delta F(\vec{H})$$

$$F_-(\vec{H}) = (A - \Delta A) + i(B - \Delta B) = F_0(\vec{H}) - \Delta F(\vec{H})$$

si on suppose que l'effet du champ $+E$ et $-E$ sur le cristal est symétrique.

On détermine alors le coefficient η , qui est celui utilisé au cours de l'affinement. Il est obtenu par la relation suivante :

$$\eta = \frac{2(F_+^2 - F_-^2)}{F_{0+}^2 + F_{0-}^2}$$

$F(\vec{H})$ peut être mis sous la forme :

$$F(\vec{H}) = \sum_{j=1}^{N_{atomes}} \left[f_j \left(\frac{\sin(\theta)}{\lambda} \right) \right] \exp(2i\pi(\vec{H} \cdot \vec{r}_j)) T_j$$

Dans ce cas, l'effet du champ électrique sur le facteur de structure peut être représenté par la variation des paramètres de chaque atome, c'est à dire une variation de f_j , de \vec{r}_j et de T_j .

$$\Delta F(\vec{H}) = \sum_{j=1}^{N_{atomes}} \exp(2i\pi(\vec{H} \cdot \vec{r}_j)) \left\{ \begin{array}{l} \Delta f_j \cdot T_j \\ + i2\pi f_j (\vec{H} \cdot \delta \vec{r}_j) \cdot T_j \\ + f_j \cdot \Delta T_j \end{array} \right.$$

Les différentes études menées jusqu'à présent (cf. chapitre I) ne considèrent que les variations des positions atomiques ($\delta \vec{r}_j$) lors de l'affinement. Il semble néanmoins important, à ce

niveau, d'étudier et de discuter l'effet du champ sur les autres termes du facteur de structure afin de valider cette approximation :

- effet sur la facteur de diffusion atomique f_j :

Buckingham (1964) a montré, par une méthode de perturbation de premier ordre, que le facteur de diffusion atomique d'un atome soumis à un champ local E peut se mettre sous la forme :

$$f_{j,E} = f_j^0 + f_j' + i.f_j'' - i.f_{lin_j,E}$$

où $f_{lin_j,E}$ est le facteur de diffusion linéaire atomique induit par le champ électrique E , f_j^0 , f_j' et f_j'' les coefficients de diffusion atomique. A ce facteur, correspond la densité électronique de déformation $\rho_{lin_j,E}$ du nuage électronique dans la direction du champ électrique. On peut, de la même manière que dans le modèle multipolaire (cf. Annexe), décrire ce transfert d'électrons grâce à la convolution d'une harmonique sphérique Y_{1m} (dipôle) par une fonction radiale R_{nl} :

$$\rho(\vec{r}, E) = \rho_0(\vec{r}) + \rho_{lin_j}$$

$$\rho_{lin_j} = R_{nl}(r) \cdot Y_{1m}\left(\frac{\vec{r}}{r}\right) \cdot E$$

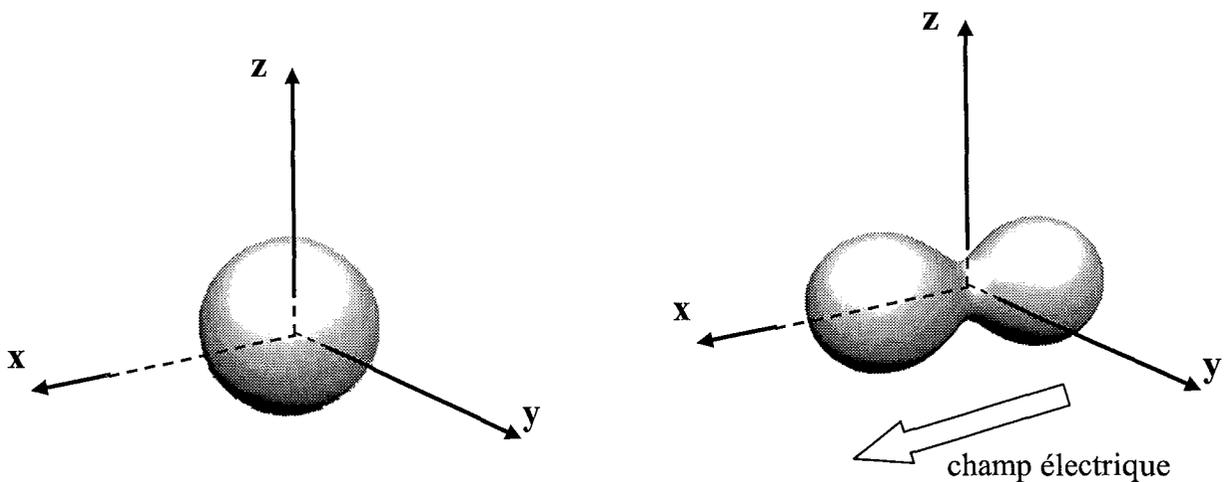


Figure 3-1 : Modélisation d'un iso-contour de densité électronique :
 a) d'un atome sphérique libre
 b) de cet atome soumis à un champ électrique.

Par transformée de Fourier inverse de la densité électronique, le facteur de diffusion atomique de ce modèle devient alors :

$$f_{lin_j} = i\Phi_{nl}(H).Y_{1m}\left(\frac{\vec{H}}{H}\right).E$$

Où Φ_{nl} est la transformée de Fourier Bessel de la fonction radiale R_{nl} définie par la formule suivante:

$$\Phi_{nl}(H) = 4\pi \int_0^{\infty} r^2 R_{nl}(r) j_1(Hr) dr$$

où j_l est la fonction de Bessel sphérique d'ordre l .

A angle de Bragg (θ) petit, j peut être approchée par $j_1(Hr) \approx 2\pi r \frac{\sin \theta}{\lambda}$. Dans ce cas, on obtient :

$$f_{lin} = 4\pi \frac{2\pi \sin(\theta)}{\lambda} \int r^3 R_{nl} Y_{1m} \left(\frac{\vec{H}}{H} \right) E . dr$$

Le tenseur de polarisabilité linéaire est calculé comme étant le moment d'ordre l de ρ :

$$\alpha_{jk} = e \int x_j R_{nl}(\vec{r}) Y_{1k} \left(\frac{\vec{r}}{r} \right) d\vec{r} . \delta_{jk}$$

$j, k = 1..3$, avec $x_1 = x$, $x_2 = y$ et $x_3 = z$.

En coordonnées sphériques α_{kk} devient :

$$\alpha_{kk} = \frac{4e}{3} \int r^3 R_{nl}(r) . dr$$

d'où

$$f_{lin} = 4\pi \frac{\sin(\theta)}{\lambda} . \frac{3}{2} \alpha_{kk} Y_{1k} \left(\frac{\vec{H}}{H} \right) . E$$

$\pi Y_{1k} \left(\frac{\vec{H}}{H} \right) . E$ est la projection du champ électrique \vec{E} sur l'axe du dipôle Y_{1k} . On retrouve alors

l'expression de Buckingham :

$$|f_{lin}| = \left(-4\pi \frac{E\alpha \sin \theta}{e\lambda} \right).$$

Le facteur de diffusion atomique s'écrit selon la formule suivante :

$$f_{j,E} = f_j^0 + f_j' + i \left(f_j'' - \left(4\pi \frac{E\alpha \sin \theta}{e\lambda} \right) \right)$$

L'approximation de la fonction de Bessel j_l n'est valable que pour $2\pi(H.r) \leq 0,6$. L'expression de Buckingham n'est donc valable que pour des vecteurs de diffusion \vec{H} vérifiant cette inégalité. Si on suppose que l'extension radiale des orbitales est limitée à une résolution de $0,5 \text{ \AA}^{-1}$, le domaine de validité de l'expression devient : $\frac{\sin\theta}{\lambda} \leq 0,1 \text{ \AA}^{-1}$. Dans notre cas, nous mesurons uniquement des réflexions à haute résolution, cet effet n'est donc pas à prendre en compte.

Par exemple, pour le quartz, nous avons pour polarisations électroniques données par Slater (1950) $\alpha_{\text{O}} = 2.39 \text{ \AA}^3$ et $\alpha_{\text{Si}} = 0.12 \text{ \AA}^3$. Si on considère un champ électrique de 30 kV.cm^{-1} et une longueur d'onde de $0,7 \text{ \AA}$, on obtient :

➤ pour l'atome d'oxygène : $f_{lin,j,E} = 1,5 \cdot 10^{-4} \frac{\sin\theta}{\lambda}$

➤ pour l'atome de silicium : $f_{lin,j,E} = 0,07 \cdot 10^{-4} \frac{\sin\theta}{\lambda}$

Nous pouvons les comparer aux valeurs tabulées des facteurs de diffusion anormale $f_j'' f_j'''$ des atomes :

$$f_j''(\text{O} ; 0,7 \text{ \AA}) = 36 \cdot 10^{-4}$$

$$f_j''(\text{Si} ; 0,7 \text{ \AA}) = 220 \cdot 10^{-4}$$

L'effet de polarisation de la densité atomique par un champ électrique est donc de très faible amplitude. Si on le compare à l'effet induit par la modification de la résolution provoquée par l'effet piézoélectrique inverse (cf. chapitre précédent), celui-ci est négligeable.

- effet de l'agitation thermique ΔT_j des atomes

Pour des composés minéraux comme ceux étudiés, l'agitation thermique des atomes de la structure non perturbée est faible par rapport à celle de composés organiques ou organométalliques. L'effet d'une modification de l'agitation thermique d'un atome j sur le facteur de structure est donné par :

$$\Delta F(\vec{H}) = \sum_{\text{atome } j} \exp(-2i\pi(\vec{H} \cdot \vec{r}_j)) \cdot f_j \cdot \Delta T_j$$

avec, pour le cas isotrope : $\Delta T_j = -8\pi\Delta \langle u_k^2 \rangle e^{\left(-8\pi^2 \langle u_k^2 \rangle \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right)}$

Donc, une modification de l'agitation thermique isotrope $\Delta\langle u_k^2 \rangle$ a un effet multiplicatif par une constante sur tous les facteurs de diffusion atomiques. Ce coefficient ΔT_j est proportionnel à $e^{\left(-8\pi^2\langle u_k^2 \rangle \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)}$ qui, pour des réflexions à grand angle de Bragg, est un coefficient faible. Nous pouvons donc, en première approximation, négliger cet effet.

- effet de déplacement atomique

Le déplacement d'un atome a un effet important sur le facteur de structure :

$$\Delta F(\vec{H}) = \sum_{j=1}^{N_{\text{atomes}}} -f_j i2\pi (\vec{H} \cdot \delta \vec{r}_j) T_j \exp(-2i\pi(\vec{H} \cdot \vec{r}_j))$$

La modification du facteur de structure, issue d'un changement de position, est directement proportionnelle à ce changement. Comme pour l'affinement structural classique, cet effet est proportionnel à $\sin(\theta)/\lambda$. L'information sur les variations de positions est donc plus importante pour les réflexions à grand angle de Bragg.

III.B.2) Présentation du programme DIFMOL

Le programme DIFMOL est une version modifiée du programme MOLLY (N.K. Hansen & P. Coppens). Ce programme d'affinement par la méthode des moindres carrés est utilisé lors de l'affinement de la structure et de la densité électronique issues de données de diffraction. Nous avons modifié ce programme afin qu'il base ses calculs, non pas sur un modèle structural, mais sur une différence entre un modèle perturbé (dont les paramètres sont à affiner) et un modèle de départ. De nouvelles fonctions ont été incrémentées afin d'être mieux adaptées à nos études sous champ électrique.

- Notre étude sur un composé fait souvent l'objet de plusieurs séances de mesures afin d'obtenir le plus de données possible pour permettre un affinement de la structure perturbée. Ces mesures sont donc réalisées à différentes valeurs d'énergies du faisceau incident. Il a donc fallu modifier le programme afin de prendre en compte des données collectées à diverses longueurs d'onde. La seule différence qui existe provient de la variation de la diffusion anormale ($f_j'(\lambda)$ et $f_j''(\lambda)$) des atomes j présents dans la structure.
- Une seconde modification est due à la symétrie particulière de nos systèmes. Pour la structure du quartz et isotypes (présentée dans le chapitre suivant),

certains tétraèdres XO_4 ($X = Si, Ga, P, \dots$) sont placés sur un axe binaire. Cette symétrie lie deux à deux les atomes d'oxygène formant ce tétraèdre. Restreindre les distances X-O fait alors intervenir, non seulement les positions de ces atomes dans l'unité asymétrique, mais aussi la symétrie qui permet d'obtenir X et O comme proches voisins. Afin de restreindre ces distances, nous avons besoin, en plus du tenseur métrique \underline{G} qui permet le calcul des distances D , de la matrice [rotation ; translation] = $[\underline{R}; \underline{t}]$ qui lie ces différents atomes. L'algorithme de restriction à introduire dans l'affinement par moindres carrés est alors le suivant :

$$D^2 = \left(\underline{R}_{kl} \underline{x}_l^{(i)} + \underline{t}_l - \underline{x}_l^{(j)} \right) \underline{G}_{km} \left(\underline{R}_{mn} \underline{x}_n^{(i)} + \underline{t}_n - \underline{x}_n^{(j)} \right)^T$$

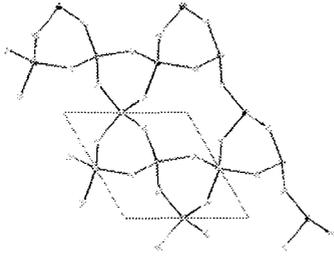
$$\Rightarrow \begin{cases} \frac{dD^{2(i)(j)}}{dx_s^{(i)}} = 2 \left[\left(\underline{R}_{ks} \underline{x}_s^{(i)} + \delta_{ji} \right) \underline{G}_{km} \left(\underline{R}_{mn} \underline{x}_n^{(i)} + \underline{t}_n - \underline{x}_n^{(j)} \right) \right] \\ \frac{dD^{2(i)(j)}}{dx_s^{(j)}} = -2 \left[\underline{G}_{sm} \left(\underline{R}_{mn} \underline{x}_n^{(i)} + \underline{t}_n - \underline{x}_n^{(j)} \right) \right] \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \underline{A}_{lm} = \underline{A}_{lm}^{init.} + \frac{dD^{2(i)(j)}}{dx_l^{(j)}} * \frac{dD^{2(i)(j)}}{dx_m^{(j)}} / D^{(i)(j)^2} * \sigma_{D \text{ imposée}} \\ \underline{k}_l = \underline{k}_l^{init} + \frac{dD^{2(i)(j)}}{dx_l^{(j)}} * \left(D_{rest}^{(i)(j)} - D_{calc}^{(i)(j)} \right) / \sigma_{D \text{ imposée}} \end{cases}$$

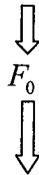
$$\Rightarrow \underline{A} \cdot d\underline{x} = \underline{k}$$

- Nous observons une modification des paramètres de maille induite par l'effet piézoélectrique inverse. Cela change alors la résolution de chaque réflexion mesurée et tous les facteurs de diffusion atomique (cf. chapitre II). Cette modification peut être prise en compte lors de notre affinement. En effet, nous pouvons introduire dans notre modèle, les modifications des paramètres de la maille élémentaire. Ces derniers sont connus grâce aux coefficients piézoélectriques. Suivant que le calcul du facteur de structure se fasse sur la structure perturbée ou non, la maille élémentaire n'est alors plus la même.

Schématiquement, le programme DIFMOL peut être mis sous la forme :



Structure de départ : non perturbée.
avec les paramètres de la maille initiale.



Paramètres à affiner :
Paramètres de la maille déformée :

$$\left. \begin{array}{l} \text{Paramètres à affiner :} \\ \text{Paramètres de la maille} \\ \text{déformée :} \end{array} \right\} \Rightarrow A_{n,m} = \sum_i w_i \cdot \frac{\frac{\partial F_{c i}^2}{\partial n}}{F_0^2} \cdot \frac{\frac{\partial F_{c i}^2}{\partial m}}{F_0^2} + \text{restrictions}$$

Expérience :

$$\eta_{obs} = \left| \frac{2(F(V_+)^2 - F(V_-)^2)}{(F(O_+)^2 + F(O_-)^2)} \right|_{obs} \Rightarrow k_n = \sum_i w_i (R_{obs} - R_{calc}) \cdot \frac{\frac{\partial F_{c i}^2}{\partial n}}{F_0^2} + \text{restrictions}$$

$$\Downarrow$$

$$\underline{A} \cdot \underline{dx} = \underline{k}$$

$$\Downarrow$$

dx par méthode de moindres carrés

La structure de départ du programme MOLLY est entièrement conservée. Les calculs de facteurs de structure, l'inversion de matrice et la résolution des équations sont identiques. Le seul changement provient du calcul des dérivées. Nous avons donc la possibilité d'affiner, non seulement les positions, mais aussi les agitations thermiques et la densité électronique grâce au modèle multipolaire introduit dans ce programme.

III.B.3) Cas d'affinement en théorie dynamique

Pour des cristaux parfaits de grande taille, la théorie cinématique qui lie le facteur de structure à l'intensité mesurée par la relation simple : $I(H)=C*F(H)^2$ n'est plus valable. On se situe alors dans le cadre de la théorie dynamique qui tient compte de la perfection de l'échantillon. Elle tient compte du fait qu'une onde diffractée (en mode de Laue ou de Bragg) sur une famille de plans réticulaires peut être à nouveau diffractée sur la même famille de plans dans la même direction que la première onde. Cette situation est corrigée, lors d'études qui utilisent la théorie cinématique, par l'ajout à notre modèle de l'extinction primaire (Becker 1984) (cf. ANNEXE).

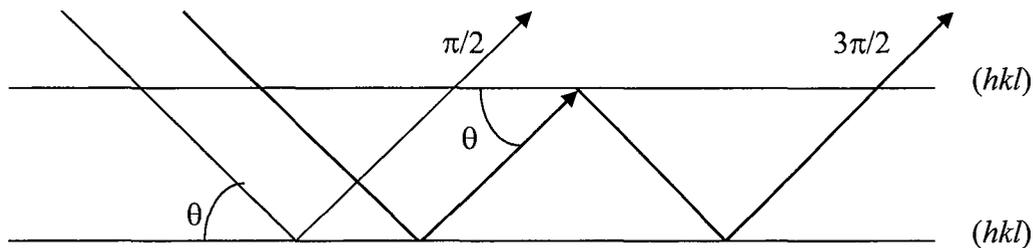


Figure 3-2 : Phénomène d'extinction primaire sur une famille de plans réticulaires hkl

Il existe donc un couplage entre le faisceau incident et celui diffracté. Pour nos affinements, nous avons recherché par quel moyen mathématique nous pourrions avoir une intensité diffractée qui, en théorie dynamique, puisse s'écrire comme une puissance n_H du facteur de structure $F(H)$.

$$I_H^{dyn.} = C F_H^{n_H}$$

Car, à partir de cette relation, la construction des équations pour la méthode de moindres carrés est simple et l'algorithme très peu modifié.

Nous avons utilisé, comme point de départ, les résultats publiés sur cette théorie, dans le cas d'échantillons sous forme de plaque, et les avons appliqués à notre problème. A. Authier et C. Malgrange, dans leur publication de 1998, donnent les formules suivantes pour une diffraction symétrique :

$$I_H^{dyn.} = I_H^{cin.} \frac{\tanh\left(\frac{\pi t}{\Lambda_H}\right)}{\left(\frac{\pi t}{\Lambda_H}\right)}$$

avec t l'épaisseur de l'échantillon et Λ_H la distance d'extinction qui, suivant la géométrie de diffraction, est égale à :

- Dans le cas de Bragg (réflexion) :

$$\Lambda_{H,B} = \frac{\pi V \sin(\theta)}{R\lambda |C| (F_H F_{-H})^{1/2}}$$

avec V le volume de la maille, R le rayon classique de l'électron, θ l'angle de diffraction, F_H le facteur de structure de la réflexion H et $|C|=1$ ou $\cos(2\theta)$ pour une polarisation normale aux plans de diffraction et égal à π si la polarisation est parallèle aux plans de diffraction.

- Dans le cas de Laue (transmission) :

$$\Lambda_{H,L} = \Lambda_{H,B} \cot(\theta)$$

Ces formules ne sont valables que dans le cas de diffraction symétrique, c'est à dire lorsque le vecteur de diffusion est perpendiculaire dans le cas de Bragg ou parallèle à la plaque d'épaisseur t dans le cas de Laue. Dans notre cas, nous avons bien un échantillon sous forme de plaque mais nous ne mesurons pas seulement les réflexions normales à cette plaque ou dans la plaque, mais dans toutes les directions (cf. figure 3-3 a) et b)).

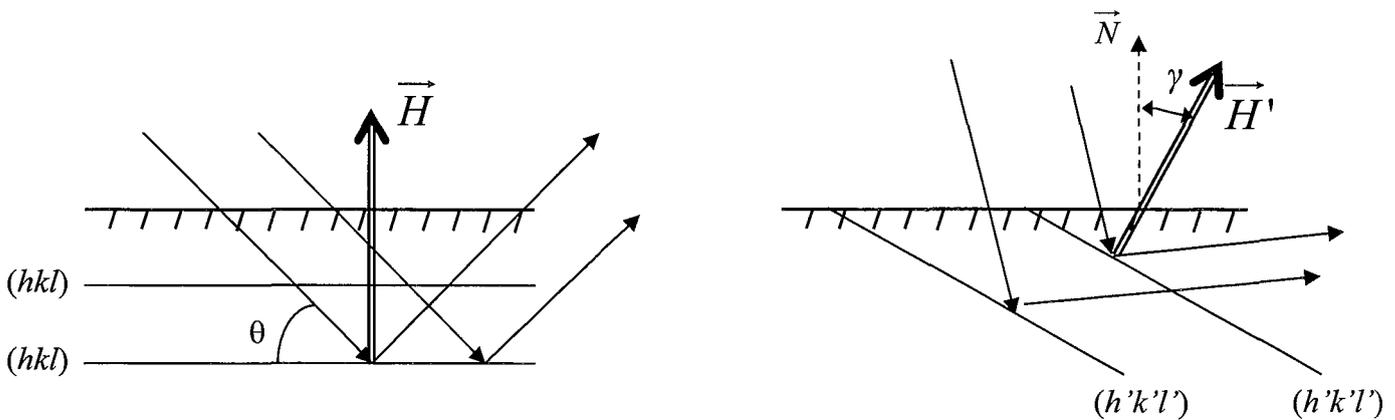


Figure 3-3 : a) cas de diffraction symétrique des plans réticulaires (hkl)

b) cas de diffraction asymétrique des plans réticulaires $(h'k'l')$ avec γ l'angle d'asymétrie.

Il faut alors ajouter à ces formules une correction due à la non symétrie d'une partie de nos mesures. G. Thorkildsen et H. B. Larsen proposent en 1999 un moyen de calculer la distance d'extinction Λ_H dans le cas asymétrique.

- Pour une géométrie de Bragg (réflexion) :

$$\Lambda_{H,B}(\gamma) = \Lambda_{H,B}^{sym} \frac{\sin(\theta + \gamma)\sin(\theta - \gamma)}{\sin(\theta)}$$

- Pour une géométrie de Laue (transmission) :

$$\Lambda_{H,L} = \Lambda_{H,B}^{sym} \frac{\cos(\theta + \gamma)\cos(\theta - \gamma)}{\sin(\theta)}$$

Donc, connaissant le facteur de structure de chaque réflexion, l'épaisseur t de l'échantillon et sa direction de coupe pour calculer l'angle d'asymétrie γ , il est alors possible de calculer Λ_H et d'obtenir le coefficient reliant les deux théories.

Nous voulons, à partir de cette distance d'extinction, pouvoir réécrire l'intensité mesurée en théorie dynamique sous la forme d'une puissance du facteur de structure.

Si on dérive l'intensité mesurée par rapport au facteur de structure nous obtenons :

$$\frac{dI_H^{dyn.}}{dF_H} = C n F_H^{n_H-1}$$

Ce qui nous permet d'écrire la relation suivante :

$$\Rightarrow \frac{dI_H^{dyn.}}{dF_H} = \frac{n_H}{F_H} I_H^{dyn.}$$

En utilisant les deux relations permettant de lier les deux théories, on obtient :

$$I_H^{dyn.} = I_H^{cin.} \frac{\tanh\left(\frac{\pi t}{\Lambda}\right)}{\left(\frac{\pi t}{\Lambda}\right)} = C |F_H|^2 \frac{\tanh\left(\frac{\pi t}{\Lambda}\right)}{\left(\frac{\pi t}{\Lambda}\right)}$$

Nous pouvons écrire une relation liant n_H à la dérivée de l'intensité par rapport à F_H .

$$\Rightarrow n_H \cong \frac{|F_H| \frac{I_H^{dyn.}(F_H - \delta) - I_H^{dyn.}(F_H + \delta)}{2\delta}}{I_H^{dyn.}(F_H)}$$

On peut donc, si l'on connaît la structure initiale (non perturbée) avec précision, calculer les facteurs de structure et calculer, pour un cristal parfait, les coefficients n_H correspondants. La seule contrainte de ces calculs est qu'ils imposent une connaissance précise de la structure du composé sans champ électrique.

Il est alors facile d'introduire, dans le programme d'affinement DIFMOL, le cas de cristaux parfaits. n_H est calculé à partir de la structure initiale qui est déjà utilisée pour l'affinement. Le calcul de η_{calc} se fait alors en tenant compte de la valeur de n_H (égale à 2 dans la théorie cinématique) et les dérivées, par rapport à un paramètre p , se mettent sous la forme :

$$\frac{\partial F^{n_H}}{\partial p} = n_H \frac{\partial F}{\partial p} \cdot F^{n_H - 1}$$

L'affinement par moindres carrés est alors identique à celui de la théorie cinématique.

III.B.4) Paramètres permettant de juger la qualité d'un affinement

En notes liminaires, on peut remarquer que, lors d'affinements structuraux, il nous faut trouver des critères (appelés aussi facteurs d'accord) pour comparer et juger un affinement.

Si on veut avoir un coefficient qui reflète la qualité du modèle, on peut prendre

$$Q = \sum_H w_H (\eta_{obs}(H) - \eta_{calc}(H))^2 \text{ avec } w_H = \left(\frac{1}{\sigma_H^2} \right);$$

Ou mieux encore le coefficient $G.O.F. = \sqrt{\frac{\sum_{\vec{H}} w \left\| |\eta_{obs}(\vec{H})| - |\eta_{calc}(\vec{H})| \right\|^2}{N_{obs} - N_{var}}}$ qui donne une idée de

la qualité du modèle en tenant compte des erreurs individuelles de chaque réflexion.

Le facteur d'accord $R(\eta)$ utilisé classiquement pour une structure est défini par :

$$R(\eta) = \frac{\sum_{\vec{H}} \left\| |\eta_{obs}(\vec{H})| - |\eta_{calc}(\vec{H})| \right\|}{\sum_{\vec{H}} |\eta_{obs}(\vec{H})|}$$

Il est calculé de façon à donner autant de poids aux mesures à basse résolution qu'à celles à plus haute résolution. Celui-ci ne renvoie donc pas une bonne image de la convergence de l'affinement. L'utilisation de Q et $G.O.F.$ paraît donc être plus adaptée ici.

III.C) Références

Authier A. et Malgrange C. (1998), *Acta. Cryst.* **A54**, 806.

Becker P. (1984), *Acta. Cryst.* **A40**, 241.

Buckingham A.D. (1964), *Acta. Cryst.* **17**, 960.

Hansen N.K et Coppens P. (1978), *Acta. Cryst.* **A34**, 909.

Slater J.C. (1950), *Phys. Rev.* **78**, 748.

Thorkilsen G. et Larsen H. B. (1998), *Acta. Cryst.* **A55**, 1.

Thorkilsen G. et Larsen H. B. (1997), *Acta. Cryst.* **A54**, 416.

Chapitre IV

Etude du quartz α coupe X.

IV.A) Introduction	93
IV.B) Description de la structure Quartz alpha	94
IV.C) Les échantillons utilisés	98
IV.C.1) <u>Qualité cristalline et impuretés</u>	98
IV.C.2) <u>Présentation de la coupe utilisée pour nos mesures sous <u>champ électrique</u></u>	100
IV.C.2.a) <u>Choix de l'orientation du cristal (donc du champ électrique)</u>	100
IV.C.2.b) <u>Découpe et polissage des échantillons</u>	100
IV.D) Etude de la structure en champ nul	101
IV.D.1) <u>Conditions expérimentales</u>	102
IV.D.2) <u>Détermination de la densité de charge</u>	103
IV.D.2.a) <u>Choix du modèle multipolaire</u>	103
IV.D.2.b) <u>Choix des repères pour les multipôles</u>	104
IV.D.2.c) <u>Choix des fonctions radiales</u>	105
IV.D.2.d) <u>Affinement</u>	106
IV.D.2.e) <u>Conclusion</u>	110
IV.E) Etude sous champ électrique	113
IV.E.1) <u>Introduction</u>	113

IV.E.2) <u>Prévision des raies à mesurer</u>	114
IV.E.2.a) <u>Afin d'obtenir les coefficients piézo-électriques</u>	114
IV.E.2.b) <u>Afin d'affiner les modifications de la structure</u>	116
IV.E.3) <u>Conditions expérimentales</u>	116
IV.E.4) <u>Détermination du coefficient d_{11} du quartz alpha</u>	120
IV.E.5) <u>Variations d'intensité</u>	121
IV.E.5.a) <u>Pondération des raies mesurées</u>	121
IV.E.5.b) <u>Affinement en théorie cinématique des variations structurales</u>	123
IV.E.5.b.α) <u>Modèle libre</u>	123
IV.E.5.b.β) <u>Modèle restreint</u>	125
IV.E.5.b.γ) <u>Interprétation</u>	127
IV.E.5.b.γ.1) <u>Présentation des différentes descriptions utilisées</u>	127
IV.E.5.b.γ.2) <u>En utilisant la première description</u>	128
IV.E.5.b.γ.3) <u>En utilisant la seconde description</u>	130
IV.E.5.d) <u>Affinement en théorie dynamique des variations structurales</u>	136
IV.E.5.e) <u>Conclusion</u>	140
IV.E.6) <u>Détermination de la polarisation de la structure</u>	140
IV.E.6.a) <u>Par mesure des coefficients diélectriques</u>	140
IV.E.6.b) <u>Par les déplacements atomiques observés</u>	142
IV.E.6.c) <u>Conclusion</u>	143
IV.E.7) <u>Comparaison avec d'autres mesures</u>	143
IV.F) Conclusion	144
IV.G) Références	146

Chapitre IV :

Etude du quartz α coupe X

IV.A) Introduction

La structure du quartz alpha est connue depuis plus de quarante ans. L'une des premières études a été réalisée par R. A. Young *et al.* en 1962. Les propriétés piézoélectriques du quartz α sont exploitées dans de nombreux domaines. L'un des plus connus est celui de la base de temps. Cette dernière est fabriquée à partir d'un circuit oscillatoire et permet une précision de moins d'une minute par an. Pourtant, le quartz est un matériau peu piézoélectrique. Il n'est pas utilisable dans de nombreux domaines comme celui des générateurs d'ultrasons. De même, dans la réalisation de certains filtres électroniques à grande largeur de bande (indispensables aux télécommunications portables) sa capacité acousto-électronique est trop faible. De plus, on sait que l'utilisation du quartz sera limitée dans le domaine des hautes fréquences en raison de ses pertes acoustiques intrinsèques. Or, les bandes de fréquences allouées aux services des télécommunications portables sont situées à des fréquences de plus en plus élevées : 400 MHz pour la télévision traditionnelle, 900 MHz puis 1 800 MHz pour les téléphones portables GSM et plus de 2 200 MHz pour la nouvelle norme. La recherche de matériaux piézoélectriques, palliant aux limites du quartz, devient alors un enjeu important et l'étude des matériaux iso types MXO_4 ($M=Ga, Al, B\dots$; $X=As, P\dots$) du quartz est l'une des voies à explorer.

Réaliser une étude, sous champ électrique, de monocristaux appartenant à cette famille devrait permettre de déterminer les modifications structurales qui accompagnent des propriétés physiques intéressantes. Nous avons étudié, en premier lieu, une coupe de quartz alpha. Celui-ci, confié par le laboratoire de Physico-chimie de la Matière Condensée de Montpellier constitue le point de départ d'une collaboration entre nos deux laboratoires sur une étude plus systématique des iso types de cette structure comme $GaPO_4$, $AlPO_4$.

En outre, le quartz constitue un test idéal pour notre appareillage car ses constantes piézo-électriques sont bien connues et sont faibles, donc difficiles à déterminer. Cependant, la modification de la structure atomique sous champ électrique reste méconnue. Bien sûr, de nombreuses hypothèses ont été formulées. L'une d'entre elle considère, par exemple, le cristal comme constitué de deux réseaux ioniques (l'un composé d'ions Si positifs, et l'autre d'ions O négatifs) qui se déplacent en sens opposés en présence d'un champ électrique. Notre but est

de fournir un modèle de modification structurale sous champ électrique, issu d'une expérience de diffraction.

IV.B) Description de la structure Quartz alpha

Le quartz alpha, de formule SiO_2 , cristallise dans le groupe d'espace $P3_121$ ou $P3_221$. Selon le groupe, la structure est appelée respectivement droite ou gauche. Les deux groupes sont énantiomères l'un par rapport à l'autre. Les paramètres de maille sont : 4.9 Å pour a et 5.4 Å pour l'axe c . Les opérateurs de symétries de $P3_121$ sont les suivants :

- axe hélicoïdal 3_1 (3_2) suivant c
- axe binaire dans la direction de a et b
- axe 2_1 dans la direction de a et b

et sont représentés sur la figure suivante 4-1.

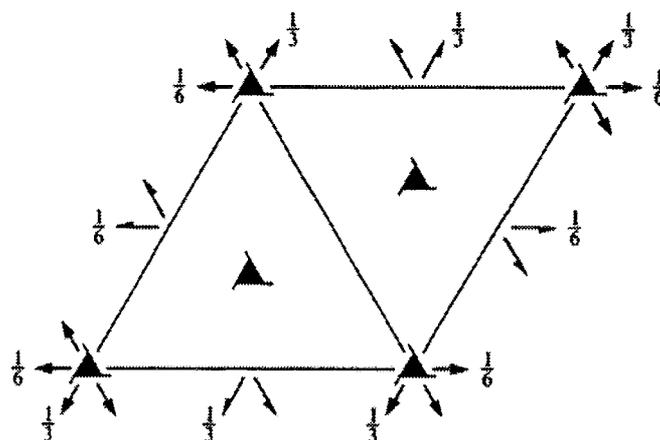


Figure 4-1 : Représentation des opérateurs de symétrie dans le cas du groupe $P3_121$. L'origine étant à l'intersection de l'axe 3_1 et d'un axe binaire.

L'atome de silicium est situé en position spéciale 3a sur l'axe binaire parallèle à a situé en $1/3$ suivant c . L'oxygène est, quant à lui, en position générale 6c. Le nombre d'unités formulaires SiO_2 par maille est donc de 3 ($Z=3$).

Les propriétés physiques des composés du groupe 32 sont définies dans le repère orthonormé direct (x_1, x_2, x_3) construit comme suit (cf. figure 4-2) :

- x_3 est parallèle à l'axe cristallographique c (axe 3_1).

- x_1 est parallèle à l'axe cristallographique a (axe binaire).
- x_2 complète le repère afin qu'il soit orthonormé direct.

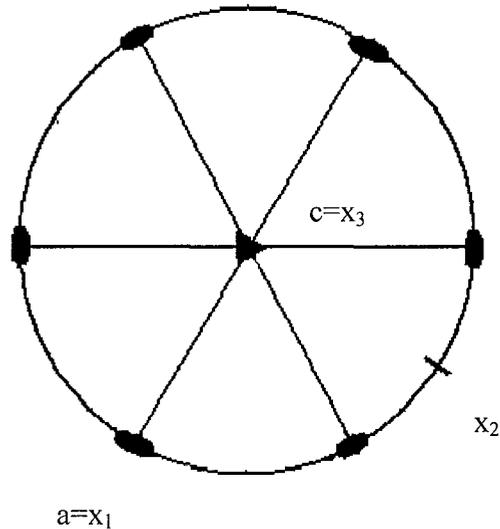


Figure 4-2 : Définition du repère orthonormé direct associé au groupe trigonal 32.

Le tenseur piézoélectrique, obéissant au principe de Curie (cf. chapitre I), a pour forme :

$$\tilde{d} = \begin{pmatrix} -\nu & \nu & 0 & \zeta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \zeta & 2\nu \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Les coefficients déterminés par Carr *et. al* en 1967 sont : $\nu = 2,31(9)$ pC/N et $\zeta = 0,72(4)$ pC/N.

La structure est composée d'un enchaînement de tétraèdres SiO_4 liés par leurs sommets. Les tétraèdres, le long de l'axe cristallographique c , forment des hélices régies par la symétrie 3_1 ou 3_2 (cf. figure 4-3). Par contre, le long de l'axe cristallographique a , ils forment des canaux composés de deux chaînes de tétraèdres liées entre elles (cf. figure 4-4).

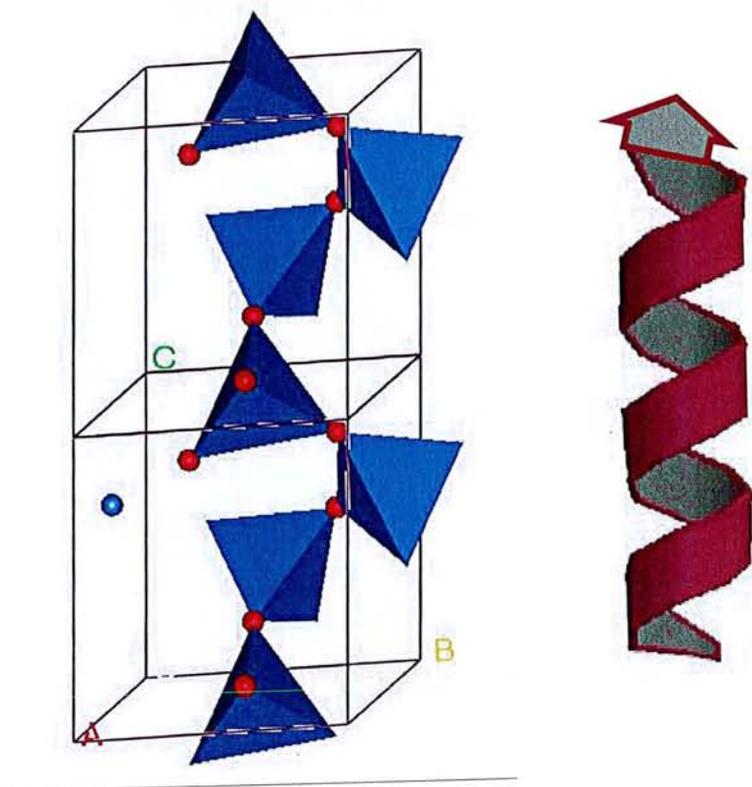


Figure 4-3 : Enchaînement des tétraèdres SiO_4 le long de l'axe cristallographique c .

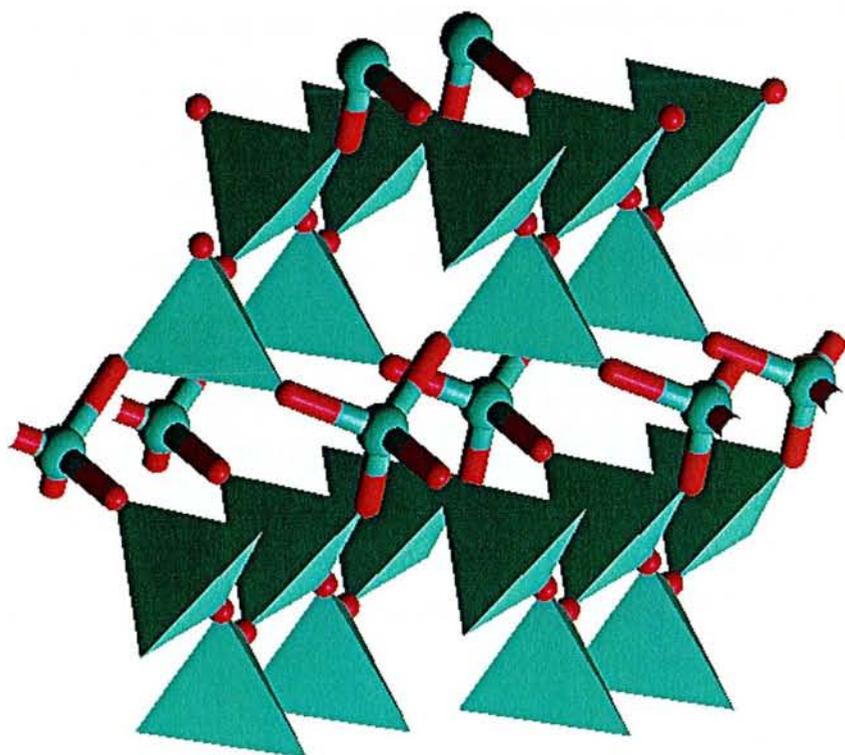


Figure 4-4 : Enchaînement des tétraèdres SiO_4 le long de l'axe cristallographique a .

On peut définir deux types d'angles dans la structure : les angles de pont et les angles intra tétraèdres (cf. figures 4-5). Les angle de pont ($\text{Si}_{(i)}\text{-O}_{(j)}\text{-Si}_{(ii)}$) se situent entre deux tétraèdres (i) et (ii) liés par un atome d'oxygène (j). Les angles intra tétraèdres ($\text{O}_{(j)}\text{-Si}_{(i)}\text{-O}_{(jj)}$), quant à eux, forment le tétraèdre de centre $\text{Si}_{(i)}$. Pour un tétraèdre régulier la valeur de cet angle est de $109^{\circ} 28'$.

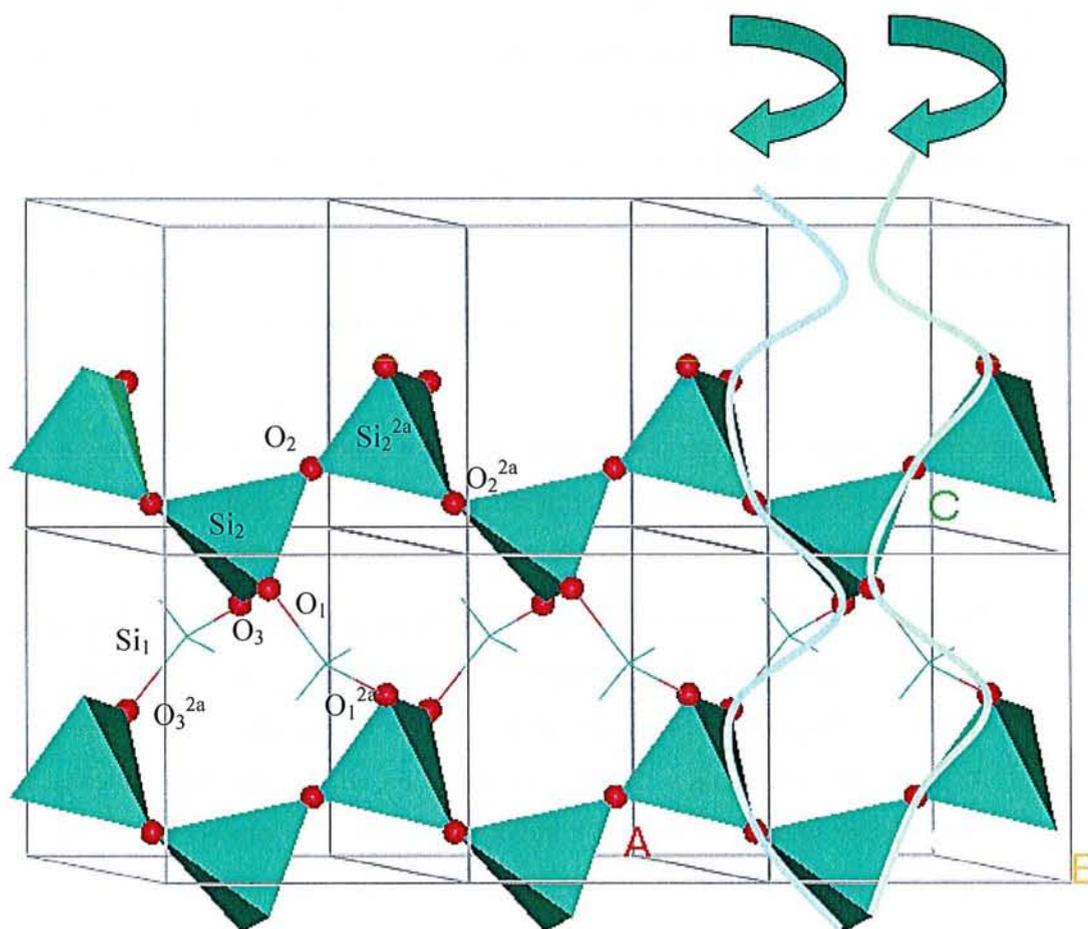


Figure 4-5 : Angles de pont et angles intra tétraèdres pour les structures type quartz.

Sur la figure, les atomes liés par l'axe binaire de symétrie parallèle à a sont notés avec un exposant 2a .

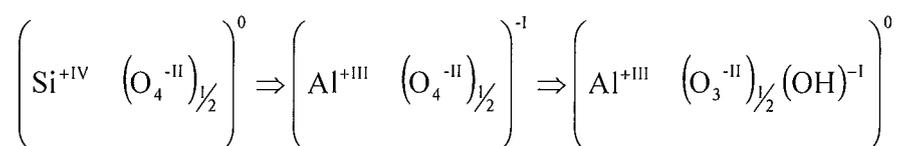
IV.C) Les échantillons utilisés

IV.C.1) Qualité cristalline et impuretés

Les échantillons de quartz ont été confiés par le laboratoire de Physicochimie de la Matière Condensée (L.P.M.C. UMR CNRS C5617) de l'université de Montpellier II. Ces échantillons sont découpés à partir d'un barreau qui est le résultat d'une croissance dite « croisée ». Cette technique est, en fait, une succession de deux croissances. Pour la seconde croissance, on utilise un germe qui provient d'une découpe du cristal issu de la première cristallisation. Les germes utilisés ici sont des lames coupe Z (perpendiculaire à l'axe cristallographique c). Le résultat d'une telle croissance est l'obtention d'un cristal, dont les caractéristiques de pureté et de qualité sont données dans le paragraphe suivant.

Les différentes études sur la cristallogénèse du quartz montrent que la présence de deux types d'impuretés dans le milieu de croissance entraîne une moins bonne qualité cristalline (D. Palmier en 1996 et P. Yot en 1999).

- Le premier type, le plus important, est produit par le déséquilibre de charges lors de la croissance. Des impuretés ioniques présents dans la solution de croissance s'incorporent dans des proportions variables dans les cristaux. Une méthode de « sweeping » permet, à l'aide d'un champ électrique intense, de faire migrer une partie de ces impuretés chargées (les plus petites) vers la surface. La migration s'effectue à travers les canaux présents dans la structure, ce qui limite à quelques ppm ce type de défauts.
- Le second type d'impuretés, qui ne peut pas être éliminé par cette technique, provient des éléments de plus grosse taille (tantale, fer, aluminium) présents lors de la synthèse. Selon leur coordinance, ils s'intègrent dans la structure et bloquent sa croissance. Par exemple, pour l'aluminium, le processus d'intégration au réseau cristallin observé est le suivant :



Dans la structure, les tétraèdres SiO₄ sont formés d'un atome de silicium (degré +IV) au sein d'un tétraèdre d'oxygène (-II) (un atome d'oxygène participant à deux tétraèdres). En remplaçant le silicium par un aluminium (de degré +III) le tétraèdre devient alors chargé négativement. L'équilibre de charge est retrouvé grâce à la substitution d'un atome O (-II) par un groupement OH (-I).

Il en est de même pour le fer s'il est au degré d'oxydation +III. Le calcium, qui est une impureté plus volumineuse, se place dans des sites interstitiels de la structure, ce qui augmente les contraintes internes.

Les impuretés sont dosées par la méthode de torche à plasma, ce qui permet d'obtenir la quantité d'impuretés pour chaque élément présent dans la structure (ppm en poids). Les résultats pour nos échantillons sont les suivants :

Al	B	Ca	Fe	Mg	Mn	Ti	K	Li	Na	Total alcalin	Total
0.29	0.04	0.06	0.1	0	0	0	0.01	0.045	0	0.055	0.545

Tableau 4.1 : Détails des impuretés présentes dans notre échantillon en ppm massique.

Les valeurs sont en ppm massique calculées comme étant le rapport entre la concentration en impuretés et la concentration de SiO₂ en kg.l⁻¹. Si on compare ces résultats à ceux obtenus par d'autres méthodes de synthèse (cf. annexe VI), la méthode de croissance croisée est celle qui donne des cristaux synthétiques ayant le moins d'impuretés et le moins de dislocations, donc les meilleurs résonateurs.

Pour les groupements OH, une analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge, proposée la première fois par Dodd et Fraser en 1965, est utilisée. La teneur en groupement OH est évaluée à partir du coefficient d'absorption (α) à 3500 cm⁻¹ (Si-OH) comparé à celui à 3800 cm⁻¹ (Si-O).

$$\alpha_{3500} = \frac{1}{d} \cdot \log \left(\frac{T_{3800}}{T_{3500}} \right)$$

où d est l'épaisseur de la lame étudiée en centimètre et T_x le coefficient de transmission à la longueur d'onde x .

La teneur en OH est alors obtenue par la relation $[OH]_{ppm} = 90.90 \times \alpha_{3500}$. Pour notre échantillon, le coefficient d'absorption mesuré est de $0.24 \cdot 10^{-2}$, ce qui correspond à 0.22 ppm en poids de groupement OH. La quantité d'aluminium et de fer, dosée par la méthode de torche à plasma donne 0.39 ppm de groupements OH, ce qui est en accord avec la mesure d'absorption.

Avec cette méthode de cristallisation, les monocristaux synthétiques obtenus contiennent une très faible quantité d'impuretés. Leurs propriétés physiques sont proches de celles des cristaux naturels. Des applications très pointues nécessitent des cristaux possédant une base de temps très stable. On utilise de nos jours des cristaux synthétiques à la place de ceux naturels. On les retrouve, par exemple, dans les systèmes de base temps des guidages de missiles.

IV.C.2) Présentation de la coupe utilisée pour nos mesures sous champ électrique

IV.C.2.a) Choix de l'orientation du cristal (donc du champ électrique)

Notre étude a porté sur une coupe X (perpendiculaire à l'axe cristallographique a) du quartz alpha. Cette coupe n'est pas celle utilisée pour les résonateurs (coupe AT : athermique), mais elle permet de faire une étude plus simple car elle conserve l'axe deux de symétrie et donc, possède moins de paramètres indépendants à déterminer.

Les cristaux utilisés ici appartiennent tous au groupe P3₂21.

La structure absolue de notre échantillon (connaissance de l'orientation exacte des faces $+a$ et $-a$) est connue grâce à la croissance cristalline. En effet, lors de la croissance d'un cristal de quartz, le plan $-X$ ($-a$) se développe largement, contrairement à $+X$ ($+a$). De plus, les faces sont donc facilement reconnaissables. Après croissance, les barreaux sont rodés et la face $-X$ est orientée à $\pm 5'$ d'angle. Nous avons donc l'information, non seulement sur la direction d'application du champ, mais aussi sur son sens ($+a$ ou $-a$).

IV.C.2.b) Découpe et polissage des échantillons

L'échantillon a été découpé et poli sous forme d'une plaquette de dimension $5*5*0.52$ mm³.

La découpe des échantillons a été réalisée par l'équipe de l'entreprise Cristal Laser, au moyen d'une scie à disque diamanté automatique qui découpe, avec une précision de 50 microns, des plaquettes parallèles. Le polissage s'est fait en deux temps. On utilise premièrement un disque à poudre de diamant. Ensuite, l'échantillon subit une attaque chimique afin d'éliminer au mieux les contraintes de surface.

La désorientation des plaquettes obtenues a été déterminée au moyen de diffraction RX sur les plans réticulaires $2h -h 0$ avec un diffractomètre deux cercles (thêta 2-thêta). Les valeurs de désorientation de la normale à la plaque par rapport à la direction cristallographique sont au maximum de $0,06 (1)^\circ$.

Des électrodes d'aluminium ont été déposées sur les faces étendues $(2 -1 0)$ et $(-2 1 0)$ par une technique d'évaporation sous vide.

IV.D) Etude de la structure en champ nul

Dans la littérature, la structure du quartz alpha a été déterminée à de nombreuses reprises. La structure qui nous paraît la plus satisfaisante est celle, publiée en 1976, par Le Page. Elle présente, en effet, des résultats sur un échantillon non maclé avec des facteurs de mérite faibles. Cependant, les données de diffraction étant introuvables, nous avons décidé de procéder à une étude du même type. Nous avons donc sélectionné un échantillon de très petite taille afin de réaliser un affinement utilisant la théorie cinématique de la diffraction des rayons X. Les logiciels d'affinement, qui sont actuellement à notre disposition, sont plus évolués et permettent une analyse plus fine de la densité électronique. De plus, cette analyse, réalisée à l'aide du modèle multipolaire, n'a jamais été conduite. Le but de cette étude est la confirmation de la structure connue mais surtout la détermination des charges de chaque atome. Cette détermination doit nous permettre de calculer, à l'aide des modifications structurales observées sous champ électrique, une polarisation microscopique expérimentale. Néanmoins, en 1980, R. F. Stewart a effectué une étude des facteurs de structures mesurés par Y. Le Page afin de déterminer des charges ioniques en utilisant des multipôles afin de prendre en compte la densité résiduelle non sphérique. Les résultats obtenus par ces calculs sont les suivants : les atomes de silicium et d'oxygène ont respectivement une charge de $+1.0 (1) e^-$ et $-0.5 (1) e^-$.

IV.D.1) Conditions expérimentales

Nous avons réalisé une mesure de diffraction des rayons X à température ambiante (20°C) sur le quartz alpha en utilisant la longueur d'onde du Mo K α ($\langle\lambda\rangle=0.7107\text{\AA}$) obtenue grâce à une anode tournante munie d'un monochromateur graphite. Le diffractomètre utilisé, situé au laboratoire LCM3B, est du type Mach3 (Nonius). Les paramètres de maille ont été déterminés et affinés par moindres carrés à partir de 25 réflexions avec les angles de Bragg compris entre 6 et 40° dans le groupe spatial P $_3$ 21 : a=4.909(1) et c=5.404(1) grâce au programme RAFFIN (A. Filhol I.L.L. 1987). Un total de 2203 réflexions a été mesuré avec un balayage ω -2 θ jusqu'à la limite de $(\sin(\theta)/\lambda=0,98\text{ \AA}^{-1})$ (correspondant à une résolution de 0,51 Å). Les données ont été traitées en utilisant la suite de programmes D.R.E.A.D.D (*Data Reduction and Error Analysis for single crystal Diffractometer Data*) de R.H. Blessing (1989) qui permet le traitement et la réduction des données collectées. La diffusion anormale des atomes de silicium et d'oxygène étant très faible à cette énergie, nous avons pu utiliser les équivalences du groupe de Laue -3 m pour améliorer la redondance sur les réflexions équivalentes.

L'ensemble des conditions expérimentales de cette mesure de diffraction est regroupé dans le tableau (4-2) suivant.

Formule chimique	SiO $_2$
Système cristallin	hexagonal
Groupe d'espace	P $_3$ 21
Paramètres de maille a et c (Å)	a=4.909(1) c=5.404(1)
Volume de la maille (Å 3)	112,78(1)
Z	3
Coefficient linéaire d'absorption μ (cm $^{-1}$)	9,71
Forme de l'échantillon	pyramide à base carrée
Dimension (mm 3)	base : carré de coté : 105 μ m hauteur : 70 μ m
Appareil de mesure	diffractomètre automatique Mach3 Enraf-Nonius
Radiation et longueur d'onde (Å)	MoK α $\lambda=0,7107$ Monochromateur graphite
Température	Ambiante
Type de balayage	ω -2 θ

Résolution maximale ($\sin \theta / \lambda$) (\AA^{-1})	0,98
Limites h, k, l	$-9 \leq h \leq 9$
	$-9 \leq k \leq 9$
	$-2 \leq l \leq 5$
Nb de réflexions uniques (en $-3 m l$)	263
Nb de réflexions $I > \sigma(I)$	260

Tableau 4-2 : *Détails de la mesure réalisée sur le quartz alpha.*

Pour contrôler les variations, en fonction du temps, de l'intensité de l'anode et permettre une remise à l'échelle de l'ensemble des données, les réflexions (-5 4 -2) et (-2 0 0) ont été choisies et mesurées toutes les deux heures. Ces mêmes réflexions ont été également mesurées, toutes les 100 réflexions collectées, afin de vérifier la stabilité de l'orientation de l'échantillon.

Une correction d'absorption empirique a été réalisée par SORTAV. Les facteurs d'accord internes en fin de traitement de données (tabulés par le programme SORTAV) sont excellents : $R_{\text{int}}(I) = 1.94\%$ et $R_w(I) = 3.07\%$ (calculés sur l'ensemble des réflexions).

IV.D.2) Détermination de la densité de charges

Comme Yvon Le Page, nous prenons pour origine de la maille l'intersection de l'axe 3_2 avec l'axe binaire situé le long de l'axe cristallographique a . Avec cette origine, l'atome de silicium est en position spéciale $3(a) u, 0, 0$ et les oxygènes en position générale $6(c) x, y, z$.

IV.D.2.a) Choix du modèle multipolaire

Le logiciel d'affinement utilisé est MOLLY. Il permet d'effectuer l'affinement de la densité électronique à l'aide du modèle multipolaire de Hansen-Coppens (1978). Cet affinement, visant à déconvoluer l'agitation thermique de la densité électronique de valence, s'effectue en plusieurs étapes successives. Il permet d'obtenir ainsi des paramètres physiquement significatifs.

$$\rho(\vec{r}') = \rho_{\text{coeur}}(r') + P_v \kappa^3 \rho_{\text{val}}(\kappa r') + \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \kappa'^3 R_l(\kappa' r') \sum_{m=0}^{+l} \sum_p P_{lmp} y_{lmp}(\theta, \varphi)$$

$\rho_{\text{coeur}}(r')$ et $\rho_{\text{val}}(r')$ correspondent respectivement à la densité de coeur et de valence de l'atome neutre sphérique et isolé ; $R_l(r)$ sont les fonctions radiales normées de type Slater ; $y_{lmp}(\theta, \varphi)$ des fonctions de base angulaire d'harmoniques sphériques réelles ; et κ, κ' les paramètres de contraction / dilatation.

L'annexe IV décrit de manière plus détaillée ce modèle.

IV.D.2.b) Choix des repères pour les multipôles

Le choix du repère local utilisé pour définir les multipôles de chaque atome est très important. L'atome de silicium est, en effet, situé sur un axe binaire et placé au centre d'un tétraèdre d'oxygènes. Nous pouvons profiter de cette symétrie pour limiter le nombre de paramètres à affiner. Nous avons donc choisi pour définir le repère local : z_{Si} dans la direction de l'axe de rotation binaire parallèle à l'axe cristallographique a et y_{Si} dans le plan (a, b) dans la direction de b^* (cf figure 4-6).

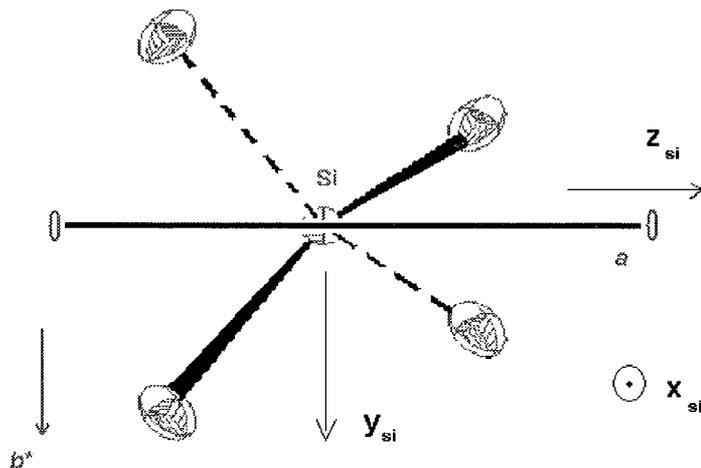


Figure 4-6 : Repère utilisé pour définir les multipôles du silicium se situant sur l'axe binaire.

En choisissant ce repère, un grand nombre de multipôles de l'atome de silicium sont nuls car ils ne satisfont pas à la symétrie d'ordre deux imposée suivant l'axe z_{Si} . Les multipôles à affiner sont alors les suivants :

- le dipôle suivant z : Y_{10}
- les quadripôles Y_{20} , Y_{22+} et Y_{22-}
- les octupôles Y_{30} , Y_{32-} et Y_{32+}
- et les hexadécapôles Y_{40} , Y_{42+} , Y_{42-} , Y_{44+} et Y_{44-} .

Ce qui fait au total douze paramètres à affiner au lieu des 24 existants pour un atome non restreint.

En ce qui concerne l'atome d'oxygène, aucune symétrie ne lui est imposée. Le repère local utilisé est défini par : x_O et y_O pointant vers les deux atomes de silicium auxquels il est lié. (Ces deux vecteurs sont ensuite orthonormés et complétés par un troisième (z_O) par la méthode d'orthogonalisation de Smith.).

IV.D.2.c) Choix des fonctions radiales

Les fonctions radiales R_{n_l} utilisées dans le modèle multipolaire sont définies à l'aide des fonctions de Slater :

$$R_{n_l}(r) = \frac{\alpha^{n_l+3}}{(n_l+2)!} r^{n_l} e^{-\alpha r}$$

Dans notre affinement, les paramètres n_l et α utilisés sont les suivants :

Atome	α (bohr ⁻¹)	n_l ; $l=0$	n_l ; $l=1$	n_l ; $l=2$	n_l ; $l=3$
Si	3,5	4	4	4	4
O	4,5	2	2	3	

Tableau 4-3 : Paramètres n_l et α des fonctions radiales pour Si et O.

Le maximum de cette fonction se situe en $\frac{n_l}{\alpha}$. Dans notre cas, cette distance est de 0,49 Å pour le silicium et de 0,23 Å ($l=0$ et 1) et 0,35 Å ($l=2$) pour l'oxygène. (1 bohr = $5.292 \cdot 10^{-11}$ m).

Comparé à la distance Si-O qui est de 1,61 Å, cela peut paraître trop faible pour l'atome de silicium, si la liaison est de type covalente, mais les paramètres κ et κ' peuvent être affinés pour modifier cette distance. Le maximum se situe alors en $\frac{n_l}{\kappa\alpha}$ et non en $\frac{n_l}{\alpha}$.

IV.D.2.d) Affinement

On utilise uniquement, au cours de l'affinement de la structure et de la densité électronique, les réflexions dont l'intensité est significative : $I > \sigma(I)$ et dont la résolution est inférieure à $0,9 \text{ \AA}^{-1}$. Les données entre $0,9 \text{ \AA}^{-1}$ et $0,98 \text{ \AA}^{-1}$ sont de plus mauvaise qualité et induisent du bruit dans les cartes résiduelles sphériques. Le nombre de réflexions unique utilisé est alors de 252. Les monocristaux de quartz étant des cristaux de très bonne qualité, nous avons préféré rejeter, lors de l'affinement, les réflexions dont l'extinction est supérieure à 20%. En fin d'affinement, les réflexions rejetées étaient au nombre de huit. Ces huit réflexions rejetées sont :

$3\ 2\ 0$; $F_{\text{calc}}=21$	$2\ 1\ 1$; $F_{\text{calc}}=17$	$2\ 0\ 3$; $F_{\text{calc}}=32$
$1\ 0\ 1$; $F_{\text{calc}}=26$	$2\ 0\ 0$; $F_{\text{calc}}=18$	$1\ 1\ 2$; $F_{\text{calc}}=24$
$0\ 1\ 1$; $F_{\text{calc}}=39$	$0\ 3\ 1$; $F_{\text{calc}}=28$	

La densité de déformation dépend surtout des réflexions faibles qui ne sont que peu touchées par l'extinction primaire.

L'affinement se fait classiquement en trois étapes successives distinctes qui sont :

- L'affinement sphérique, où seules les positions et agitations thermiques anisotropes sont affinées.
- L'affinement sphérique avec déformation et transfert de charge. Celui-ci est le résultat d'un modèle faisant intervenir :
 - un coefficient κ de dilatation/contraction, appliqué à la densité de valence, pour chaque atome,

- un coefficient P_V par atome qui permet les transferts de charge. (Les coefficients P_V sont affinés tout en conservant la neutralité de la maille.)

La densité atomique se met alors sous la forme :

$$\rho_{atome}(\vec{r}) = \rho_{coeur}(r) + P_V \kappa^3 \rho_{val}(\kappa \vec{r})$$

- L'affinement multipolaire qui permet d'aboutir à un modèle prenant en compte la densité électronique asphérique (cf. annexe). La densité électronique de chaque atome se met alors sous la forme :

$$\rho_{atome}(\vec{r}) = \rho_{coeur}(r) + P_V \kappa^3 \rho_{val}(\kappa r) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa^{l^3} R_l(\kappa r) \sum_{m=0}^{+l} \sum_p P_{lmp} y_{lmp}(\theta, \varphi)$$

Pour les trois étapes, on obtient les facteurs d'accord (définis en note liminaire) suivants :

modèle	R (%)	R _w (%)	G.O.F.	N _{obs}	N _{par}
Sphérique	1,62	1,74	2,83	252	15
Sphérique avec $P_V\text{-}\kappa$	1,23	1,57	2,18	252	19
Multipolaire	1,21	1,30	1,92	252	42

Tableau 4-4. Facteurs d'accord R , R_w et $G.O.F$ à différents stades d'affinement. N_{obs} et N_{par} sont respectivement le nombre d'observations et de paramètres du modèle.

L'ensemble des paramètres multipolaires est donné dans l'annexe VI.

Afin de déterminer la qualité des résultats de cet affinement, nous avons réalisé plusieurs cartes de densité électronique des liaisons Si-O. La figure 4-7 représente une carte de densité résiduelle sphérique calculée à partir de la seconde étape (atomes sphériques déformés et transfert de charge). Celle-ci fait apparaître un pic de $0,15 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ situé au milieu de la liaison Si-O. Cette densité de déformation, non prise en compte par le modèle sphérique, représente les liaisons covalentes de la structure. L'affinement multipolaire permet de décrire cette densité en termes d'harmoniques sphériques.

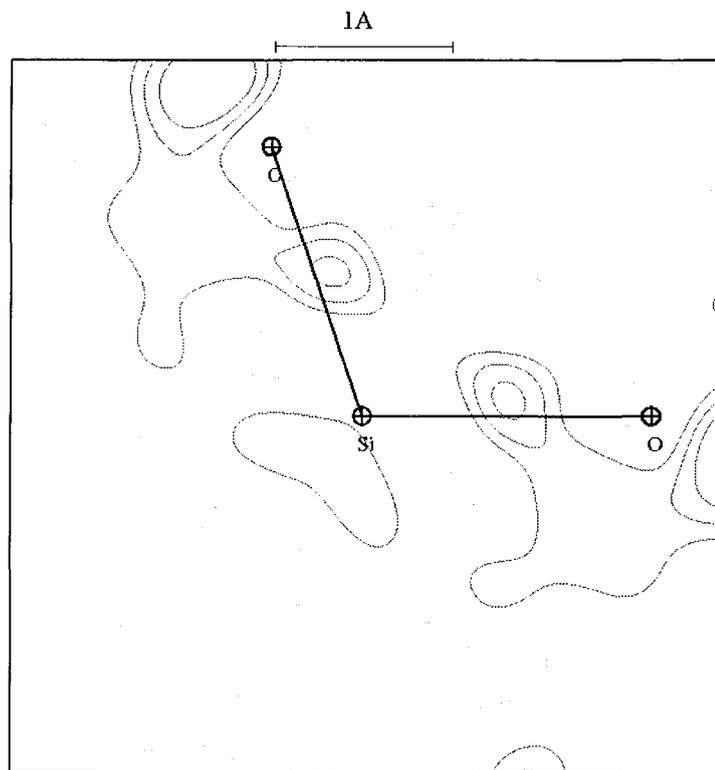


Figure 4-7 : Carte de densité résiduelle après affinement sphérique dans les deux plans O-Si-O autour de l'axe binaire le long a .

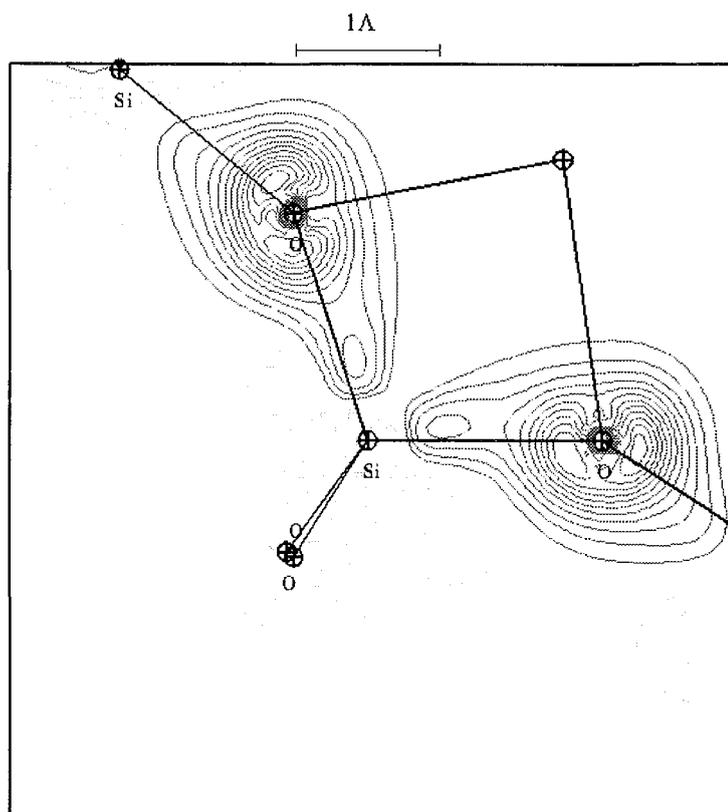


Figure 4-8 : Carte de densité de déformation statique dans les deux plans O-Si-O autour de l'axe binaire le long a .

La seconde carte (figure 4-8) est une carte de densité de déformation statique située dans le même plan que la carte résiduelle sphérique (figure 4-7). Elle fait apparaître une densité de $0,2 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ située sur la liaison Si-O. Ce pic est, comme dans le cas de la première carte résiduelle, situé à l'intérieur de l'angle O-Si-O. Afin de vérifier la bonne modélisation de la densité de déformation, on peut dessiner la carte de densité résiduelle après affinement multipolaire.

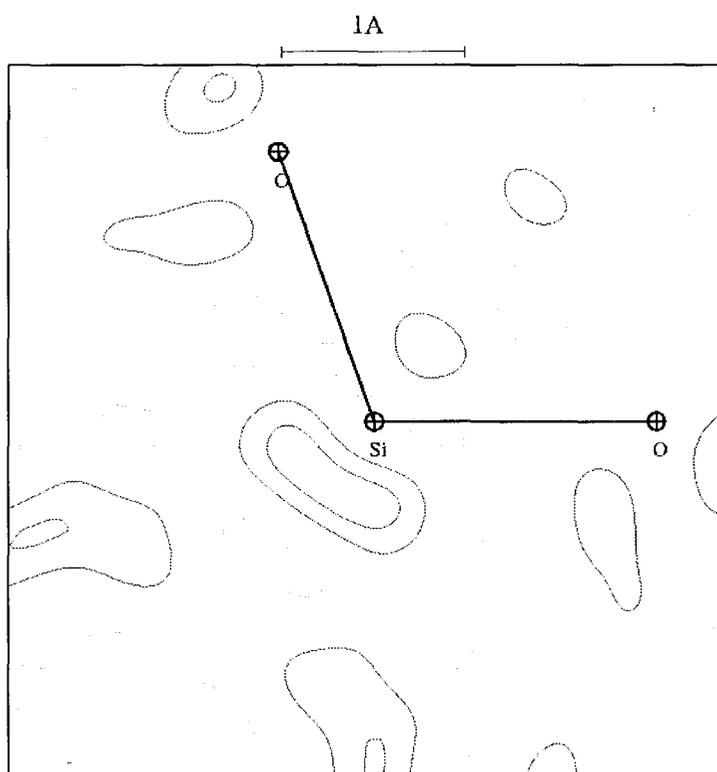


Figure 4-9 : Carte de densité résiduelle en fin d'affinement multipolaire dans le plan O-Si-O.

Cette carte ne présente plus de pic dans la liaison silicium oxygène. La densité électronique résiduelle est, dans l'ensemble, faible en fin d'affinement multipolaire. Le maximum (positif ou négatif) est cependant environ égal à $0,10 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$, alors que l'écart type estimé sur la densité est de $0,05 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ (cf. note liminaire).

Les comparaisons entre les positions et agitations thermiques, en fin d'affinement multipolaire, et les résultats de l'affinement sphérique réalisé en 1975 sont récapitulés dans le tableau suivant (tableau 4-5).

	Y. Le Page (1975)		Cette étude (2002)	
	$a=4,9134$; $c=5,4052$		$a=4.909(1)$; $c=5.404(1)$	
	Si	O	Si	O
x/a	0,46987 (9)	0,4141 (2)	0,46975 (4)	0,4132 (1)
y/b	0 *	0,2681 (2)	0 *	0,2675 (1)
z/c	0 *	0,1188 (1)	0 *	0,1189 (1)
U ₁₁	0,66 (1)	1,56 (4)	0,61 (1)	1,46 (2)
U ₂₂	0,51 (2)	1,15 (3)	0,43 (1)	0,98 (2)
U ₃₃	0,60 (1)	1,19 (3)	0,58 (1)	1,16 (3)
U ₁₁	½ U ₂₂ *	0,92 (3)	½ U ₂₂ *	0,83 (2)
U ₁₃	½ U ₂₃ *	-0,29 (3)	½ U ₂₃ *	-0,30 (2)
U ₂₃	-0,03 (1)	-0,46 (2)	-0,01 (1)	-0,47 (2)

Tableau 4-5 : Paramètres de la structure de quartz alpha en fin d'affinement. L'agitation thermique en Å² est multipliée par un facteur 100. * représente les coefficients liés par symétrie.

D'après ces résultats, la structure obtenue à l'aide de nos mesures, est identique à celle de 1975.

L'agitation thermique, en fin d'affinement multipolaire, donne des coefficients moins importants que ceux issus d'un affinement classique de structure (comme celle effectuée par Y. Le Page (cf. tableau 4-3)). Cela provient de la décorrélation entre agitation thermique et densité de déformation réalisée par cet affinement. Il en est de même pour les positions qui sont plus précises. A partir de ces positions et agitation, on effectue un affinement $P\nu, \kappa$, qui permet d'obtenir les charges atomiques. Les charges obtenues alors sont de -0,6(1) e⁻ pour l'atome d'oxygène et +1,2(1) e⁻ pour l'atome de silicium. L'étude de Stewart en 1980, à partir des données de diffraction RX de Y. Le Page, accordait une charge de -0,5(1) e⁻ pour O et +1,0(1) e⁻ pour Si. Ces valeurs expérimentales sont en accord et permettent de donner une estimation de l'iconicité des liaisons : de 22,5% à 32,5%.

IV.D.2.e) Conclusion

L'expérience réalisée ici nous a permis d'obtenir des charges expérimentales atomiques. La structure obtenue étant de bonne qualité, va nous servir de structure initiale lors de l'affinement des variations sous champ électrique. On peut, à partir de ce modèle, calculer

quelles réflexions sont particulièrement sensibles aux électrons de valence. Pour cela, on détermine les modules des facteurs de structure avec seulement la densité de déformation. Nous pouvons obtenir ainsi le rapport entre $|F_{valence}(\vec{H})|$ (facteurs de structure issus uniquement de la valence) et $|F(\vec{H})|$ (facteur de structure total). En fonction de la résolution, on observe alors que la valence ne participe plus qu'à hauteur de quelques pourcents au facteur de structure global lorsque la résolution est supérieure à $0,6 \text{ \AA}^{-1}$ (figure 4-10). Pour une résolution plus faible, certaines réflexions peuvent avoir une participation des électrons de valence de plusieurs dizaines de pourcents.

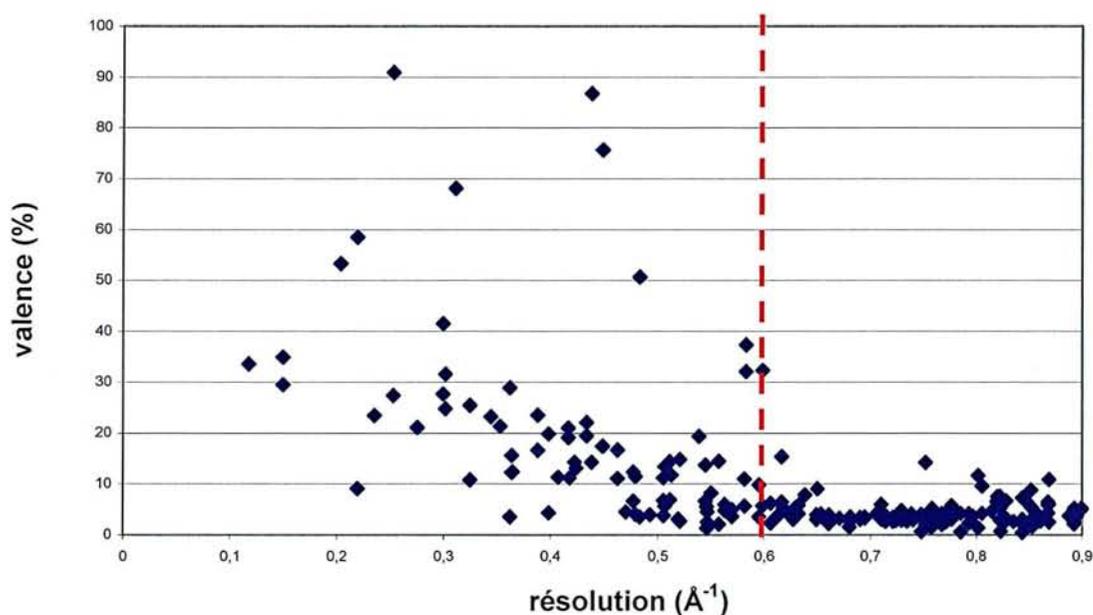


Figure 4-10 : Facteurs de structure issus de la valence en pourcentage du facteur de structure total.

Ces calculs sont en accord avec les courbes de diffusion atomique des atomes d'oxygène et de silicium (figures 4-11 et 4-12) en fonction de la résolution q . Pour ces deux atomes, on s'aperçoit que pour une résolution supérieure à $0,6 \text{ \AA}^{-1}$, la participation des électrons de valence est alors très faible.

O facteurs de diffusion orbitale

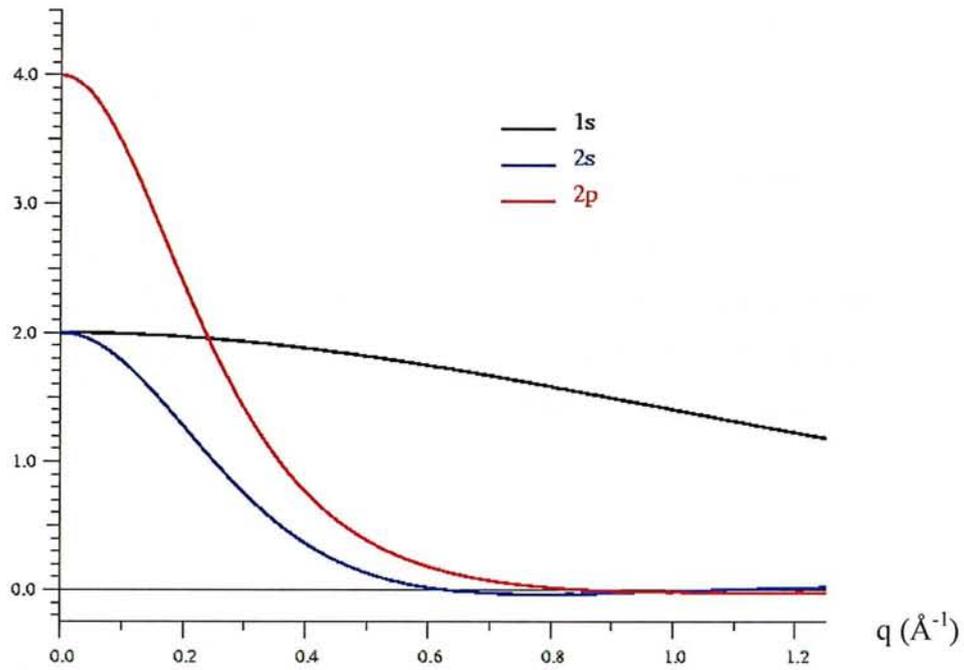


Figure 4-11 : Facteurs de diffusion orbitale pour l'atome d'oxygène.

Si facteurs de diffusion orbitale

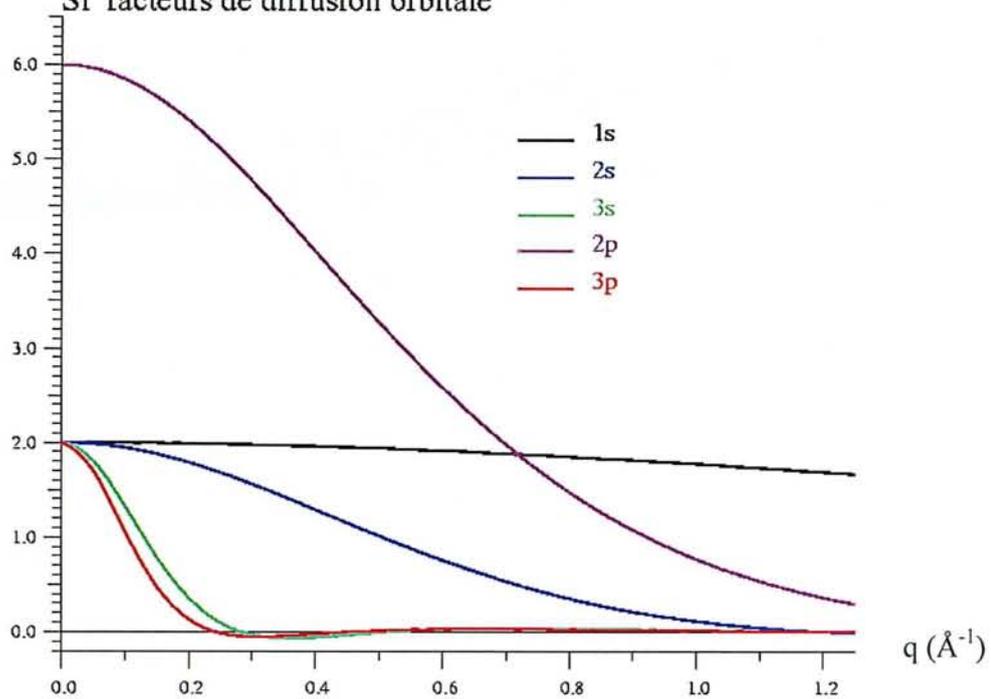


Figure 4-12 : Facteurs de diffusion orbitale pour l'atome de silicium.

IV.E) Etude sous champ électrique

IV.E.1) Introduction

Le premier effet d'un champ électrique est un abaissement de la symétrie du cristal. Idéalement, la symétrie du quartz est $P3_221$. Puisque dans notre expérience, le champ électrique est appliqué dans la direction de l'axe cristallographique a , c.-à-d. un axe binaire, cet axe est le seul élément de symétrie qui persiste et le groupe devient théoriquement $C2$.

Pour les affinements, nous continuons cependant à utiliser la maille primitive (pseudo hexagonale puisque seul un axe binaire parallèle à a persiste). Ses paramètres seront redéterminés à partir des valeurs mesurées des constantes piézo-électriques et de la valeur du champ appliqué (effet piézoélectrique inverse).

L'équivalence des raies par l'axe binaire est alors la suivante : toutes les intensités des réflexions hkl et $h-h-k-l$ doivent être égales.

Dans cette description, il y a cinq atomes cristallographiquement indépendants, dont seul un des deux siliciums (Si_1) est en position spéciale. Il y a donc, au total, treize paramètres indépendants de position.

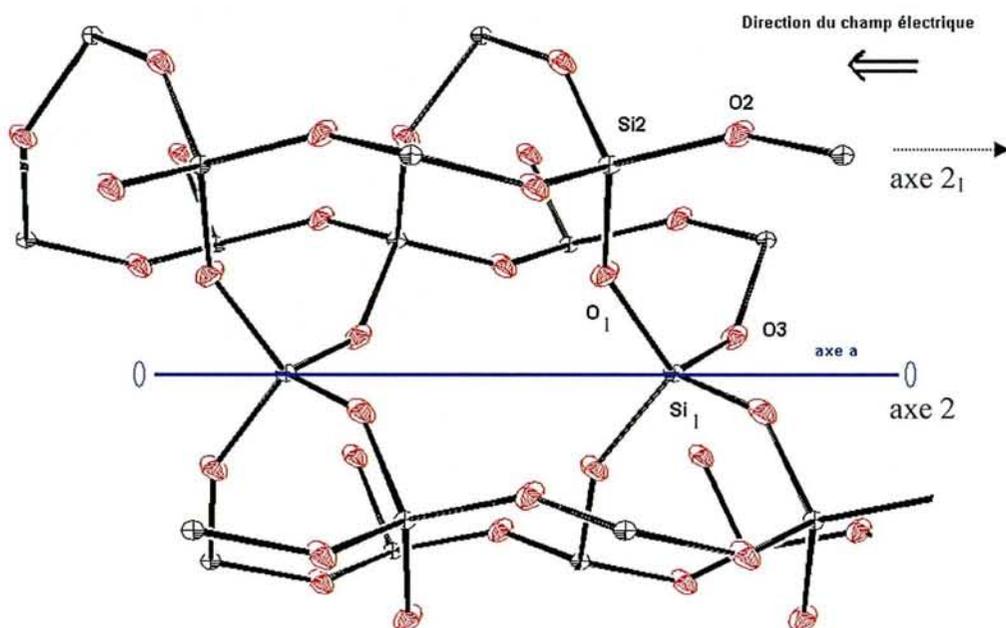


Figure 4-13 : Figure de la structure quartz autour de l'axe binaire le long a (réalisée par le programme ORTEP). Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont représentées pour une probabilité de 50%.

Afin de conserver une origine sur la structure et de ne pas avoir une translation globale de celle-ci, il faut laisser la coordonnée x de l'un des atomes inchangée. Nous avons choisi de fixer l'origine par l'atome de silicium Si_1 . Il ne reste donc que douze coordonnées de position indépendantes à affiner.

IV.E.2) Prévision des raies à mesurer

IV.E.2.a) Afin d'obtenir les coefficients piézo-électriques

Pour connaître les réflexions à mesurer, nous avons utilisé le logiciel *PIEZOSTEREO* (cf. chapitre II) permettant de visualiser, en projection stéréographique, les variations des distances inter réticulaires. Les coefficients du tenseur piézoélectrique et la direction d'application du champ électrique appliqué étant connus, il est possible de calculer l'effet piézoélectrique inverse.

Si on prend un cristal de quartz α , coupe X (perpendiculaire à l'axe $a = 2a^*-b^*$) et qu'on calcule $\Delta d/d$ pour un champ identique à notre expérience, on obtient la projection stéréographique suivante : figure 4-14 (iso-contours équidistants de 10^{-6} ; rouge : positif; bleu : négatif et vert : nul).

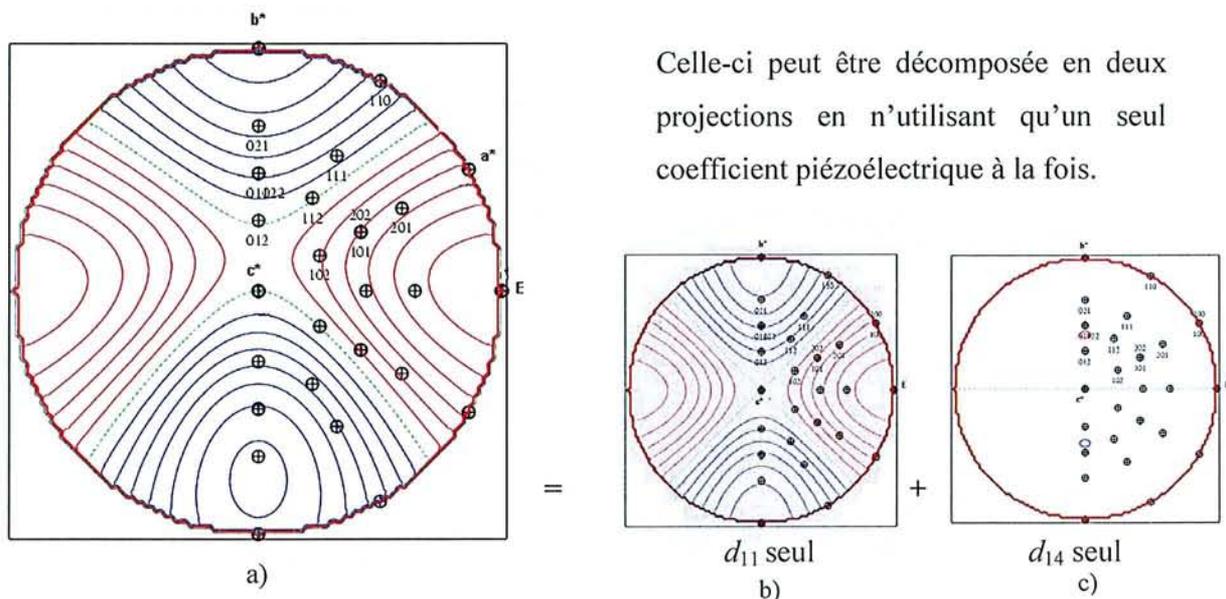


Figure 4-14 : Projections stéréographiques de l'effet piézoélectrique inverse sur le plan (a,b) pour un champ de $28,8 \text{ kV.cm}^{-1}$ le long de l'axe a . a) en utilisant tous les coefficients de tenseur b) en utilisant seulement d_{11} c) en utilisant uniquement le coefficient d_{14} .

Grâce à ces trois graphiques, il est alors possible de connaître les réflexions à mesurer afin de déterminer les deux coefficients piézoélectriques. En analysant les projections, coefficient par coefficient, on s'aperçoit que seule la direction parallèle au champ électrique ne dépend que du seul coefficient d_{11} . Toutes les autres directions sont, en fait, une combinaison linéaire des deux coefficients. De plus, on peut rapidement se rendre compte que l'effet induit par d_{11} est bien plus important que celui induit par d_{14} . On se rend compte que la meilleure méthode pour déterminer d_{11} , grâce à une coupe X, est alors de mesurer les réflexions $2h - h 0$.

Comme pour le cas de LiNbO_3 expliqué dans le chapitre II, le fait de ne regarder qu'une demie sphère nous cache certaines propriétés géométriques du tenseur piézoélectrique. En effet, dans le cas du quartz alpha coupe X l'axe deux parallèle au champ est conservé. La projection sur le plan définie par (x_1, x_2) ne montre pas cette symétrie. Pour obtenir une représentation montrant la conservation de cet axe binaire il faut réaliser une projection stéréographique dans un plan (x_1, x_3) perpendiculaire à cet axe binaire (figure 4-15).

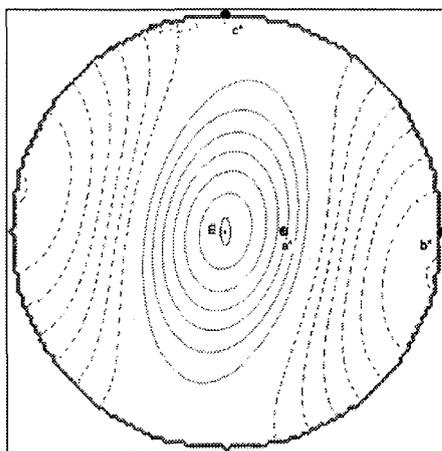


Figure 4-15 : *Projection stéréographique de l'effet piézoélectrique inverse sur le plan (b^*, c^*) pour un champ de $28,8 \text{ kV.cm}^{-1}$ le long de l'axe a .*

En conclusion, on obtient les coefficients piézoélectriques d_{11} par la mesure des décalages angulaires des réflexions $2h - h 0$. Il est impossible d'obtenir seulement d_{14} car son effet le plus fort se situe dans une direction où d_{11} participe aussi. Il faut alors mesurer des réflexions du type $0 k l$ et décorréler la contribution de chacun des deux coefficients. Ici ce coefficient d_{14} étant très faible, nous n'avons pas cherché, lors de la semaine de mesure, à le déterminer.

IV.E.2.b) Afin d'affiner les modifications de la structure

Dans la partie IV.D.2.e nous avons montré que la densité électronique de déformation avait un effet négligeable pour les réflexions mesurées à une résolution supérieure à $0,6 \text{ \AA}^{-1}$. Une mesure étant assez longue (de l'ordre de quinze minutes par réflexion au LURE) nous ne pouvons pas, en cinq jours, mesurer assez de réflexions pour affiner d'autres modifications que celles du déplacement atomique sphérique. Il faudrait, pour une structure comme celle du quartz, mesurer une centaine de réflexions pour espérer aller plus loin dans cet affinement. Nous avons donc décidé de mesurer des réflexions dont la résolution était supérieure ou égale à la valeur de $0,6 \text{ \AA}^{-1}$.

IV.E.3) Conditions expérimentales

Deux séries de mesures ont été menées : la première, au LURE sur la ligne DW22 et la seconde, au sein du laboratoire sur un diffractomètre CAD4 (Nonius). Toutes les acquisitions de données ont été faites sur le même échantillon à un champ électrique de $28.85 (1) \text{ kV.cm}^{-1}$. Nos mesures ont pour objectif l'obtention d'un nombre de données suffisantes pour permettre la modélisation de la modification de la structure sous champ électrique. Une vérification de l'homogénéité du champ électrique sur l'échantillon peut être également faite, grâce à l'effet piézoélectrique inverse. Pour cela, nous avons collecté des données permettant de déterminer le coefficient piézoélectrique d_{11} . Au vu de la valeur très faible du coefficient piézoélectrique d_{14} , nous n'avons pas cherché à déterminer sa valeur.

Les paramètres expérimentaux pour ces mesures sont les suivants :

Taille de l'échantillon		5*5*0,52 mm ³	
Electrodes	type	Al	
	taille	3*3 mm ²	
Longueur d'onde λ (Å)	LURE	0,688	
	CAD4	0,71 (rayonnement $K\alpha$ du Mo)	
Détecteurs		NaI et YAP (LURE)	
Nombre de coups maximum enregistrés (coups / seconde)	LURE (YAP)	150 000	
	CAD4 (NaI)	40 000	
Balayage	LURE	mode	oméga
		angle	0,05 à 0,1° selon les réflexions
	CAD4	mode	oméga
		angle	1° à 1,5° selon les réflexions
Champ électrique appliqué		28,8 kV.cm ⁻¹	
Fréquence du champ (Hz)		25	
Durée d'un palier (ms) T_s		10	
Délai de mesure (ms) ts_1		2,75	
Temps de mesure par palier (ms) ts_2		7	
Nombre de cycles n_{cy}		10	
Nombre de périodes n_T		10	
Temps de mesure moyen d'une raie	LURE	15 minutes	
	CAD4	4 heures	

Tableau 4-6. Paramètres expérimentaux de nos mesures sous champ électrique au LURE sur un échantillon de quartz α coupe X.

Le détail des mesures effectuées sur le quartz est donné en annexe VI.

Nous avons ainsi mesuré vingt six réflexions, en approximativement 80 heures au LURE. Les harmoniques $2h-h0$ ont été collectées afin de déterminer le coefficient piézoélectrique d_{11} .

La reproductibilité des variations d'intensité n'a été observée qu'après un temps approximatif de 30 heures de mesure sous un champ de 28,8 kV.cm⁻¹. Ce problème nous a incité à faire un test de contrôle dès notre retour sur un échantillon identique. Nous avons donc réalisé nos mesures sur un nouvel échantillon n'ayant pas subit l'action du champ électrique. A l'aide du diffractomètre CAD4 (rayonnement $K\alpha$ du Mo), nous avons suivi l'évolution de la réflexion 7 -8 1 en fonction du temps. Le résultat de ce test (cf. figure 4-16 a) reproduit l'instabilité trouvée au LURE.

7 -8 1

Valeur mesurée au LURE

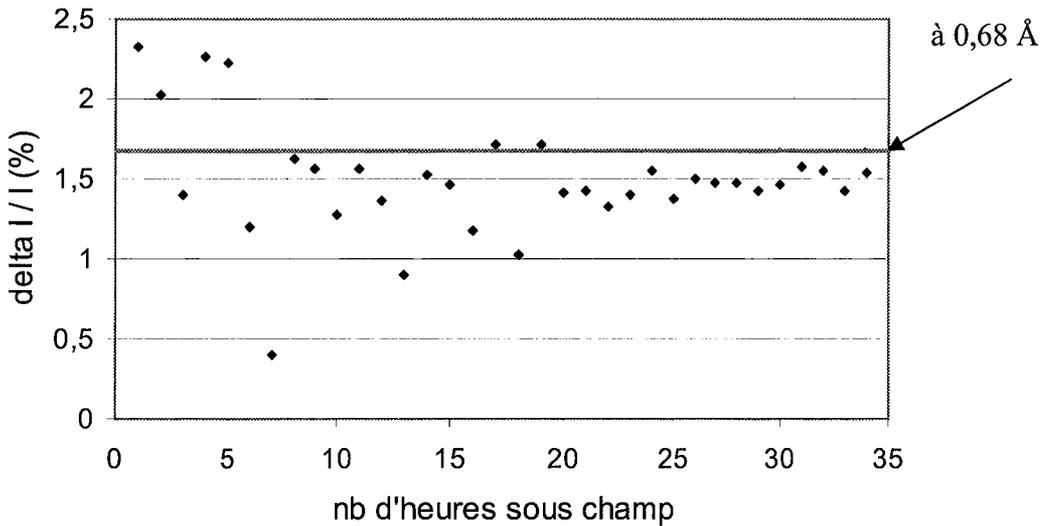


Figure 4-16 a) : *Instabilité de la mesure observée sur la réflexion 7-8 1 mesurée sur CAD4 en fonction du temps.*

On observe que la mesure est instable lors des premières heures de mesure. Les valeurs de $\Delta I/I$ mesurées sont comprises entre 0,4% et 2,4% alors que l'erreur statistique liée au comptage devrait nous donner une déviation de la mesure de $\pm 0,3\%$. Après 20 heures de mesures ininterrompues, la stabilité des résultats est enfin observée. Une explication simple de ce phénomène pourrait être la modification de la qualité cristalline. Si l'on change cette qualité, l'intensité intégrée devrait être modifiée. Nous avons donc intégré chaque profil en champ nul par la méthode des trapèzes. Les résultats en fonctions de temps sont les suivants :

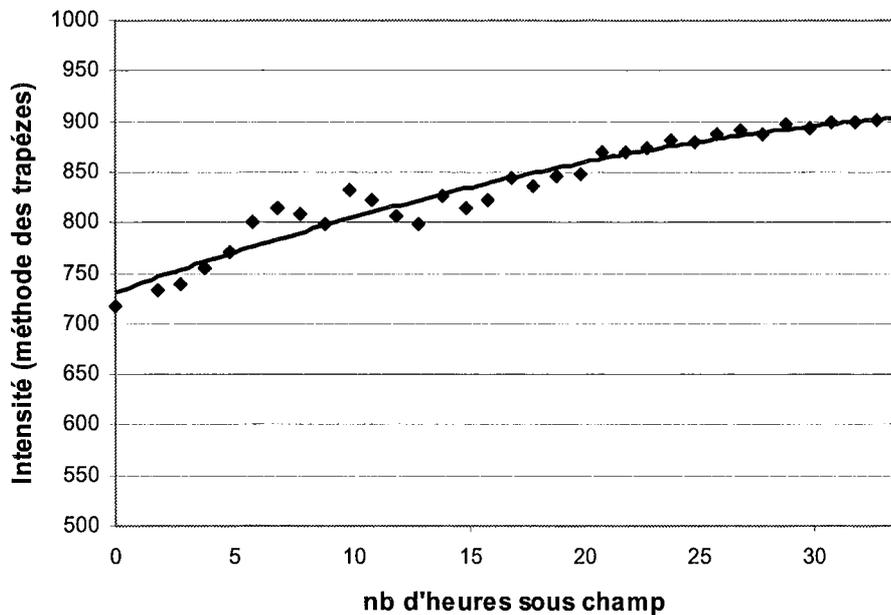


Figure 4-16 b) : *Intensité de la réflexion 7-8 1 mesurée sur CAD4 en fonction du temps.*

D'après ce graphique, la stabilité obtenue sur les variations d'intensité sous champ au bout de 20 heures au LURE coïncide avec une stabilisation de l'intensité totale. L'expérience étant stoppée volontairement au bout de 34 heures, nous ne savons pas si nous sommes arrivé à une stabilité durable. La courbe de tendance semble tout de même aller dans ce sens.

Après rejet des réflexions antérieures à cette stabilité, nous obtenons un ensemble de 19 réflexions enregistrées au LURE auxquelles nous avons ajouté 11 réflexions mesurées sur le diffractomètre CAD4 du laboratoire. Les directions de ces réflexions sont proches de la direction du champ électrique appliqué (cf. figure 4-17).

Grâce à ce jeu de donnée, il est alors possible de tester plusieurs modèles sans trop d'*a priori*.

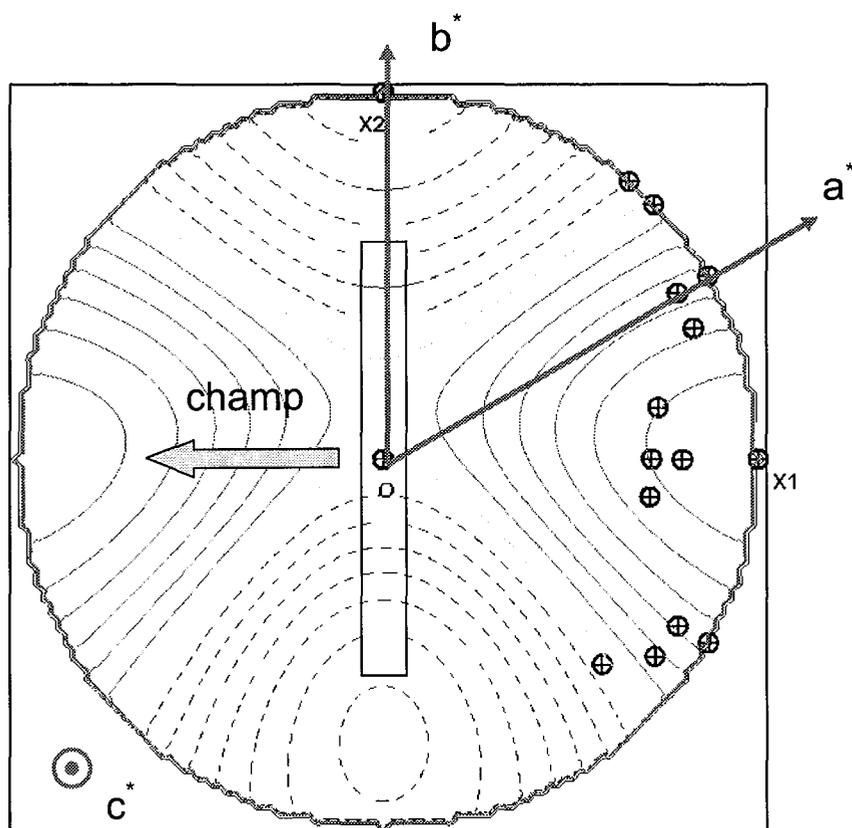


Figure 4-17 : Projection stéréographique des directions mesurées sur le quartz alpha coupe X avec l'effet piézoélectrique inverse correspondant.

Un moyen simple de vérifier la qualité de nos mesures sous champ électrique est de comparer les variations d'intensités des réflexions équivalentes par symétrie. Sur les 30

réflexions mesurées, seulement 24 sont symétriquement indépendantes. Quatre réflexions au LURE et deux au laboratoire ont été mesurées avec leurs équivalentes (axe binaire). Les résultats sont les suivants :

$$\eta_{obs} = \left| \frac{2(F(V_+)^2 - F(V_-)^2)}{(F(O_+)^2 + F(O_-)^2)} \right|_{obs}$$

H	K	L	sin (θ) / λ	η _{obs} (%)	
8	0	0	0,9401	1,78	LURE
8	-8	0		2	
8	-4	-2	0,8349	-1,37	
8	-4	2		-1,21	
8	-4	-3	0,8602	-1,65	
8	-4	3		-1,22	
8	0	1	0,9447	-1,64	
8	-8	-1		2,97	
-10	5	0	1,0177	0,34	CAD4
10	-5	0	1,0177	0,36	
-8	4	2	0,8349	-1,59	
8	-4	-2	0,8349	-1,73	

Tableau 4-7. Résultats obtenus pour les intensités des réflexions liées par symétrie.

Cinq réflexions sont en accord avec le fait de conserver l'axe binaire parallèle à l'axe cristallographique *a* pour la structure perturbée. En ce qui concerne la réflexion 8 0 1, elle n'est pas équivalente à 8 -8 -1, mais aucune explication n'a été trouvée pour justifier cette différence. Nous conserverons donc les deux mesures lors de l'affinement.

IV.E.4) Détermination du coefficient d_{11} du quartz alpha

Nous avons mesuré cinq harmoniques de la réflexion fondamentale 2 -1 0 ($2h -h 0$; dans la direction du champ électrique) pour $h=6, 5, 4, 3$ et 2. Les valeurs des décalages angulaires entre les profils, pour les directions opposées du champ électrique, ont été obtenues grâce au programme CORREL (cf. chapitre II.D.1). Ils sont reportés sur la figure 4-18 ci-dessous.

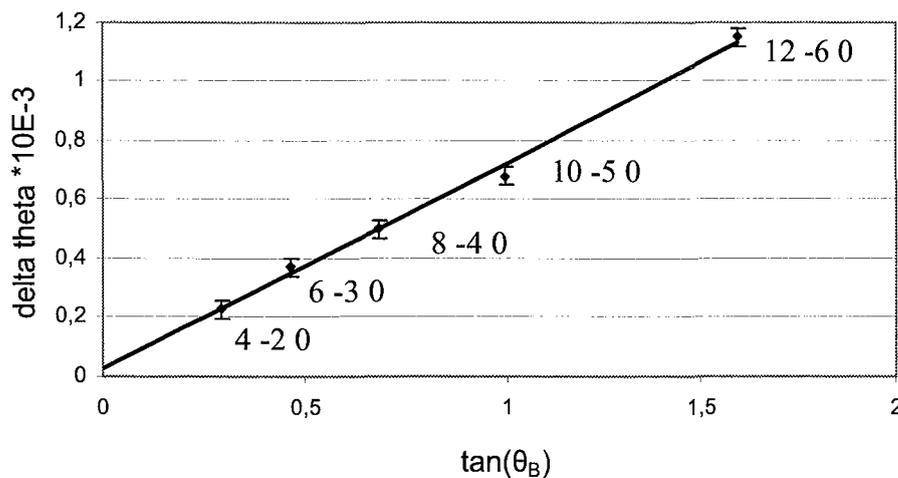


Figure 4-18 : Variation angulaire des angles de Bragg en fonction de tangente thêta pour les réflexions $2h -h 0$ mesurées.

Remarquons que la précision des mesures, couplée à la méthode d'analyse par « corrélations » permet de déterminer des déplacements angulaires de l'ordre de 10^{-4} °.

Le décalage $\Delta\theta_B$ en fonction de $\tan(\theta_B)$ donne une droite dont la pente est régie par la loi de Barsch qui, dans cette configuration de mesure, se simplifie et s'écrit :

$$\Delta\theta_B = -E \tan\theta_B \sum_{k=1}^3 \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 e_k h_i h_j d_{kij} = -E \tan\theta_B d_{111}$$

où, h_i et e_k sont respectivement les cosinus directeurs du vecteur de diffusion et du champ électrique dans la base orthonormée du tenseur piézoélectrique; θ_B l'angle de Bragg ; E la valeur du champ électrique appliqué ; et d_{ijk} les coefficients du tenseur piézoélectrique.

Une régression linéaire permet alors de déterminer le coefficient du tenseur piézoélectrique d_{111} du quartz α . Nous obtenons pour celui-ci une valeur de 2.1 (1) pC.N⁻¹, ce qui est en accord avec celle connue de 2.31 pC.N⁻¹ (Carr *et al.* 1967). Cette valeur mesurée permet en outre de s'assurer de l'homogénéité du champ électrique appliqué.

IV.E.5) Variations d'intensité

IV.E.5.a) Pondération des raies mesurées

La pondération (ou poids) utilisée lors de nos affinements est définie, pour chaque réflexion, par le coefficient suivant :

$$w_i(H) = 1/\sigma_i^2(H)$$

avec $\sigma_i(H)$ l'écart type associé à l'intensité de la réflexion H .

Dans un premier temps, cet écart type a été estimé à partir de la dispersion des mesures (cf. chapitre II).

Puisque la majorité des réflexions a été mesurée à grand transfert d'impulsion ($q = \sin(\theta_B)/\lambda$), nous pouvons nous limiter à l'étude des modifications structurales et négliger de possibles effets d'une polarisation électronique. Il faut donc s'affranchir le plus possible des effets induits par la polarisation de la densité électronique : artificiellement diminuer la contribution des réflexions à basse résolution. Pour cela, nous avons opté pour l'utilisation d'une pondération dépendante de la résolution :

$$\sigma(\vec{H}) = A + B \left(\frac{\sin(\theta_B(\vec{H}))}{\lambda} \right)$$

De cette manière, nous donnons effectivement moins d'importance aux réflexions mesurées aux bas angles, ceci est illustré sur la figure 4-19.

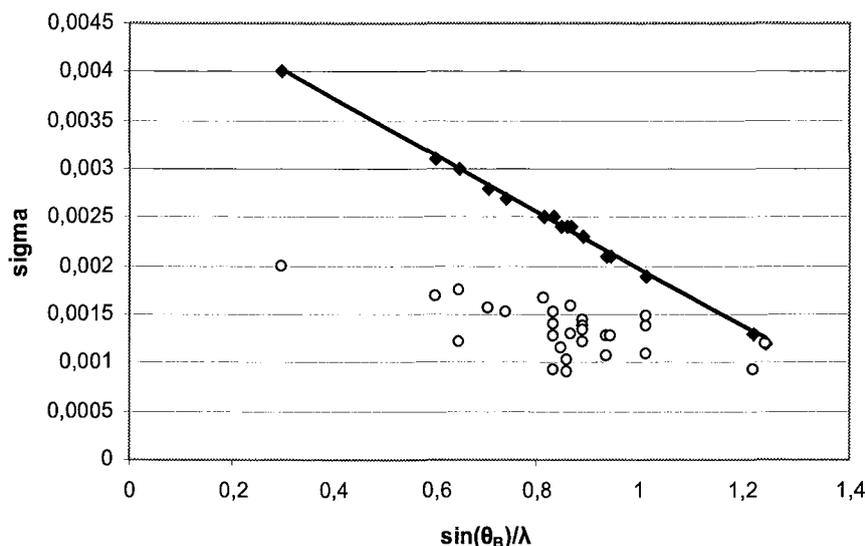


Figure 4-19 : Valeurs des erreurs expérimentales utilisées lors de l'affinement en fonction de la résolution.

Les cercles représentent l'erreur déterminée à partir de la dispersion des mesures. On constate que ces erreurs donnent un poids presque identique à toutes les mesures.

Les losanges indiquent les écart types corrigés qui ont été utilisés pour l'affinement.

Cette droite a été choisie :

- en conservant l'erreur, issue de la dispersion statistique de la réflexion à plus haute résolution.
- en multipliant par deux celle à plus basse résolution.

D'autres ensembles d'erreurs sur les mesures ont été testés. Par exemple, nous avons multiplié par deux l'erreur des réflexions dont la résolution est inférieure à $0,8 \text{ \AA}^{-1}$ et laissé telle quelle celle des autres. Mais avec cet ensemble, nous négligeons totalement lors de l'affinement les six réflexions à bas angles. En effet le poids, lors de l'affinement, est divisé par un facteur quatre ($1/\sigma_i^2$). Cela revient à les supprimer quasi totalement du jeu de données. Avec une pondération linéaire en fonction de la résolution, nous sommes plus proches des calculs faits

sur la diffusion de valence en fonction de la résolution présentée sur le graphique 4-10. Avec elle, on néglige d'éventuelles modifications de la densité de valence qui pourraient être à l'origine des variations d'intensités. Et, on incorpore les problèmes de géométrie de mesure qui sont, eux, fonction de q (faisceau X rasant à l'échantillon).

IV.E.5.b) Affinement en théorie cinématique des variations structurales

Etant donnée la qualité cristalline de notre échantillon, nous pourrions appliquer la théorie dynamique de la diffraction. Cependant, le fait de modéliser les variations de structure par la théorie dynamique ou cinématique étant, dans une première approximation, un changement de facteur appliqué à chaque modification (cf. chapitre III et IV.E.5.d), notre premier affinement a été réalisé en utilisant la théorie cinématique de la diffraction.

IV.E.5.b.α) Modèle libre

Les premiers cycles d'affinement ont été faits sans incorporer de contraintes, hormis celle d'avoir l'atome de silicium Si_1 sur l'axe binaire. La seule condition sur la déformation est le fait de conserver l'axe binaire et qu'un silicium reste fixe sur cet axe (Si_1). Le résultat d'un tel affinement nous donne de faibles variations sur les douze paramètres de position ($< 0,008 \text{ \AA}$). Si on regarde les distances Si-O dans la structure perturbée (tableau 4-8), celles-ci sont pratiquement inchangées par rapport à la structure de départ.

	Initialement (Le Page)	Structure perturbée (Å)
$Si_1-O_1 / Si_1-O_1^{2a}$	1,607(1)	1,592 (3)
$Si_1-O_3 / Si_1-O_3^{2a}$	1,611(1)	1,610 (3)
Si_2-O_2	1,607(1)	1,601 (3)
Si_2-O_2	1,607(1)	1,612 (2)
Si_2-O_3	1,611(1)	1,610 (3)
Si_2-O_1	1,611(1)	1,634 (5)

Tableau 4-8 : Modification des longueurs Si-O après un affinement sans contrainte.

^{2a} : atome par symétrie deux le long a .

La seule longueur qui admette une nette modification lors de cet affinement est celle qui lie Si_2 à O_1 . Cette liaison est très proche d'une direction perpendiculaire à celle du champ électrique (cf. figure 4-20) et nous avons très peu de données dans cette direction de l'espace, donc très peu d'informations. On peut donc conclure que nos mesures ne nous permettent pas de bien modéliser cette liaison, d'où l'erreur importante sur la détermination de cette distance. Cela se remarque aussi sur l'incertitude issue de l'affinement ; pour cette longueur sa valeur est deux fois plus importante par rapport aux autres.

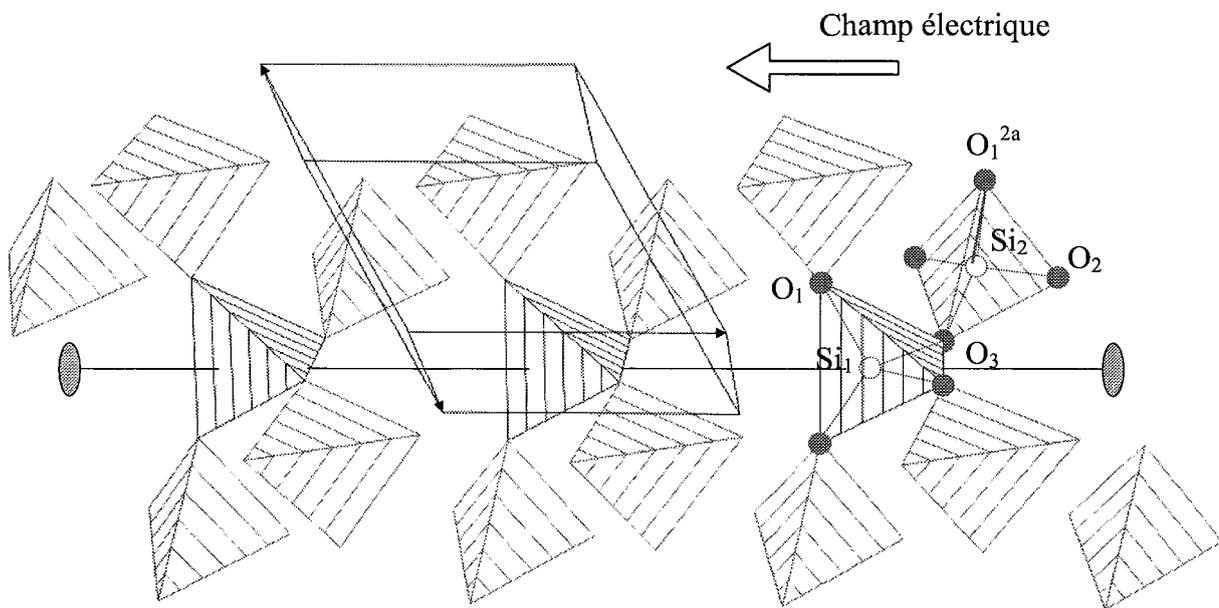


Figure 4-20 : Figure de la structure quartz autour de l'axe binaire parallèle à a .

En ce qui concerne les angles O-Si-O des tétraèdres, à la fin de cet affinement libre (cf. tableau 4-9) :

- les tétraèdres ayant Si_2 pour atome central ne sont que peu déformés,

- celui se trouvant sur l'axe binaire (Si_1), quant à lui, voit deux de ses angles fortement modifiés ($\text{O}_1 \text{Si}_1 \text{O}_1^{2a}$ et $\text{O}_3 \text{Si}_1 \text{O}_3^{2a}$).

	Initialement (°)	Avec champ (°)		Initialement (°)	Avec champ (°)
$\text{O}_1 \text{Si}_1 \text{O}_1^{2a}$	109,0(1)	108,1(2)	$\text{O}_2 \text{Si}_2 \text{O}_3$	109,1(1)	109,0(1)
$\text{O}_1 \text{Si}_1 \text{O}_3^{2a}$	110,4(1)	110,2(2)	$\text{O}_2 \text{Si}_2 \text{O}_1$	110,4(1)	110,7(2)
$\text{O}_1 \text{Si}_1 \text{O}_3$	108,7(1)	109,2(3)	$\text{O}_2 \text{Si}_2 \text{O}_2$	108,7(1)	108,9(1)
$\text{O}_1^{2a} \text{Si}_1 \text{O}_3$	108,7(1)	109,2(3)	$\text{O}_3 \text{Si}_2 \text{O}_1$	108,7(1)	108,3(2)
$\text{O}_1^{2a} \text{Si}_1 \text{O}_3^{2a}$	110,4(1)	110,2(2)	$\text{O}_3 \text{Si}_2 \text{O}_2^s$	110,4(1)	110,4(1)
$\text{O}_3 \text{Si}_1 \text{O}_3^{2a}$	109,5(1)	110,0(2)	$\text{O}_1 \text{Si}_2 \text{O}_3^s$	109,6(1)	109,6(1)

Tableau 4-9 : Modifications des angles Si-O-Si après un affinement sans contraintes.
 O^{2a} : est l'atome obtenu par symétrie d'axe binaire autour de l'axe cristallographique a .

Afin de refléter la qualité du modèle, les paramètres Q et $G.O.F.$ qui ont été définis dans le chapitre III sont utilisés :

Pour ce premier affinement, nous obtenons : $Q = 306$ et $G.O.F. = 4,74$.

D'après cet affinement, on peut raisonnablement admettre l'hypothèse que les distances Si-O sont inchangées par l'application du champ électrique. Seuls les angles semblent affectés. Des études basées sur des calculs théoriques montrent la stabilité de ses liaisons. Elles concluent qu'il faut une énergie importante pour les modifier, en terme de distance, contrairement à des réarrangements par rotations (Nada *et al.* 1990, Lasaga *et al.* 1988).

Cela nous permet alors d'introduire un modèle plus restrictif qui a donc beaucoup moins de paramètres indépendants à affiner.

IV.E.5.b.β) Modèle restreint

En considérant que les liaisons sont assez rigides, nous avons affiné un modèle en introduisant les distances initiales siliciums/oxygènes comme restrictions sur la structure. Ceci introduit huit restrictions par rapport au modèle libre et abaisse le nombre de paramètres indépendants de douze à quatre. L'accord entre les variations des intensités mesurées et celles calculées est aussi bon que dans un modèle libre si l'on se réfère aux paramètres de confiance Q et $G.O.F.$:

$$Q = 314$$

$$G.O.F. = 3,87.$$

Le modèle affiné avec restrictions de distances paraît donc plus satisfaisant (Q équivalent et $G.O.F.$ plus faible).

Le résultat de cet affinement, en terme de déplacement atomique, est donné dans le tableau suivant :

	dx (Å)	dy (Å)	dz (Å)
Si₁	fixe l'origine		
Si₂	-0,0017(3)	-0,0024(3)	0,0067(8)
O₁	-0,0014(8)	-0,0106(12)	-0,0023(12)
O₂	0,0033(10)	0,0014(8)	-0,0045(14)
O₃	-0,0020(8)	-0,0008(8)	-0,0055(12)

Tableau 4-10 : Variations des paramètres de position.

Les déplacements observés en restreignant les distances sont équivalents à ceux obtenues lors de l'affinement du modèle libre. Seules les variations en y et z pour l'atome O_1 sont très différentes.

Les variations d'intensité calculées et observées en fin d'affinement sont les suivantes (cf. tableau 4-11).

$$\eta_{obs/calc} = \left| \frac{2(F(V_+)^2 - F(V_-)^2)}{(F(O_+)^2 + F(O_-)^2)} \right|_{obs/calc}$$

H	K	L	sin (θ) / λ	η_{obs} (%)	η_{calc} (%)	$\eta_{obs} - \eta_{calc}$	σ (%)	$(\eta_{obs} - \eta_{calc}) / \sigma$	
8	0	0	0,9401	1,78	1,4565	0,32	0,21	1,5406	LURE
8	-8	0	0,9402	2	1,4565	0,54	0,21	2,5883	
8	-4	-2	0,8349	-1,37	-0,9373	-0,43	0,25	-1,7309	
8	-4	2	0,8349	-1,21	-0,9373	-0,27	0,25	-1,0909	
8	-4	-3	0,8602	-1,65	-1,4612	-0,19	0,24	-0,7867	
8	-4	3	0,8602	-1,22	-1,4612	0,24	0,24	1,005	
12	-6	0	1,2213	0,08	0,287	-0,21	0,13	-1,5926	
10	-5	0	1,0177	0,12	0,2486	-0,13	0,19	-0,6769	
6	-2	-2	0,6488	-1,44	-3,1487	1,71	0,3	5,6957	
6	-8	2	0,8674	3,97	1,8619	2,11	0,24	8,7837	
7	-8	-1	0,8921	1,99	0,9702	1,02	0,23	4,4338	
7	-8	1	0,8921	1,67	1,4665	0,2	0,23	0,8847	
8	-1	1	0,892	-0,82	-1,1639	0,34	0,23	1,4954	
8	4	0	1,2437	-3,86	-3,8842	0,02	0,12	0,2019	
8	-4	0	0,8142	-0,63	-1,1511	0,52	0,25	2,0843	
8	-5	3	0,8682	-1,16	-0,6518	-0,51	0,24	-2,1177	
8	-1	-1	0,892	-2,27	-1,1795	-1,09	0,23	-4,7411	
8	0	1	0,9447	-1,64	-2,292	0,65	0,21	3,1049	
6	2	0	0,8474	-4,43	-3,0879	-1,34	0,24	-5,5921	
-2	2	-2	0,2991	-0,73	-2,6164	1,89	0,4	4,7159	
-10	5	0	1,0177	0,34	0,2397	0,1	0,19	0,5279	
10	-5	0	1,0177	0,36	0,2478	0,11	0,19	0,5907	
6	-2	-2	0,6488	-1,48	-3,1454	1,67	0,3	5,5513	
-8	4	2	0,8349	-1,59	-0,9306	-0,66	0,25	-2,6378	
8	-4	-2	0,8349	-1,73	-0,9306	-0,8	0,25	-3,1974	
8	-4	2	0,8349	-2,03	-0,9306	-1,1	0,25	-4,3974	
5	2	-1	0,7397	2,01	1,8377	0,17	0,27	0,6382	
7	-8	1	0,8921	1,52	1,4665	0,05	0,23	0,2325	
0	6	0	0,7051	0,33	0,3141	0,02	0,28	0,057	
2	0	6	0,6028	0,82	0,5112	0,31	0,31	0,9961	

Tableau 4-11 : Liste des variations d'intensité calculées et observées à la fin de l'affinement restreint. La réflexion 8 -8 -1 équivalente à la 8 0 1 a été supprimée lors de l'affinement final, seul celle correspondant le plus à la théorie a été conservée.

Concernant ce tableau, plusieurs commentaires sont à faire :

- globalement, les déviations $(\eta_{obs} - \eta_{calc})/\sigma$ sont faibles et notre modèle affiné reproduit bien les valeurs observées.
- toutes les mesures effectuées ont le même signe que celles calculées.
- les réflexions à bas angle sont en plus grand désaccord mais, grâce à leur faible poids, elles ne jouent que très peu lors de l'affinement. C'est le cas de la réflexion $-2\ 2\ -2$, mesurée sur CAD4, qui est égale à -0,73 % lors de la mesure et -2,61% pour le modèle obtenu.
- il n'y a pas de correspondance exacte entre les variations observées et celles calculées pour toutes les réflexions. Certaines ne sont pas en accord avec le modèle obtenu. Par exemple, pour la réflexion $6\ -8\ 2$, la valeur observée est de 3,97 % et celle calculée est de 1,86 %.

IV.E.5.b.γ) Interprétation

IV.E.5.b.γ.1) Présentation des différentes descriptions utilisées

Il nous faut trouver une ou plusieurs descriptions pour expliquer les modifications des positions atomiques. La structure sans champ électrique nous permet d'en choisir deux : une première approche où l'on regarde les tétraèdres un par un et, une seconde, où l'on s'intéresse aux enchaînements de tétraèdres au sein de la maille.

- La première approche est basée sur les angles et distances formant les différents tétraèdres (géométrie des tétraèdres). Ces derniers sont au nombre de deux :
 - un premier tétraèdre, dont le centre est le silicium Si_1 , possède la symétrie d'ordre deux de l'axe cristallographique a . Pour caractériser ce tétraèdre, il nous faut connaître deux distances Si_1-O_i ainsi que quatre angles $O_i-Si_1-O_j$.
 - un second tétraèdre, dont le centre est le silicium Si_2 , ne possède pas de contrainte de symétrie. Pour le définir, nous avons besoin de quatre distances $Si-O$ et six angles $O-Si-O$.

Au total ce modèle contient six distances et dix angles, soit seize paramètres.

- La seconde approche est une vision plus globale de la structure (enchaînement des tétraèdres). On utilise les trois angles de pont $Si_i-O_j-Si_k$ pour expliquer la réorientation des tétraèdres les uns par rapport aux autres. Ensuite, on donne les réorientations des tétraèdres dans la maille à l'aide de la rotation autour des axes cristallographiques et des translations. On utilise un seul angle de rotation autour de a pour Si_1 . Pour le tétraèdre Si_2 il faut connaître trois rotations et trois translations car il ne possède pas de contrainte de symétrie. Au total, cela fait sept angles de rotation et trois translations ; soit dix paramètres.

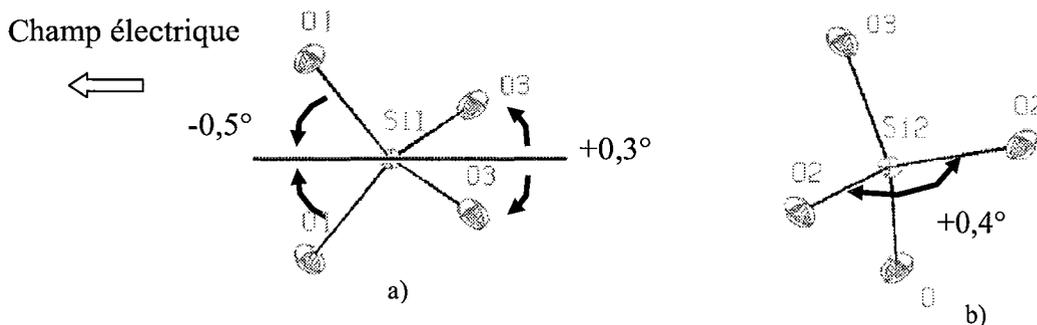
IV.E.5.b.γ.2) En utilisant la première description :

Compte tenu des restrictions appliquées lors de l'affinement (distances Si_i-O_j contraintes), cette approche se résume alors à des modifications de dix angles O-Si-O. Ces modifications sont données dans le tableau 4-12 et représentées sur la figure 4-21.

			E=0	Avec champ	
O ₁	Si ₁	O ₁ ^{2a}	109,06	-0,5 (1)	angles égaux par symétrie
O ₁	Si ₁	O ₃	110,40	+0,2 (1)	
O ₁ ^{2a}	Si ₁	O ₃	108,71	-0,1 (1)	
O ₁	Si ₁	O ₃	108,71	-0,1 (1)	
O ₁	Si ₁	O ₃ ^{2a}	110,40	+0,2 (1)	
O ₃	Si ₁	O ₃ ^{2a}	109,55	+0,25 (10)	
O ₂	Si ₂	O ₃	109,06	-0,2 (1)	
O ₂	Si ₂	O ₁	110,40	-0,2 (1)	
O ₂	Si ₂	O ₂	108,71	+0,4 (1)	
O ₃	Si ₂	O ₁	108,71	0,0 (1)	
O ₃	Si ₂	O ₂	110,40	0,0 (1)	
O ₁	Si ₂	O ₂	109,55	0,0 (1)	

Tableau 4-12 : Variations des angles des deux tétraèdres (en degrés).

O^{2a} : est l'atome obtenu par symétrie d'axe binaire autour de l'axe cristallographique a .



Comme dans le cas du modèle libre, nous obtenons deux angles du tétraèdre Si_1 modifiés ($O_1-Si_1-O_1^{2a}$ et $O_3-Si_1-O_3^{2a}$), les deux autres étant compris dans l'erreur de détermination. Ces deux angles correspondent aux liaisons liant l'atome de silicium central (Si_1 sur l'axe de symétrie deux) aux quatre chaînes $\sim O_2-Si_2-O_2\sim$ (formées par l'autre type de tétraèdre Si_2) qui l'entourent (cf. figure 4-22).

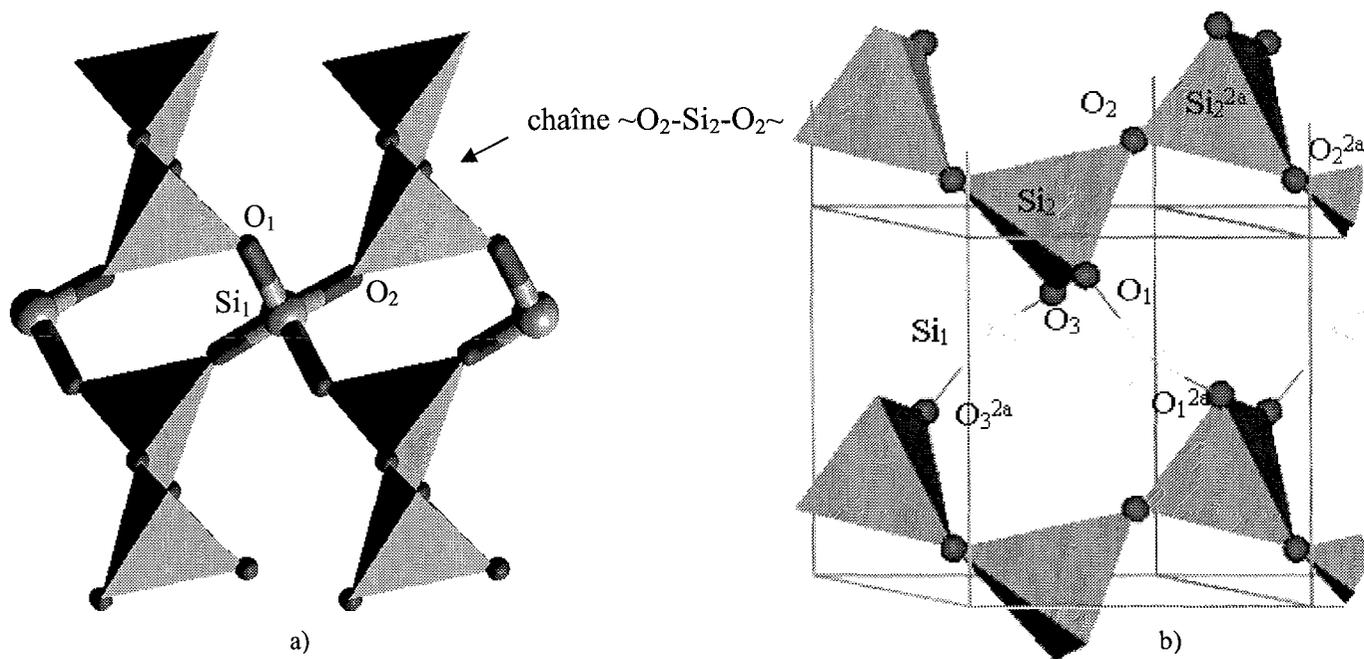


Figure 4-22 : *Tétraèdre Si_1 entouré de quatre chaînes composées de tétraèdres Si_2*
a) suivant l'axe cristallographique a.
b) suivant l'axe b^ .*

L'angle $O_1-Si_1-O_1^{2a}$ diminue de $0,4^\circ$ et $O_3-Si_1-O_3^{2a}$ augmente de $0,3^\circ$. En regardant dans la direction du champ électrique par rapport à ce tétraèdre, on pourrait plutôt penser, d'après un raisonnement simple, que les résultats vont être à l'opposé de ce que l'on trouve. En effet, les atomes d'oxygène portent une charge globalement négative ($-0,6 e^-$). Donc, dans un champ électrique E , ils devraient se déplacer dans la direction opposée au champ. Ici, l'inverse est observé. Cela n'a rien de surprenant sachant que ce groupement n'est pas isolé et que chaque atome d'oxygène est lié à un autre silicium. Il faut analyser les interactions entre les chaînes Si_2 et les groupements centraux Si_1 . Cette analyse est réalisée dans le second modèle présenté ci après.

En ce qui concerne le tétraèdre Si_2 , le seul angle dont la modification est significative est l'angle $O_2-Si_2-O_2$ qui forme les chaînes $(\sim O_2-Si_2-O_2\sim)$ dans la direction du champ. Celui-ci augmente également de $0,4^\circ$ (cf. figure 4-21 b).

En conclusion, pour cette première description des modifications structurales, on peut dire que:

- Les modifications obtenues sont faibles. Le fait de restreindre les distances silicium oxygène, n'empêche pas la convergence lors de l'affinement.
- Seulement trois angles sont modifiés ; les sept autres ayant des variations égales ou inférieures à deux écart-types de ceux-ci.
- Si l'on considère les tétraèdres comme étant indépendants, les modifications observées pour le tétraèdre Si_1 ne sont pas en accord avec l'effet attendu d'un champ sur des charges ponctuelles.

Cette première approche, à elle seule, ne suffit pas à donner des explications sur les modifications observées. Une vue plus globale de la structure est nécessaire.

IV.E.5.b.γ.3) En utilisant la seconde description :

Cette approche est basée sur les réorientations des tétraèdres les uns par rapport aux autres et les réorientations au sein de la maille cristallographique.

- les tétraèdres se réorientent les uns par rapport aux autres en modifiant les angles de pont ($Si_i-O_j-Si_k$).

Ces angles sont au nombre de trois. Deux angles lient le tétraèdre Si_1 aux tétraèdres Si_2 et un angle de pont lie les tétraèdres Si_2 entre eux pour former les chaînes $(\sim O_2-Si_2-O_2\sim)$.

Les modifications obtenues pour ces angles sont les suivantes (cf. tableau 4-13) et sont représentées sur la figure 4-23.

	initialement	Variation sous champ
$\text{Si}_1\text{-O}_3\text{-Si}_2$	143,67 (9) °	-0,08 (11) °
$\text{Si}_1\text{-O}_1\text{-Si}_2$		-0,20 (9) °
$\text{Si}_2\text{-O}_2\text{-Si}_2$		-0,41 (10) °

Tableau 4-13 : Variations des angles de pont.

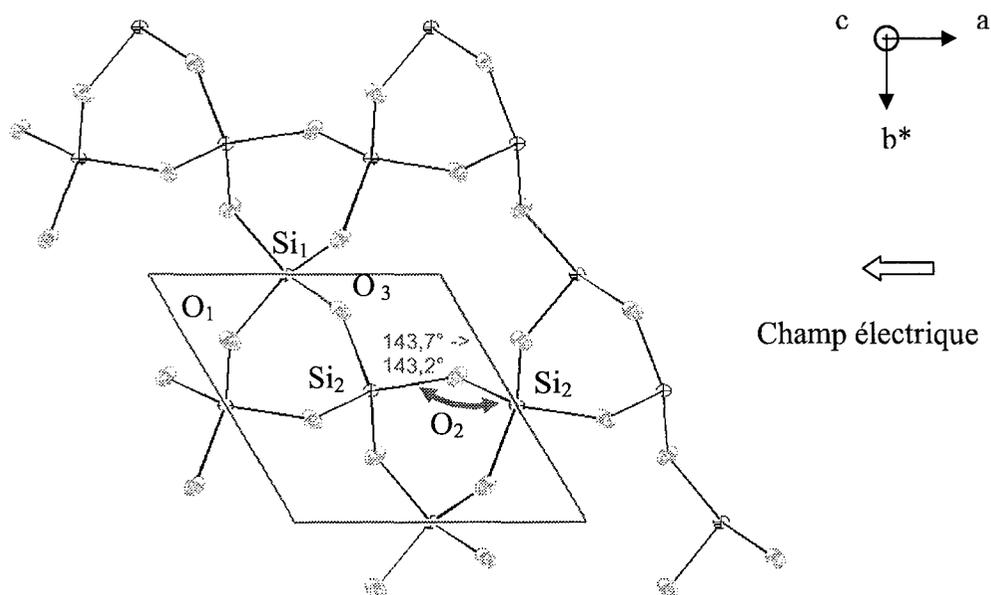


Figure 4-23 : Visualisation des modifications des angles de pont.

L'angle $\text{Si}_2\text{-O}_2\text{-Si}_2$ permettant de former les chaînes $(\sim\text{O}_2\text{-Si}_2\text{-O}_2\sim)$ est modifié de manière très significative. L'angle de pont $\text{Si}_1\text{-O}_1\text{-Si}_2$ est lui aussi changé en voyant sa valeur diminuer de 0,20(9) °.

- Ce changement s'accompagne d'un réarrangement des tétraèdres au sein de la maille modélisé par des rotations et des translations :

Pour donner ces informations, nous avons choisi un repère orthogonal défini par les axes cristallographiques a , c et l'axe b^* du réseau réciproque correspondant.

Le tétraèdre n'étant pas rigide, la rotation globale de celui-ci autour d'un axe est déterminée de la façon suivante :

Pour trouver la rotation d'un tétraèdre SiO_4 autour d'une axe x , dans un repère (x,y,z) orthogonal direct, nous projetons les quatre atomes d'oxygène dans le plan (y,z) perpendiculaire à x (cf. figure 4-24). Nous calculons alors les rotations des liaisons Si-

O' (avec O' la projection de O) dans ce plan. La rotation du tétraèdre est alors calculée comme étant la moyenne des rotations de ces quatre liaisons.

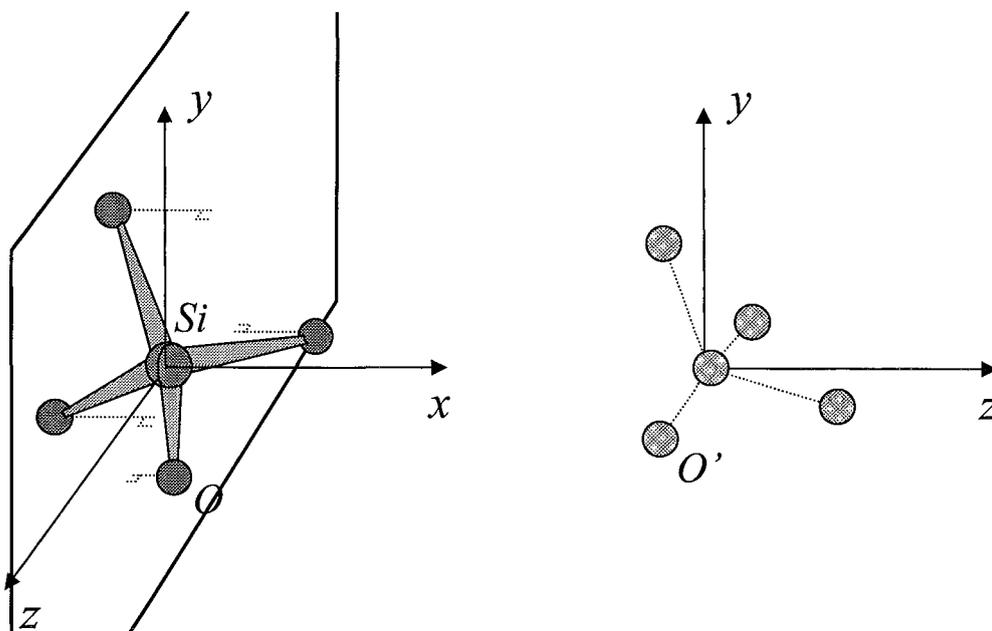


Figure 4-24 : Méthode pour le calcul de la rotation globale du tétraèdre SiO_4 autour de l'axe x .

La translation n'est autre que celle de l'atome lourd (Si) central.

Pour le tétraèdre Si_1 , l'unique rotation autour de l'axe a est de $0,17^\circ$ (10).

Les résultats pour le tétraèdre Si_2 sont les suivants :

Rotations	Angle ($^\circ$)
autour de l'axe cristallographique a	0,1 (1)
autour de l'axe du réseau réciproque b^*	0,4 (1)
autour de l'axe cristallographique c	0,0 (1)

Tableau 4-14 : Rotations du tétraèdre Si_2 autour de 3 axes orthogonaux.

Translation	Å
suisant l'axe cristallographique a	- 0,0017 (3)
suisant l'axe du réseau réciproque b^*	-0,0021 (3)
suisant l'axe cristallographique c	0,0067 (8)

Tableau 4-15 : Translations du tétraèdre Si_2 suivant 3 axes orthogonaux.

L'angle que fait $\text{Si}_2\text{-O}_2$ avec l'axe a diminue de $0,4^\circ$. Il y a donc réalignement de cette liaison, en direction du champ, à l'aide d'une rotation globale du tétraèdre Si_2 . La figure 4-25 où une projection de la structure le long de b^* est représentée, illustre ce réalignement.

Ces modifications d'angles se faisant sur des tétraèdres quasiment rigides, cela entraîne un rapprochement des siliciums formant cette chaîne. Ce rapprochement se fait par translation du tétraèdre tout entier. On peut définir l'épaisseur de ces chaînes, dans une direction, par la distance entre les atomes de silicium projetée sur cette direction. On observe alors une diminution de l'épaisseur de chaîne de $0,013 \text{ \AA}$ suivant l'axe c , $0,003 \text{ \AA}$ suivant l'axe a et une augmentation de $0,003 \text{ \AA}$ suivant b^* (cf. figures 4-25 et 4-26). Ces modifications se font en grande partie grâce à l'atome de pont O_2 . Ceci est cohérent avec le fait que la modification la plus importante interne au tétraèdre Si_2 soit celle de l'angle $\text{O}_2\text{-Si}_2\text{-O}_2$.

Pour visualiser ces modifications, nous pouvons, dans un premier temps, regarder les modifications pour une chaîne $\sim\text{O}_2\text{-Si}_2\text{-O}_2\sim$ perpendiculaire à l'axe du réseau réciproque b^* (figure 4-25) puis perpendiculairement à l'axe cristallographique a (figure 4-26). Les déplacements sont symbolisés par des flèches droites et les rotations par des flèches courbes.

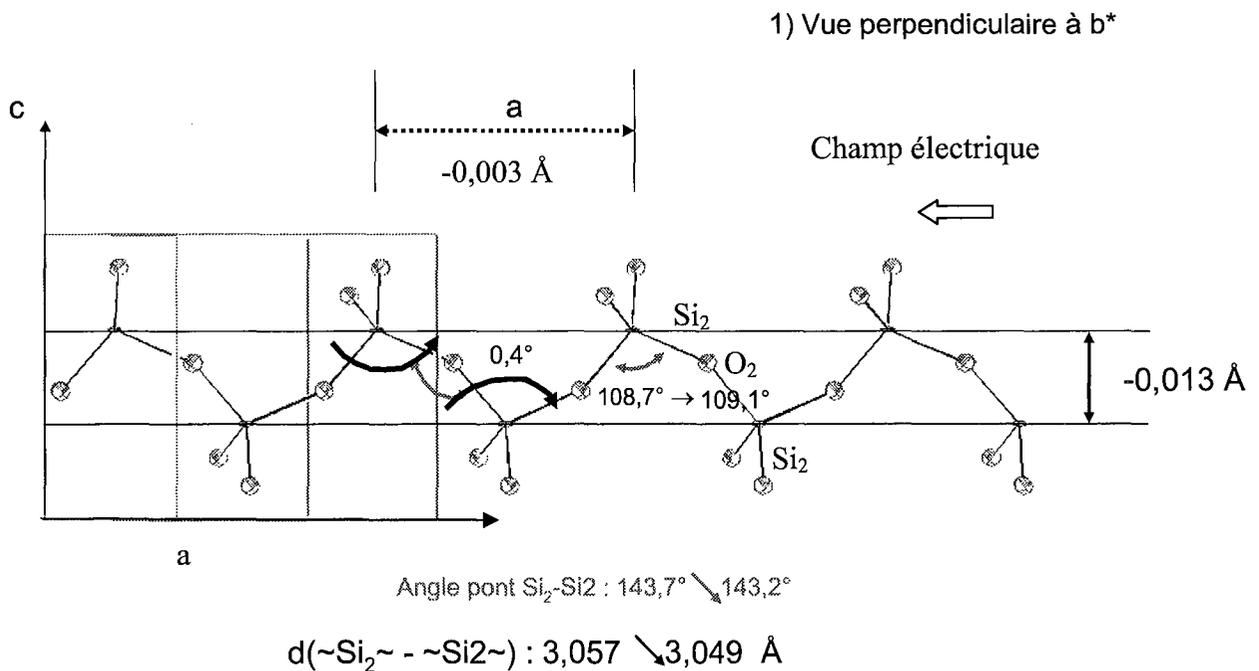


Figure 4-25 : Représentation des modifications et réarrangements des tétraèdres Si_2 en projection suivant b^* .

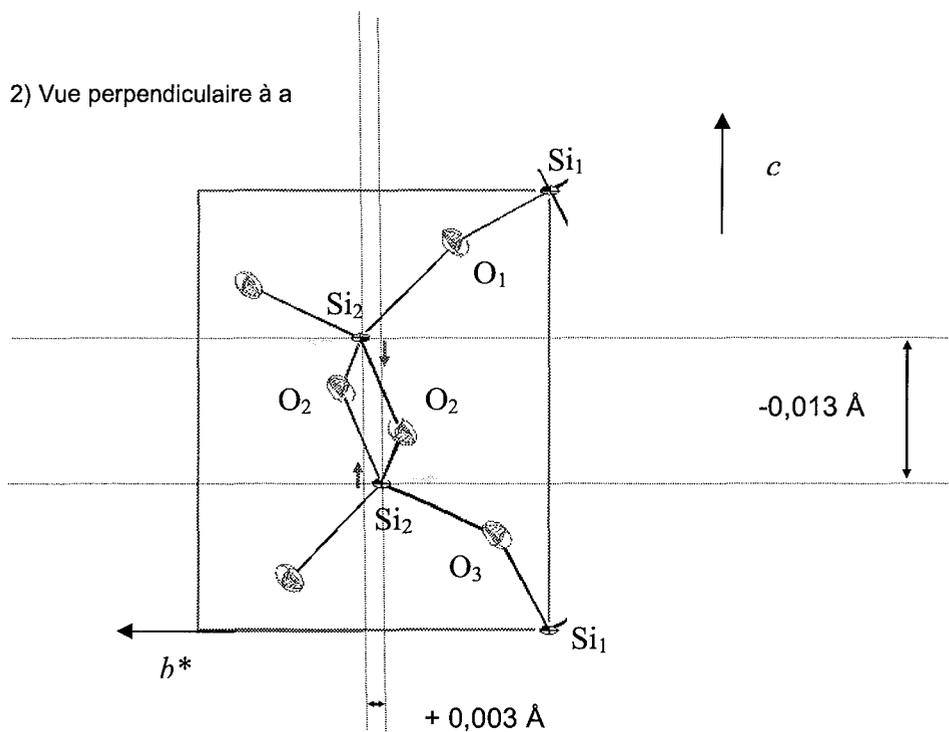


Figure 4-26 : Représentation des modifications et réarrangements des tétraèdres Si_2 en projection suivant a .

En résumé, en ce qui concerne les chaînes de tétraèdres suivant la direction du champ, on observe leur réarrangement. Ce réarrangement s'opère autour d'un atome central Si_1 qui se situe sur l'axe binaire. Les quatre chaînes autour de cet axe deviennent plus compactes en se rapprochant les unes des autres. Ce rapprochement se fait en alignant la liaison Si_2-O_2 avec la contrainte appliquée par le champ électrique.

Le réarrangement des quatre chaînes $\sim Si_2 \sim$ autour d'un atome Si_1 s'effectue de la manière suivante :

- le tétraèdre SiO_4 tourne autour de l'axe binaire et se déforme (l'angle $O_1-Si_1-O_1^{2a}$ diminue et l'angle $O_3-Si_1-O_3^{2a}$ augmente). L'angle de rotation, très faible, est de $0,17^\circ$.
- les chaînes deviennent plus compactes et la liaison Si_2-O_2 , la plus proche de l'axe cristallographique a , se réaligne dans cette direction.

On peut, à l'aide d'une projection de la structure le long de la direction de l'application du champ, avoir une vue des modifications dans le plan (b^*,c) (figure 4-27).

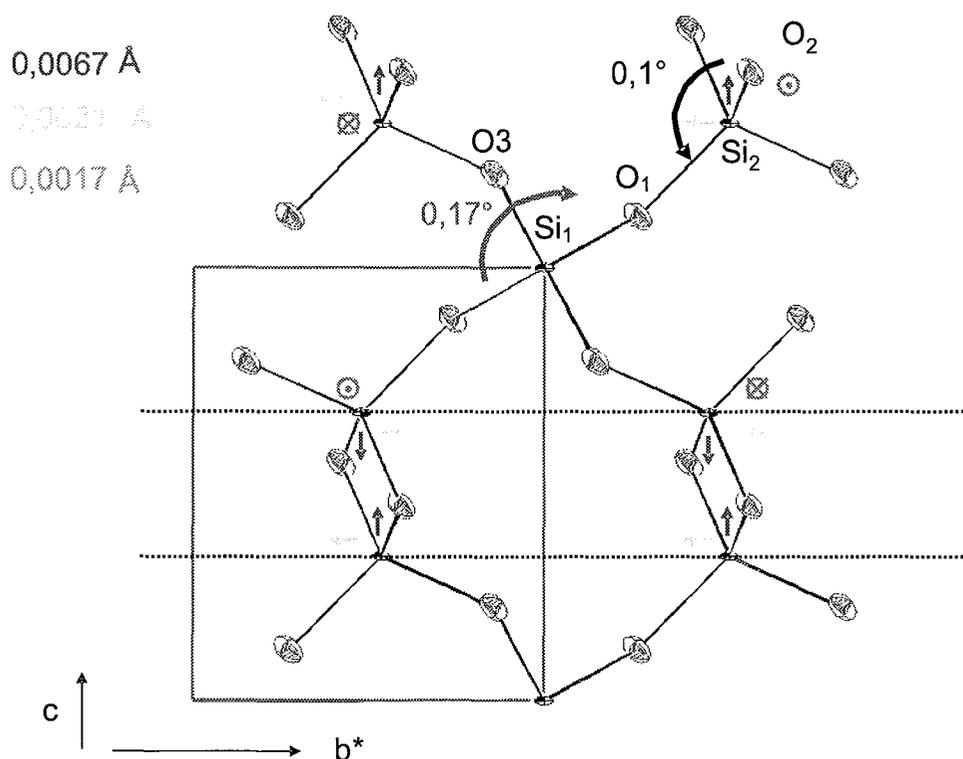


Figure 4-27 : Représentation des modifications et réarrangements des quatre chaînes de tétraèdres Si_2 autour de Si_1 en projection suivant a .

Les modifications du tétraèdre Si_1 sont essentiellement induites par le réarrangement des quatre chaînes qui lui sont liées. Il subit une plus forte déformation que Si_2 .

Conclusion :

Les modifications obtenues avec cet affinement permettent de définir quelques règles pour représenter et analyser les changements d'une telle structure :

- La première conclusion concerne les distances entre atomes de silicium et d'oxygène qui sont inchangées. Cela prouve la rigidité d'une telle structure.
- Ensuite, il apparaît que ce qui dirige les modifications est essentiellement une réorientation des tétraèdres qui forment des chaînes alignées avec le champ électrique.

La description des variations de structure, en termes de modification intra tétraèdre, (approche 1) et de leur réarrangement dans la maille (approche 2), permet d'avoir une vision simple des modifications structurales. Les déplacements atomiques étant faibles, il faut en effet s'appuyer sur une description en terme d'angles et de distances pour conclure.

Les tétraèdres ayant une liaison proche de la direction du champ sont très peu déformés et se réorientent pour que cette liaison en soit encore plus proche. Ceci leur permet d'avoir la symétrie imposée par le champ électrique (cas du tétraèdre Si_2).

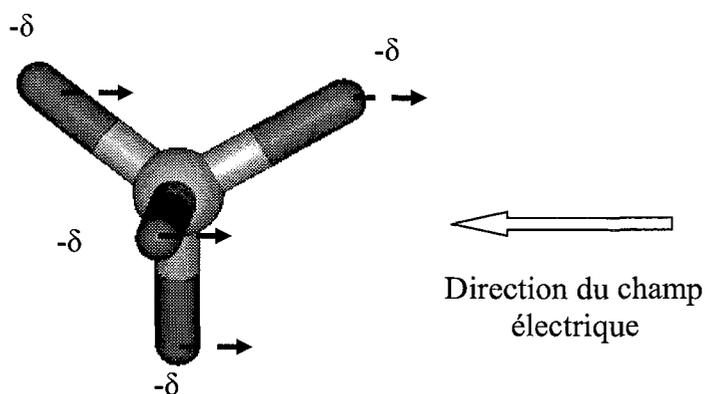


Figure 4-28 : Forces exercées sur un tétraèdre SiO_4 de type Si_2 .

Pour un tétraèdre qui n'a pas d'orientation préférentielle, c'est une déformation interne qui s'opère, induite par la réorientation du premier type de tétraèdre qui l'entoure (cas du tétraèdre Si_1).

IV.E.5.d) Affinement en théorie dynamique des variations structurales

Etant donnée la qualité cristalline de nos échantillons, un affinement utilisant la théorie dynamique de la diffraction paraît plus adapté. Pour cela, nous avons utilisé la méthode décrite dans le chapitre III. Les coefficients $n(H)$, pour chaque réflexion H , sont obtenus à partir des facteurs de structure qui sont eux même obtenus à partir du modèle multipolaire affiné avec nos données (cf. chapitre IV.D).

Les valeurs des coefficients n_H introduits lors de l'affinement dynamique sont les suivants :

H K L	Sin(θ)/ λ	$n(H)$		H K L	Sin(θ)/ λ	$n(H)$
8 0 0	0,9401	1,0048		8 -1 -1	0,892	1,0039
8 -8 0	0,9402	1,0048		8 0 1	0,9447	1,0027
8 -4 -2	0,8349	1,0026		8 8 1	0,9447	1,0027
8 -4 2	0,8349	1,0026		6 2 0	0,8474	1,0126
8 -4 -3	0,8602	1,0034		-2 2 -2	0,2991	1,0016
8 -4 3	0,8602	1,0034		-10 5 0	1,0177	1,0028
12 -6 0	1,2213	1,2275		10 -5 0	1,0177	1,0019
10 -5 0	1,0177	1,0019		6 -2 -2	0,6488	1,0017
3 -4 1	0,4337	1,0021		-8 4 2	0,8349	1,0039
6 -2 -2	0,6488	1,0017		8 -4 -2	0,8349	1,0026
6 -8 2	0,8674	1,0041		8 -4 2	0,8349	1,0026
7 -8 -1	0,8921	1,0042		5 2 -1	0,7397	1,0022
7 -8 1	0,8921	1,004		7 -8 1	0,8921	1,004
8 -1 1	0,892	1,0042		0 6 0	0,7051	1,0021
8 4 0	1,2437	1,373		2 0 6	0,6028	1,0011
8 -4 0	0,8142	1,0028				
8 -5 3	0,8682	1,0034				

Tableau 4-16 : Données et résultats de l'affinement en utilisant la théorie dynamique.

L'affinement est alors réalisé en utilisant la même stratégie que celle utilisée pour le modèle cinématique. On applique les huit restrictions de distance. En fin d'affinement, les facteurs d'accords comparés à ceux obtenus précédemment sont alors :

	Théorie cinématique	Théorie dynamique
Q	314	319
$G.O.F.$	3,87	3,99

Tableau 4-16 : Facteurs d'accords après affinement.

Si on se fie uniquement à ces valeurs, le modèle issu de la théorie cinématique apparaît comme étant celui qui reproduit le mieux les données enregistrées. Mais cet écart étant faible et très sensible aux erreurs (σ_H) attribués aux mesures, cette conclusion n'est pas évidente. Il nous faut d'autres critères de comparaison.

Si on observe les valeurs des coefficients $n(H)$ du tableau 4-16, on peut en tirer certaines conclusions :

- La plupart des coefficients sont proches de 1.0, ceci est lié au fait que ces réflexions ont un facteur de structure très grand. Ils sont donc, dans ce cas, très sensibles à la qualité cristalline. $8\ 4\ 0$ et $12\ -6\ 0$ sont des réflexions dont le facteur de structure est

dix à cent fois plus faible et sont alors plus proches de la théorie cinématique ($n(H) \sim 1,3$).

- Notre hypothèse simplificatrice (cf. chapitre III.B.3) où $I(H) = K \cdot F(H)^n$ (avec $n=1$ pour la théorie dynamique) est donc acceptable.

Ainsi, l'affinement devrait aboutir à des variations de paramètres, deux fois plus grandes que celles déterminées dans une approche cinématique. En effet, lors d'un affinement par méthode de moindres carrés, seuls les calculs des dérivées $\frac{d(I(\bar{H}))}{d(F(\bar{H}))}$

sont affectées par cette hypothèse. Ainsi :

$$\frac{dI_{cin}(H)}{I(H)} = 2 \cdot K \cdot \frac{dF}{F} \approx 2 \cdot \frac{dI_{dyn}(H)}{I(H)}$$

où F représente le facteur de structure, $I(H)$ l'intensité, $I(H)_{cin}$ et $I(H)_{dyn}$ les intensités calculées pour la théorie cinématique et dynamique respectivement.

L'équation des moindres carrés à résoudre est inchangée :

$$\underline{A}_{cin} \cdot \underline{dx}_{cin} = \underline{k}_{cin}$$

$$\text{d'où} \quad \underline{A}_{dyn} \cdot \underline{dx}_{dyn} = \underline{k}_{dyn} \quad \text{qui devient} \quad \underline{A}_{cin} \cdot \underline{dx}_{dyn} = 2 \cdot \underline{k}_{cin}$$

d'où on déduit immédiatement :

$$dx_{dyn} = 2 \cdot dx_{cin}$$

On retrouve bien des variations doubles que celles obtenues dans une approche cinématique.

Les modifications d'angles, comparées à celles obtenues avec un affinement utilisant la théorie cinématique, sont alors les suivantes :

- Pour les angles internes à chaque tétraèdre :

			modèle non perturbé	modèle perturbé	
			E=0	Δ angle cinématique	Δ angle dynamique
O	Si	O	109,06	-0,5	-0,8
O	Si	O3	110,4	0,2	0,4
O	Si	O3	108,71	-0,1	-0,3
O	Si	O3	110,4	-1,8	-2,0
O	Si	O3	108,71	1,9	2,1
O3	Si	O3	109,55	0,1	0,5
O2	Si2	O3	109,06	-0,3	-0,6
O2	Si2	O	110,4	-0,2	0,7
O2	Si2	O2	108,71	0,4	0,9
O3	Si2	O	108,71	0,0	-0,1
O3	Si2	O2	110,4	0,0	0,0
O	Si2	O2	109,55	0,0	0,0

Tableau 4-17 : Variations des angles des deux tétraèdres, par rapport au modèle non perturbé, calculées par la théorie dynamique et par la théorie cinématique.

Si l'on calcule les rapports entre les variations issues de la théorie dynamique et cinématique on trouve des valeurs comprises entre 1,1 et 5. La moyenne est, quant à elle, de 2,39 avec un écart type de 1,25. Ceci est dû au fait que les coefficients $n(H)$ sont différents de un.

- Pour les angles de pont :

	Initialement (°)	Δ angle, théorie cinématique (°)	Δ angle, théorie dynamique (°)
Si ₁ -O ₃ -Si ₂	143,67 (9)	-0,08 (11)	-0,19 (12)
Si ₁ -O ₁ -Si ₂		-0,20 (9)	-0,43 (10)
Si ₂ -O ₂ -Si ₂		-0,47 (10)	-0,94 (10)

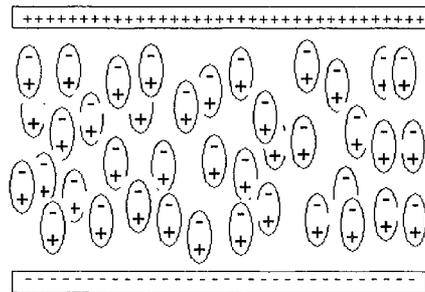
Tableau 4-18 : Variations des angles de pont en théorie dynamique comparées aux résultats issus de la théorie cinématique.

Les modifications d'angles en théorie dynamique sont donc sensiblement doubles par rapport à celles obtenues lors de l'affinement en théorie cinématique.

IV.E.5.e) Conclusion

Les facteurs d'accord sont équivalents pour les deux théories. Les variations de paramètres sont doubles en théorie dynamique par rapport à celles obtenues en théorie cinématique. Qualitativement, notre modèle perturbé, est donc raisonnable. Du point de vue quantitatif, nous connaissons les valeurs des déplacements atomiques lors de l'utilisation de la théorie cinématique de la diffraction. Selon la qualité cristalline de l'échantillon étudié, ces valeurs peuvent être comprises entre la valeur issue de la théorie cinématique et cette même valeur doublée (théorie dynamique = cristal parfait).

IV.E.6) Détermination de la polarisation de la structure



Le calcul de la polarisation induite par l'application du champ électrique, à partir des modifications structurales, est un moyen rapide de vérifier la vraisemblance de notre modèle perturbé. Ce calcul, mené à partir de nos résultats expérimentaux, permet de retrouver une quantité physique mesurée par d'autres méthodes.

En effet, on peut comparer la polarisation, déterminée d'après les valeurs des coefficients du tenseur diélectrique connus, à celle calculée d'après les déplacements de charges issus de notre modèle.

IV.E.6.a) Par mesure des coefficients diélectriques

La polarisation électrique est définie par :

$$P_i = \varepsilon_0 (\varepsilon_{ij} - 1) E_j$$

avec pour tenseur diélectrique (donné dans le même repère que celui utilisé pour les propriétés piézoélectriques) :

$$\begin{Bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{Bmatrix}$$

Pour le quartz alpha : $\varepsilon_{11}=4,52$ et $\varepsilon_{33}=4,64$ (Bechmann (1958)).

Nous avons voulu déterminer la valeur du coefficient diélectrique sur nos échantillons. Le champ électrique étant parfaitement orienté suivant l'axe cristallographique a , il est alors assez simple de déterminer ε_{11} à l'aide de la mesure de la capacité ainsi réalisée. Pour cela, nous utilisons un pont de mesure HP 4192A « LF IMPEDANCE ANALYSER ». A l'aide de cet appareil, nous pouvons mesurer la capacité C à différentes fréquences. L'échantillon utilisé est issu de la même découpe que ceux mesurés sous champ électrique. Les caractéristiques de cette plaque sont les suivantes :

- dimensions de l'échantillon : $5*5*0.52$ (1) mm^3 .
- dimensions des électrodes : $10,9$ (1) mm^2 .
- coupe perpendiculaire à l'axe cristallographique a .
- les arrivées de courant sont ici directement fixées sur les électrodes à l'aide d'une goutte de laque d'argent.

On utilise alors la relation liant la capacité C et les caractéristiques de l'échantillon (épaisseur e , surface d'électrode S et coefficient diélectrique ε_{11})

$$\varepsilon = \frac{e C}{\varepsilon_0 S}$$

avec ε_0 la permittivité du vide égale à $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$.

Les résultats de ces mesures sont :

Fréquence de mesure	Capacité (pF)	Coefficient diélectrique
1000 kHz	0.82 (1)	4.4 (1)
100 kHz	0.82 (1)	4.4 (1)
50 kHz	0.83 (1)	4.5 (1)
10 kHz	0.83 (1)	4.5 (1)
5 kHz	0.84 (1)	4.5 (1)
1 kHz	0.83 (1)	4.5 (1)

Tableau 4-19 : Capacité (et coefficient diélectrique correspondant) de notre échantillon de quartz alpha coupe X en fonction de la fréquence de mesure.

La valeur du coefficient diélectrique mesurée est en parfait accord avec celle déterminée par d'autres auteurs. Cela confirme la bonne qualité de nos électrodes évaporées sur l'échantillon.

Aucune dérive en fréquence n'est observée. Ceci nous permet d'extrapoler la valeur du coefficient ϵ_{11} pour la fréquence des mesures de diffraction sous champ électrique (25 Hz).

Pour notre coupe avec cette valeur du champ appliqué, on obtient donc, à partir de ce coefficient, une polarisation dans la direction cristallographique a égale à :

$$P = \epsilon_0 (\epsilon_{11} - 1) E$$

soit $P = -1,8 \cdot 10^{-4} \text{ C.m}^{-2}$ dans la direction de l'axe cristallographique a .

IV.E.6.b) Par les déplacements atomiques observés

Expérimentalement, à partir de notre affinement, on obtient la polarisation en utilisant la formule suivante :

- Pour l'unité asymétrique nous avons pour polarisation (en C.m):

$$p_i = \sum_{\text{atomes } j} \frac{1}{m_i} \delta_{ji} \cdot q_j \cdot x_i$$

où δ_{ij} le déplacement de l'atome j suivant la direction i ; q_j la charge de cet atome et m_i la multiplicité du site.

- Ce qui donne, ramené au volume d'une maille (en C.m⁻²):

$$P_i = \frac{p_i \cdot Z}{V}$$

avec Z le nombre d'unités asymétriques par maille et V le volume de la maille.

Les charges pour les atomes de silicium et d'oxygène peuvent être :

- Celles issues de l'étude réalisée par R.F. Stewart *et al.* en 1980. Cette étude est basée sur la densité résiduelle obtenue après affinement sphérique des données de diffraction RX de Y. Le Page (1975). Stewart donne pour Si une charge de +1,0(1) e⁻ et de -0,5(1) e⁻ pour l'oxygène. Il détermine un pourcentage

d'ionicité pour la liaison Si – O de 25 %. Avec ces valeurs, on obtient une polarisation suivant a égale à :

$$P = -4,7 \cdot 10^{-4} \text{ C.m}^{-2}$$

Remarquons que cette valeur est basée sur la densité résiduelle issue d'un affinement ne faisant pas intervenir l'extension ou la contraction de la densité sphérique (paramètre κ du modèle multipolaire Hansen et Coppens).

- En prenant les valeurs issues de notre affinement multipolaire réalisé à partir des données RX que nous avons collectées sur Mach3 (cf. chapitre IV.D), nous obtenons :

$$(\text{Si}^{1,2(1)+} \text{ et } \text{O}^{-0,6(1)})$$

$$P = -5,5 \cdot 10^{-4} \text{ C.m}^{-2}.$$

IV.E.6.c) Conclusions

Quelle que soient les valeurs des charges retenues pour le calcul de la polarisation, la direction dans le cristal est conforme à celle donnée par la mesure de la constante diélectrique.

La valeur absolue de la polarisation est, elle aussi, en accord avec celle déduite de la mesure directe. N'oublions pas que notre modèle perturbé ne rend pas compte d'une éventuelle redistribution de la densité électronique dans les liaisons Si – O (à 75% covalentes d'après Stewart). On peut donc raisonnablement penser qu'une partie des électrons impliqués dans cette liaison voit sa distribution perturbée par l'application du champ électrique.

Remarquons que si l'on avait utilisé les résultats de l'affinement en théorie dynamique, le calcul de la polarisation donnerait une valeur proche du double par rapport à celle calculée ici à partir des résultats en théorie cinématique.

IV.E.7) Comparaison avec d'autres mesures

Récemment Pietsch *et al.* (2001) ont publié des mesures de variations des intensités de Bragg pour deux réflexions ($12 - 6 0$ et $8 - 4 0$) reportées dans le tableau 4-20 et comparées à nos mesures.

	Pietsch (30 kV.cm ⁻¹) ΔI/I %	Notre étude (28,8 kV.cm ⁻¹) ΔI/I %
12-6 0	1,8	0,08
8-4 0	0,6	-0,63

Tableau 4-20 : Comparaison des variations d'intensité pour les réflexions mesurées conjointement par l'équipe de Pietsch et notre équipe.

Il est évidemment difficile de tirer des conclusions à partir d'une information aussi limitée. Tout de même, ceci pose une question beaucoup plus importante : pourquoi leurs mesures de variations de l'intensité ne concordent pas du tout avec celles mesurées par notre montage ?

Le nombre important de réflexions dont la variation d'intensité observée est en accord avec celle issue d'un modèle raisonnable et intuitif nous conforte quant à la fiabilité de notre proposition. On peut se demander si la différence entre nos mesures et celles de Pietsch *et al.* a pour origine des erreurs de mesure ou si les échantillons, de différentes origines, réagissent différemment lors de l'application d'un champ électrique.

IV.F) Conclusion

Cette étude sur le quartz alpha sous champ électrique est la première ayant donnée des résultats convaincants. Le fait de retrouver le coefficient piézoélectrique d_{11} indique bien la qualité du champ appliqué (homogène et stable en valeur). Les modifications de position atomique obtenues sont des réarrangements et des déformations des tétraèdres formant la structure sans modification des distances Si-O. Pour le tétraèdre Si₂, il y a réalignement de celui-ci de manière à obtenir une liaison Si₂-O proche de la direction du champ électrique. L'affinement réalisé suivant la théorie dynamique et cinématique donne des facteurs d'accord proche. N'ayant pas encore réalisé les expériences sous champ électrique avec une résolution assez grande pour déceler le changement de qualité cristalline de l'échantillon, nous ne pouvons pas conclure sur une méthode. Les résultats, d'un point de vue qualitatif, sont bons pour les deux théories. Seules les valeurs sur ces modifications sont différentes en fonction de la théorie utilisée. Retrouver le bon signe de la polarisation ainsi que l'ordre de grandeur, permet d'avoir une confiance supplémentaire dans ces résultats.

L'étude de la densité électronique ayant donné des résultats satisfaisants, nous pourrions, avec des données en plus grand nombre, espérer modéliser une redistribution de la densité électronique non sphérique sous champ en utilisant ce modèle pour point de départ.

IV.G) Références

- Abrahams S. C., (1994) *Acta Cryst.*, **A50**, 658.
- Bechmann R., (1958) *Phys. Rev.* **110**, 1060.
- Becker, P. J. & Coppens, P., (1974) , *Acta Cryst.*, **A30**, 129.
- Becker, P. J. & Coppens, P., (1974) *Acta Cryst.*, **A31**, 417.
- Blessing R.H., (1987) *Crystallogr. Rev.* **1**.
- Blessing R.H., (1989) *J. Appl. Cryst.* **22**, 396.
- Blessing R.H., (1997) *J. Appl. Cryst.* **30**, 421.
- Clementi E. & Roetti C., (1974) "Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions", atomic data and nuclear data tables, **14**; 177.
- Clementi E., Raimondi D. L., (1963) *J. Chem. Phys.*, **38**, 2686.
- Dodd D. M., Fraser D. B., (1965) *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 673.
- Dousse J.-Cl. & Kern J., (1980) *Acta Cryst.*, **A36**, 966.
- DREADD, (1989) *J. Appl. Cryst.* **22**, 396.
- Hansen N. K. & Coppens P., (1978) *Acta Cryst.*, **A34**, 909.
- Lasaga A.C. & Gibbs G.V., (1988) *Phys. Chem. Minerals* **16**, 29.
- Le Page Y. & Donnay G., (1976) *Acta. Cryst.*, **B32**, 2456.
- Nada R., Catlow C.R.A., Dovesi R. & Pisani C., (1990) *Phys. Chem. Minerals* **17**, 353.
- ORTEP II, C. K. Johnson, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, (1976).
- Palmier D. thèse de soutenance en 1996 à Montpellier.
- Pietsch U., Stahn J., Davaasambuu J., Pucher A., (2001) *J.Phys.Chem.Solids* **62** 2129.
- RAFFIN, A. Filhol, I.L.L. (1987).
- Rees B., (1977) *Isr. J. Chem*, 180.
- Rees B., (1976) *Acta Cryst.*, **A32**, 483.
- Stewart R.F., Whitehead M.A. & Donnay G., (1980) *American Mineralogist* **65**, 324.

Tan C. Z. & Arndt J., (1996) *Physica B*, **225**, 202.

Yot P. thèse de soutenance en 1999 à Montpellier.

Young R. A. & Post B., (1962) *Acta Cryst.* **15**, 337.

Chapitre V

Isotypes du quartz alpha.

V.A) Introduction	151
V.B) GaPO ₄	151
V.B.1) <u>Structure initiale du phosphate de gallium GaPO₄</u>	151
V.B.1.a) <u>Présentation générale</u>	152
V.B.1.b) <u>Détermination expérimentale des charges atomiques</u>	154
V.B.1.c) <u>Les échantillons utilisés pour nos mesures</u>	155
V.B.2) <u>Etude sous champ électrique de GaPO₄</u>	156
V.B.2.a) <u>Conditions expérimentales</u>	156
V.B.2.b) <u>Obtention des variations d'intensité</u>	158
V.B.2.c) <u>Pondération des raies mesurées</u>	161
V.B.3.d) <u>Détermination des coefficients piézoélectriques de GaPO₄</u>	162
V.B.3.e) <u>Affinement en théorie cinématique des variations structurales</u>	165
V.B.3.e.α) <u>Présentation du modèle structural perturbé</u>	166
V.B.3.e.β) <u>Affinement libre</u>	169
V.B.3.e.γ) <u>Interprétation</u>	170
V.B.3.e.δ) <u>Conclusion</u>	186
V.B.3.f) <u>Détermination de la polarisation de la structure</u>	186
V.B.3.f.α) <u>Par mesure des coefficients diélectriques</u>	186

V.B.3.f.β) <u>Par les déplacements atomiques observés</u>	187
V.B.3.f.γ) <u>Conclusion</u>	188
V.B.4) <u>Conclusion</u>	188
V.C) <u>Références</u>	189

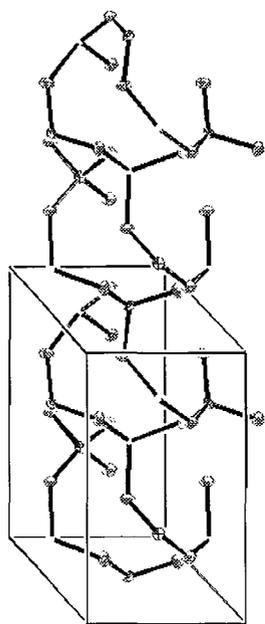
Chapitre V :

Isotypes du quartz alpha

V.A) Introduction

Les composés isotypes du quartz α , de formule générale $M^{III}X^V O_4$ ($M^{III}=B, Al, Ga, Fe, Mn$ et $X^V=P, As$) ont, eux aussi, des propriétés physiques exploitables et, en particulier, la piézoélectricité. En effet, le développement de systèmes utilisant des filtres hautes fréquences (GSM à 900Mhz) donne à ces composés un avenir prometteur en tant que candidats pour remplacer le quartz. En effet, la berlinite ($AlPO_4$) et l'orthophosphate de gallium ($GaPO_4$) ont un potentiel supérieur à celui du quartz grâce à des propriétés plus fortes (coefficients piézoélectriques supérieurs à celui du quartz).

L'étude de ces composés apparaît donc comme une suite logique à notre thème de recherche. De plus, des études sur ces composés ont déjà montré de fortes relations entre les propriétés physiques et les déformations de la structure (E. Philippot, 1996).



V.B) Etude de GaPO₄

V.B.1) Structure initiale du phosphate de gallium GaPO₄ :

V.B.1.a) Présentation générale

La structure de GaPO_4 dérive de celle du quartz : les atomes de silicium sont alternativement remplacés par Ga et P pour former des enchaînements de tétraèdres de gallium et phosphore. Cette double substitution des atomes de silicium, tout en conservant le même groupe d'espace $P3_221$ (ou $P3_121$), entraîne un doublement de la maille suivant c . L'arrangement structural résultant forme ainsi des hélices de tétraèdres mettant en commun leur sommet (cf. figure 5-0).

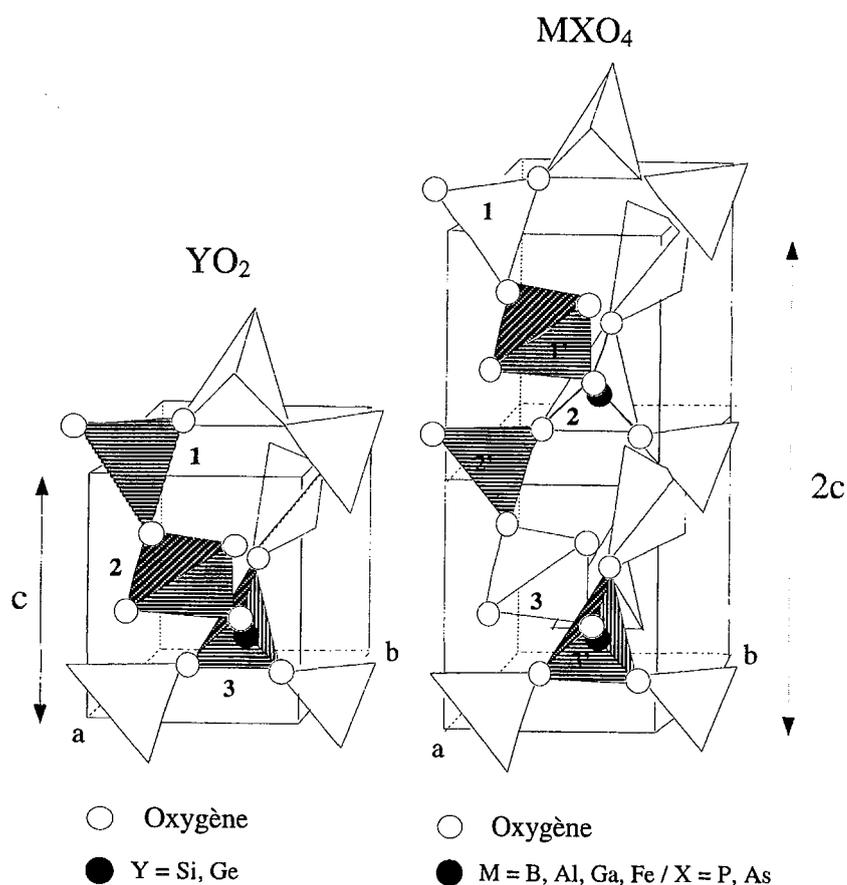


Figure 5-0 : Structure type quartz et iso type MXO_4 faisant apparaître les tétraèdres en forme d'hélice.

La structure du phosphate de gallium est connue depuis de nombreuses années. Elle a été déterminée par diffraction des rayons X à de nombreuses reprises. La structure la plus récemment publiée a été effectuée à partir de données collectées sur synchrotron par Nakae *et al.* en 1995.

Au sein de notre laboratoire, une analyse de la densité électronique a été réalisée. Les données ont été collectées sur diffractomètre Nonius kappa CCD par F. Porcher (2001). Les coordonnées fractionnaires ainsi que les charges atomiques expérimentales issues de cette étude seront utilisées comme point de départ (structure non perturbée).

D'un point de vue structural, les rayons ioniques du gallium et phosphore sont très différents du celui de silicium. Comparer les tétraèdres GaO₄ et PO₄ à celui de silicium SiO₄ du quartz alpha permet d'apprécier les différences entre ces deux isotopes (cf. tableau 5-1). Le tableau suivant résume les valeurs des angles et distances caractérisant chaque tétraèdre :

	SiO ₄	GaPO ₄	
		GaO ₄	PO ₄
<i>d</i> (A-O) Å	1,607(1) ; 1,610(1)	1,810(3) ; 1,821(3)	1,523(3) ; 1,527(3)
angles O-A-O °	109,07 (6)	111,5 (2)	108,8 (2)
	108,71 (2)	105,3 (1)	108,3 (1)
	110,40 (5)	110,6 (1)	111,9 (2)
	109,55 (6)	113,7 (2)	107,6 (3)
angles M-O-X °	143,67 (6)	134,9 (2)	
		134,4 (2)	

Tableau 5-1 : Longueurs et angles caractéristiques des structures SiO₂ et GaPO₄

La distorsion d'un tétraèdre A(O₁O₂)₂, se trouvant sur un axe binaire, est généralement définie par la grandeur Δx :

$$\Delta x = \left| d_{A-O_1} \cdot \cos \frac{O_1 \hat{A} O_1}{2} - d_{A-O_2} \cdot \cos \frac{O_2 \hat{A} O_2}{2} \right|$$

Pour une structure type MXO₄, où il existe deux types de tétraèdres dont l'atome central est différent, on somme les contributions de chaque tétraèdre. Le tableau 5-2 donne les résultats pour le quartz et l'ortho phosphate de gallium.

	Δx _{MO4} (10 ⁻¹² m)	Δx _{XO4} (10 ⁻¹² m)	Δx _{MXO4} (10 ⁻¹² m)
SiO ₂	0,376		0,752
GaPO ₄	2,289	1,528	3,817

Tableau 5-2 : Distorsion interne des tétraèdres AO₄ pour SiO₂ et GaPO₄

Le quartz est donc la structure la moins distorse par rapport à un modèle de tétraèdres réguliers.

Plusieurs études menées sur les géométries des iso types du quartz ont mis en évidence des relations entre ces distorsions et le rapport (c/a) entre les paramètres de maille (Philippot 1996).

V.B.1.b) Détermination expérimentale des charges atomiques

A partir des données de diffraction de rayons X enregistrées sur diffractomètre Nonius kappa CCD, nous avons réalisé un affinement des charges atomiques. Pour cela, un affinement d'atomes sphériques ayant une agitation anisotrope a été réalisé sur l'ensemble des données. A la suite duquel un affinement des populations de valence P_V et des coefficients de contraction/dilatation κ de chaque atome a permis d'obtenir des charges atomiques. Cette étude a été réalisée, non pas dans le but de faire une étude détaillée de la densité électronique de ce composé, mais simplement pour obtenir des charges atomiques expérimentales. La différence avec l'affinement réalisé sur le quartz en chapitre IV réside dans les positions atomiques et agitations thermiques. En effet, ici nous n'avons pas décorréler l'agitation thermique de la densité asphérique.

Les résultats sont les suivants :

atome	charge (e^-)
Ga	+1,30
P	+2,34
O	-0,91

Tableau 5-3 : Charges atomiques expérimentales de $GaPO_4$.

Si on regarde la charge effective des tétraèdres, en supposant que chaque atome d'oxygène participe identiquement aux deux tétraèdres AO_4 auxquels il appartient, on obtient :

- -0,52 e^- pour ceux de gallium
- +0,52 e^- pour ceux de phosphore.

Il y a donc une grande différence avec la structure quartz où tous les tétraèdres sont équivalents (neutres) du point de vue des charges.

V.B.1.c) Les échantillons utilisés pour nos mesures

Les échantillons ont été cristallisés au LPMC de l'Université de Montpellier. L'échantillon utilisé pour ces mesures est une coupe X (perpendiculaire à a) qui a une taille de $10 \times 5 \times 0,52 \text{ mm}^3$. La structure de cet échantillon est décrite dans le groupe spatial $P3_221$ (confirmé lors de notre étude expérimentale de diffraction).

En ce qui concerne les impuretés présentes dans l'échantillon, aucune étude de perfection n'est réalisée spécifiquement sur cet échantillon. Ceci est dû au fait que l'étude d'impureté est destructive. Par contre, des résultats d'analyse chimique par spectrométrie de masse ont été obtenus sur d'autres cristaux et sont transposables à celui que nous avons étudié. Nous obtenons les résultats suivants (cf. tableau 5-4). Ceux-ci sont comparés à ceux réalisés sur l'échantillon de quartz. Les valeurs sont données en ppm massique calculées comme étant le rapport entre la concentration en impuretés et la concentration de GaPO_4 (SiO_2) en kg.l^{-1} .

	Al	B	Ca	Fe	Mg	Mn	Ti	K	Li	Na	Si	Total alcalin	Total
GaPO_4	5 à 30	2 à 10	10 à 20	0 à 3	/	/	/	/	/	/	50 à 100	/	67 à 163
SiO_2	0.29	0.04	0.06	0.1	0	0	0	0.01	0.045	0	0	0.055	0.545

Tableau 5-4 : *Détail des impuretés présentes dans notre échantillon en ppm massique.*

L'échantillon d'orthophosphate de gallium possède donc beaucoup plus d'impuretés que le cristal de quartz synthétique utilisé lors de la première étude.

Pour connaître la structure absolue de notre échantillon et ainsi connaître le sens d'application du champ ($+a$ ou $-a$), nous avons effectué des mesures sur synchrotron à une énergie de 11keV, proche de celle du seuil d'absorption du gallium (10,3 keV). Ceci permet d'avoir un fort contraste entre les paires de Friedel. Les résultats obtenus sont les suivants :

hkl	$I(hkl) / I(-h -k -l)$ théorique	$I(hkl) / I(-h -k -l)$ expérimental
-6 3 -1	0,161	0,164
4 4 -3	10,092	9,137
6 1 -5	0,764	0,714
6 1 -3	2,176	2,568
-7 2 -1	6,696	5,407

Tableau 5-5 : *Diffusion anormale sur des paires de Friedel à 11keV (théorie dans le groupe $P3_221$).*

D'après ces mesures, nous pouvons conclure que la matrice d'orientation du cristal, choisie lors des mesures, est correcte. Nous connaissons donc l'orientation absolue des faces de l'échantillon. Nous savons alors dans quelle direction (+ a ou $-a$) le champ électrique sera appliqué. Le fait de connaître cette orientation nous permettra d'accéder non seulement aux valeurs absolues des coefficients piézoélectriques mais aussi à leurs signes.

V.B.2) Etude sous champ électrique de GaPO₄ :

V.B.2.a) Conditions expérimentales

Etant donné les problèmes de stabilité observés sur le quartz sous champ électrique, nous avons procédé à un test préliminaire, au laboratoire sur CAD4 (λ K α Mo=0,7107 Å). La réflexion $8-5\ 0$ a été mesurée pendant 42 heures. Aucune instabilité n'a été observée. La valeur de $\Delta I/I$ obtenue est de -0,3(1) %. Cette différence avec le quartz peut être expliquée par la différence de qualité cristalline. L'échantillon de GaPO₄, contrairement à celui de SiO₂, possède plus d'impuretés. On peut émettre l'hypothèse que le quartz sous champ se « dégrade » jusqu'à un stade où il n'évolue plus. GaPO₄ est initialement de moins bonne qualité et celle-ci n'est peut être que faiblement modifiée lors de l'application d'un champ électrique. Les phénomènes d'extinction liés à cette qualité lors de la diffraction des rayons X sont donc également peu affectés.

Les mesures sur GaPO₄ ont été réalisées à l'ESRF sur la ligne BM2 (D2AM) à une énergie de 20,105 keV (au seuil du molybdène, $\lambda=0.6196$ Å).

Un ensemble de 65 réflexions a été mesuré. En utilisant un support à 90° par rapport à l'axe phi du goniomètre, nous avons pu obtenir des réflexions dans tout l'espace réciproque (contrairement aux mesures sur le quartz alpha). Ceci est très visible sur la projection stéréographique : les figures 5-1 (plan $x_1=a$, $x_2=b^*$) et 5-2 (plan $x_2=b^*$, $x_3=c$) représentent, en projection stéréographique, l'ensemble des réflexions étudiées. On peut comprendre que les directions qui restent non mesurées sont celles qui sont :

- impossibles à atteindre à cause de notre support (interception du faisceau).
- trop proches du plan de la plaque échantillon : le faisceau incident, très rasant, ne sonde plus un volume où le champ électrique est uniforme.

Dans le plan
 (x_1, x_2) :

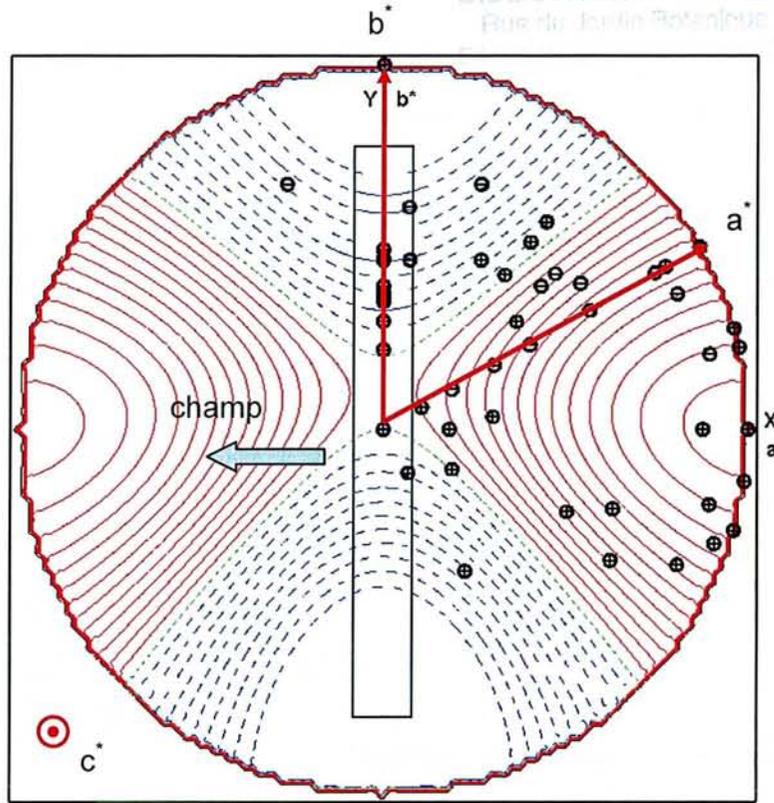
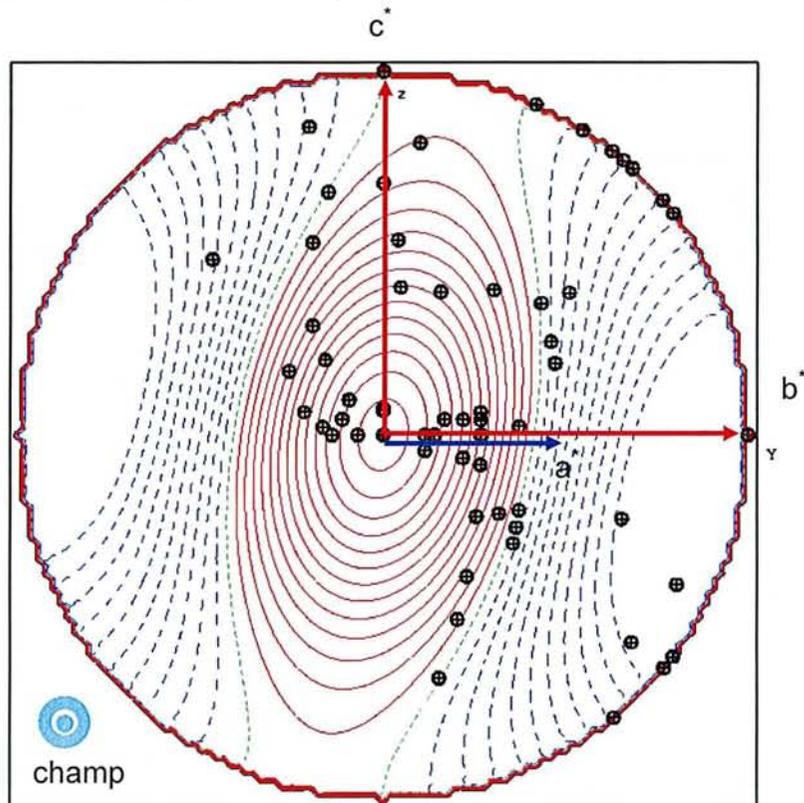


Figure 5-1 : Projection stéréographique dans le plan (x_1, x_2) des directions mesurées à l'E.S.R.F. sur $GaPO_4$ coupe X avec l'effet piézoélectrique inverse correspondant.

Dans le plan
 (x_2, x_3) :



Figures 5-2. Projection stéréographique dans le plan (x_2, x_3) des directions mesurées à l'E.S.R.F. sur $GaPO_4$ coupe X avec l'effet piézoélectrique inverse correspondant.

La liste complète des mesures effectuées est donnée en annexe VII.

Les paramètres expérimentaux pour ces mesures sont les suivants :

Taille de l'échantillon		10*5*0,52 mm ³
Electrodes	type	Au
	taille	8*3 mm ²
Longueur d'onde λ (Å)		0,6196
Détecteurs		NaI
Nombre de coups maximum enregistrés (coups / seconde)		100 000
Balayage	mode	Omega
	angle	0,036 à 0,048 ° selon les réflexions
	pas	de 0,0006 ° à 0,0010
Champ électrique appliqué		28,8 kV.cm ⁻¹ .
Fréquence du champ (Hz)		25
Durée d'un palier (ms) T_s		10
Délai de mesure (ms) ts_1		2,75
Temps de mesure par palier (ms) ts_2		7
Nombre de cycles n_{cy}		10
Nombre de périodes n_T		5
Temps de mesure moyen d'une raie		20 minutes
Nombre de mesures par réflexion		de 3 à 6

Tableau 5-6. Paramètres expérimentaux des mesures sous champ électrique à l'ESRF pour un échantillon de GaPO₄ coupe X.

V.B.2.b) Obtention des variations d'intensité

La largeur à mi-hauteur des profils impose un pas angulaire de 6.10^{-4} ° à 1.10^{-3} °. Une erreur de positionnement de 2.10^{-4} ° est cependant autorisée. Ces conditions de mesure sont à la limite de la précision effective de la mécanique des rotations du goniomètre. Ainsi, très souvent, l'angle ω souhaité n'est pas atteint. L'erreur de positionnement pouvant être de l'ordre du pas de mesure, cela a, bien entendu, des conséquences néfastes sur les profils de raies. La figure 5-2 illustre les conséquences d'une telle déformation artificielle des profils. L'effet a volontairement été exagéré.

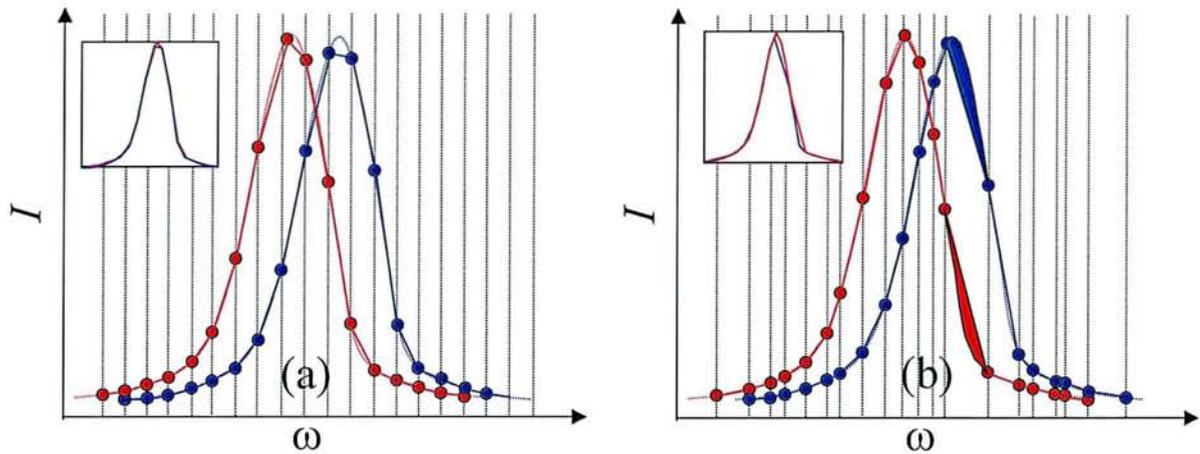


Figure 5-2 : Profils d'une réflexion mesurés avec un pas de mesure constant (a) ou avec un pas de mesure non constant (b).

Les profils correspondants à $V+$ (rouge) et $V-$ (bleu) sont décalés par l'effet piézoélectrique inverse. On suppose, dans cet exemple, qu'il n'y pas de variation d'intensité diffractée en fonction de la tension appliquée (aires égales). Les lignes pointillées symbolisent les pas de mesure. Sur la figure 5-2a, les pas sont équidistants : les aires des pics rouge et bleu sont égales (cf. encart). En revanche, sur la figure 5-2b, les pas ne sont plus équidistants. L'erreur de positionnement induit un artefact expérimental : une variation d'intensité relative (aires sous les pics non égales, cf. encart).

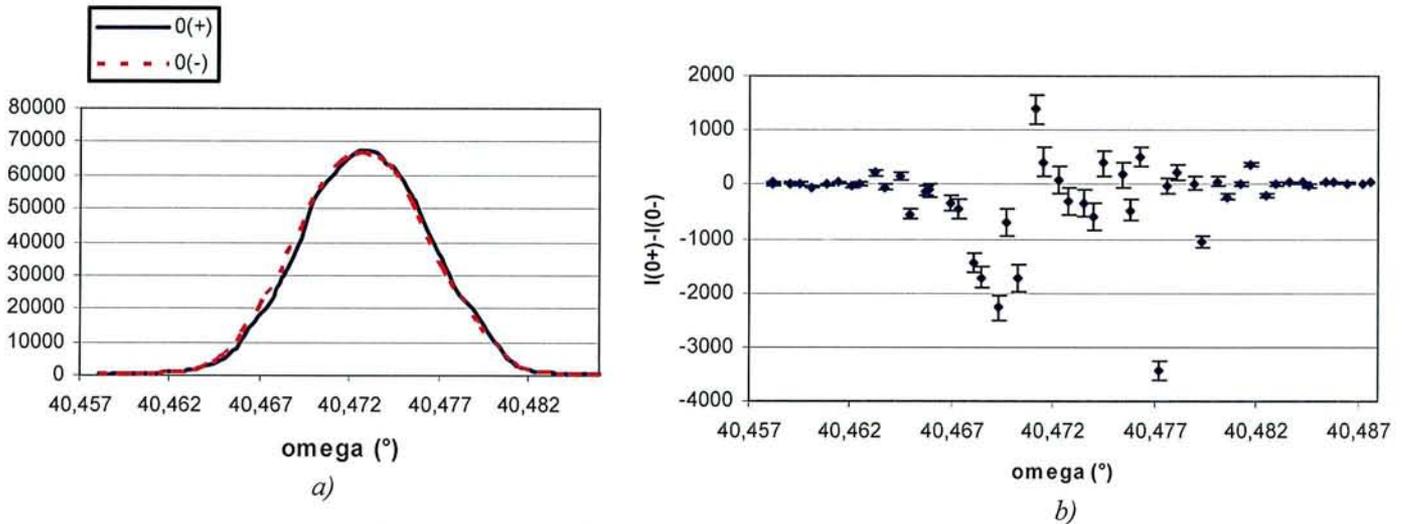
Aucune méthode satisfaisante n'a pu être retenue pour corriger cet effet. Les variations d'intensité associées à des profils déformés sont donc systématiquement rejetées. En revanche, la détermination du décalage angulaire n'étant pas sensible à ces légères déformations, toutes les raies mesurées peuvent être conservées pour la détermination des coefficients piézoélectriques. Chaque profil a donc été traité deux fois. Un premier traitement est réalisé en lissant les quatre profils bruts par la méthode du "cubic spline" (cf. chapitre II) afin d'obtenir le décalage angulaire par la méthode de corrélation. Le second traitement permet d'obtenir l'intensité de chaque profil. Le calcul de l'aire sous les pics de diffraction est réalisé par la méthode des trapèzes d'après les profils bruts (non lissés, donc avec un pas de mesure non constant). Après obtention des intensités, nous opérons un rejet suivant deux critères :

- L'effet du champ est a priori symétrique, donc nous devons avoir :

$$I(V_+) - I(\theta_+) = - (I(V_-) - I(\theta_-)) \text{ en tenant compte de l'erreur statistique de la mesure.}$$

- Les deux profils en champ nul ont une intensité égale :

$I(0_+) \approx I(0_-)$ en tenant compte de l'erreur statistique de la mesure. La figure 5-3 donne un exemple de scan où la différence d'intensité entre les deux « zéros » est significative.



Figures 5-3. Profils en champ nul de la réflexion 0 7 14.

a) Profils $I(0_+)$ et $I(0_-)$

b) Différence entre les deux profils.

Pour chaque réflexion $h k l$ dont les profils ont été mesurés n fois ($n=3$ à 6), trois cas se présentent alors :

- toutes les mesures sont conservées (39 réflexions sur 65 ; 60 %)
- une mesure est rejetée sur l'ensemble (21 réflexions sur 65 ; 32 %)
- toutes les mesures sauf une sont rejetées (5 réflexions sur 65 ; 8 %)

Nous avons rejeté, par cette méthode, 12 % des mesures brutes.

Lors de l'affinement, les poids des réflexions sont modifiés pour tenir compte de ce rejet. Dans le premier cas, ils ne sont pas modifiés. Par contre, dans le second cas, les poids sont divisés par cinq et dans le troisième cas, par dix. Ce sont ainsi les mesures sans rejet qui ont une contribution prépondérante dans l'affinement. La liste complète des variations d'intensité mesurées est donnée dans l'annexe VII.

V.B.2.c) Pondération des raies mesurées

Comme dans le cas de l'étude sur le quartz alpha (chap. IV.E.5.b), nous ne pouvons affiner, étant donné le nombre de réflexions mesurées, que les paramètres de positions atomiques.

Pour s'affranchir du fait qu'on ne modélise pas les modifications de la densité électronique non sphérique (cf. chapitre III), nous associons à nos mesures une erreur qui est inversement proportionnelle à la résolution.

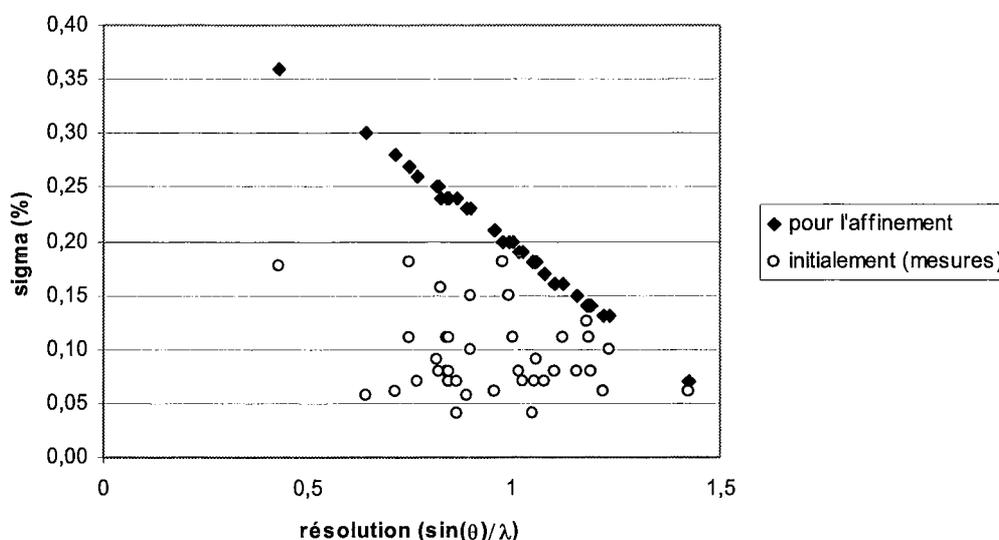


Figure 5-4 : Valeurs des erreurs utilisées lors de l'affinement en fonction de la résolution.

Les cercles représentent l'erreur déterminée à partir de la dispersion des mesures. On constate que ces erreurs donnent un poids presque identique à toutes les mesures.

Les losanges indiquent les écart types corrigés qui ont été utilisés pour l'affinement.

Cette droite a été choisie comme pour le quartz de la façon suivante :

- en conservant l'erreur issue de la dispersion statistique de la réflexion à plus haute résolution.
- en multipliant par deux celle de la réflexion mesurée à plus basse résolution.

V.B.3.d) Détermination des coefficients piézoélectriques de GaPO₄

GaPO₄ est un iso type du quartz, les propriétés tensorielles sont donc identiques. Le tenseur piézoélectrique possède deux coefficients indépendants.

Tenseur piézoélectrique de GaPO₄ :

$$\tilde{d} = \begin{pmatrix} -\nu & \nu & 0 & \zeta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \zeta & 2\nu \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} \nu = 4,5 \text{ pC/N} \\ \zeta = 1,9 \text{ pC/N} \end{array} \quad (\text{Wallnöfer 1994})$$

Les propriétés de symétrie sont les mêmes que celles du quartz alpha (cf. chapitre IV). Une seule différence est à noter : les valeurs des coefficients du tenseur piézoélectrique sont quasiment le double de ceux de SiO₂. ($\nu_{\text{SiO}_2} = 2,31 \text{ pC.N}^{-1}$ et $\zeta_{\text{SiO}_2} = 0,72 \text{ pC.N}^{-1}$).

L'application du champ électrique se faisant dans la direction de l'axe cristallographique *a* (qui est l'axe *x*₁ utilisé pour définir le tenseur piézoélectrique), nous avons accès aux coefficients *d*_{*ii*} (*i*=1..6) ; ce qui est suffisant pour connaître ν et ζ .

Détermination de ν et de ζ :

- ν :

Comme pour le quartz, nous mesurons les harmoniques de la réflexion *2 -1 0* dont le vecteur de diffusion est parallèle à la direction du champ. La relation qui donne $\Delta\theta_B$ en fonction de l'angle de Bragg (θ_B) et du champ (*E*) devient alors :

$$\Delta\theta_B = -E \tan\theta_B d_{111}$$

Le coefficient *d*₁₁₁ étant le double de celui du quartz, nous avons un effet très important qui est directement visible sur les profils lors des mesures. La réflexion mesurée qui a le plus d'effet est l'harmonique *14 -7 0*. Le profil enregistré pour cette raie est le suivant :

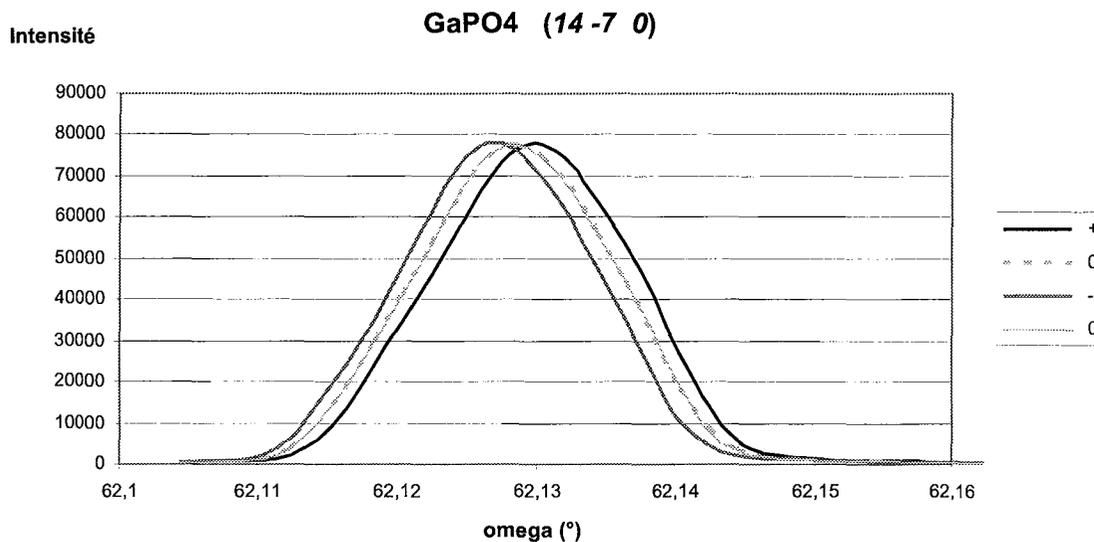


Figure 5-5 : Profils de la réflexion 14 -7 0 avec et sans champ dans le cas d'un échantillon de GaPO₄ soumis à un champ électrique de 28,8 kV/cm suivant l'axe cristallographique a.

En traçant le décalage angulaire en fonction de $\tan(\theta_B)$, nous obtenons une série de mesures qui donnent une droite coupant l'axe des ordonnées près de l'origine (donc la rotation globale de l'échantillon autour de l'axe ω est faible).

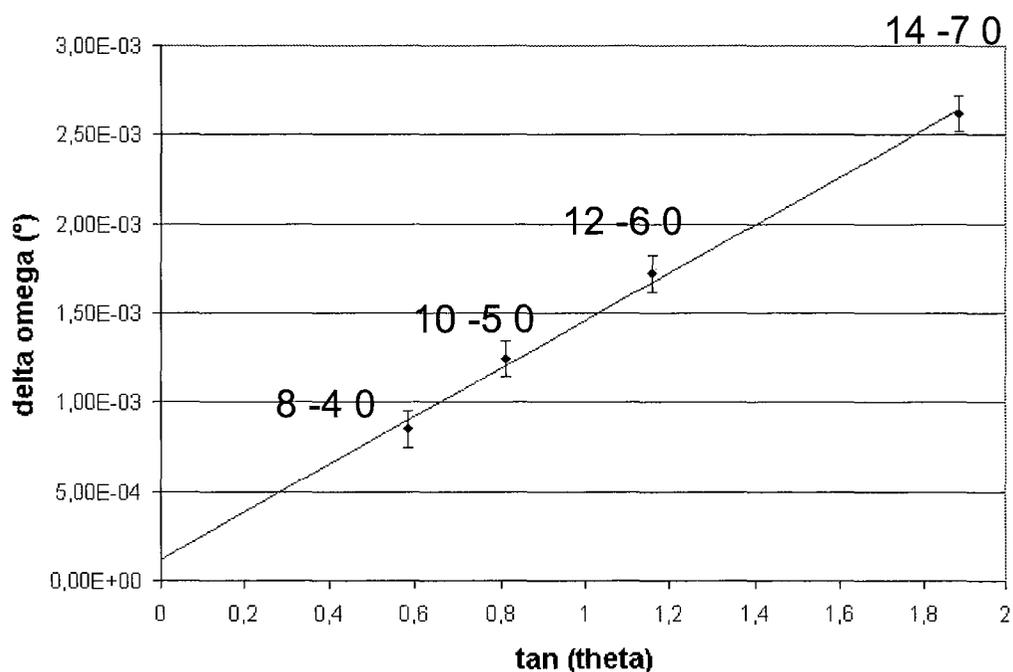


Figure 5-6 : Décalages angulaires des réflexions $2h -h 0$ de GaPO₄ pour un champ appliqué de 28,8 kV.cm⁻¹.

ζ :

Pour déterminer d_{14} , la meilleure direction de l'espace réciproque est $(0\ k\ l)$ car c'est la direction où l'effet est le plus important (cf. chapitre IV). Ainsi, la loi de Barsh peut se simplifier. Pour une réflexion d'indice $0, k$ et l nous avons :

$$\Delta\theta_B = -E \tan\theta_B (-\eta^2 d_{11} + \eta\xi d_{14})$$

avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} \eta = \frac{2k}{\sqrt{3}aR} \\ \xi = \frac{l}{cR} \\ R = \left[\left(\frac{4}{3}\right)\left(\frac{k}{a}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2 \right]^{1/2} \end{array} \right. , \text{ inverse de la distance réticulaire.}$$

Nous avons choisi les harmoniques $0\ k\ 4k$, ce qui permet de mesurer trois réflexions avec $\tan(\theta_B)$ supérieure à 0,4. La droite passant par ces trois points est obtenue par régression linéaire (cf. figure 5-7).

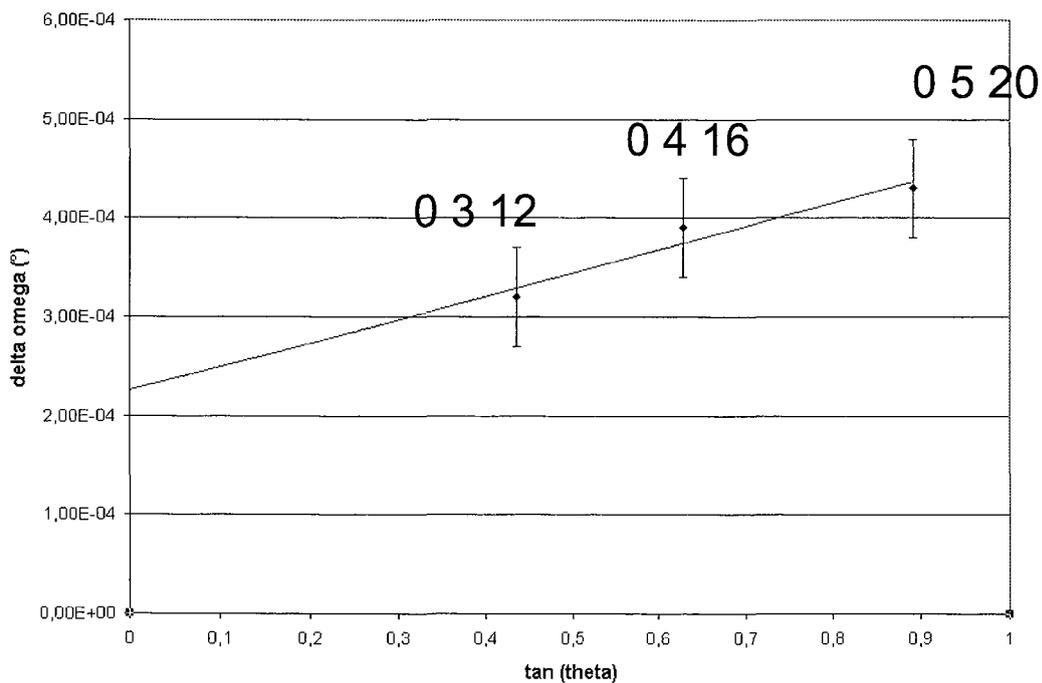


Figure 5-7 : Décalages angulaires des réflexions $0\ k\ 4k$ de GaPO_4 pour un champ appliqué de $28,8\ \text{kV.cm}^{-1}$.

L'affinement des valeurs de d_{11} et d_{14} par la méthode des moindres carrés donne :

$$\left\{ \begin{array}{l} d_{11} = 4.1(2) \text{ pC.N}^{-1} \\ d_{14} = 1.4(2) \text{ pC.N}^{-1} \end{array} \right.$$

Ces coefficients, comparés aux valeurs connues de 4,5 et 1,9 pC.N⁻¹, sont en bon accord.

V.B.3.e) Affinement en théorie cinématique des variations structurales

L'échantillon de GaPO₄, utilisé ici, n'est pas aussi parfait que l'échantillon de quartz utilisé pour les mesures décrites dans le chapitre IV. Pour affiner les modifications structurales, l'utilisation de la théorie cinématique de la diffraction paraît donc appropriée.

V.B.3.e.α) Présentation du modèle structural perturbé

Le nombre de paramètres à affiner pour cette structure est de 25. En effet, on passe d'une symétrie 32 à une symétrie 2 lors de l'application du champ électrique le long de l'axe binaire. On se retrouve avec six atomes d'oxygène en position générale, deux galliums et deux phosphores dont l'un de chaque type se situe sur l'axe de symétrie. Ga₁ est l'atome qui fixe l'origine de la structure lors de la déformation pour qu'il n'y ait pas glissement de celle-ci le long de l'axe a .

Les structures étant très proches, on pourra donc, comme pour le quartz, expliquer les variations de structures de GaPO₄ par des modifications au sein d'un tétraèdre AO₄ (A= Ga ou P) et par un réarrangement des tétraèdres les uns par rapport aux autres. Il existe quatre types de tétraèdres au cœur de la structure :

- Ga₁ situé sur l'axe binaire en $z=0$
- P₁ situé sur l'axe binaire en $z=1/2$.
- Ga₂ } formant des chaînes $\sim (\text{GaO}_4 - \text{PO}_4) \sim$ le long de l'axe binaire.
- P₂ }

Les labels des atomes utilisés dans le reste de ce chapitre sont donnés sur la figure 5-8 ci après.

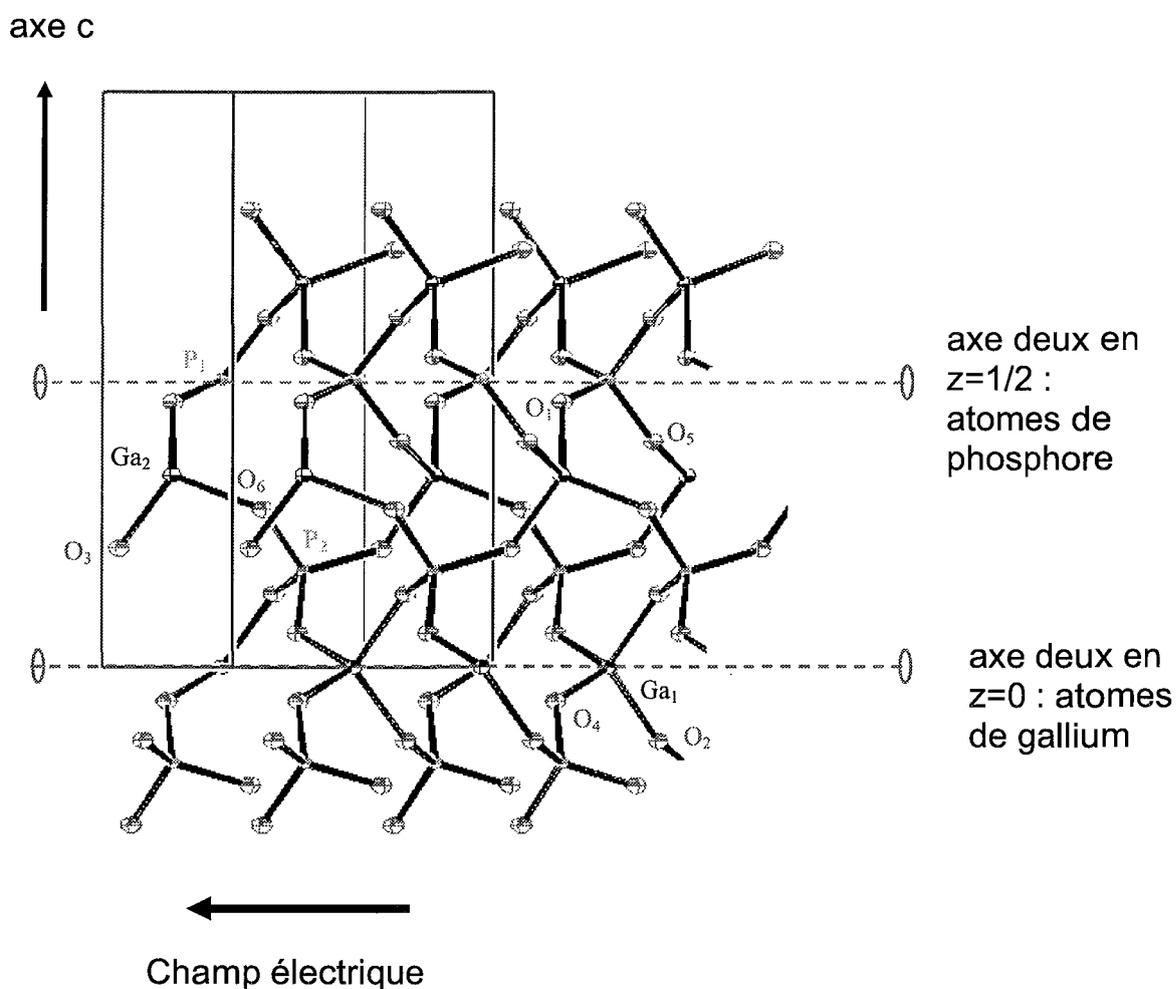


Figure 5-8 : Structure de $GaPO_4$ en projection le long de l'axe b^* .

Les angles initiaux, dans la structure sans champ, sont différents pour chaque atome central. Leurs valeurs sont résumées dans le tableau 5-7 :

	Si	P	Ga
$O - A - O^{2a}$ ($^\circ$)	109,0	108,8	111,5
$O' - A - O'^{2a}$ ($^\circ$)	109,5	107,6	113,7
$O' - A - O$ et $O^{2a} - A - O'^{2a}$ ($^\circ$)	110,4	111,9	110,6
$O' - A - O'^{2a}$ et $O'^{2a} - A - O$ ($^\circ$)	108,7	108,3	105,3

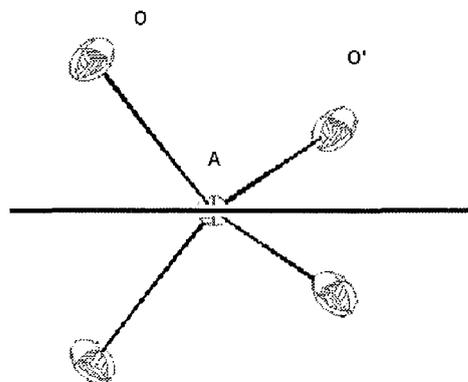


Tableau 5-7 : Angles des tétraèdres de la structure non perturbée (situés sur les axes binaires de la structure).

2a : est l'atome obtenu par symétrie d'axe binaire autour de l'axe cristallographique a.

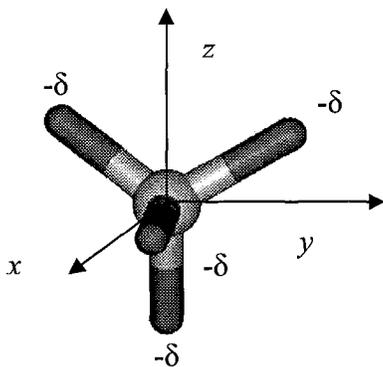
Comme pour le quartz, on peut décrire la structure comme étant composée de tétraèdres AO_4 ($A = Ga_1$ ou P_1) situés sur des axes binaires parallèles au champ électrique. Ces tétraèdres sont reliés par des chaînes de tétraèdres $\sim (Ga_2O_4 - P_2O_4) \sim$ qui sont alignées dans la direction de ce champ électrique (voir figure 5-9 ci-après). Afin de comprendre les modifications, nous pouvons utiliser les deux mêmes descriptions que celles présentées pour le quartz alpha dans le chapitre IV.E.5.a. A savoir :

- une première description basée sur des déformations de tétraèdres isolés en termes de distances A-O et d'angles O-A-O (avec $A = Ga$ ou P). Nous avons donc quatre tétraèdres à étudier séparément, dont deux sont situés sur un axe de symétrie binaire (Ga_1 ($z=0$) et P_1 ($z=1/2$)) et deux sans contraintes de géométrie (Ga_2 et P_2).

Comme pour la structure initiale où la distorsion d'un tétraèdre $A(O_1O_2)_2$, se trouvant sur un axe binaire, est définie par la grandeur Δx :

$$\Delta x = \left| d_{A-O_1} \cdot \cos \frac{O_1 \hat{A} O_1}{2} - d_{A-O_2} \cdot \cos \frac{O_2 \hat{A} O_2}{2} \right|,$$

nous pouvons définir une distorsion pour tout tétraèdre. En effet, la distorsion n'est autre que la déformation de la structure idéale AO_4 . Pour un tétraèdre quelconque, nous pouvons affecter des poids fictifs de $-\delta$ pour les atomes d'oxygène et $+4\delta$ pour l'atome central A . Nous projetons alors le vecteur de déformation de ce groupement sur trois axes orthonormés passant par l'atome lourd (A) et parallèle aux différents axes de référence du cristal ($x // a$, $y // b^*$ et $z // c$).



$$\vec{D} = \sum_i^{\text{poids}} \delta_i \overrightarrow{AM_i}$$

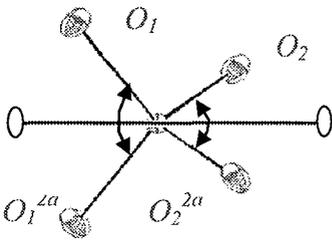
$$\vec{D} = 4\delta \overrightarrow{AA} - \delta (\overrightarrow{AO_1} + \overrightarrow{AO_2} + \overrightarrow{AO_3} + \overrightarrow{AO_4})$$

$$\vec{D} = -\delta \begin{cases} 4x_A - (x_{O_1} + x_{O_2} + x_{O_3} + x_{O_4}) \\ 4y_A - (y_{O_1} + y_{O_2} + y_{O_3} + y_{O_4}) \\ 4z_A - (z_{O_1} + z_{O_2} + z_{O_3} + z_{O_4}) \end{cases}$$

Dans le cas particulier où ce tétraèdre est positionné sur un axe binaire de symétrie, cette formule se simplifie. En effet, les oxygènes sont alors reliés par symétrie et seule la composante suivant x est non nulle. On obtient alors :

$$D_x = \delta 4x_A - (x_{O_1} + x_{O_2} + x_{O_3} + x_{O_4})$$

$$D_x = \delta \left(2d_{A-O_1} \cdot \cos \frac{O_1 \hat{A} O_1}{2} - 2d_{A-O_2} \cdot \cos \frac{O_2 \hat{A} O_2}{2} \right)$$



Pour un poids δ de 0,5 on retrouve bien la formule de la distorsion.

Nous allons utiliser le vecteur de déformation interne (\vec{D}) de chaque tétraèdre AO_4 afin de modéliser et comparer les modifications sous champ.

- La seconde description est, quant à elle, basée sur les réarrangements des tétraèdres dans la maille (vision plus générale de la structure).

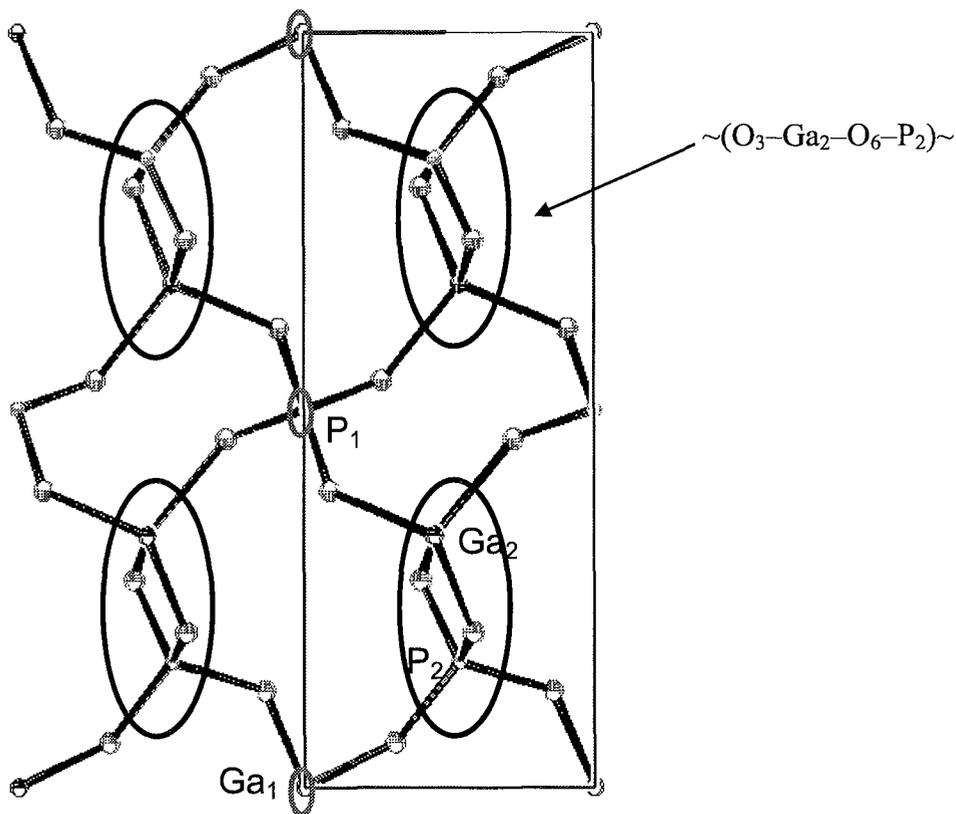


Figure 5-9. Structure de $GaPO_4$ en projection le long de l'axe a .

On utilise alors les six angles de pont Ga-O-P pour expliquer la réorientation des tétraèdres les uns par rapport aux autres. Deux angles de pont forment les chaînes $\sim(\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{-O}_6\text{-P}_2)\sim$ et deux fois deux angles lient ces chaînes aux atomes Ga_1 et P_1 situés sur les axes binaires parallèles à a . Ensuite, on donne les réorientations des tétraèdres dans la maille à l'aide de la rotation autour des axes cristallographiques et des translations. On utilise un angle de rotation autour de a pour les tétraèdres P_1 et Ga_1 , trois rotations et trois translations pour P_2 et Ga_2 qui ne possèdent pas de contraintes de symétrie.

V.B.3.e.β) Affinement libre

Les facteurs d'accord (cf. chapitre III), en fin d'affinement libre, sont les suivants :

$$Q = 229 \quad \text{et} \quad G.O.F. = 1,08$$

Nous n'avons utilisé pour ce calcul que les 39 réflexions dont les écarts types sont non modifiés et les 25 paramètres affinés. La liste complète des réflexions est donnée dans l'annexe VII.

Les variations des 25 paramètres avec leurs écarts types en fin d'affinement sont les suivants :

	dx (Å)		dy (Å)		dz (Å)	
Ga₁	fixe l'origine					
P₁	-0,0076	(12)	axe binaire			
Ga₂	-0,0028	(6)	-0,0024	(5)	0,0014	(3)
P₂	-0,0017	(10)	0,0042	(8)	-0,0022	(5)
O₁	-0,0025	(7)	-0,0106	(12)	0,0029	(8)
O₂	-0,0060	(10)	-0,0024	(12)	-0,0029	(9)
O₃	-0,0021	(4)	-0,0024	(11)	0,0027	(10)
O₄	0,0015	(6)	0,0048	(8)	-0,0002	(8)
O₅	-0,0046	(9)	-0,0005	(8)	0,0032	(8)
O₆	-0,0031	(7)	-0,0077	(10)	0,0016	(10)

Tableau 5-8 : Variations des paramètres de positions.

Rq. : L'atome Ga₁ qui est l'atome le plus lourd du point de vue de la diffraction des rayons X (le plus d'électrons) est utilisé pour fixer l'origine. L'atome P₁ étant situé sur un axe binaire, le long de a, ne peut qu'être traduit suivant cette direction.

Du point de vue des distances gallium - oxygène et phosphore - oxygène, il n'y a pas, comme dans l'affinement du quartz, de modifications considérables par rapport à la structure non perturbée. Dans le cas du quartz alpha, on a dû contraindre les distances Si_i-O_j lors de l'affinement final. Par contre, ici, aucun atome d'oxygène ne s'éloigne des deux atomes lourds auxquels il est lié. Ceci s'explique par le fait que nos mesures sont mieux réparties dans l'espace réciproque. La variation maximale de distance est obtenue pour P_2-O_6 et celle-ci est de 0,006 Å avec un écart type de 0,004 Å. Les autres variations de distance sont toutes dans l'erreur de détermination.

V.B.3.e.γ) Interprétation

- A l'aide de la première représentation : déformation des tétraèdres isolés.

Les distances A-O (A = Ga ou P) étant inchangées sous champ électrique, la déformation n'est alors due qu'à des modifications d'angles.

En ce qui concerne les modifications d'angles $O_x-Ga_y-O_z$ et $O_x-P_y-O_z$, il faut faire une étude tétraèdre par tétraèdre. On peut diviser cette étude en trois parties. En premier, on s'intéresse aux tétraèdres positionnés sur les axes binaires de la structure (Ga_1 et P_1). En second, on étudie les deux tétraèdres placés en position générale (Ga_2 et P_2). Une dernière partie présentera les vecteurs de déformation interne de chaque tétraèdre.

Modifications des tétraèdres AO_4 (A = Ga_1 ; P_1) :

Les figures 5-10 et 5-11 présentent les labels des atomes impliqués dans ces tétraèdres.

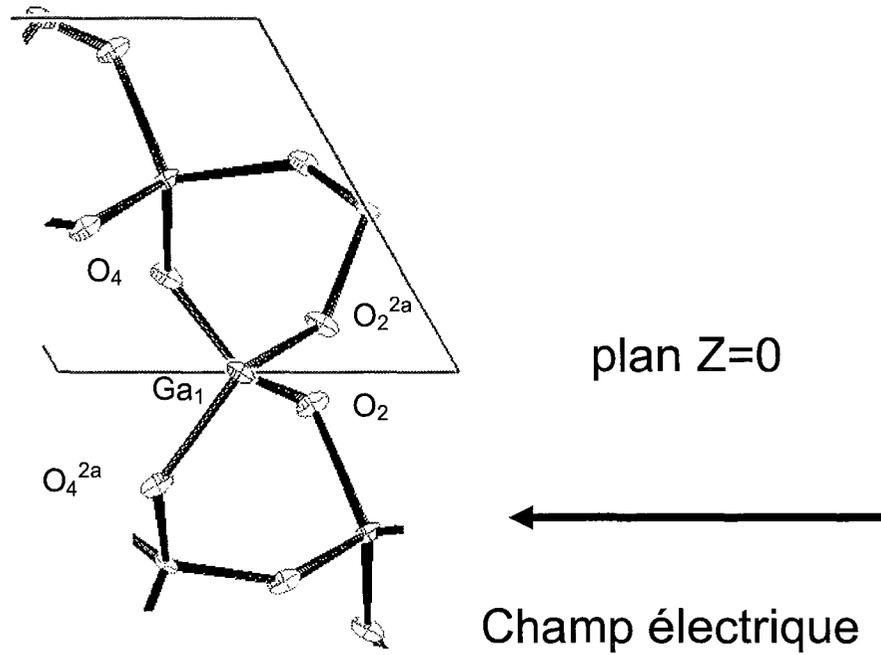


Figure 5-10 : Tétrahèdre Ga_1 situé sur l'axe binaire de la structure en $z=0$.
 2a : est l'atome obtenu par symétrie d'axe binaire autour de l'axe cristallographique a .

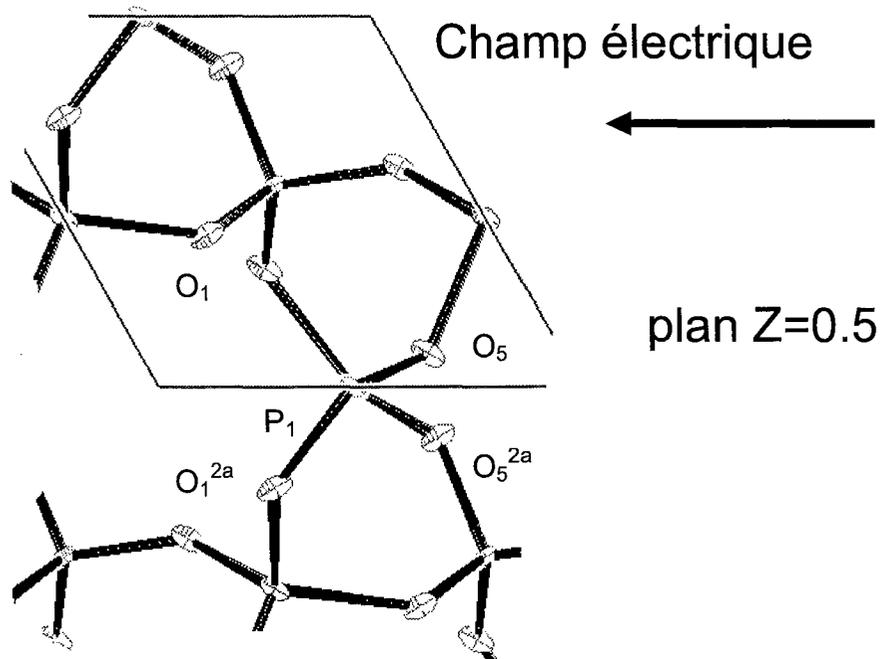


Figure 5-11 : Tétrahèdre P_1 situé sur l'axe binaire de la structure en $z=1/2$.
 2a : est l'atome obtenu par symétrie d'axe binaire autour de l'axe cristallographique a .

Les modifications d'angles obtenues en fin d'affinement sont données dans le tableau 5-9 suivant et sont comparées à celles obtenues pour le quartz alpha. Les changements d'angle noté δ sont en degrés et sont calculés de la façon suivante :

$$\delta = O_i \hat{A}_1 O_j \text{ modèle perturbé} - O_i \hat{A}_1 O_j \text{ modèle non perturbé}$$

	δ angle (°)		δ angle (°)	rappel δ angle (°) quartz
O ₄ -Ga ₁ -O ₄ ^{2a}	0,1 (1)	O ₁ -P ₁ -O ₁ ^{2a}	0,3 (1)	-0,3 (1)
O ₂ -Ga ₁ -O ₂ ^{2a}	0,3 (1)	O ₅ -P ₁ -O ₅ ^{2a}	-0,3 (1)	0,3 (1)
O ₄ -Ga ₁ -O ₂ et O ₄ ^{2a} -Ga ₁ -O ₂ ^{2a}	0.1 (1)	O ₁ -P ₁ -O ₅ et O ₁ ^{2a} -P ₁ -O ₅ ^{2a}	0,2 (1)	0,2 (1)
O ₄ -Ga ₁ -O ₂ ^{2a} et O ₄ ^{2a} -Ga ₁ -O ₂	-0,1 (1)	O ₁ -P ₁ -O ₅ ^{2a} et O ₁ ^{2a} -P ₁ -O ₅	-0,2 (1)	-0,1 (1)

Tableau 5-9 : Modifications des angles des tétraèdres situés sur les axes binaires de la structure.
^{2a} : est l'atome obtenu par symétrie d'axe binaire autour de l'axe cristallographique a.

Les deux tétraèdres ne se déforment pas identiquement :

- Ga₁ est l'atome qui fixe l'origine de la structure pour qu'il n'y ait pas glissement de celle-ci le long de l'axe *a*. La déformation interne de ce tétraèdre est donc uniquement le résultat des rotations des atomes d'oxygène autour de ce même atome. Dans l'affinement du quartz, l'atome Si₁ était également fixe et si l'on compare les variations angulaires de ces deux tétraèdres, les résultats concordent excepté pour O₄-Ga₁-O₄^{2a}. Cela peut s'expliquer par une distorsion trois fois plus importante pour le tétraèdre de gallium par rapport à celui du silicium dans la structure initiale sans champ (cf. tableau 5-2). De plus, les angles initiaux pour ces deux tétraèdres sont très inégaux (cf. tableau 5-7).
- L'atome P₁, quant à lui, a la possibilité de subir une translation suivant la direction du champ. Du point de vue des modifications angulaires, les deux angles O₁-P₁-O₁^{2a} et O₅-P₁-O₅^{2a} ont des variations opposées à celles obtenues pour le quartz. La variation est alors en accord avec le déplacement attendu d'ions dans un champ électrique. On peut noter, qu'ici encore, les angles de ces tétraèdres P₁O₄ et Ga₁O₄ dans la structure non perturbée sont différents (cf. tableau 5-7).

Calculons la nouvelle distorsion des tétraèdres $A(O_1O_2)_2$ ($A = \text{Ga}_1$ et P_1) . Celle-ci est définie par la grandeur Δx_E :

$$\Delta x_E = \left| d_{A-O_1E} \cdot \cos \frac{O_1 \hat{A} O_{1E}}{2} - d_{A-O_2E} \cdot \cos \frac{O_2 \hat{A} O_{2E}}{2} \right|$$

Si on compare ces nouvelles valeurs à celles initiales, nous obtenons (les valeurs déterminées pour le tétraèdre Si_1O_4 du quartz alpha sont également reportées) :

	$\Delta x_{\text{MO}_4} (10^{-12} \text{ m})$	$\Delta x_{\text{XO}_4} (10^{-12} \text{ m})$	$\langle \Delta x_{\text{MXO}_4} \rangle (10^{-12} \text{ m})$
Si_1O_4 init.	0,388		0,388
Si_1O_4 champ E	0,156		0,156
$\text{Ga}_1(\text{P}_1)\text{O}_4$ init.	2,289	1,960	2,125
$\text{Ga}_1(\text{P}_1)\text{O}_4$ champ E	2,853	0,598	1,726

Tableau 5-10 : Distorsion interne des tétraèdres AO_4 pour GaPO_4 avec et sans champ électrique.

Ga_1O_4 est le tétraèdre le plus déformé. Le champ électrique accentue la déformation de ce dernier. Au contraire, P_1O_4 , initialement moins déformé que Ga_1O_4 , se rapproche d'un tétraèdre régulier. Ce comportement est similaire à celui observé pour Si_1O_4 . Pour les deux structures (quartz ; phosphate de gallium), on peut calculer une distorsion moyenne des tétraèdres situés sur l'axe binaire. On observe que, globalement, celle-ci se rapproche du tétraèdre régulier.

La nature de l'atome central semble donc très importante dans les modifications observées sur ces tétraèdres. Ils ne sont pas, au départ, géométriquement équivalents et l'application du champ ne donne pas les mêmes modifications.

Modifications des tétraèdres AO_4 ($A = \text{Ga}_2 ; \text{P}_2$) :

A la suite de l'affinement de la structure perturbée, les résultats obtenus, comparés à ceux du quartz, sont les suivants. L'angle de déformation δ , donné ici, a la même définition que pour les tétraèdres situés sur axe binaire. $\langle \delta \rangle$ représente la déformation d'un tétraèdre hypothétique c'est-à-dire, la moyenne entre celui de gallium et celui de phosphore.

	δ angle ($^{\circ}$)		δ angle ($^{\circ}$)	$\langle \delta \rangle$ ($^{\circ}$)	δ quartz ($^{\circ}$)
O ₅ -Ga ₂ -O ₆	0,4 (1)	O ₂ -P ₂ -O ₃	-0,1 (1)	0,2	0,4 (1)
O ₅ -Ga ₂ -O ₃	0,0 (1)	O ₂ -P ₂ -O ₆	-0,3 (1)	-0,15	0,2 (1)
O ₅ -Ga ₂ -O ₁	0,3 (1)	O ₂ -P ₂ -O ₄	-0,1 (1)	0,1	-0,2 (1)
O ₆ -Ga ₂ -O ₃	-0,1 (1)	O ₃ -P ₂ -O ₆	0,0 (1)	-0,05	0 (1)
O ₆ -Ga ₂ -O ₁	-0,3 (1)	O ₃ -P ₂ -O ₄	0,0 (1)	-0,15	0 (1)
O ₃ -Ga ₂ -O ₁	-0,2 (1)	O ₆ -P ₂ -O ₄	0,4 (1)	0,1	0 (1)

Tableau 5-11 : Modifications des angles des tétraèdres formant des chaînes dans la direction du champ.

Comme pour les tétraèdres situés sur l'axe binaire, la déformation interne observée pour les tétraèdres de chaîne n'est pas équivalente selon la nature de l'atome central. Comparées aux résultats obtenus pour le quartz alpha, les modifications sont différentes. Même un tétraèdre fictif basé sur la moyenne des déformations n'a pas une déformation interne proche de Si₂O₄.

Vecteur de déformation pour chaque tétraèdre :

Une vision plus globale de la distorsion de chaque tétraèdre peut être obtenue à l'aide du vecteur de déformation \vec{D} introduit plus haut.

Le tableau 5-12 donne les composantes des vecteurs de déformation associés à chaque tétraèdre dans la structure initiale. La figure 5-12 est une projection de ces vecteurs dans le plan (x,y). Les atomes lourds et les axes de symétrie binaires auxquels ils sont associés sont représentés sur la figure 5-12. On observe alors trois types d'axes binaires :

- Les axes binaires parallèles à l'axe cristallographique a pour Ga₁ ($z=0$) et P₁ ($z=1/2$).
 - Les axes binaires parallèles à l'axe cristallographique b (-60° de a)
 - Les axes binaires parallèles à l'axe cristallographique $b+a$ ($+60^{\circ}$ de a)
- } pour Ga₂ et P₂.

atome	x	y	z	y/x	norme (eq. 10^{-12} m)
Ga ₁	0,0228	0	0	/	2,28
P ₁	0,0196	0	0	/	1,96
Ga ₂	-0,0114	0,0197	0	1,73 = tan (60°)	2,28
P ₂	-0,0098	0,0169	0	1,73 = tan (60°)	1,96
Ga ₂ ^{2a}	-0,0114	-0,0197	0	1,73 = tan (60°)	2,28
P ₂ ^{2a}	-0,0098	-0,0169	0	1,73 = tan (60°)	1,96

Tableau 5-12 : Vecteur de déformation des tétraèdres de GaPO₄ dans le repère orthonormé (x,y,z).
^{2a} : est l'atome obtenu par symétrie d'axe binaire autour de l'axe cristallographique a.

Dans la structure non perturbée, chaque atome central se situe sur un axe binaire. Nous retrouvons bien une déformation individuelle de chaque tétraèdre dans la direction de cet axe.

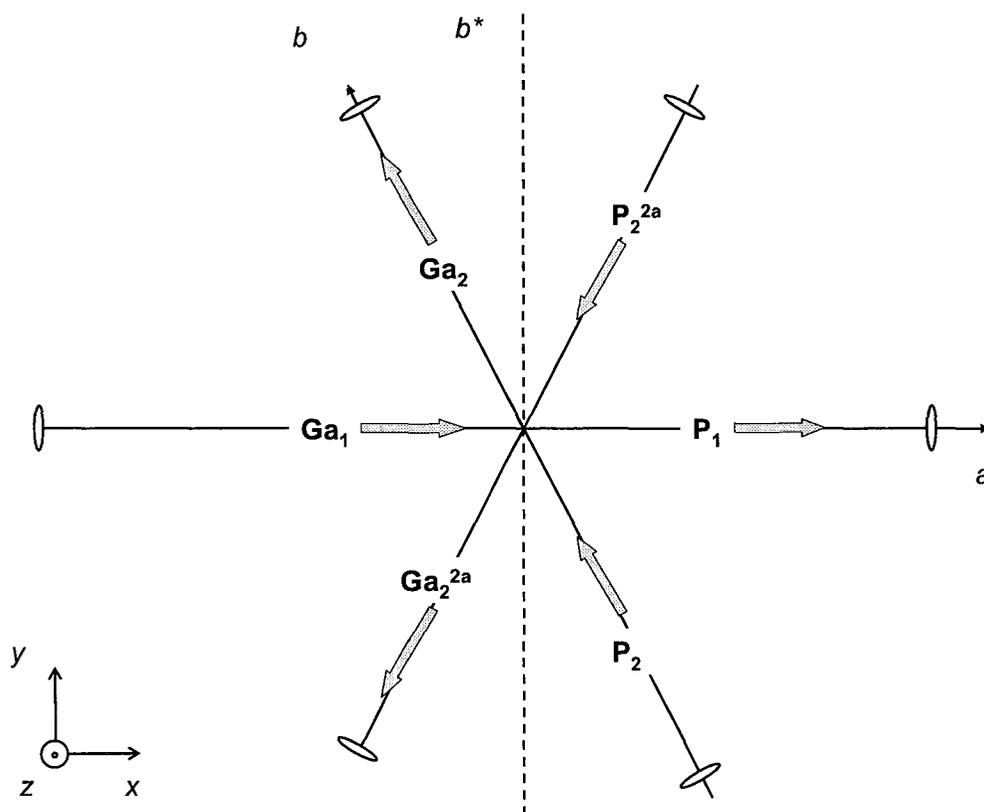


Figure 5-12 : Vecteur de déformation de chaque tétraèdre de la structure.
^{2a} : est l'atome obtenu par symétrie d'axe binaire autour de l'axe cristallographique a.

La déformation totale (somme des vecteurs de déformation individuelle) de la structure est nulle. On peut noter qu'à cette déformation nulle correspond une polarisation nulle de la structure.

Lors de l'application du champ électrique, la déformation de chaque tétraèdre est modifiée. Chaque déformation individuelle varie en amplitude mais aussi en direction. Le tableau 5-13 résume les variations obtenues.

atome	x		y		z		α (°)	$\Delta \vec{D} $ %	norme (eq. 10^{-12} m)	
	champ	init.	champ	init.	champ	init.			champ	init.
Ga ₁	0,0285	0,0228	0	0	0	0	0	+ 25	2,85	2,28
P ₁	0,0059	0,0196	0	0	0	0	0	- 70	0,59	1,96
Ga ₂	-0,0133	-0,0114	0,0081	0,0197	0,0020	0	29,44	- 31	1,57	2,28
P ₂	-0,0143	-0,0098	0,0296	0,0169	-0,0024	0	6	+ 68	3,29	1,96
Ga ₂ ^{2a}	-0,0133	-0,0114	-0,0081	-0,0197	-0,0020	0	29,44	- 31	1,57	2,28
P ₂ ^{2a}	-0,0143	-0,0098	-0,0296	-0,0169	0,0024	0	6	+ 68	3,29	1,96

Tableau 5-13 : Vecteur de déformation des tétraèdres de GaPO₄ sous champ électrique dans le repère orthonormé (x,y,z).

^{2a} : est l'atome obtenu par symétrie d'axe binaire autour de l'axe cristallographique a.

$\Delta|\vec{D}|$ représente la variation de la norme des vecteurs de déformation et α représente la variation angulaire entre le vecteur de déformation dans la structure perturbée et le vecteur de déformation initial ($\vec{E} = \vec{0}$).

La figure 5-13 donne la projection dans le plan (a,b*) des vecteurs de déformation. Les projections des vecteurs de déformation de la structure non perturbée sont rappelées par les flèches en bleu ciel.

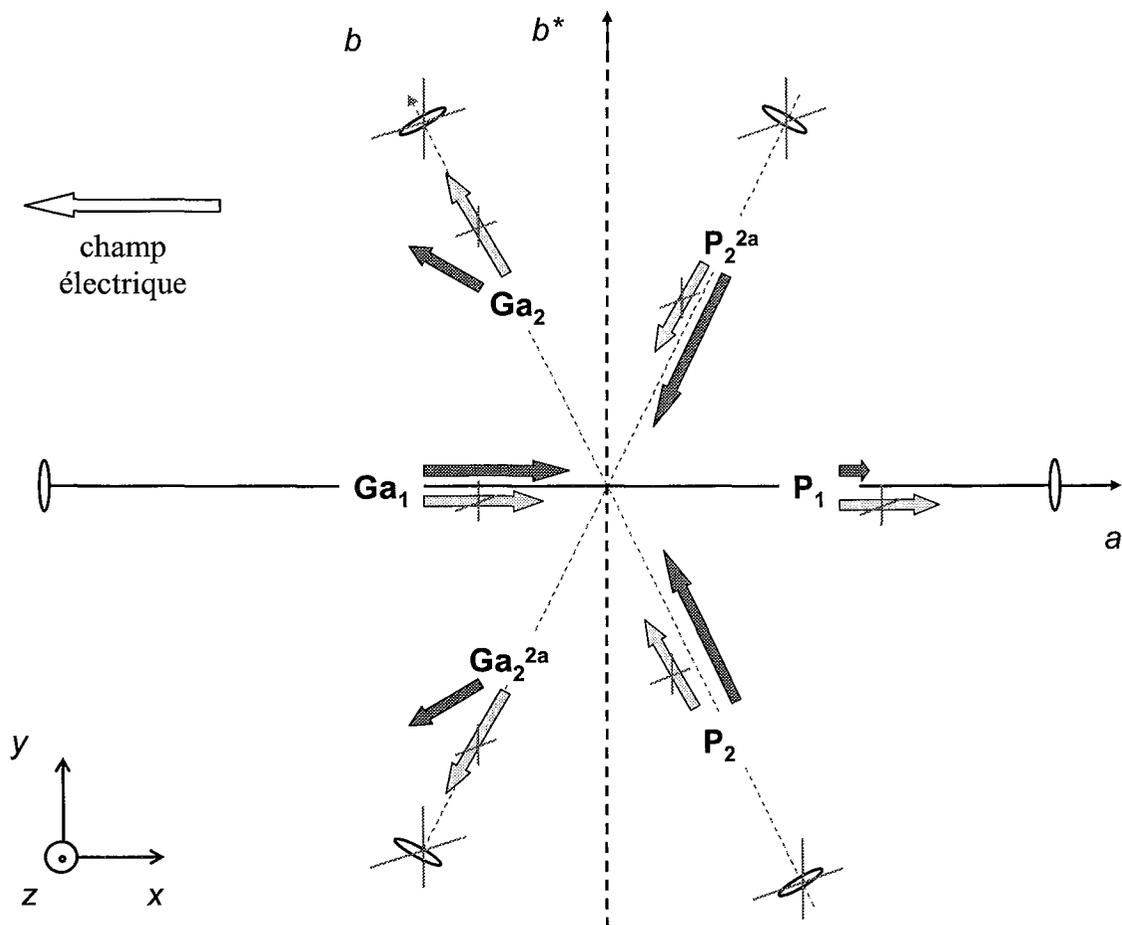


Figure 5-13 : Vecteur de polarisation de chaque tétraèdre de la structure sous champ électrique.
^{2a} : est l'atome obtenu par symétrie d'axe binaire autour de l'axe cristallographique a.

Ces résultats complètent les observations déduites des variations angulaires de chaque tétraèdre. Les vecteurs de déformation des tétraèdres, impliquant les atomes de phosphore, voient leur norme particulièrement affectée par l'application du champ électrique. Au contraire, leur direction reste parallèle à celle des vecteurs de déformation initiaux :

- P_1O_4 se rapproche d'un tétraèdre régulier ($\Delta |\vec{D}(P_1O_4)| = -70\%$) ($\alpha=0^\circ$).

- P_2O_4 et $P_2^{2a}O_4$ accentuent leur déformation ($\Delta |\vec{D}(P_2O_4)| = +68 \%$) ($\alpha=6^\circ$).

En revanche, les vecteurs de déformation associés aux atomes de gallium subissent une forte réorientation, tandis que leurs normes sont deux fois moins affectées que ceux de phosphore :

- Ga_1O_4 : ($\Delta |\vec{D}(Ga_1O_4)| = +25 \%$) ($\alpha=0^\circ$).
- Ga_2O_4 et $Ga_2^{2a}O_4$: ($\Delta |\vec{D}(Ga_2O_4)| = -31 \%$) ($\alpha=29,44^\circ$).

Les tétraèdres de gallium apparaissent donc comme étant plus rigides lors de l'application du champ électrique. La modification la plus importante est la réorientation des vecteurs de déformation des tétraèdres Ga_2 et Ga_2^{2a} . Initialement à soixante degrés de la direction du champ, ils se réorientent pour ne plus faire qu'un angle de trente et un degrés.

Le moteur de la déformation pourrait être le tétraèdre Ga_2 , qui est celui dont le vecteur de déformation se réoriente le plus, tout en restant assez rigide (norme peu modifiée). Le vecteur de déformation de Ga_1 ne peut se réorienter car il se situe sur l'axe binaire parallèle à la direction du champ électrique. Les tétraèdres de phosphore s'organisent afin de s'accommoder des déformations induites par les tétraèdres Ga_2O_4 .

A titre comparatif, une analyse en termes de vecteurs de déformation pour l'échantillon de quartz alpha amène les conclusions suivantes. Le tableau 5-14 présente les composantes des vecteurs de déformation des tétraèdres Si_1O_4 et Si_2O_4 . La figure 5-14 en donne une projection dans le plan (a, b^*) .

atome	x		y		z		α (°)	$\Delta \vec{D} $ %	norme (eq. 10^{-12} m)	
	champ	init.	champ	init.	champ	init.			champ	init.
Si_1	0,0015	0,0038	0	0	0	0	0	- 60	0,15	0,38
Si_2	-0,0066	-0,0019	-0,0032	-0,0067	0,0010	0	26	+ 97	0,75	
Si_2^{2a}	-0,0066	-0,0019	0,0032	0,0067	-0,0010	0	- 26	+ 97	0,75	0,38

Tableau 5-14 : Vecteur de déformation des tétraèdres de SiO_2 sous champ électrique dans le repère orthonormé (x, y, z) .

2a : est l'atome obtenu par symétrie d'axe binaire autour de l'axe cristallographique a .

Les deux types de tétraèdres ne se déforment pas de manière identique.

Celui sur l'axe binaire parallèle au champ (Si_1) voit sa déformation fortement diminuer lors de l'application du champ électrique :

$$- Si_1O_4 : (\Delta |\vec{D}(Si_1O_4)| = -60\%) (\alpha=0^\circ).$$

Ceux dont le vecteur de déformation initial fait un angle de 60° avec la direction du champ électrique (Si_2 et Si_2^{2a}) se réorientent vers la direction d'application de la contrainte tout en s'écartant de la forme d'un tétraèdre régulier :

$$- Si_2O_4 : (\Delta |\vec{D}(Si_2O_4)| = +97\%) (\alpha=26^\circ).$$

On peut également noter que, pour ces tétraèdres, une composante non négligeable dans la direction x_3 (axe c) apparaît lors de l'application du champ électrique. Cela peut s'expliquer par le fait qu'ici les tétraèdres ne se déforment pas autant que leurs analogues Ga_2O_4 dans $GaPO_4$. On observe plutôt une réorientation de la distorsion des tétraèdres situés sur les axes binaires non parallèles au champ.

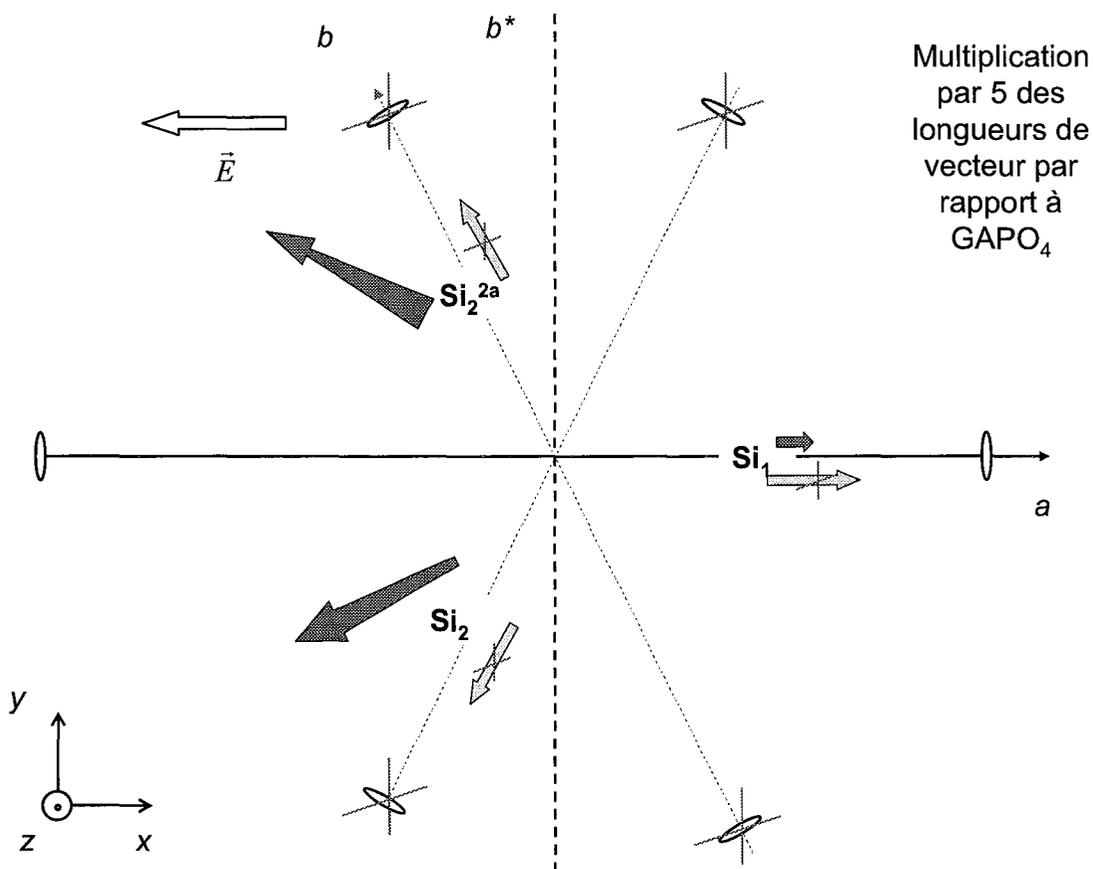


Figure 5-14 : Vecteur de polarisation de chaque tétraèdre de la structure sous champ électrique.
^{2a} : est l'atome obtenu par symétrie d'axe binaire autour de l'axe cristallographique a .

Les modifications observées sont plus faibles que pour GaPO_4 mais on retrouve la même réorientation du vecteur de déformation des tétraèdres situés en position générale (sur les axes binaires à 60° pas rapport à l'axe cristallographique a dans la structure perturbée).

Conclusion sur ce modèle :

Cette approche basée sur les déformations internes montre que les modifications sont différentes suivant la nature et le positionnement dans la structure de l'atome lourd central. Comparées à celles obtenues pour le quartz, les modifications paraissent ne pas suivre des règles simples.

On peut néanmoins déduire quelques hypothèses à partir de l'analyse des variations des vecteurs de déformation :

- les tétraèdres de gallium sont plus rigides que ceux de phosphore.
- le moteur des déformations apparaît être le tétraèdre Ga_2 (qui ressemble le plus à celui de silicium du quartz).

Néanmoins, la seconde description, basée sur un réarrangement de tétraèdres, devrait être moins sensible à leur nature.

▪ A l'aide de la seconde description : réorientation des tétraèdres.

Les chaînes de tétraèdres sont formées ici d'une succession de $\sim\text{P}_2\text{O}_4\text{-Ga}_2\text{O}_4\sim$ (cf. figure 5-9). Dans la structure non perturbée, ces tétraèdres possèdent une liaison Ga-O ou P-O faisant un angle de $22,1^\circ$ et $18,2^\circ$ respectivement avec la direction du champ électrique. Ces liaisons sont donc initialement plus alignées dans cette direction que les liaisons analogues $\text{Si}_2\text{-O}$ rencontrées dans le quartz (angle initialement de $25,2^\circ$).

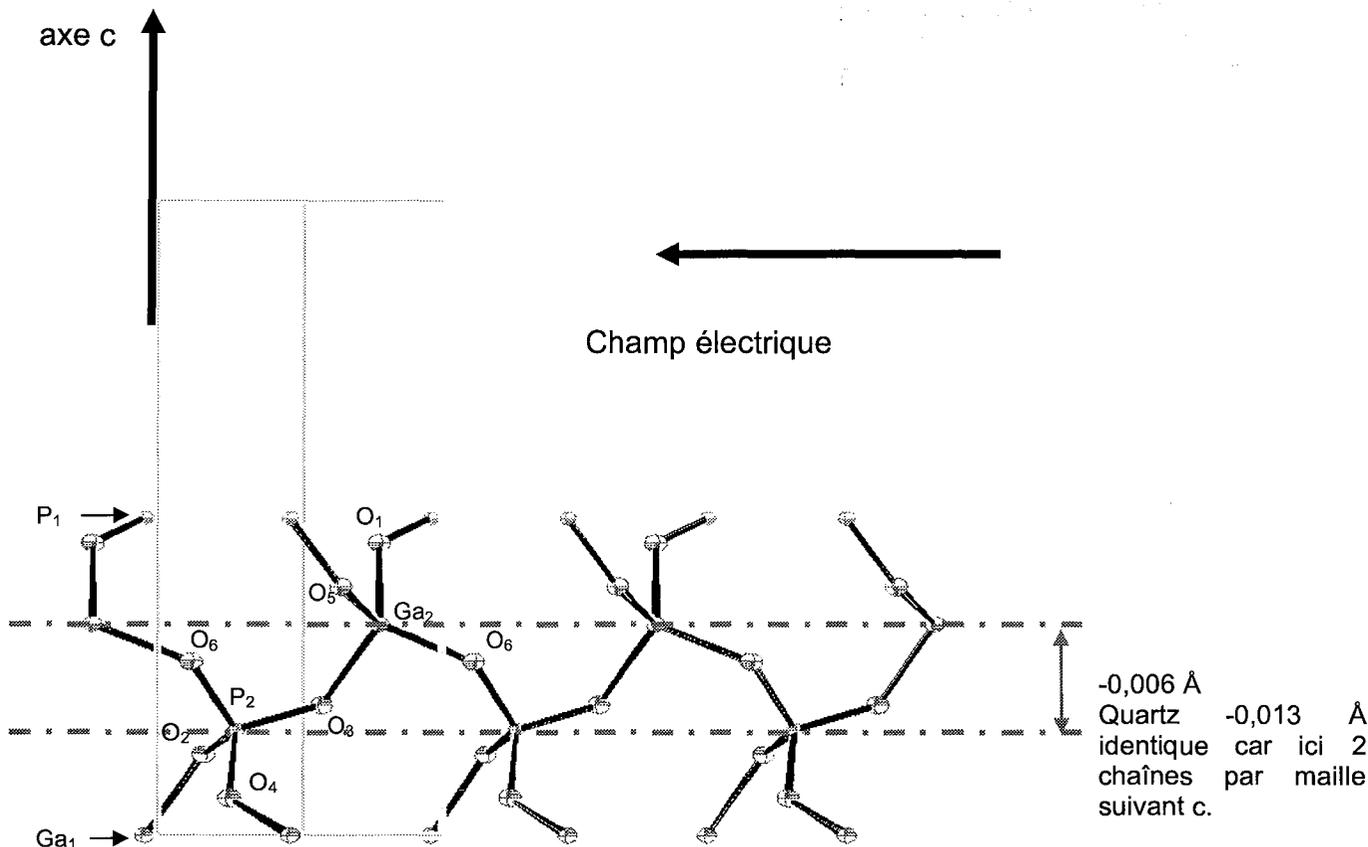


Figure 5-15 : Structure des chaînes $\sim(O_3-Ga_2-O_6-P_2)\sim$ en projection le long de l'axe b^* .

Dans le cas du quartz alpha, nous avons observé une nette réorientation de cette liaison parallèlement à cette direction. Pour GaPO₄ nous n'observons presque plus ce réalignement. En effet, les deux angles que font les liaisons Ga₂-O₆ et P₂-O₃ avec l'axe cristallographique a diminuent, mais les variations observées restent dans l'écart type de l'affinement (cf. figure 5-16).

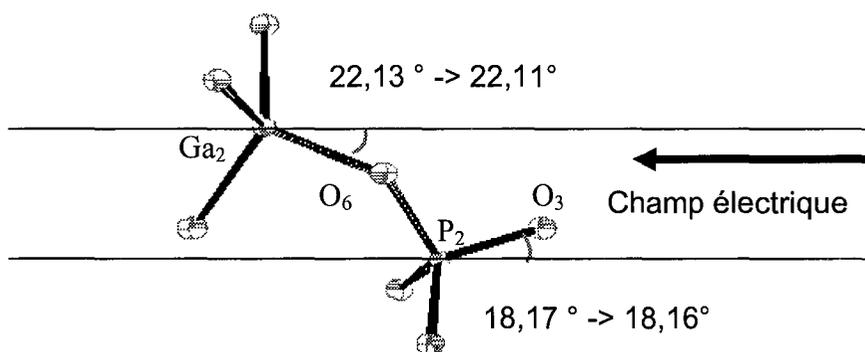


Figure 5-16 : Réalignement des liaisons Ga₂-O₆ et P₂-O₃ dans la direction du champ électrique.

On peut supposer qu'étant déjà plus proche de l'alignement parfait, celui-ci n'est que peu amélioré lors de l'application d'un champ électrique.

En ce qui concerne les deux angles de pont le long de cette chaîne, nous obtenons les variations reportées dans le tableau suivant :

	Δ angles de pont ($^{\circ}$)	Δ angle de pont du quartz ($^{\circ}$)
P ₂ -O ₃ -Ga ₂	0,0 (1)	-0,4
Ga ₂ -O ₆ -P ₂	0,3 (1)	

Tableau 5-15 : Modifications des deux angles de pont formant les chaînes $\sim(O_3-Ga_2-O_6-P_2)\sim$.

Ici encore, les modifications des angles de pont formant cette chaîne varient peu. En comparant avec la modification obtenue pour le quartz, on ne peut pas en déduire de règle générale. Ce changement peut être dû aux plus grandes déformations internes des tétraèdres Ga₂O₄ et P₂O₄ par rapport à celles du quartz Si₂O₄ (cf. tableau 5-10).

Voyons le réarrangement des tétraèdres dans la structure, en termes de rotations et translations autour des trois axes orthogonaux du repère lié au cristal (a , b^* , c). Les valeurs des angles de rotation et des composantes de translation sont reportées dans le tableau 5-16 et 5-17. Les figures 5-17 et 5-18 donnent une représentation schématique des réorientations obtenues.

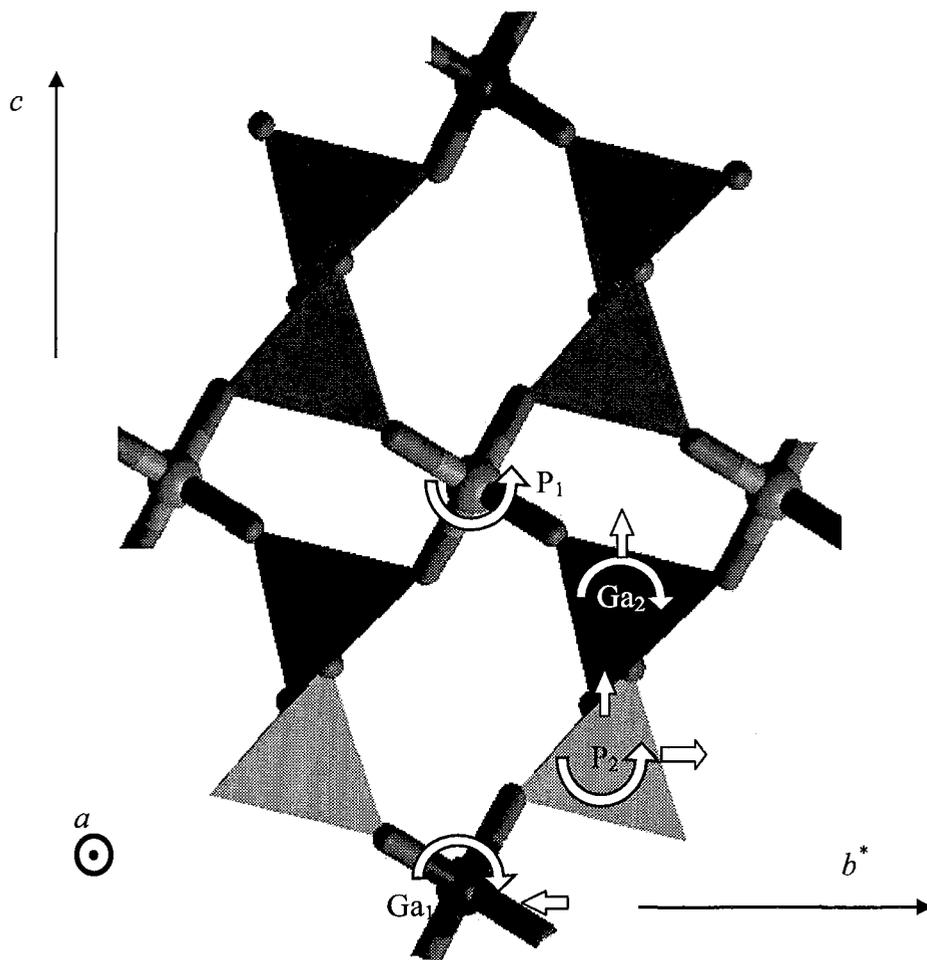


Figure 5-17 : Représentation des modifications et réarrangements des quatre chaînes de tétraèdres $\sim(O_3-Ga_2-O_6-P_2)\sim$ autour de P_1 et Ga_1 en projection suivant a .

	Rotations	Angle (°)
Ga_1	autour de l'axe cristallographique a	0,1 (1)
	aucune autre rotation (se trouve sur un axe binaire a)	
P_1	autour de l'axe cristallographique a	- 0,2 (1)
	aucune autre rotation (se trouve sur un axe binaire a)	
Ga_2	autour de l'axe cristallographique a	0,1 (1)
	autour de l'axe du réseau réciproque b^*	- 0,1 (1)
	autour de l'axe cristallographique c	0,0 (1)
P_2	autour de l'axe cristallographique a	-0,1 (1)
	autour de l'axe du réseau réciproque b^*	0,1 (1)
	autour de l'axe cristallographique c	0,0 (1)

Tableau 5-16 : Rotations des quatre tétraèdres autours de 3 axes orthogonaux.

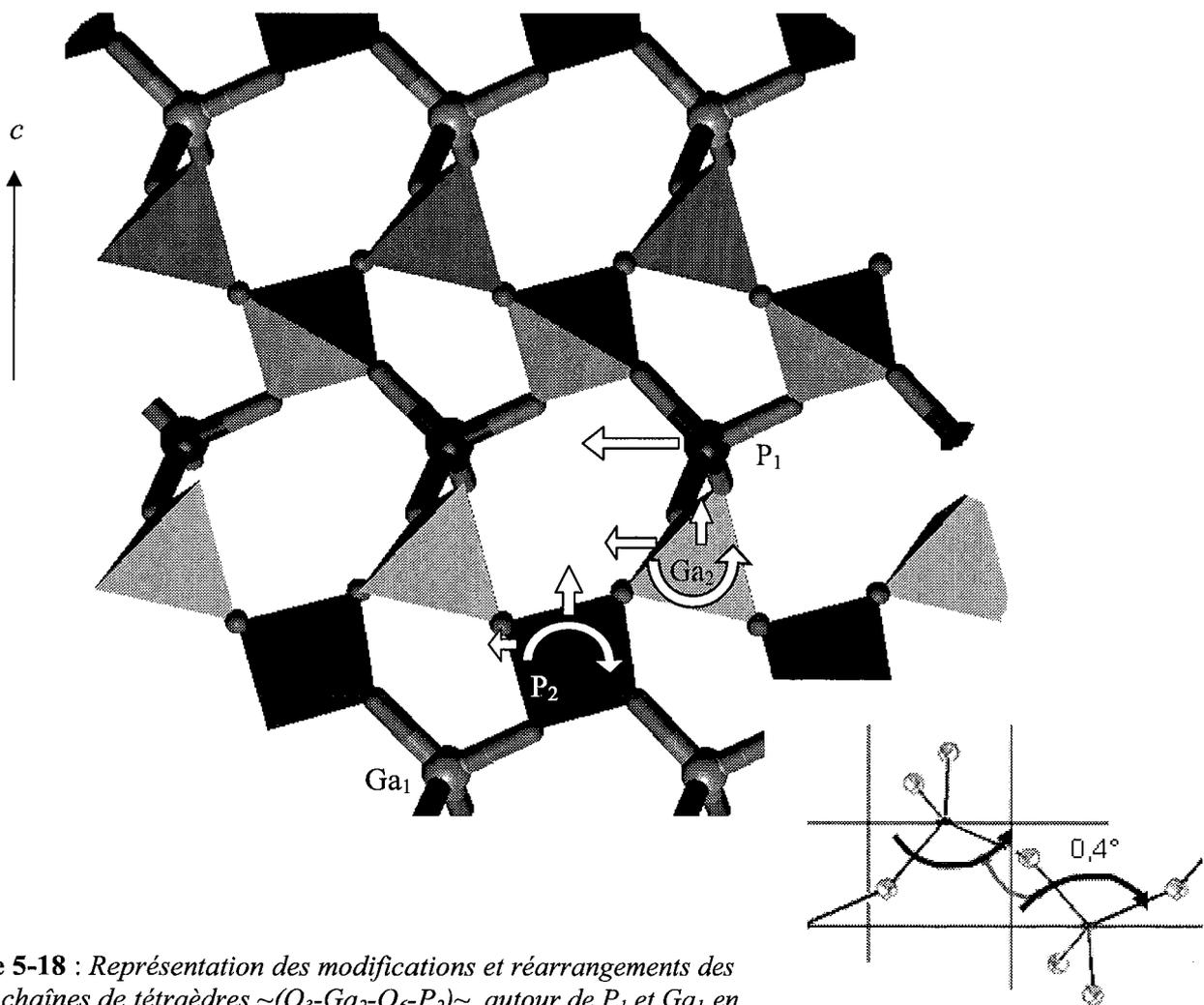


Figure 5-18 : Représentation des modifications et réarrangements des quatre chaînes de tétraèdres $\sim(O_3-Ga_2-O_6-P_2)\sim$ autour de P_1 et Ga_1 en projection suivant b^* .

	Translation	Å
Ga_1	aucune translation (fixe l'origine et se trouve sur un axe binaire)	
P_1	suitant l'axe cristallographique a	-0,0076 (12)
	aucune autre translation (se trouve sur un axe binaire)	
Ga_2	suitant l'axe cristallographique a	-0,0028 (6)
	suitant l'axe du réseau réciproque b^*	-0,0021 (4)
	suitant l'axe cristallographique c	0,0014 (3)
P_2	suitant l'axe cristallographique a	-0,0017 (10)
	suitant l'axe du réseau réciproque b^*	0,0036 (7)
	suitant l'axe cristallographique c	0,0022 (5)

Tableau 5-17 : Translations des quatre tétraèdres suivant 3 axes orthogonaux.

Là encore, les angles de rotation sont à peine significatifs. Néanmoins, les rotations observées autour de la direction du champ électrique suivent une certaine logique. En effet, le sens de la rotation est alterné lorsqu'on passe d'un tétraèdre de centre Ga_1 ($z=0$) à un tétraèdre de centre P_2 , puis Ga_2 et pour finir P_1 (cf. figure 5-17). Les valeurs des rotations observées sont : $+0,1^\circ$ (Ga_1) $-0,1^\circ$ (P_2) $+0,1^\circ$ (Ga_2) et enfin $-0,2^\circ$ (P_1). Ceci était prévisible car les distances entre les atomes lourds et ceux d'oxygène sont inchangées. La rotation d'un tétraèdre entraîne une rotation de ses voisins dans le sens opposé si celui-ci n'est pas trop déformé.

En ce qui concerne la rotation autour de l'axe b^* , elle n'est permise que pour les tétraèdres Ga_1 et P_1 . Celle-ci est faible (égale à l'écart type issu de l'affinement) mais montre bien un réalignement du tétraèdre tout entier dans la direction de l'axe cristallographique a . La rotation possible autour de l'axe c est nulle pour tous les tétraèdres.

En ce qui concerne les quatre angles de pont reliant cette chaîne aux atomes Ga_1 et P_1 , nous obtenons :

		Initialement ($^\circ$)	variation sous champ ($^\circ$)
GaPO ₄	Ga ₁ -O ₂ -P ₂	134,34 (12)	- 0,19 (10)
	Ga ₁ -O ₄ -P ₂	134,82 (9)	- 0,07 (11)
	P ₁ -O ₁ -Ga ₂	134,34 (12)	+ 0,58 (12)
	P ₁ -O ₅ -Ga ₂	134,82 (9)	+ 0,12 (12)
rappel SiO ₂	Si ₁ -O ₃ -Si ₂	143,67 (9)	- 0,08 (11)
	Si ₁ -O ₁ -Si ₂		- 0,20 (9)

Tableau 5-18 : Modifications des angles de pont reliant les chaînes $\sim(O_3-Ga_2-O_6-P_2)\sim$ aux atomes P_1 et Ga_1 comparés à ceux obtenus pour le quartz alpha.

Les angles de pont entre les tétraèdres dont l'atome central est situé sur un axe binaire et les tétraèdres formant les chaînes sont très peu modifiés. Les deux modifications significatives sont observées pour l'angle $P_1-O_1-Ga_2$ qui passe de $134,34^\circ$ (12) à $134,92^\circ$ (12) et pour l'angle $Ga_1-O_2-P_2$ qui passe de $134,34^\circ$ (12) à $134,15^\circ$ (10). Les variations des autres angles sont comprises dans l'erreur de détermination.

V.B.3.e.δ) Conclusion

L'affinement réalisé permet l'obtention d'un modèle perturbé de GaPO₄ raisonnable. Les résultats permettent de dire que les déformations obtenues dépendent de la nature de l'atome central de chaque tétraèdre. Ceux de gallium apparaissent être les groupements qui interagissent le plus avec le champ sans trop se déformer. Les tétraèdres de phosphore se déforment sous la contrainte induite par les quatre tétraèdres de gallium l'entourant. Le réarrangement des tétraèdres dans la maille hexagonale, en terme de translations et rotations, montre que ceux-ci obéissent à des relations de cause à effet (le mouvement de l'un à un effet sur ses proches voisins).

V.B.3.f) Détermination de la polarisation de la structure

Calculer la polarisation de la structure à partir de nos résultats permet d'avoir une vérification qualitative de notre modèle structural perturbé.

V.B.3.f.α) Par mesure des coefficients diélectriques

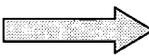
A partir des coefficients diélectriques de GaPO₄, nous pouvons calculer la polarisation induite par notre champ :

Les coefficients diélectriques pour GaPO₄ sont :

- $\epsilon_{11}=6,2$ et $\epsilon_{33}=6,6$ à 1 MHz (J.D. Foulon et al. (1994)).

Ce qui permet de calculer dans notre cas une polarisation égale à :

$$P_i = \epsilon_0 (\epsilon_{ij} - 1) E_j$$

 $P_a = - 2,66 \cdot 10^{-4} \text{ C/m}^2$

Nous avons voulu vérifier la valeur des coefficients diélectriques à différentes fréquences sur l'échantillon ayant servi aux mesures de diffraction sous champ. Ces mesures ont été réalisées au laboratoire grâce à un analyseur d'impédance déjà utilisé dans l'étude du quartz alpha.

L'échantillon utilisé ayant servi aux mesures sous champ électrique, il a fallu déplacer les arrivées de courant. Celles-ci ont été directement fixées aux électrodes à l'aide d'une goutte

de laque d'argent. On supprime ainsi la capacité parasite possible créée par les arrivées de courant en cuivre qui sont collées sur la tige en bakélite. Les caractéristiques du condensateur ainsi réalisé sont les suivantes :

- dimensions de l'échantillon : $10 \times 5 \times 0.52$ (1) mm^3 .
- dimensions des électrodes : $22,3$ (1) mm^2 .
- coupe perpendiculaire à l'axe cristallographique a .

On utilise alors la relation liant la capacité C et les caractéristiques de l'échantillon (épaisseur e , surface d'électrode S et coefficient diélectrique ϵ_{11})

$$\epsilon = \frac{e C}{\epsilon_0 S},$$

avec ϵ_0 la permittivité du vide égal à $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$.

Les résultats de ces mesures sont :

Fréquence de mesure	Capacité (pF)	Coefficient diélectrique (ϵ_{11})
1000 kHz	2,39 (1)	6.3 (1)
100 kHz	2,39 (1)	6.3 (1)
50 kHz	2,39 (1)	6.3 (1)
10 kHz	2,41 (1)	6.4 (1)
5 kHz	2,41 (1)	6.4 (1)
1 kHz	2,41 (1)	6.4 (1)

Tableau 5-19 : Coefficient diélectrique ϵ_{11} de GaPO_4 déterminé à différentes fréquences.

On n'observe pas de dérive en fonction de la fréquence. La valeur de ϵ_{11} est en bon accord avec la valeur connue. Nos mesures de diffraction de rayons X ont été faites à la fréquence de 25 Hz. On peut donc être sûr, par cette expérience, de la qualité de nos électrodes.

V.B.3.f.β) Par les déplacements atomiques observés

Avec les variations des positions atomiques de la structure, si on place des charges ponctuelles sur ces atomes, nous obtenons une polarisation expérimentale.

En prenant les charges atomiques expérimentales issues des données de diffraction RX :

atome	charge (e ⁻)
Ga	+1,30
P	+2,34
O	-0,91

Tableau 5-20 : Charges atomiques expérimentales issues de notre affinement.

on trouve alors pour polarisation (en C/m²) suivant l'axe cristallographique *a* :

$$P_a = - 2,64. 10^{-4}$$

V.B.3.f.γ) Conclusion

Les modifications de structure permettent de retrouver une polarisation induite qui correspond remarquablement à celle calculée à partir des coefficients macroscopiques que sont les coefficients diélectriques. Cela permet d'être confiant envers ces résultats.

V.B.4) Conclusion

Cette étude de GaPO₄ sous champ électrique donne des résultats convaincants. Le fait de retrouver les coefficients piézoélectriques d_{11} et d_{14} démontre bien l'homogénéité et la stabilité du champ appliqué. Les modifications de position atomique obtenues sont des réarrangements et des déformations des tétraèdres formant la structure, sans grande modification des distances A-O (A=P/Ga) comme pour le quartz alpha. L'affinement réalisé suivant la théorie cinématique donne des résultats concluants en terme de facteur d'accord. Et retrouver, par cette méthode, une polarisation aussi proche que celle issue des coefficients diélectriques, permet d'avoir confiance dans ces résultats.

Les modifications obtenues ont permis d'émettre certaines hypothèses sur l'origine des modifications sous champ électrique :

- les déformations intra tétraèdre dépendent de la nature de l'atome central.

- les tétraèdres de gallium semblent être les groupements qui interagissent le plus avec le champ sans trop se déformer. Ce sont probablement les groupements « moteurs » induisant la déformation structurale.
- les tétraèdres de phosphore se déforment de façon à accepter la contrainte induite par les quatre tétraèdres de gallium qui les entourent. On peut les qualifier de groupements « malléables ».
- en termes de réarrangement des tétraèdres dans la maille hexagonale, les translations et rotations obtenues obéissent à des relations de cause à effet (le mouvement de l'un à un effet sur ses proches voisins).

Ces hypothèses doivent être confirmées par l'étude d'autres isotopes du quartz alpha. Les études de GaAsO_4 et AlPO_4 devraient permettre un classement des tétraèdres en deux catégories : les tétraèdres « moteurs » et ceux « malléables » suivant la nature de l'atome central.

V.C) Références

Foulon J.D., Giuntini J.C. & Philippot E., (1994), *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **31**(3), 245.

Nakae H., Kihara K. & Okuno M., (1995), *Zeitschrift für kristallographie*, **210**, 746.

Palmier D., (1996), thèse à l'université de Montpellier II.

Philippot E., Palmier D., pintard M. & Goiffon A. , (1996), *J. Solid State Chem.*, **123**, 1.

Wallnöfer W., Krempel P. W. & A. Asenbaum, *Physical Rev. B.*, **49**, n°15 (1994).

Yot P., (1999), thèse à l'université de Montpellier II.

Chapitre VI

Autres composés piézoélectriques étudiés durant cette thèse.

VI.A) Introduction	193
VI.B) LiNbO ₃	193
VI.C) ADP (NH ₄ H ₂ PO ₄)	202
VI.D) Conclusion	208
VI.E) Références	209

Chapitre VI :

Autres composés piézoélectriques étudiés durant cette thèse

VI.A) Introduction

Les composés isotypes du quartz alpha ne sont pas les seuls composés intéressants à étudier sous champ électrique. Ils représentent une famille très importante d'un point de vue technologique et de telles études pourraient permettre d'en améliorer les propriétés physiques intéressantes. Durant ces trois ans, nous avons étudié d'autres composés par cette technique de diffraction de monocristaux sous champ électrique. Dans ce chapitre, nous indiquerons quelles sont les mesures effectuées et quels sont les résultats obtenus sur ces échantillons.

VI.B) LiNbO₃

Depuis plusieurs années, une collaboration avec un groupe allemand (T. Woike, Université de Cologne) est en cours sur l'étude des corrélations entre propriétés structurales et physiques dans des céramiques ferroélectriques : des solutions solides de niobates de strontium et baryum Ba_xSr_{1-x}Nb₂O₆ (SBN). Leur domaine d'application est très important en optique. Souvent dopés en éléments de terre rares, elles sont utilisées aussi bien comme guides d'ondes, détecteurs infrarouges, que comme générateurs du second harmonique grâce à leurs propriétés d'optique non linéaires. Un autre grand axe d'application de ce type de matériaux est leur utilisation comme mémoire holographique. Elle permettent de stocker une très grande quantité d'informations (> 1 Térabit) dans un tout petit volume (quelques cm³). Ce phénomène est amélioré par l'application d'un champ électrique (M.P. Petrov *et al.* (1998)). Il apparaît donc très intéressant de faire des mesures sous champ électrique de ces composés, voire de réaliser une étude sous champ/excitation laser pour comprendre les mécanismes de stockage de l'information. Dans ce contexte, LiNbO₃ est également un candidat potentiel pour les mémoires holographiques. De structure (a priori) plus simple que les SBN, nous avons voulu commencer l'approche de ces niobates par une analyse de la réponse d'un cristal de LiNbO₃ à l'application d'un champ électrique. Une telle étude a été menée par un groupe japonais (Fujimoto, 1982). LiNbO₃ constitue donc un composé de référence permettant d'éprouver la fiabilité et la précision de notre instrument.

L'échantillon utilisé est un échantillon de composition congruente $\text{Li}_{0,941}\text{Nb}_{1,012}\text{O}_3$. Il cristallise dans le groupe d'espace trigonal R3c avec, pour paramètres de maille, exprimés dans la maille hexagonale triple : $a = 5,1506 \text{ \AA}$ et $c = 13,8696 \text{ \AA}$.

Le tenseur piézoélectrique a pour forme (groupe ponctuel $3m$) :

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon & -2\zeta \\ -\zeta & \zeta & 0 & \varepsilon & 0 & 0 \\ \nu & \nu & \eta & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

avec $\nu = -0,85 \text{ pC/N}$, $\zeta = 20,8 \text{ pC/N}$, $\varepsilon = 69,2 \text{ pC/N}$ et $\eta = -0,85 \text{ pC/N}$ (Smith, 1971).

Les résultats de l'étude menée par le groupe japonais montrent que sous un champ électrique de $51,5 \text{ kV.cm}^{-1}$ appliqué le long de l'axe cristallographique c , les modifications de structure sont essentiellement des translations d'atomes : les atomes de Li et Nb bougent le long de l'axe c , le déplacement du Lithium étant le plus important.

Notre approche met à profit « l'accordabilité » de l'énergie d'un faisceau de rayons X issu d'une source synchrotron : par un choix judicieux de l'énergie incidente, on peut diminuer très fortement l'amplitude du facteur de structure de certaines réflexions. Ainsi, la moindre variation de paramètre induite par l'application du champ électrique peut avoir un effet très visible : pour ces réflexions particulières, l'intensité enregistrée pourrait varier, non pas de l'ordre du pourcent, mais de plusieurs centaines de pourcents. Pour cela, on utilise le phénomène de diffusion anormale de l'atome de niobium ($E_{seuil} = 16,6 \text{ keV}$). Comme pour l'étude faite en 1982, on mesure en priorité les harmoniques $00l$ qui nous donnent l'information sur les modifications de long de l'axe ternaire

Les mesures sous champ ont été réalisées à l'ESRF sur la ligne CRG française BM2. Durant ce temps de mesure, le mode de remplissage de l'anneau de stockage était en mode 16 paquets. Ce mode produit un faisceau de rayons X de type pulsé dont on doit tenir compte lors des corrections de temps mort des mesures brutes (cf. chapitre II).

Nous avons, dans un premier temps, mesurées les valeurs expérimentales de f' et de f'' pour l'atome de Niobium. En effet, l'enregistrement de l'intensité du rayonnement de fluorescence de notre échantillon en fonction de l'énergie du faisceau incident, de part et d'autre du seuil d'absorption, permet de retrouver les paramètres de diffusion anormale de cet atome en fonction de l'énergie. Pour cela, nous avons utilisé le programme CHOOCH-4.01 (G. Evans

et al. 2001). Les résultats obtenus sont proches des données théoriques pour les énergies assez éloignées du seuil d'absorption, comme l'illustre la figure 6-1.

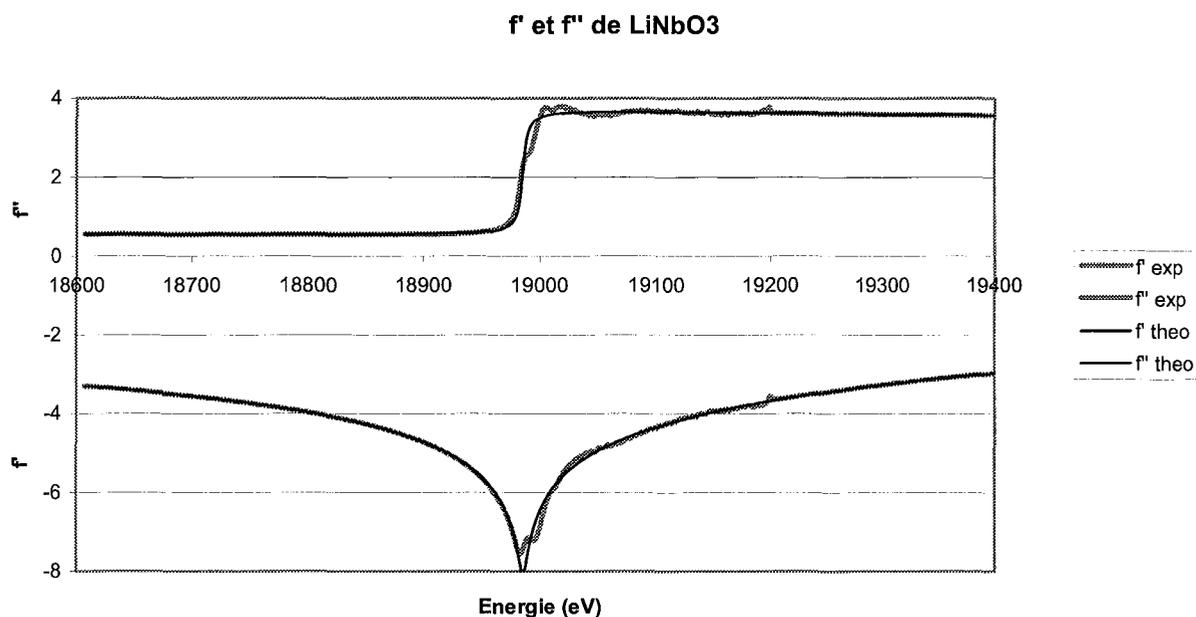


Figure 6-1 : Valeurs théoriques et expérimentales des coefficients de diffusion anormale de l'atome de niobium dans LiNbO_3 .

Proche du seuil d'absorption, les résultats expérimentaux s'écartent des prévisions théoriques, qui ne prennent pas en compte la rétro diffusion des premiers voisins qui modifie l'intensité diffractée par la présence d'atomes voisins de celui qui absorbe (effet utilisé lors dans les techniques mesures XAFS : X ray Absorption Fine Structure)

Une simulation préalable à l'expérience nous a permis de choisir l'énergie du faisceau incident pour l'étude sous champ. En effet, pour des énergies proches du seuil du Nb, le calcul du facteur de structure de la réflexion $0\ 0\ 36$, à partir de la structure non perturbée, donne un minimum (proche de 0) pour une énergie voisine de 18,95 keV. La vérification des variations expérimentales des facteurs de structure, en fonction de l'énergie, pour les réflexions $0\ 0\ 36$ et $0\ 0\ -36$ est reportée sur la figure 6-2.

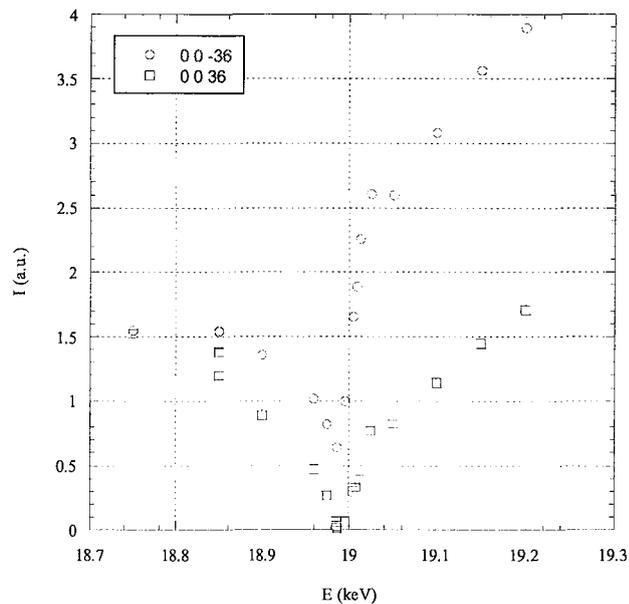


Figure 6-2 : Valeurs expérimentales des facteurs de structure de LiNbO_3 ,
pour les réflexions 0036 et $00-36$.

Nous avons ainsi décidé de nous placer à 18,942 keV ($\lambda = 0,6525$).

Notre échantillon a une forme de plaquette de dimensions 12 x 8 x 0,47 mm³. La désorientation de la normale à la plaque par rapport à l'axe cristallographique c est de l'ordre de 0,02°. Les électrodes sont réalisées en or par évaporation sous vide et ont une dimension de 10 x 6 mm². La taille du faisceau au niveau de l'échantillon est de 193x120 μm^2 , ceci permet, au vue de la grande taille de notre échantillon, d'obtenir un volume irradié où règne un champ homogène et uniforme.

- Mesures à 19,2 keV :

Afin de (re)déterminer le coefficient piézoélectrique d_{33} (et nous assurer que le champ électrique appliqué est bien homogène), nous avons mesuré des harmoniques de $00l$ ($l = 2, 3, 4, 5$ et 6), à une énergie 19,2 keV ($E > E_{\text{seuil}}(\text{Nb})$, $\lambda = 0,6457 \text{ \AA}$). Ces mesures ont été réalisées avec un champ électrique de 25,5 kV/cm appliqué parallèlement à la direction de l'axe ternaire. Le sens d'application du champ (+ E dans la direction de c) a été déterminé en utilisant le fait que $F(0036) \gg F(00-36)$ pour cette énergie (cf. figure 6-2), ce qui nous a permis une indexation des faces étendues du cristal.

0 0 -6l à 19,2 keV a l'ESRF sur LiNbO3

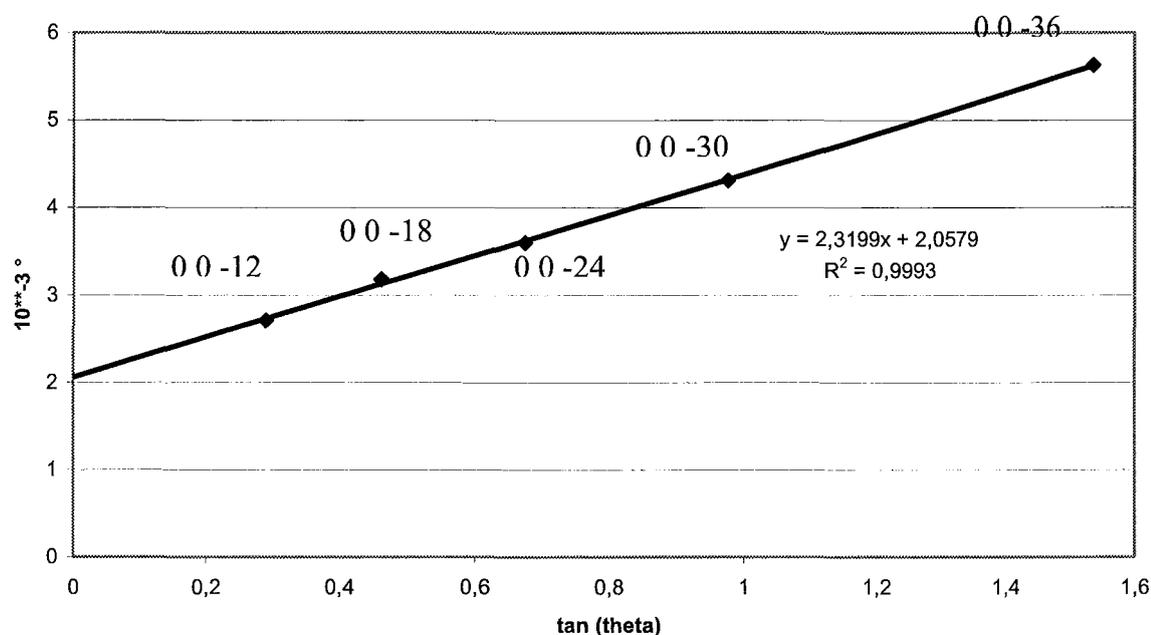


Figure 6-3 : Variations angulaires des réflexions 0 0 -6l en fonction de $\tan(\theta_B)$.

La figure 6-3 présente les décalages angulaires mesurés, en fonction de $\tan(\theta_B)$. A partir de cette droite, nous pouvons obtenir le coefficient d_{33} par la formule, très simple dans ce cas précis :

$$d_{33} = \frac{\Delta\theta}{\tan\theta} \frac{1}{E}$$

Ce qui donne $d_{33} = 15,9(1) \text{ pC.N}^{-1}$, en bon accord avec la valeur connue de $16,2(1) \text{ pC.N}^{-1}$ [Landolt & Börnstein III/29b 1993].

Après cette vérification, nous avons mesuré les variations d'intensité de ces mêmes réflexions. Afin de vérifier la stabilité des résultats obtenus, nous avons mesuré à trois reprises les variations de ces mêmes réflexions. Les paramètres de l'expérience sont rappelés dans le tableau 6-1 suivant :

Nombre de coups maximum enregistrés (coups / seconde)		80 000 *
Balayage		Omega / mode pas à pas
Champ électrique appliqué		25,5 kV.cm ⁻¹ .
Fréquence du champ (Hz)		25
Délai de mesure (ms)		2
Temps de mesure par palier (ms)		7,5
Nombre de cycles		20
Nombre de micro - cycles		10
Scan	angle	0,05 °
	pas	de 0,0005 ° à 0,001 °

Tableau 6-1 : paramètres de l'expérience.

* : ce taux de comptage a été choisi faible afin d'avoir très peu de corrections de temps morts lors des mesures en mode de remplissage 16 paquets de l'ESRF.

La figure 6-4 suivante présente le profil de la réflexion 0 0 -36 de LiNbO₃ enregistré sous champ électrique.

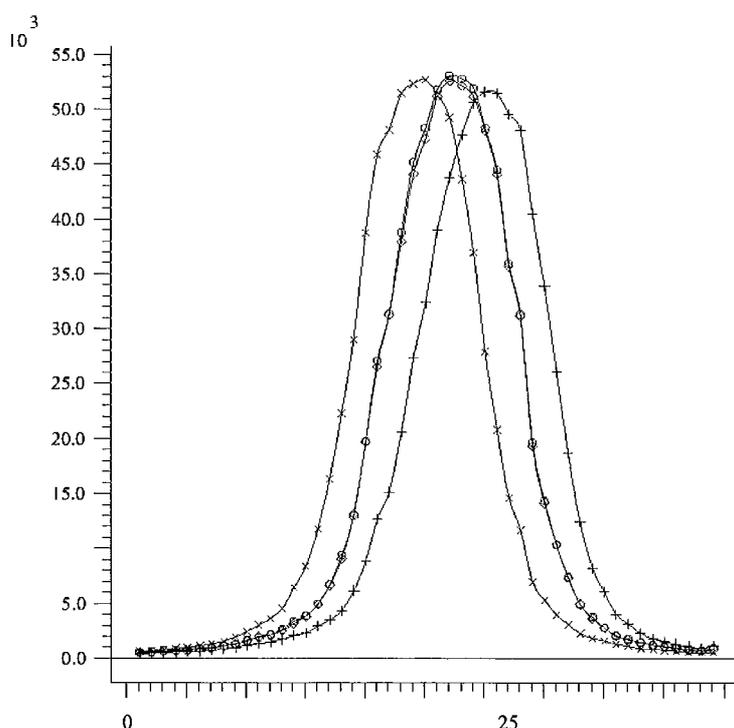


Figure 6-4 : Profils de la réflexion 0 0 -36 mesurés à 1200 V

(l'abscisse correspond au numéro du pas).

Le décalage important des profils traduit la valeur élevée du coefficient d_{33} .

Malheureusement, aucune reproductibilité dans le temps n'a été observée pour les variations d'intensité. Cependant, les décalages angulaires ($\Delta\theta_B$) sont eux toujours reproductibles, ce qui nous informe sur la stabilité et l'homogénéité du champ électrique appliqué. Prenons, par exemple, les résultats successifs obtenus pour la réflexion $00-18$:

N° du scan	1	2	3	4	5
$\Delta\theta_B$ (10^{-3} °)	3,22	3,22	3,26	3,26	3,22
$\Delta I/I$ (%)	-0,64	-0,30	-0,91	-1,91	0,23

Tableau 6-2 : Variations d'intensité et décalages angulaires de la réflexion $00-18$.

Afin de savoir si ce problème provient de l'application d'un champ électrique trop intense, nous avons mesuré les variations d'intensité de ces mêmes réflexions à 0 V, 400 V, 800 V et 1200 V. Nous avons bien retrouvé le décalage angulaire attendu compte tenu de la valeur du coefficient piézoélectrique d_{33} mais l'instabilité des variations d'intensité était toujours présente. Conformément à la loi de Barsch, on retrouve bien une dépendance linéaire du décalage angulaire en fonction de l'amplitude du champ appliqué, comme illustré sur la figure 6-5 pour la réflexion $00-36$.

delta theta
($10E-3$ deg.)

$00-36$

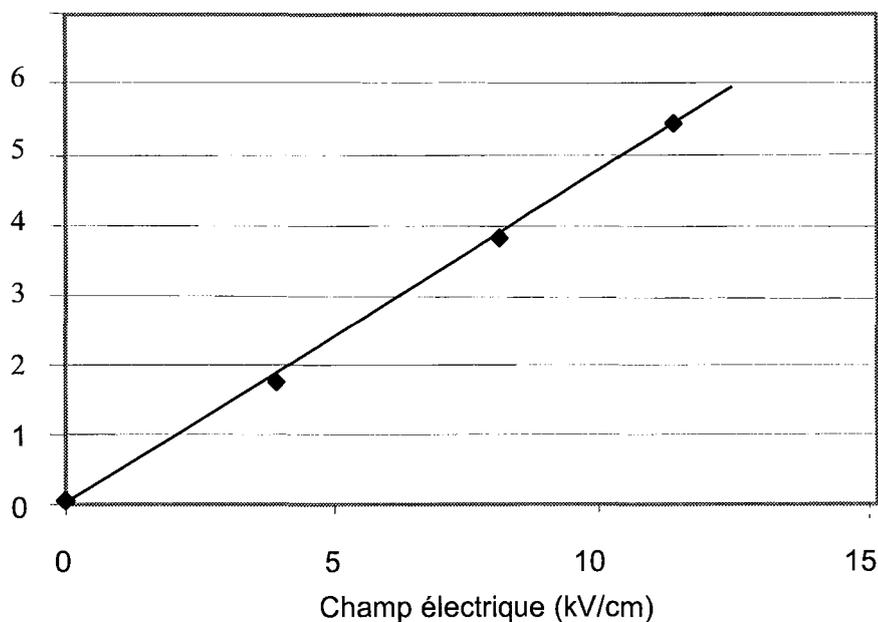


Figure 6-5 : Décalage angulaire en fonction du champ appliqué pour la réflexion $00-36$ de $LiNbO_3$.

Néanmoins, les variations d'intensité ne sont toujours pas reproductibles. Aucune explication pouvant provenir d'une erreur expérimentale n'a été trouvée pour justifier ces variations rapides.

Une possible explication de ces variations rapides et importantes peut être trouvée dans les effets photo induits. En effet, certains composés subissent des processus de migration de charges qui sont induits par éclairage. Ici LiNbO_3 est soumis à un fort éclairage de rayons X. L'énergie est au dessus du seuil d'absorption, ce qui entraîne une forte interaction avec l'échantillon. LiNbO_3 est connu pour cette interaction qui crée un effet photovoltaïque induit, confirmé par plusieurs études comme celles de K. Buse en 1997 et G. Dalba en 1995. Ces études sont surtout basées sur des mesures de courant sur LiNbO_3 coupe Z, sous irradiation X, à une longueur d'onde égale à $15,5 \text{ \AA}$. Elles ont montré clairement qu'il y avait passage d'un courant, photo induit par les rayons X et que cet effet dépendait aussi de l'orientation de la plaque perpendiculairement au faisceau incident (polarisation du faisceau incident). Cette longueur d'onde est cependant très éloignée de celle utilisée ici. Notre montage ne nous permettant pas de mesurer le courant lors de nos mesures, nous ne pouvons pas exclure la possibilité d'un effet photo induit.

Compte tenu de cette incertitude, nous avons décidé de changer d'énergie, afin de minimiser l'interaction rayonnement matière (moins d'absorption). Nous nous sommes placés à une énergie inférieure au seuil d'absorption de Nb afin de limiter les éventuels effets photo induits. Nous avons donc mesuré un second jeu de données à $18,942 \text{ keV}$ ($\lambda = 0,6525 \text{ \AA}$) qui nous a permis d'avoir $F(00-36)$ proche de zéro.

- Mesures à $18,942 \text{ keV}$:

Les mesures ont été réalisées en utilisant les mêmes réglages que pour la première énergie. Se souciant des problèmes rencontrés précédemment, nous avons mesuré avec différentes orientations de l'échantillon et différentes positions du faisceau incident sur le cristal afin de connaître la stabilité de nos résultats. Voici les résultats obtenus, par ordre chronologique :

H K L	Psi (°)	Variation angulaire (10 ⁻³ °)	Delta I / I (%)
0 0 -36	0	5,24	-80,2
		5,20	-83,7
	2	5,28	-75,03
	5	5,26	-73,01
	10	5,29	-78,70
		5,18	-80,22
		5,15	-79,99
		5,19	-80,85
0 0 -30	0	5,14	-1,37
		5,14	-1,72
		5,18	0,01
0 0 -24	0	4,57	-12,45
0 0 -36	0	5,34	-19,2
		5,25	-19,5
		5,26	-20,4
Positionnement du faisceau incident RX sur une autre partie de l'échantillon			
0 0 -36	0	5,24	-84,2
		5,25	-83,1
		5,19	-85,1
		5,22	-81,7
0 0 -30	0	5,12	-4,37
		4,98	-8,87
0 0 -24	0	4,65	-2,55
		4,54	0,7
		4,61	2,4
0 0 -36	0	5,22	-119,12
		5,26	-115,32
Positionnement du faisceau incident RX sur une autre partie de l'échantillon			
0 0 -36	0	5,21	3,33
		5,17	2,56
		5,40	3,16

Tableau 6-3 : variations d'intensité et décalage angulaire mesurées sur LiNbO₃ sous champ électrique pour les harmoniques 0 0 6l.

Ces mesures laissent supposées que l'échantillon évolue lentement dans le temps. En effet, pour chaque réflexion, les mesures successives sont assez homogènes. Mais, lorsque le volume irradié est modifié par translation de l'échantillon, on observe alors des variations très importantes des variations d'intensité enregistrées.

Afin de voir si l'instabilité est vraiment fonction de l'énergie, une dernière série de mesures, sur les harmoniques 0 0 6l, a été réalisée à 18,8 keV, à une valeur d'énergie bien en dessous du seuil d'absorption du niobium.

- Mesures à 18,8 keV :

H K L	Variation angulaire (10^{-3} °)	Delta I / I (%)
0 0 -36	5,31	-16,34
	5,36	-16,58
	5,39	-16,54
0 0 -30	4,39	-0,24
	4,41	-0,82
	4,43	-3,6
0 0 -24	3,82	1,48
	3,76	8,85
	3,82	3,21
	3,77	5,15
	3,83	3,64
	3,83	4,81
	3,81	3,73
	3,77	5,89
0 0 -18	2,72	-1,27
	2,57	-2,13
	2,66	-1,29

Tableau 6-4 : Variations d'intensité et décalage angulaire mesurées sur LiNbO_3 sous champ électrique pour les harmoniques 0 0 l à l'énergie de 18,8 keV.

Ici encore, on observe une instabilité des mesures de variation d'intensité. Les déplacements angulaires induits par l'effet piézoélectrique inverse sont quant à eux toujours retrouvés.

Ces différents résultats ne nous ont donc pas permis de tirer de conclusions quant à la modification de la structure sous champ électrique.

VLC) ADP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)

Afin de tester notre appareillage, nous avons choisi d'étudier un second composé : ADP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$). Historiquement, cette famille de composé est bien connue au LCM3B puisque deux thèses d'université (A. Boukhris en 1995 suivie de celle de N. Pérès en 1997) lui ont été consacrées. De plus, une collaboration avec Pr. V. Kovalchuk (laboratoire de

cristallographie de Moscou) nous assure des cristaux de taille suffisante pour une étude sous champ électrique.

ADP est connu pour sa transition de para-électrique/anti-ferroélectrique à la température de 148K. Il est essentiellement utilisé dans l'industrie pour ses propriétés piézoélectriques importantes, mais aussi par des applications militaires pour ses propriétés optiques (ex. : il est couramment utilisé comme générateur de quatrième harmonique). ADP fait partie d'une famille de composés dont la formule brute est $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$, $x = 0, \dots, 1$ qui a été longuement étudiée. Notre laboratoire a étudié différentes compositions de ce type afin de déterminer des corrélations entre structure et propriétés physiques (Boukhris, 1995 et Pérès, 1997).

ADP cristallise dans le groupe $\bar{4}2m$. Le tenseur piézoélectrique correspondant a pour forme :

$$\tilde{d} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \zeta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \zeta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \nu \end{pmatrix}$$

Les valeurs expérimentales des deux coefficients indépendants varient énormément suivant la référence utilisée. La valeur trouvée dans la littérature pour le coefficient $\nu = d_{36}$ varie de 45(1) pC/N (à la température de 36°C, Huang Zhao-Ming en 1967) à 51 pC/N (à température ambiante, Sidnenko E.V. en 1967).

Compte tenu de la forte valeur du coefficient piézoélectrique d_{36} , ce composé est apparu comme un bon candidat pour tester l'interfaçage de notre montage avec un diffractomètre de laboratoire. En effet, la résolution instrumentale d'un tel diffractomètre placé devant une source de rayons X constitué par un tube scellé (ex. Nonius CAD4, tube scellé à anticathode d'argent) est environ soixante fois plus faible que celle obtenue sur un diffractomètre placé sur une ligne de lumière synchrotron. De même, le flux de photons arrivant sur l'échantillon est environ cent fois plus faible. La mesure de décalage angulaire n'est donc possible, sur un appareil de laboratoire, que pour des composés ayant de grande constantes piézoélectriques.

La détermination de la valeur du coefficient d_{36} à partir d'une expérience réalisée sur la ligne DW22 au LURE (expérience nommée DW22 dans la suite) nous a donc permis de vérifier

que les décalages angulaires mesurés avec le diffractomètre de laboratoire sont réalistes, validant ainsi la faisabilité d'une telle expérience au laboratoire (expérience nommée CAD4).

Notre étude porte sur un échantillon de coupe Z. Les faces étendues sont donc celles perpendiculaires à l'axe cristallographique c , dont les dimensions sont de $5 \times 5 \times 0.5 \text{ mm}^3$. L'effet piézoélectrique, dans ce cas précis, est illustré en figure 6-6 à l'aide du programme PIEZOSTEREO pour un champ électrique de 5 kV/cm dans la direction c (cf. chapitre II).

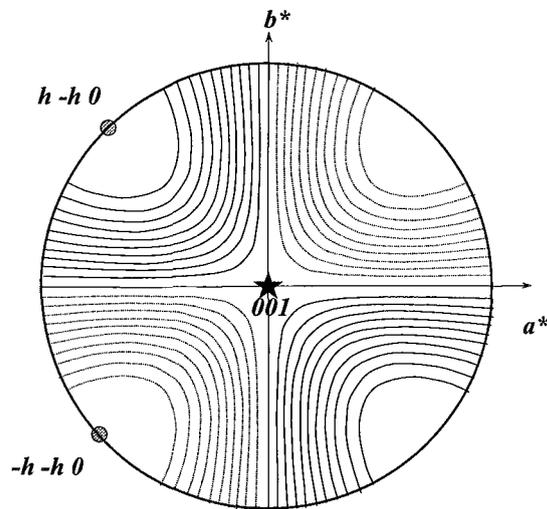


Figure 6-6 : Projection stéréographique à l'aide du programme PIEZOSTEREO de l'effet piézoélectrique inverse dans le cas d'un champ de 5 kV/cm appliqué dans la direction Z.

Le maximum de décalage angulaire est obtenu pour les réflexions $2h \pm 2h 0$. Les réflexions $0 0 l$ sont, quant à elles, non affectées.

DW22 : nous avons mesuré pour cette étude les réflexions $2h -2h 0$ et $-2h -2h 0$ ($h = 3, 4, 5$ et 6). Afin de vérifier la valeur des coefficients théoriquement nuls (et donc confirmer le groupe ponctuel), nous avons aussi mesuré les réflexions $0 0 l$ ($l = 8, 12$ et 16).

CAD4 : nous avons du choisir une réflexion suffisamment intense ayant de plus un grand décalage angulaire lors de l'application du champ. La raie 6-6 a été retenue.

Le tableau ci-dessous résume les conditions expérimentales d'application du champ et de temps de mesure pour les deux expériences :

Balayage	Omega
Champ électrique appliqué	DW22 : 16.8 kV.cm ⁻¹
	CAD4: 17 à 34 kV.cm ⁻¹
Fréquence du champ (Hz)	25
Délai de mesure (ms)	2
Temps de mesure par palier (ms)	7,5
Nombre de cycles	20
Nombre de micro - cycles	10

Tableau 6-5 : Paramètres des expériences DW22 et CAD4.

La figure 6-7 présente les déplacements angulaires mesurés par l'expérience DW22 en fonction de $\tan(\theta_B)$ pour les réflexions $2h-2h_0$ ($h = 3, 4, 5, 6$), afin de déterminer le coefficient d_{36} .

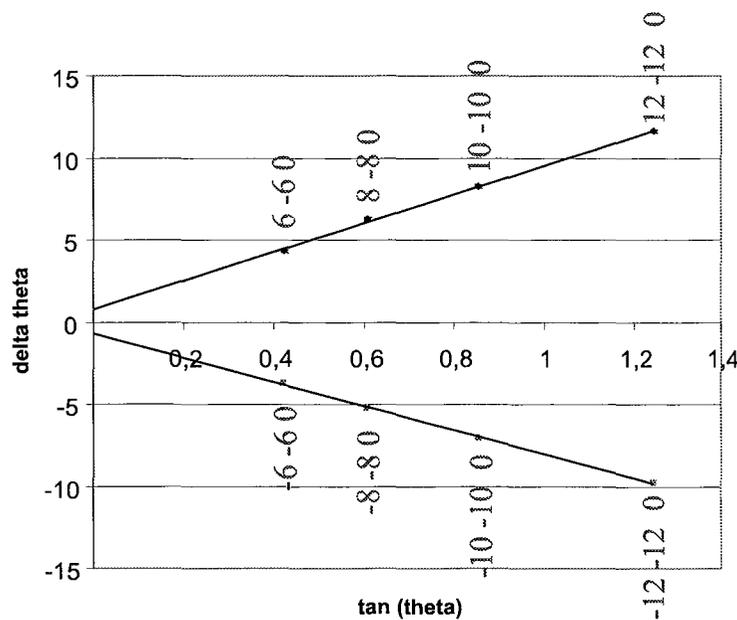


Figure 6-7 : Variations des angles de Bragg $\Delta\theta_B$ des réflexions $2h-2h_0$ ($h = 3, 4, 5, 6$) en fonction de $\tan(\theta_B)$ lors de l'application d'un champ électrique de 16.8 kV/cm dans la direction c.

La loi de Barsch se simplifie ici et devient :

$$\Delta \theta_B = -\frac{1}{2} E \tan(\theta_B) d_{36} = -\frac{1}{4} E \tan(\theta_B) d_{36} .$$

A partir des mesures des déplacements des réflexions $2h - 2h 0$ et leurs équivalentes, le coefficient piézoélectrique d_{36} a été déterminé par affinement par une méthode de moindres carrés. La valeur obtenue est de $d_{36} = 45(1)$ pC/N, en bon accord avec celle obtenue par Huang Zhao-Ming *et al.* en 1967.

La figure 6-8 montre les déplacements angulaires de la raie $6 - 6 4$ déterminée par l'expérience CAD4, en fonction de l'amplitude du champ appliqué

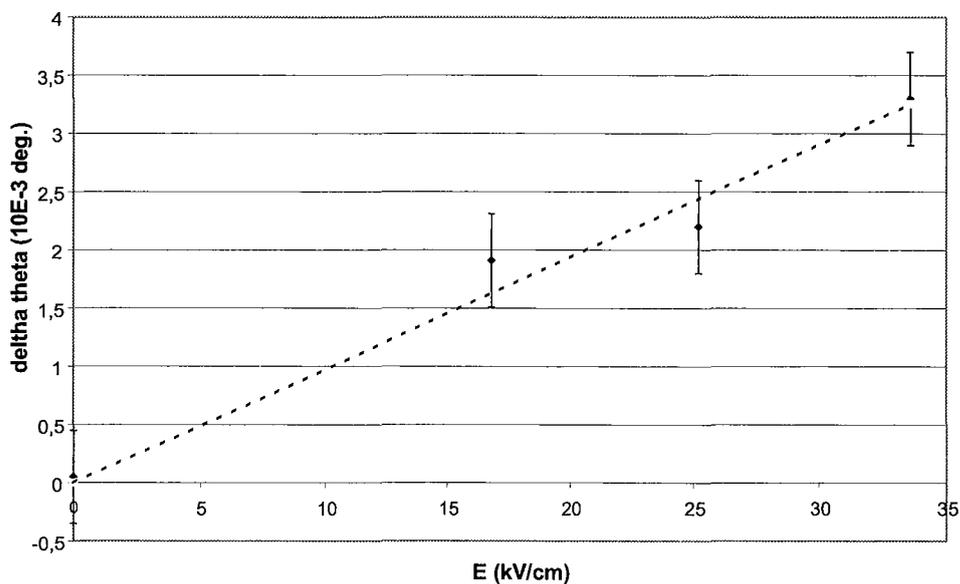


Figure 6-8 : Variations des angles de Bragg $\Delta\theta_B$ de la réflexion $6 - 6 4$ en fonction du champ électrique appliqué (dans la direction (001) sur un échantillon de ADP).

La ligne pointillée rappelle les déplacements théoriques calculés à partir de la valeur du coefficient d_{36} déterminé plus tôt. Les résultats dans l'expérience CAD4 sont donc en parfait accord avec la théorie et démontre la faisabilité d'une telle étude sur un diffractomètre de laboratoire.

Etant donné le peu de flux disponible à partir d'un tube scellé de 1500 Watts, les variations d'intensité ne peuvent être obtenues qu'après des mesures longues ou bien répétées plusieurs fois. La mesure des 4 profils de la raie 6 -6 4 a été obtenue en trois jours.

Pour les deux expériences (DW22 et CAD4), nous avons observé une dérive lente, en fonction du temps, de la variation d'intensité pour toutes les réflexions. Le décalage angulaire dû à l'effet piézoélectrique inverse est, quant à lui, toujours reproductible. L'équipe de H. Graafma et S. Reeuwijk à l'ESRF a réalisé des mesures sous champ sur ce même composé. Ils n'ont pas, eux aussi, réussi à mesurer des variations d'intensité reproductibles. Ils ont remarqué que si le champ électrique est appliqué tandis que l'échantillon n'est plus irradié par les photons X (remplissage de l'anneau de stockage), la valeur de l'intensité diffractée mesurée à la reprise de l'irradiation est égale à celle mesurée lors de l'interruption (S. Reeuwijk et R. Guillot 2001), comme illustré sur la figure 6-9.

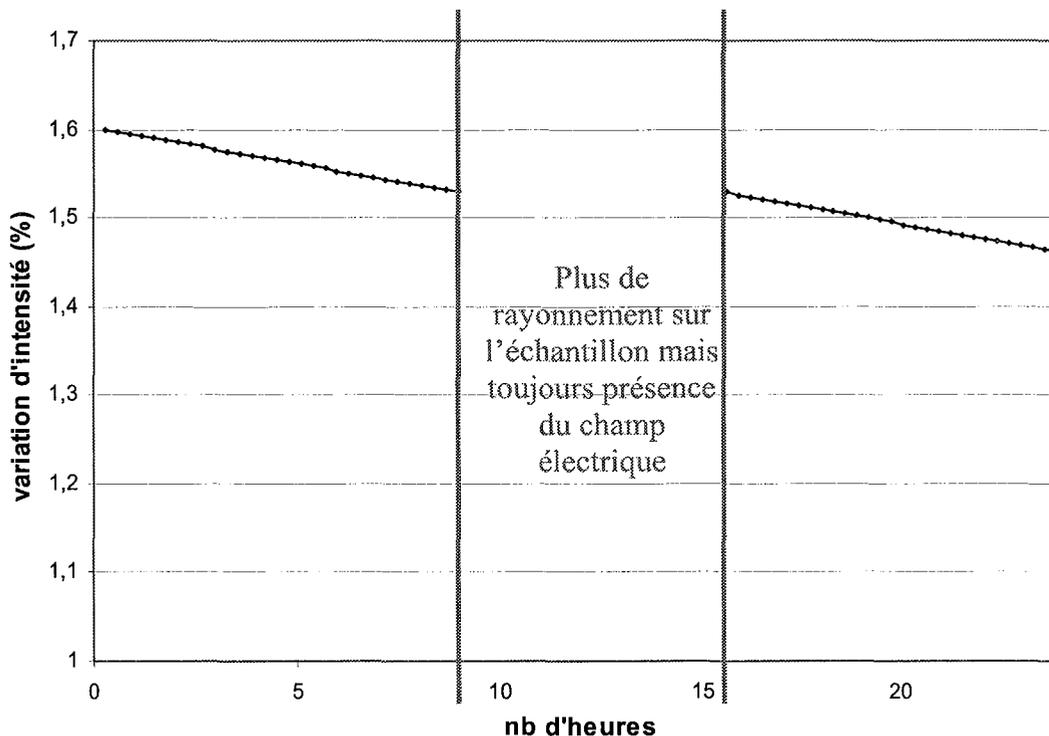


Figure 6-10 : Variations d'intensité pour une réflexion d'ADP avec une coupure de faisceau.

On peut conclure que ce n'est pas l'action seule du champ électrique qui produit cette instabilité : soit le flux de photons trop intense, soit l'action conjointe champ électrique/photons X est responsable d'une telle variation. Une analyse structurale fine

conjointe à la mesure d'un éventuel courant photo induit pourrait apporter un élément de réponse.

VI.D) Conclusion

LiNbO₃ et ADP, initialement retenus pour être des candidats idéaux pour tester notre dispositif expérimental, n'ont que partiellement remplis leur fonction mais nous ont cependant permis de tirer les conclusions suivantes :

- bien qu'aucune mesure stable d'intensité diffractée n'ait été obtenue, l'obtention des coefficients piézoélectriques à partir des déplacements angulaires a toujours pu être réalisé.
- les effets photo induits ne doivent pas être négligés ce qui impose une mesure de l'éventuel courant associé.
- les dérives lentes, en fonction du temps, peuvent être également dues à une instabilité de la structure cristalline sous l'action conjointe d'un champ et d'un faisceau intense de rayonnement X. L'étude de la qualité cristalline s'avère donc indispensable pour comprendre les variations observées.

VI.E) Références

- Fujimoto, I., (1982) *Acta Cryst.* **A38**, 337.
- Petrov M.P., Shamray A.V., Petrov V.M. & Sanchez Mondragon J., (1998) *Optics Communications* **153**, 305.
- Graafsma, H., Heunen, G.W.J.C., Dahaoui, S., El Haouzi, A., Hansen, N.K. & Marnier, G., (1997), *Acta Cryst.* **B53**, 565.
- van Reeuwijk, S. J. Puig-Molina, A. & Graafsma, H., (2000), *Phys.Rev.* **B62**, 6192.
- N. Pérès, PhD thesis, University of Nancy, France (1997).
- A. Boukhris, PhD thesis, University of Nancy, France (1995).
- Landolt & Börnstein III/29b (1993).
- Huang Zhao-Ming., Zhuang Pei-Gi and Zu-Tao, (1967), *Chinese Journal of Physics* **22**, 669.
- S. Reeuwijk et R. Guillot (2001), conversation privée.
- Sidnenko E.V. and I.S. Sheludev, (1967), *Soviet. Phys. Cryst.*, **12**, 397.
- G. Evans and R. F. Pettifer, (2001), *J. Appl. Cryst.* **34**, 82.
- K. Buse, (1997), *Appl. Phys.* **B64** 273.
- G. Dalba *et al.*, (1995), *Phy. Rev. Lett.* **74-6**.

Conclusion et perspectives

Conclusion et perspectives

Nous avons voulu étudier, au moyen de la diffraction des rayons X, l'effet d'un champ électrique sur des cristaux non centro symétriques. Nous avons choisi plus particulièrement le quartz alpha et ses isotopes pour leurs intérêts technologiques. Les nouveaux matériaux piézoélectriques ne remplaceront certainement pas le quartz, ni dans les applications horlogères, ni dans celles où est utilisé un filtre à bande étroite, à une fréquence inférieure à 100 MHz. En revanche, on utilise commercialement le phosphate de gallium pour sa capacité à fonctionner à haute température. En effet, la société AVL à Graz en Autriche l'incorpore dans un capteur de pression pour l'automobile. Il paraît donc nécessaire de comprendre l'effet d'un champ électrique sur cette famille afin d'optimiser ces propriétés physiques.

Les études de ce genre n'étant pas habituelles, nous avons dû construire un appareil permettant d'effectuer de telles mesures. En plus de l'appareil, nous avons développé toute une série de logiciels permettant d'améliorer les mesures et leurs traitements. Durant ces trois années de thèse, une grande partie du temps a été consacré à la construction et au développement de cet appareillage. De nombreux tests se sont alors avérés nécessaires.

Notre étude porte sur l'observation de deux effets situés à des niveaux de grandeur différents. Le premier, macroscopique, est l'effet piézoélectrique inverse (tenseur piézoélectrique). Le second concerne l'effet du champ à un niveau microscopique : les variations structurales induites au sein de la maille cristalline déformée.

Les trois premiers chapitres de ce manuscrit développent respectivement la théorie, la méthodologie et le traitement permettant des études sous champ électrique.

Le premier chapitre donne une vue générale et rapide des effets d'un champ électrique sur des cristaux piézoélectriques. Les effets directs et indirects de la piézoélectricité sont alors discutés en notation matricielle. L'expérience de diffraction des rayons X ainsi que les effets observés lors d'une expérience de diffraction RX y sont présentés et discutés.

Le chapitre II décrit la méthode de mesure utilisée. Les spécifications de l'appareil, le mode de mesure adopté ainsi que le traitement des données sont alors détaillés.

Le chapitre III présente le logiciel d'affinement DIFMOL développé à partir du programme MOLLY. Ce logiciel permet de déterminer les modifications microscopiques

induites par le champ électrique. Les données de diffraction peuvent être traitées dans les limites du cristal parfait (théorie dynamique de la diffraction) ou du cristal idéalement imparfait (théorie cinématique de la diffraction).

Les trois derniers chapitres donnent les premiers résultats expérimentaux obtenus à l'aide de cet instrument et des logiciels associés.

Nous nous sommes intéressés à l'étude du quartz alpha et du phosphate de gallium sous un champ électrique modulé identique pour les deux structures ($E = 28,8 \text{ kV.cm}^{-1}$ parallèle à l'axe cristallographique a). Cette direction d'application a été choisie afin d'avoir moins de paramètres indépendants à affiner.

Nous avons déterminé, à l'aide d'un rayonnement synchrotron (LURE et ESRF) les éléments d_{11} du tenseur piézo électrique du quartz ainsi que d_{11} et d_{14} pour GaPO_4 . On retrouve alors les valeurs déjà connues par d'autres méthodes.

Du point de vue des modifications structurales, les deux expériences ont donné des variations d'intensité de l'ordre du pourcent avec une dispersion des mesures de un pour mille. La stabilité des mesures a été obtenue immédiatement pour GaPO_4 et, au bout de trente heures, pour SiO_2 . Ce phénomène peut provenir de la détérioration de la qualité cristalline pour le quartz. Les deux affinements ont donné une structure perturbée raisonnable. En effet, les distances entre les atomes lourds et les atomes d'oxygène sont peu modifiées.

Les résultats obtenus sur ces deux composés sont détaillés dans les chapitres quatre et cinq. Nous avons adopté deux représentations pour décrire les modifications d'angles. La première est une description des modifications internes de chaque tétraèdre. La seconde donne le réarrangement en termes de rotations et translations des tétraèdres au sein de la maille hexagonale. Lors de l'étude sur le phosphate de gallium, une comparaison entre les deux structures a été réalisée.

Nous avons proposé une nouvelle approche. On définit un vecteur de déformation pour chaque tétraèdre et on regarde quelles sont ses modifications (en terme de norme et de direction) lors de l'application du champ électrique.

A partir de cette analyse deux conclusions en ressortent. Les tétraèdres de gallium se déforment moins que ceux de phosphore et ressemblent plus à ceux de silicium. De plus, les deux tétraèdres Ga_2 et Ga_2^{2a} , dont les axes binaires présents dans la structure non perturbée sont inhibés lors de l'application du champ, semblent être le moteur des modifications. Les tétraèdres de phosphore se déforment sous la pression des quatre tétraèdres de gallium qui l'entourent.

Les modifications obtenues ont permis d'émettre certaines propositions sur l'origine des modifications sous champ électrique :

- les déformations intra tétraèdre dépendent de la nature de l'atome central.
- les tétraèdres de gallium semblent être les groupements qui interagissent le plus avec le champ sans trop se déformer. Ce sont probablement les groupements « moteurs » induisant la déformation structurale.
- les tétraèdres de phosphore se déforment de façon à accepter la contrainte induite par les quatre tétraèdres de gallium qui les entourent. On peut les qualifier de groupements « malléables ».
- en termes de réarrangement des tétraèdres dans la maille hexagonale, les translations et rotations obtenues obéissent à des relations de cause à effet (le mouvement de l'un à un effet sur ses proches voisins).

Ces hypothèses doivent être confirmées par l'étude d'autres isotopes du quartz alpha. Cette étude devrait permettre un classement des tétraèdres en deux catégories : les tétraèdres « moteurs » et ceux « malléables » suivant la nature de l'atome central.

Dans les deux cas, une polarisation expérimentale induite par des déplacements d'atomes chargés a été calculée. Pour le quartz alpha, une valeur double par rapport à celle issue des coefficients diélectriques a été obtenue en prenant les résultats issus de la théorie cinématique de la diffraction. Pour GaPO_4 , la valeur obtenue est en très bon accord à celle obtenue par les coefficients diélectriques. Nos modèles ne tiennent pas compte de la redistribution probable de densité électronique. Le fait d'obtenir des polarisations ayant le bon signe ainsi qu'un bon ordre de grandeur permet d'avoir une plus grande confiance dans nos résultats.

Deux autres isotopes du quartz sont actuellement en cours d'étude. Le premier est le phosphate d'aluminium (AlPO_4). Son étude est prévue courant novembre 2002 sur la ligne DW22 du LURE. Le second, l'arséniate de gallium (GaAsO_4), nouvellement cristallisé par le laboratoire de l'université de Montpellier II.

Les problèmes de modification de la qualité cristalline n'ont actuellement pas été élucidés. Une étude sur la ligne D25B est prévue afin de connaître l'impact du champ sur la forme des profils diffractés.

Au cours du dernier chapitre, un bref résumé des mesures sur d'autres composés est réalisé. LiNbO_3 devait permettre de tester notre montage car des expériences similaires ont été réalisées par un autre groupe. Cependant, l'instabilité des mesures ne nous a pas permis de tirer de conclusions. Une étude menée en parallèle sur ADP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) a posé des problèmes semblables. Néanmoins, ces études ont néanmoins montré que l'obtention des coefficients piézoélectriques peut être réalisée même lorsque les variations d'intensité ne sont pas stables. Ce ne sont pas des composés à proscrire, car leur étude devrait permettre d'améliorer les mesures sous champ, à basse température, avec un contrôle de l'intensité de conduction provenant d'un possible effet photo induit.

Perspectives :

- Compléter l'étude des isotypes MXO_4 pour établir des règles (confirmer nos propositions).
- Analyser les coupes AT de cette famille.
- Etudier les variations de la qualité cristalline (modification de la forme des profils).

Concernant l'instrument :

- Acquisitions avec un détecteur bidimensionnel CCD afin d'obtenir assez de donnée pour modéliser les modifications de la densité électronique.
- Incorporer la mesure du courant éventuel photo induit par les rayons X.
- Développer des dispositifs permettant de travailler à différentes températures.

ANNEXES

Annexes

- I. Théorie cinématique de la diffraction des rayons X et des neutrons
- II. Constitution et fonctionnement d'un détecteur à scintillation
- III. Phénomènes d'extinction.
- IV. Modèle multipolaire.
- V. Projection stéréographique.
- VI. Récapitulatif des mesures sur le quartz.
- VII. Récapitulatif des mesures sur GaPO₄.
- VIII. Tenseurs piézoélectriques.
- IX. Publication réalisée dans le cadre de la thèse.
- X. Travail annexe effectué durant la thèse.

Annexe I

Théorie cinématique de la diffraction des rayons X et des neutrons

L'interaction d'un rayonnement avec la matière fait intervenir différents processus physiques dont les principaux sont l'absorption et la diffusion (élastique ou inélastique). Dans le cadre de la cristallographie, nous nous intéressons essentiellement à la diffusion élastique Thomson, c'est à dire sans changement d'énergie entre le faisceau incident et le faisceau diffusé. Dans la plupart des cas, si l'on néglige la diffusion anormale des atomes, nous nous plaçons dans l'approximation cinématique, en considérant le détecteur loin du cristal et la première approximation de Born suffisante pour décrire le phénomène de diffusion. La diffusion anormale est une correction du second ordre dans le développement de Born.

La diffusion d'un rayonnement étant sensible à l'échelle de sa longueur d'onde, les rayons X et les neutrons semblent tout à fait adaptés aux études des interactions inter atomiques, grâce à leur longueur d'onde associée de l'ordre de l'ångström.

La diffraction des rayons X s'effectue par interaction de l'onde électromagnétique associée au photon X incident avec la répartition de charge engendrée par les nuages électroniques atomiques, les sections efficaces de diffusion étant de l'ordre du barn (10^{-24} cm²) (10^{-15} barns pour la diffusion avec le noyau). L'application la plus avancée de la diffraction de rayons X est la détermination de structures cristallines de très haute précision. Il est également possible à partir de mesures à très haute résolution et courte longueur d'onde, de mesurer indirectement et modéliser la répartition de la densité électronique qui fait l'objet de ce travail.

Alors que les rayons X sont très "sensibles" aux répartitions de charges, les neutrons sont principalement diffusés par les potentiels nucléaires (section efficace de quelques barns) mais aussi par les champs magnétiques (spin ou orbitale) créés par les électrons non appariés du système, par l'intermédiaire du spin du neutron ($S=1/2$).

Nous allons détailler, dans le cas des rayons X, l'expression de l'intensité diffusée par un atome, puis l'intensité diffusée par une maille élémentaire et finalement par un cristal en introduisant les notions de facteur de diffusion atomique, de facteur de structure et de fonction d'interférence respectivement. Le phénomène physique de diffusion des rayons X et des neutrons (non polarisés et polarisés) étant similaire, un parallèle sera également entretenu tout au long de ce chapitre afin de déduire les relations importantes dans chacun des cas.

1) Diffusion par un atome, facteur de diffusion atomique

L'origine de la diffusion Thomson est la diffusion élastique du faisceau incident de rayons X par un électron libre, phénomène identique à celui du dipôle oscillant soumis à une onde électromagnétique extérieure.

L'amplitude de l'onde diffusée \tilde{E}_e par un électron libre placé à une distance \vec{r} de l'origine est donnée par :

$$\tilde{E}_e = -E_0 \frac{r_e}{R} e^{i(\omega t - \vec{K} \cdot \vec{R})} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right)^{1/2} e^{2i\pi \vec{H} \cdot \vec{r}} \quad (\text{a1-1})$$

avec les notations suivantes :

E_0 l'amplitude du faisceau incident non polarisé

r_e le rayon classique de l'électron ($2,818 \cdot 10^{-15} \text{m}$)

\vec{K} , ω le vecteur d'onde et la pulsation correspondante

\vec{H} le vecteur de diffusion

R la distance de l'électron au détecteur

θ l'angle de Bragg

Le facteur $2\pi \vec{H} \cdot \vec{r}$ représente la différence de phase entre l'onde diffusée à l'origine et celle diffusée au point \vec{r} .

Si l'on considère un atome constitué d'un noyau et d'un nuage électronique et que l'on intègre la relation précédente (a1-1) sur tout le volume atomique, on obtient l'amplitude diffusée par un atome dans la première approximation de Born:

$$\tilde{E}_{at} = \tilde{E}_e \int_{\text{volume}} \rho(\vec{r}) e^{2i\pi \vec{H} \cdot \vec{r}} dV \quad (\text{a1-2})$$

où $\rho(\vec{r})$ est la valeur de la densité électronique au point \vec{r} .

L'intégrale $f_0(\vec{H}) = \int_{\text{volume}} \rho(\vec{r}) e^{2i\pi \vec{H} \cdot \vec{r}} dV$ qui est la transformée de Fourier de la densité électronique de l'atome s'appelle facteur de forme ou facteur de diffusion atomique. Cette fonction représente en quelque sorte la forme du nuage électronique atomique dans l'espace réciproque.

Dans l'approximation de l'électron libre, le facteur de diffusion atomique ne comporte qu'une partie réelle définie précédemment $f(\vec{H})$. Dans l'approximation de l'atome lié, le facteur de diffusion devient une quantité complexe qui tient compte des phénomènes d'absorption (on dépasse alors la première approximation de Born) :

$$f(\vec{H}, \omega) = f_0(\vec{H}) + f'(\omega) + if''(\omega) \quad (\text{a1-3})$$

où f' et f'' sont appelés facteurs de dispersion ou de diffusion anormale et $f_0(\vec{H})$ est le facteur de diffusion dans l'approximation des électrons libres. Les facteurs de diffusion anormale sont tabulés dans les tables internationales de cristallographie. Ces deux corrections au facteur de diffusion atomique dépendent toutes deux de la longueur d'onde et sont supposées indépendantes de l'angle de Bragg θ . Les facteurs de dispersion anormale sont élevés pour un atome dont l'une des transitions électroniques est proche de la longueur d'onde du faisceau incident.

L'analogie du facteur de diffusion atomique pour la diffusion nucléaire des neutrons s'appelle la longueur de diffusion, qui de façon similaire, est propre à chaque atome et représente l'interaction d'un neutron incident avec le potentiel créé par le noyau :

$$f_n(\vec{H}) = \int_{\text{atome}} V(\vec{r}) e^{2i\vec{H} \cdot \vec{r}} dV \quad (\text{a1-4})$$

où $V(\vec{r})$ est le pseudo potentiel créé par le noyau de l'atome diffusant. L'intégrale (a1-4) conduit à une valeur constante $f_n(\vec{H}) = b$ caractéristique de cet atome. En pratique, b est déterminé expérimentalement.

2) Diffusion par une maille élémentaire, facteur de structure

Si l'on considère une maille élémentaire constituée de N_{at} atomes indépendants de facteurs de diffusion f_j respectivement et situés chacun à la position \vec{r}_j , l'amplitude diffusée obtenue par sommation sur tous les atomes de la maille est donnée par la relation :

$$\tilde{E}_{\text{maille}} = \tilde{E}_e \sum_{j=1}^{N_{at}} f_j(\vec{H}) e^{2i\vec{H} \cdot \vec{r}_j} \quad (\text{a1-5})$$

La sommation $F(\vec{H}) = \sum_{j=1}^{N_{at}} f_j(\vec{H}) e^{2i\vec{H} \cdot \vec{r}_j}$ ne dépendant que de la nature et de la répartition des atomes dans la maille cristalline, s'appelle facteur de structure de la maille. Celui-ci est un nombre complexe dont la phase ne peut être déterminée simplement par une expérience de diffraction de rayons X et représente un des problèmes d'affinement.

Dans le cas de la diffusion neutronique, le facteur de structure nucléaire s'écrit de façon analogue :

$$F_n(\vec{H}) = \sum_{j=1}^{N_{at}} b_j e^{2i\pi\vec{H}\cdot\vec{r}_j} \quad (\text{a1-6})$$

3) Diffraction par un cristal, fonction d'interférence

Un cristal est constitué d'un motif élémentaire, l'unité asymétrique, qui par les propriétés de symétrie (éléments de symétrie ou mode de réseau) du groupe d'espace constitue une maille élémentaire. Cette dernière se répète sur tout le volume du cristal par la propriété fondamentale de périodicité du cristal, la densité électronique du cristal étant une fonction périodique dans les trois directions cristallographiques.

L'amplitude de l'onde diffusée par un cristal entier est obtenue en sommant les amplitudes diffusées par chacune des mailles élémentaires :

$$\begin{aligned} \tilde{E}_{diff} &= \tilde{E}_e \sum_{j=1}^N f_j e^{2i\pi\vec{H}\cdot\vec{r}_j} = \tilde{E}_e \sum_{n_a}^{N_a} \sum_{n_b}^{N_b} \sum_{n_c}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_{at}} f_j e^{2i\pi\vec{H}\cdot\vec{r}_j} \\ &= \tilde{E}_e \sum_{j=1}^{N_{at}} f_j e^{2i\pi\vec{H}\cdot\vec{r}_{j0}} \sum_n^{N_a, N_b, N_c} e^{2i\pi\vec{H}\cdot(n_a\vec{a}+n_b\vec{b}+n_c\vec{c})} \end{aligned} \quad (\text{a1-7})$$

où N est le nombre d'atomes du cristal, N_a, N_b, N_c le nombre de maille dans les trois directions cristallographiques, \vec{r}_{jn} est la position de l'atome j dans la maille n et \vec{r}_{j0} la position de l'atome j dans la maille origine.

Finalement, l'amplitude diffusée s'écrit comme le produit du facteur de structure de la maille par la fonction d'interférence du cristal qui représente la fonction de périodicité du cristal. Cette fonction d'interférence traduit le fait que les ondes diffusées par les différentes mailles du cristal ne sont en phase que dans des directions précises correspondant aux nœuds du réseau réciproque.

Cette décomposition en facteur de structure de la maille multiplié par la fonction d'interférence est valable également dans le cas de la diffraction de neutrons.

Annexe II

Constitution et fonctionnement d'un détecteur à scintillation.

Il existe différents types de détecteurs de rayons X par exemple ceux à gaz, ou à semi-conducteur. Actuellement, le système le plus répandu est formé de l'association d'un cristal (généralement d'iodure de sodium avec des traces de thallium) et d'un photomultiplicateur (figure A2-1).

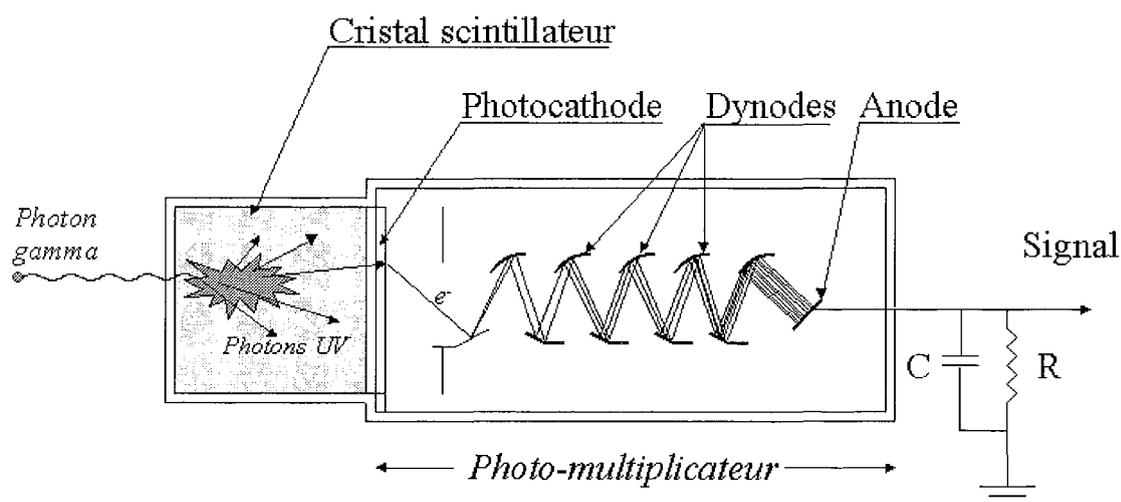


Figure A2-1 : Schéma d'une sonde de détection par scintillation

Dans le cas idéal, lorsqu'un photon X interagit avec le cristal, il cède son énergie au cristal par effet photoélectrique. Le photoélectron éjecté a une énergie suffisante pour provoquer à son tour l'expulsion de nombreux autres électrons dans le cristal. Un photon de fluorescence (dans le domaine bleu ultraviolet) est émis pour chaque photoélectron expulsé ; on obtient ainsi une gerbe de photons : c'est la scintillation.

Une partie de ces photons UV est détectée par le photomultiplicateur (PM).

Un PM est une ampoule de verre contenant principalement une photocathode, des dynodes et une anode. Lorsque les photons de scintillation heurtent la cathode, celle-ci émet des électrons (à nouveau par effet photoélectrique). Ces électrons sont accélérés de la photocathode vers une première dynode par l'application d'un champ électrique d'une centaine de volts entre elles. Ce champ électrique \vec{E} est à l'origine d'une force $\vec{F} = q\vec{E}$ où q est la charge de l'électron. Cette force appliquée à l'électron lui donne une accélération non nulle ($\vec{F} = m\vec{a}$, m est la masse de l'électron), donc une augmentation de sa vitesse. Lorsque l'électron heurte la

dynode à grande vitesse, son énergie cinétique est suffisante pour arracher plusieurs électrons à la dynode. Ces électrons vont à leur tour être accélérés vers la dynode suivante, où ils arracheront chacun plusieurs électrons, d'où un phénomène d'amplification. Un PM comprend une dizaine de dynodes. Si chaque électron arrivant sur une dynode provoque l'expulsion de 5 électrons vers la dynode suivante, l'amplification peut atteindre un gain théorique de 5^{10} , soit environ 10 millions. Le courant total (représenté par la surface sous la courbe du pulse à la sortie du PM) est proportionnel à l'énergie gamma perdue. On forme un nouveau signal, de largeur donnée, et dont la hauteur est proportionnelle au courant total. Ainsi, la hauteur du signal est proportionnelle à l'énergie du photon gamma incident. On détermine de cette façon l'énergie d'un photon gamma incident par l'amplitude du signal électrique qu'il génère.

Il est à noter que l'émission lumineuse (et donc l'impulsion de courant généré à la sortie des PM) a une durée non nulle (de l'ordre de 250 ns pour l'iodure de sodium). Il est nécessaire d'attendre la décroissance du signal pour pouvoir déterminer le courant total, défini par la surface sous la courbe du pulse. Globalement, le temps de traitement d'un événement est de l'ordre de la microseconde. Ce temps, pendant lequel il n'est pas possible de traiter un nouvel événement, est appelé **temps mort**. Plus le flux de photons X est important, plus les temps morts sont nombreux, et donc le nombre d'événements non traités (car survenant durant un temps mort) augmente. On peut ainsi arriver à saturer le système de détection : le nombre de signaux à la sortie des PM n'augmente plus linéairement avec le flux des photons, et même il diminue.

Le **temps mort** est le temps fini requis par le détecteur pour analyser un événement. Dépendant du type de détecteur, celui-ci restera ou non sensible à l'arrivée d'un autre événement durant cette période. Si le détecteur n'est pas sensible, tous les événements arrivant durant ce temps mort sont perdus. Par contre, si le détecteur garde sa sensibilité, alors les nouveaux événements vont s'entasser sur le premier résultat et créer une distorsion du signal qui amènera à la perte de tous ces événements, y compris le premier. Ces pertes affectent les taux de comptage observés et distordent la distribution en temps entre l'arrivée des événements. En particulier, des événements provenant d'une source aléatoire n'auront plus une distribution de Poisson. Pour éviter de larges effets du temps mort, le taux de comptage d'un détecteur doit être suffisamment faible, de telle sorte que la probabilité d'avoir un deuxième événement durant le temps mort soit petite. Lorsque l'on veut connaître le temps mort d'un

détecteur, il faut prendre en considération tout le système de détection. Chaque élément d'un système a son propre temps mort, et souvent l'électronique a plus de temps mort que le détecteur lui-même.

Pour des taux assez faibles, c'-à-d pour $n \ll \frac{1}{\tau}$, on peut écrire l'approximation suivante:

$$m = \frac{1}{1 + n\tau} \approx n(1 - n\tau) \quad (\text{a2-1})$$

Pour un rayonnement synchrotron des spécificités existent et sont dues à la nature pulsée du rayonnement contrairement à un flux continu sortant d'un tube scellé. La formule a2-1 peut alors s'appliquer pour un flux de rayonnement pulsé uniquement si $\tau \gg T/nb$ *bunch*. (T la période du synchrotron et nb *bunch* le nombre de paquets dans l'anneau de stockage de celui-ci).

Annexe III

Phénomènes d'extinction.

L'intensité diffractée par un cristal peut être atténuée par des phénomènes d'extinction. Dans le cas d'un cristal idéalement parfait on parle d'extinction primaire, et dans le cas opposé (cristal très imparfait) d'extinction secondaire. Ces effets peuvent être significatifs quel que soit le rayonnement utilisé, rayons X et neutrons et nécessitent une correction de chaque intensité diffractée. Becker et Coppens (1974) ont développé un modèle expliquant et modélisant les phénomènes d'extinction primaire et secondaire suivant l'idée de Zachariasen (1967). Le formalisme ne s'applique rigoureusement qu'à l'extinction secondaire. Ce modèle est utilisé de façon habituelle dans tous les logiciels d'affinement de la structure atomique et de la densité électronique.

Ci après, seule une description qualitative des phénomènes est donnée.

1) Extinction primaire

Un cristal réel (mosaïque) est constitué d'une multitude de cristallites très légèrement désorientées les uns par rapport aux autres. Dans le cas d'un cristal parfait, ceux-ci sont de grande taille, parfaitement orientés. Dans ce cas, le phénomène de diffraction est à la limite de la théorie cinématique et il faut tenir compte d'une interaction entre le faisceau incident et le faisceau diffracté. Le principe de l'extinction primaire est schématisé sur la figure A3-1.

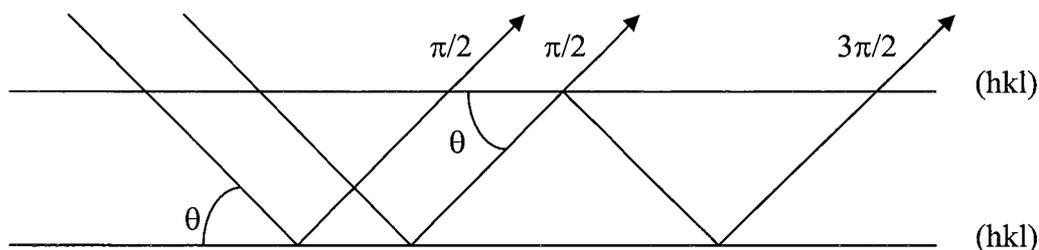


Figure A3-1 Extinction primaire : diffraction par deux plans réticulaires parallèles

La réflexion du faisceau incident par un plan réticulaire s'accompagne d'un déphasage de $\pi/2$. Ainsi, les ondes réfléchies par un seul plan réticulaire chacune, le font en phase (figure A 3-1). Le faisceau réfléchi par un plan est également en position de diffraction pour un plan parallèle à celui-ci par construction géométrique. Il peut alors subir une deuxième puis une troisième réflexion et ainsi être déphasé de $3\pi/2$ au lieu de $\pi/2$ en sortie du cristal. Il s'en suit

alors un affaiblissement du faisceau diffracté par interférence destructive que l'on appelle extinction primaire.

Les effets d'extinction primaire sont ressentis lorsque la longueur de traversée du faisceau dans le cristal est supérieure à la longueur d'extinction Λ définie par :

$$\Lambda = \frac{V}{r_e p \lambda F} \quad (\text{A3-1})$$

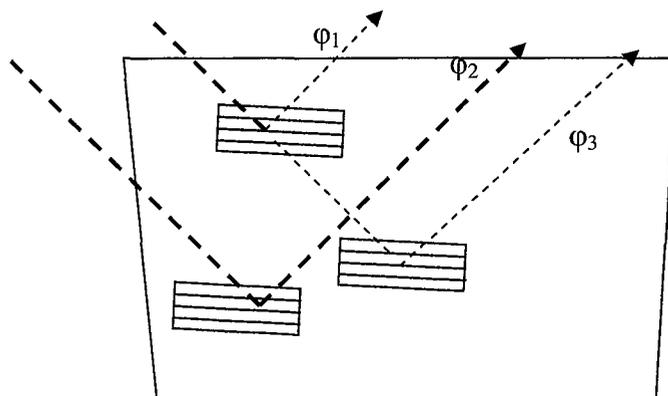
V est le volume de la maille élémentaire, r_e le rayon classique de l'électron, p la facteur de polarisation, λ la longueur d'onde du faisceau incident (X ou neutron) et F le module du facteur de structure.

D'après cette formulation de la longueur d'extinction, les effets ne deviennent importants que pour des réflexions fortes et pour de grandes longueurs d'onde. L'extinction primaire est fréquemment rencontrée en diffraction des rayons X sur des composés minéraux parfaits.

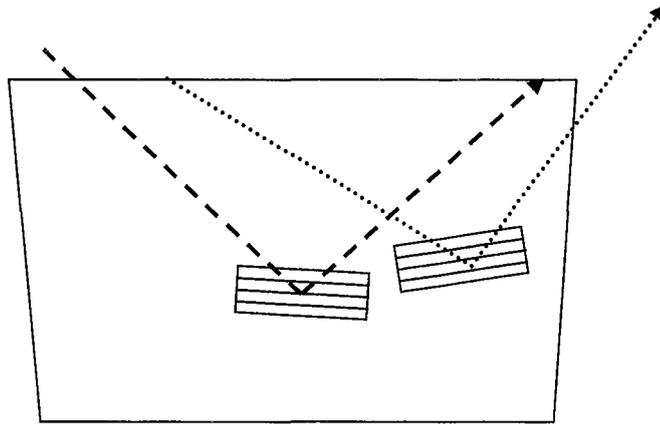
2) Extinction secondaire

Dans le cas d'un cristal imparfait, les cristallites (blocs monocristallins) sont désorientées (translation et/ou rotation) les unes par rapport aux autres, autour d'une orientation moyenne. Deux cas se présentent alors :

- Les cristallites sont translattées sans rotation. Les faisceaux diffractés par chaque cristallite ne sont donc pas parfaitement en phase lorsqu'ils ont la même orientation (cas des flèches en pointillés sur la figure).



- Les cristallites sont désorientées par rotation. Lors du balayage du noeud réciproque à travers de la sphère d'Ewald, elles ne diffractent pas toutes au même instant (cf. figure suivante).



Dans le premier cas, ceci diminue l'intensité totale mesurée par le détecteur. Par contre, dans le second cas, l'intensité diffractée augmente lors de l'enregistrement en mode balayage. Chaque cristallite reçoit le faisceau X incident en totalité (si on néglige l'absorption). Au contraire, pour un cristal de grande taille, un volume en profondeur ne recevra qu'une plus faible part de ce faisceau car une partie de celui-ci est déjà réfléchi par des blocs plus proches de la surface.

La désorientation des blocs monocristallins domine l'extinction secondaire de type I alors que la dimension des blocs domine l'extinction secondaire de type II. La distribution de la désorientation des blocs est souvent modélisée par une fonction gaussienne ou lorentzienne. Dans le cas de la diffraction des neutrons, l'utilisation de cristaux de grande taille entraîne des effets d'extinction secondaire plus importants.

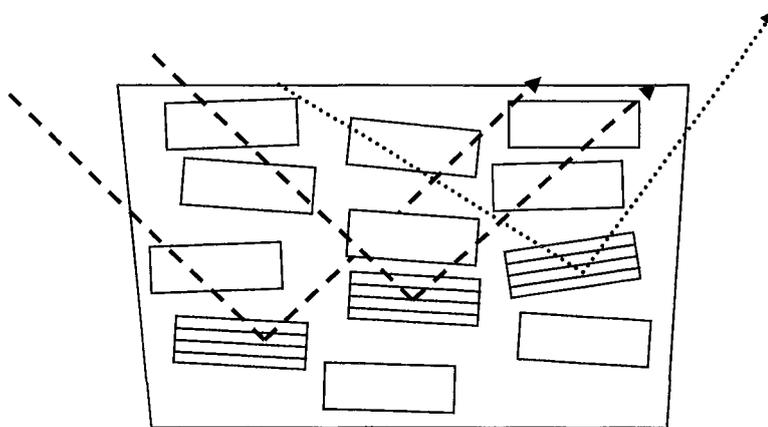


Figure A3-2 Extinction secondaire : diffraction par une série de blocs désorientés

Becker, P. J. & Coppens, P., (1974), *Acta Cryst.*, **A30**, 129.

Becker, P. J. & Coppens, P., (1974), *Acta Cryst.*, **A31**, 417.

W. H. Zachariasen, (1967), *Acta Cryst.*, **23**, 558.

Annexe IV

Présentation du modèle multipolaire.

Présentation du modèle

La densité électronique est le produit de convolution de la densité électronique statique $\rho_{statique}(\vec{r})$ par la fonction de densité de probabilité $P(\vec{u})$:

$$\rho(\vec{r}) = \int \rho_{statique}(\vec{r} - \vec{u}) \bullet P(\vec{u}) d\vec{u} = \rho_{statique}(\vec{r}) * P(\vec{u}) \quad (\text{a4-1})$$

où la densité électronique statique est obtenue par sommation de la densité de chaque atome.

$$\rho_{statique}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N \rho^{at\ statique}(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (\text{a4-2})$$

Différents modèles ont été développés [1,2,3] permettant la reconstruction de la densité électronique statique. Ceux-ci adoptent une formulation analytique de la densité électronique atomique.

La fonction de densité de probabilité $P(\vec{u})$, telle qu'elle apparaît dans l'expression (a4-1) décrit, dans l'espace réel, le déplacement de l'atome par rapport à sa position moyenne dans un potentiel harmonique ou anharmonique. Pour un atome soumis à un potentiel harmonique anisotrope, la fonction $P(\vec{u})$ prend la forme d'une distribution normale [4]:

$$P(\vec{u}) = \frac{\det(U^{-1})^{1/2}}{(2\pi)^{3/2}} e^{(-1/2\vec{u}^T U^{-1} \vec{u})} \quad (\text{a4-3})$$

où U est le tenseur d'agitation thermique anisotrope de l'atome considéré et \vec{u} son déplacement par rapport à la position d'équilibre.

Le facteur de température de l'atome k (facteur de Debye Waller) correspond finalement à la transformée de Fourier de la fonction de distribution de densité de probabilité :

$$T_k(\vec{H}) = \int P(\vec{u}_k) e^{2i\pi\vec{H}\cdot\vec{u}_k} d\vec{u}_k = e^{-2\pi^2 \langle (\vec{H}\cdot\vec{u}_k)^2 \rangle} \quad (\text{a4-4})$$

La densité atomique statique définie dans la relation (a4-2) se décompose en :

- une contribution à symétrie sphérique des électrons de cœur.
- une contribution des électrons de valence.

$$\rho_{statique}(\vec{r} - \vec{r}_j) = \rho_{statique}(\vec{r}') = \rho_{coeur}(r') + \rho_{valence}(\vec{r}') \quad (a4-5)$$

En raison des transferts électroniques entre atomes, la charge des atomes change ; Ce qui induit une modification de l'extension radiale par rapport à celle des atomes neutres isolés. Ces effets, ainsi que ceux d'écrantage sont modélisés par un paramètre de contraction dilatation κ et un paramètre de population P_v de la couche de valence [5] :

$$\rho_{stat}^{at}(\vec{r}') = \rho_{coeur}(r') + P_v \kappa^3 \rho_{val}(\kappa \vec{r}') \quad (a4-6)$$

Une valeur de κ supérieure à l'unité modélise une contraction de la couche électronique de valence de l'atome par rapport à l'atome neutre, et inversement, une valeur inférieure à un signifie une dilatation de cette couche.

Le modèle multipolaire de Hansen Coppens, implémenté dans les programmes Molly [6], Difmol [7], XD [8] et MOPRO [11], utilise une description de la densité de valence non sphérique développée sur une base angulaire d'harmoniques sphériques réelles $y_{lmp}(\theta, \varphi)$ centrées sur chaque atome :

$$\rho(\vec{r}') = \rho_{coeur}(r') + P_v \kappa^3 \rho_{val}(\kappa r') + \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa^{l^3} R_l(\kappa r') \sum_{m=0}^{+l} \sum_p P_{lmp} y_{lmp}(\theta, \varphi) \quad (a4-7)$$

Dans cette expression de la densité électronique totale, les deux quantités $\rho_{coeur}(r')$ et $\rho_{val}(r')$ correspondent à la densité de cœur et de valence de l'atome neutre sphérique et isolé respectivement. Les facteurs P_{lmp} sont les paramètres des populations multipolaires à affiner. Les facteurs de diffusion atomiques (transformée de Fourier de $\rho_{coeur}(r')$ et $\rho_{val}(r')$) utilisés pour l'ensemble de ce travail ont été calculés à l'aide des fonctions d'onde de Clementi, obtenues à partir d'un calcul de type Hartree-Fock ("HF self consistent field") [9,10].

Les fonctions y_{lmp} , dont la figure (4-1) illustre plusieurs exemples, sont données par la relation :

$$y_{lmp}(\theta, \varphi) = N_{lmp} P_l^m(\cos \theta) \begin{cases} \cos(m\varphi) & \left\{ \begin{array}{l} p = + \\ p = - \end{array} \right. \\ \sin(m\varphi) & \left. \right. \end{cases} \quad (a4-8)$$

où $P_l^m(\cos(\theta))$ sont les polynômes de Legendre associés et N_{lmp} les facteurs de normalisation

tels que $\int |y_{lmp}| d\tau = 1$ pour $l = 0$ et $\int |y_{lmp}| d\tau = 2$ pour $l \neq 0$. Ces polynômes s'écrivent :

$$P_l^m(\cos(\theta)) = \sqrt{\frac{2(l-m)!}{(l+m)!}} \frac{(-1)^m}{2^l l!} (1 - \cos(\theta))^{m/2} \frac{\partial^{l+m}(\cos^2(\theta) - 1)^l}{\partial(\cos(\theta))^{l+m}} \quad (\text{a4-9})$$

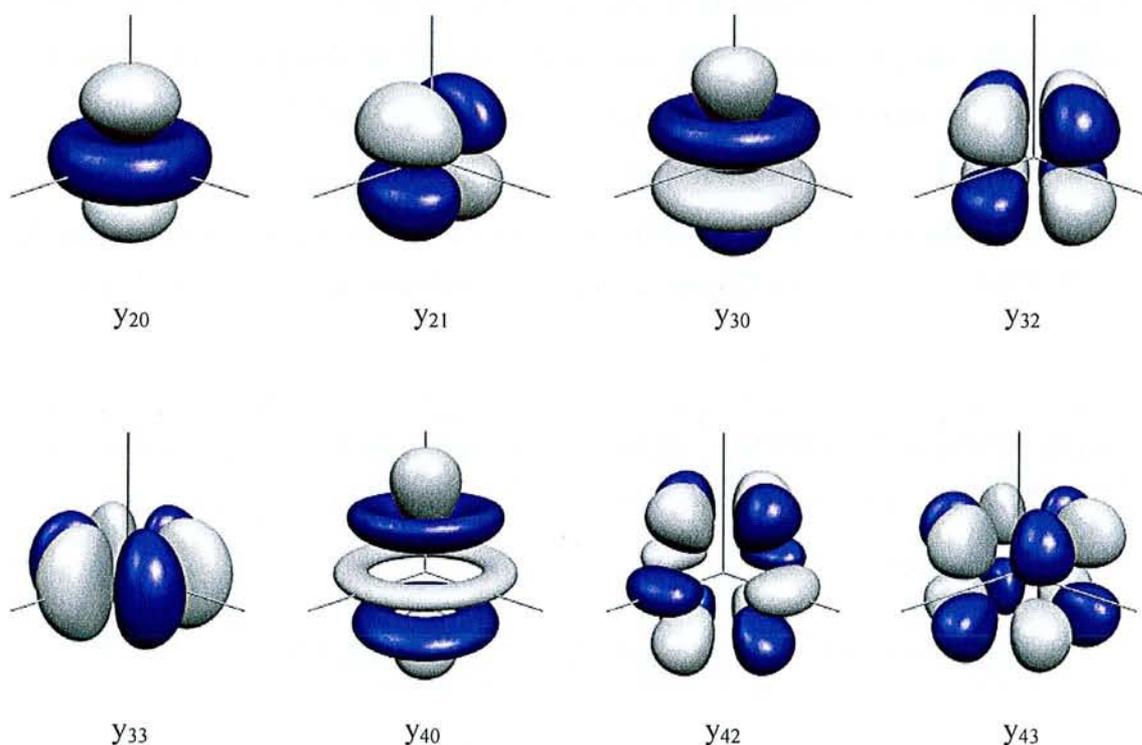


Figure (4-1). Exemples de fonctions angulaires harmoniques sphériques y_{lmp} .

Les fonctions radiales normées $R_l(r)$ de type Slater se mettent sous la forme :

$$R_l(r) = \frac{\xi_l^{n_l+3}}{(n_l+2)!} r^{n_l} e^{-\xi_l r} \quad (\text{a4-10})$$

où les paramètres n_l et ξ_l définissent la forme et la position du maximum de chaque fonction radiale.

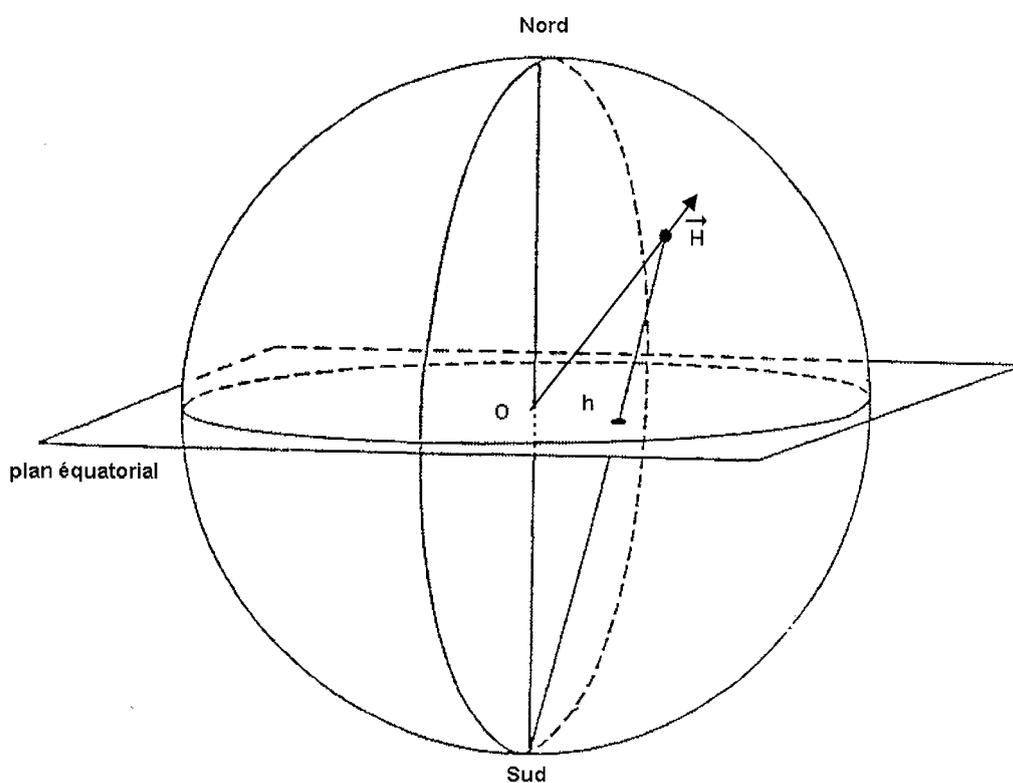
- [1] N. K. Hansen & P. Coppens, (1978), *Acta Cryst.*, **A34**, 909.
- [2] B. Dawson, (1967), *J. Chem Phys.*, **298**, 255.
- [3] R. F. Stewart, (1976), *Acta Cryst.*, **A32**, 565.

- [4] B. T. M. Willis & A. W. Pryor, 1975, *Thermal Vibrations in Crystallography*, Cambridge Univ. Press.
- [5] P. Coppens, T. N. Guru Row, P. Leung, E. D. Stevens, P. J. Becker & Y. W. Yang, (1979, *Acta Cryst.*, **A35**, 63.
- [6] N. K. Hansen & P. Coppens, (1978), *Acta Cryst.*, **A34**, 909.
- [7] Difmol, N. K. Hansen, Université Henri Poincaré Nancy I.
- [8] Koritzansky, T., Howard, S., Mallison, P. R., Su, Z., Richter, T. & Hansen, N. K., (1995). XD.
- [9] E. Clementi & C. Roetti, (1974), *Atomic data and nuclear data tables*, **14**, 177.
- [10] E. Clementi, D. L. Raimondi, (1963), *J. Chem. Phys.*, **38**, 2686.
- [11] Mopro, B. Guillot, L. Viry, R. Guillot, C. Lecomte & C. Jelsch, (2001), *J. Applied Crystallography*, **34**, 214.

Annexe V

Projection stéréographique.

La projection stéréographique est une représentation en deux dimensions d'un espace tridimensionnel. Cette représentation a la particularité de conserver les relations angulaires existantes entre les normales. Déjà connue par les Grecs au deuxième siècle avant J.C., elle a été introduite en cristallographie au XIX^{ème} siècle par Neumann et Miller. La figure suivante donne le principe de cette projection.



Le centre de l'espace est placé au centre de la sphère appelé O. Nous appelons Nord et Sud les pôles de cette sphère et le plan équatorial qui correspond à direction Sud - Nord. Prenons une direction de l'espace tridimensionnel \vec{H} qui coupe la sphère au point H. L'équivalent à cette direction en projection stéréographique est le point h qui est l'intersection entre le plan équatorial et la droite reliant H au pôle, avec H n'appartenant pas à l'hémisphère correspondante (si H est dans l'hémisphère Nord c'est la droite Sud - H ; si H est dans l'hémisphère Sud c'est la droite Nord - H).

Annexe VI

Mesures sur le quartz alpha.

Récapitulatif des mesures effectuées au LURE sur le quartz alpha en mars 2002 :

	h k l	fichiers	Temps des paliers (ms)	Temps de délai avant mesure (ms)	Temps de mesure pas palier (ms)	nombre de cycles	nombre de période par cycle	nombre de mesures
1	8 0 0	m1	10	2,75	7	20	20	1
2	8 0 0	m2	10	2,75	7	20	20	6
3	10 -5 0	m1	10	2,75	7	20	20	3
4	6 -3 0	m1	10	2,75	7	20	20	3
5	8 0 0	m3	10	2,75	7	20	20	3
6	4 -2 0	m1	10	2,75	7	20	20	3
7	6 -3 0	m2	10	2,75	7	20	20	3
8	8 -8 0	m1	10	2,75	7	20	20	3
9	8 -8 0	m2	10	2,75	7	20	20	3
10	8 0 0	m4 et m5	10	2,75	7	20	20	10 + 10
11	6 -3 0	m3 et m4	10	2,75	7	20	20	10 + 10
12	8 -8 0	m3 + m4	10	2,75	7	20	20	1 + 6
13	12 -6 0	m1 + m2 + m3	10	2,75	7	20	20	3 + 3 + 3
14	8 -4 0	m1 + m2 + m3	10	2,75	7	20	20	3 + 3 + 3
15	10 -5 1	m1 + m2	10	2,75	7	20	20	2 + 10
16	10 -5 -1	m1 + m2 + m3	10	2,75	7	20	20	3 + 3 + 4
17	8 0 1	m1	10	2,75	7	20	20	10
18	8 -8 -1	m1	10	2,75	7	20	20	10
19	8 -4 2	m1	10	2,75	7	20	20	10
20	8 -4 -2	m1	10	2,75	7	20	20	10
21	8 -8 -1	m2 + m3	10	2,75	7	20	20	2 + 2
22	8 0 0	m6	10	2,75	7	20	20	2
23	8 -8 0	m5	10	2,75	7	20	20	2
24	12 -6 0	m4	10	2,75	7	20	20	2
25	12 -6 0	m5 psi=10	10	2,75	7	20	20	2
26	8 0 1	m2	10	2,75	7	20	20	2
27	8 -8 -1	m3	10	2,75	7	20	20	2
28	6 -2 -2	m1 + m2	10	2,75	7	20	20	1 + 10
29	8 -1 1	m1 + m2	10	2,75	7	20	20	1 + 3
30	7 -8 1	m1	10	2,75	7	20	20	3
31	7 -8 -1	m1	10	2,75	7	20	20	3
32	8 -1 -1	m1	10	2,75	7	20	20	3
33	8 -5 3	m1	10	2,75	7	20	20	20
34	8 0 0	m7	10	2,75	7	20	20	2
35	8 -8 0	m6	10	2,75	7	20	20	2
36	8 0 1	m3	10	2,75	7	20	20	2
37	6 -8 2	m1	10	2,75	7	20	20	8
38	8 -8 -1	m4 + m5	10	2,75	7	20	20	2+2
39	3 -4 1	m1 + m2	10	2,75	7	20	20	2+2
40	8 4 0	m1	10	2,75	7	20	20	2
41	12 -6 0	m6	10	2,75	7	20	20	2
42	6 2 0	m1	10	2,75	7	20	20	2
43	8 -4 0	m4	10	2,75	7	20	20	3
44	8 -6 0	m1	10	2,75	7	20	20	3
45	8 -4 -2	m2	10	2,75	7	20	20	3
46	8 -4 -2	m3L	20	2,75	17	10	10	6
47	8 -4 2	m2L	20	2,75	17	10	10	3
48	8 -4 3	m1L	20	2,75	17	10	5	4
49	8 -4 -3	m1L	20	2,75	17	10	5	4
50	7 -8 -1	m2L	20	2,75	17	10	5	5

Paramètres d'affinement multipolaire pour les atomes de la structure de quartz alpha.

Atome	Si	O
κ	1,035 (2)	0,992 (1)
κ'	0,86 (3)	0,65 (3)
Pv	1,62 (9)	6,38 (9)
P ₁₁₊	/	-0,02(4)
P ₁₁₋	/	-0,03(3)
P ₁₀	-0,12 (4)	0,01(5)
P ₂₀	0,04 (2)	-0,04(2)
P ₂₁₊	/	-0,01(3)
P ₂₁₋	/	-0,02(4)
P ₂₂₊	0,05 (3)	0,01(2)
P ₂₂₋	0,03 (2)	0,01(2)
P ₃₀	-0,11(3)	-0,02(3)
P ₃₁₊	/	0,06(4)
P ₃₁₋	/	0,01(4)
P ₃₂₊	0,13(2)	0,04(3)
P ₃₂₋	0,14(3)	0,04(3)
P ₃₃₊	/	0,06(4)
P ₃₃₋	/	0,03(2)
P ₄₀	-0,11(4)	
P ₄₁₊	/	
P ₄₁₋	/	
P ₄₂₊	-0,07(2)	
P ₄₂₋	0,01(3)	
P ₄₃₊	/	
P ₄₃₋	/	
P ₄₄₊	0,07(3)	
P ₄₄₋	0,02(2)	

Impuretés dosées par la méthode de torche à plasma (LCCM), qui permet d'obtenir la quantité d'impuretés pour chaque élément présent dans la structure (ppm en poids). Les résultats pour nos échantillons comparés à d'autres types de croissance sont les suivants :

	Al	B	Ca	Fe	Mg	Mn	Ti	K	Li	Na	Total alcalin	Total
Notre échantillon	0,29	0,04	0,06	0,1	0	0	0	0,01	0,045	0	0,055	0,545
Autre type de croissance	1,25	0	0,95	0,02	0,01	0,01	0,06	0	0,02	0,57	0,59	2,89
Autre croissance (1850 bars)	3,35	0,09	0,11	0,18	0	0	0,04	0	0,03	0,84	0,87	4,64

Les valeurs sont en ppm massique calculées comme étant le rapport entre la concentration en impuretés et la concentration de SiO₂ en kg.l⁻¹.

Annexe VII

Mesures sur le GaPO₄.

H	K	L	sint/l	η_{obs} (%)	η_{calc} (%)	sig (%)	$(\eta_{\text{obs}}-\eta_{\text{calc}})/\text{sig}$
14	-7	0	1,4283	0,27	0,2848	0,07	-0,21
12	-6	0	1,2243	1,33	0,6214	0,13	5,45
12	-6	4	1,2376	0,52	0,4624	0,13	0,44
10	0	3	1,1859	-1,13	-1,1209	0,14	-0,06
9	-8	14	1,1893	-0,55	-0,1169	0,14	-3,09
10	0	-4	1,1919	0,66	-0,1602	0,14	5,86
4	-2	24	1,1602	0,76	0,5609	0,15	1,33
7	2	-12	1,1067	0,66	0,5939	0,16	0,41
10	-1	2	1,1274	-0,51	-0,3583	0,16	-0,95
10	-8	-1	1,0807	-1,02	-1,026	0,17	0,04
10	-7	2	1,051	2,83	2,8624	0,18	-0,18
9	0	0	1,0603	0,21	0,354	0,18	-0,80
7	2	-10	1,0652	0,04	-0,0265	0,18	0,37
10	-5	0	1,0202	-0,5	-0,7103	0,19	1,11
7	2	-8	1,03	0,28	0,2696	0,19	0,05
4	4	12	0,9803	-0,17	0,0161	0,2	-0,93
8	-8	7	0,9943	-0,96	-1,3683	0,2	2,04
9	-6	8	1,0027	-1,16	-0,7941	0,2	-1,83
7	1	-8	0,9603	0,61	-0,1936	0,21	3,83
0	6	-12	0,8914	-1,58	-1,5892	0,23	0,04
5	3	8	0,9006	-0,25	-0,0396	0,23	-0,91
7	0	-8	0,9006	-0,16	0,2604	0,23	-1,83
0	3	17	0,8466	0,33	0,6648	0,24	-1,40
3	-3	17	0,8466	-0,38	-0,4518	0,24	0,30
3	0	-17	0,8466	-0,47	-0,4518	0,24	-0,08
8	-2	0	0,8495	0,53	0,2075	0,24	1,34
1	5	-12	0,8515	1,79	0,2289	0,24	6,50
5	1	12	0,8515	1,2	0,092	0,24	4,62
3	5	-6	0,8682	-1,29	-0,2914	0,24	-4,16
5	3	6	0,8682	-1,92	-0,8534	0,24	-4,44
3	-6	12	0,8183	0,44	1,0857	0,25	-2,58
0	7	0	0,8247	0,36	-0,3716	0,25	2,93
0	5	11	0,7712	0,53	0,781	0,26	-0,97
1	-2	16	0,7523	-0,92	-1,09	0,27	0,63
0	4	13	0,7538	-0,56	-0,5051	0,27	-0,20
4	0	-13	0,7538	0,86	0,9385	0,27	-0,29
0	4	12	0,719	-0,05	0,0706	0,28	-0,43
0	3	12	0,6479	-0,76	-1,0043	0,3	0,81
0	2	8	0,4319	-1,38	-1,032	0,36	-0,97
10	0	2	1,1815	-5,19	0,6649	0,7	-8,36
10	-8	10	1,1707	-1,09	0,0762	0,75	-1,55
0	5	20	1,0799	-0,71	0,7237	0,85	-1,69
8	2	1	1,0807	0,42	6,3607	0,85	-6,99
10	-2	2	1,0835	0,6	-0,6068	0,85	1,42
10	-3	-2	1,051	1,17	2,8624	0,9	-1,88
10	-5	3	1,0292	1,15	4,7808	0,95	-3,82
2	0	21	0,9791	-0,35	0,9838	1	-1,33
1	7	-10	0,9979	-0,58	3,0935	1	-3,67
5	-2	17	0,9249	1,36	19,1795	1,1	-16,20
6	-1	13	0,8811	-1,36	31,4774	1,15	-28,55
3	0	18	0,8879	-0,6	-12,3303	1,15	10,20
0	4	16	0,8639	-1,45	-0,563	1,2	-0,74
8	-4	0	0,8162	-2,13	0,8887	1,25	-2,41
7	0	0	0,8247	-0,45	0,3485	1,25	-0,64
8	-5	0	0,8247	-1,44	0,0543	1,25	-1,20
5	0	-11	0,7712	0,18	-3,7551	1,3	3,03

4	-4	14	0,7896	0,45	-1,4734	1,3	1,48
6	0	0	0,7068	0,16	3,4808	1,4	-2,37
5	-2	11	0,7152	1,76	-29,4531	1,4	22,30
5	0	0	0,589	0,21	2,6476	1,6	-1,52
0	7	14	1,0399	-0,17	1,1084	1,8	-0,71
10	-3	0	1,0471	-0,38	0,0082	1,8	-0,22
0	5	-16	0,9334	-0,86	-0,3716	2,2	-0,22
-3	8	-6	0,8682	1,62	-0,3051	2,4	0,80
0	0	18	0,8146	0,36	0,0722	2,8	0,12

Annexe VIII

Tenseurs piézoélectriques.

(Physical Properties of Crystals

J.F. NYE 1957

Oxford Science Publications)

Form of the $\{d_{ij}\}$ matrix

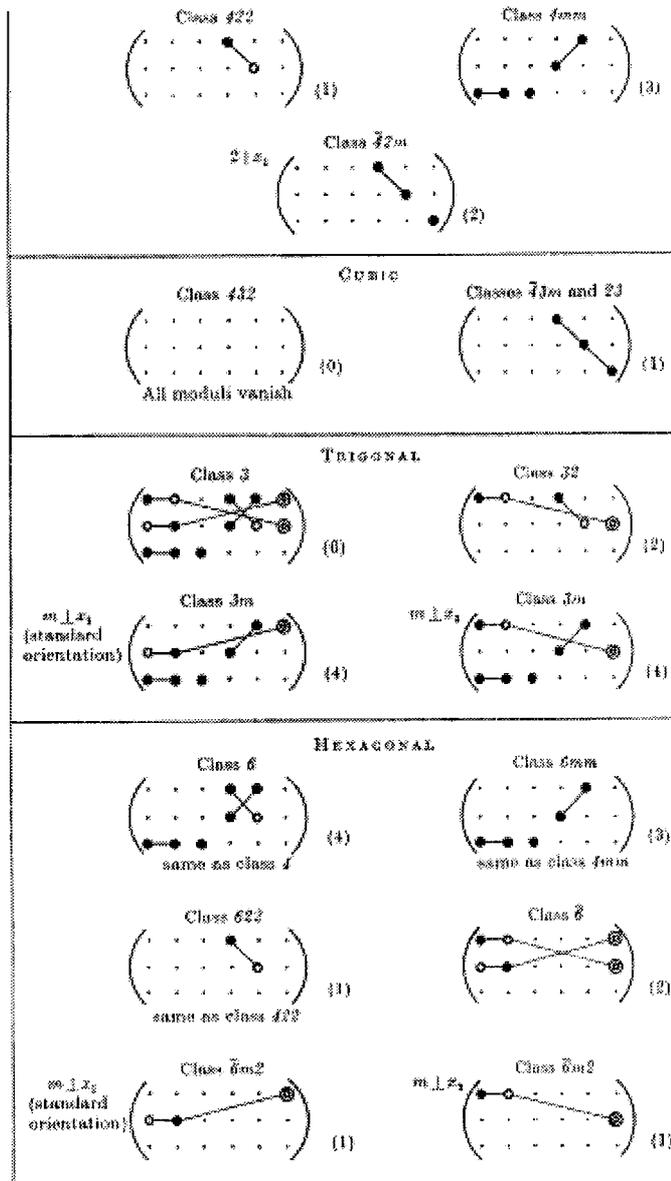
KEY TO NOTATION	
-	zero modulus
•	non-zero modulus
—•	equal moduli
•—•	moduli numerically equal, but opposite in sign
⊖	a modulus equal to minus 2 times the heavy dot modulus to which it is joined.

Centrosymmetrical classes

All moduli vanish

Non-centrosymmetrical classes

<p>TRICLINIC</p> <p>Class 1</p> $\begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix} \quad (19)$			
<p>$2 x_2$ (standard orientation)</p>	<p>Class 2</p> $\begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix} \quad (8)$	<p>$2 x_1$</p>	<p>Class 2</p> $\begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix} \quad (9)$
<p>$m \perp x_2$ (standard orientation)</p>	<p>Class m</p> $\begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix} \quad (10)$	<p>$m \perp x_1$</p>	<p>Class m</p> $\begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix} \quad (10)$
<p>ORTHORHOMBIC</p>			
<p>Class 222</p> $\begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix} \quad (3)$		<p>Class mm2</p> $\begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix} \quad (5)$	
<p>TETRAGONAL</p>			
<p>Class 4</p> $\begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix} \quad (4)$		<p>Class $\bar{4}$</p> $\begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix} \quad (4)$	



Diffraction measurements from crystals under electric fields: instrumentation

Régis Guillot,^a Paul Allé,^a Pierre Fertey,^a Niels K. Hansen^{a*} and Eric Elkaim^b^aLCM3B, Université Henri Poincaré, BP 239, 54 506 Vandoeuvre-lès-Nancy CEDEX, France, and^bLURE, Centre Universitaire Paris-Sud, Bât. 209D, BP 34, 91 898 Orsay CEDEX, France.

Correspondence e-mail: hansen@lcm3b.uhp-nancy.fr

Based on the ideas of previous work, a device has been built for applying strong electric fields to a crystal during the measurement of diffracted intensities using a field-switching technique. It consists of a high-voltage supply, the electronics for switching the field, and synchronous counting on four chains combined with controls for step-scanning the diffraction profiles. By using this 'stroboscopic' technique, it is possible to measure very small changes in Bragg angles arising from the strain induced by the converse piezoelectric effect, and also to measure minute changes in the Bragg intensities arising from polarizations of atomic structure and electron density.

1. Introduction

The understanding of the correlations between structure and physical properties of crystals is crucial for the design and optimization of materials for technological applications. The response of crystals under external electric fields is of particular interest for pyro-, piezo- and ferro-electric materials.

From high-resolution X-ray diffraction data it is possible to obtain the atomic structure and electron density distribution with a high accuracy for the ground state of a crystal. A similar experiment, performed with a crystal onto which an external electric field is applied, will give relevant information on the induced response, such as structural variations or polarization of the electron density. The direct effect on the Bragg scattering is either small shifts of the Bragg angles (typically $< 0.01^\circ$) or changes in the Bragg intensities ($\Delta I/I \simeq 0.1\%$). However, applying a static field to a sample will, in most cases, induce irreversible effects. The remedy is to reverse the field direction periodically. The first experiment based on this so-called field-switching technique was reported by Puget & Godefroy (1975) on TiO₂ rutile, and it inspired most of the following work. A square-wave field of $\pm 3 \text{ kV cm}^{-1}$ at a frequency of 25 Hz was applied to the sample and the diffracted intensity was detected synchronously on two different counting chains. The authors measured 0.3% changes in the scattered intensity, attributed to ion displacements.

We have developed a portable equipment for such studies, which can be interfaced with various diffractometers. This device can thus be used with synchrotron, neutron or laboratory sources.

2. Theoretical considerations

When an electric field is applied to a crystal, the diffraction may be affected in two ways.

For piezoelectric materials, the piezoelectric tensor can be determined from X-ray diffraction data *via* the converse piezoelectric effect. This possibility was first demonstrated by Bhalla *et al.* (1971) and some years later Barsch (1976) presented a complete theoretical overview.

Small variations of the diffracted intensities may be induced by an electric field. The main causes are as follows.

(a) Crystal symmetry changes: these can be detected by a careful analysis of the intensity distribution in the reciprocal space (*e.g.* extinction rules and symmetry relations between reflection intensities). Atomic displacements and electron density polarization can be deduced from an analysis of these variations.

(b) Crystal perfection: the Bragg intensity is very sensitive to crystal perfection (primary or secondary extinction); it will therefore be very sensitive to possible field-induced alterations. This may lead to much larger intensity changes than expected from structural modifications. Therefore, the determination of structural variations relies on the ability to distinguish these two phenomena.

3. Instrumentation

We have conceived the instrument such that it can be adapted to a variety of experimental situations, and such that it allows the measurement of intensity changes induced by electric field modulations to better than 0.1%.

3.1. Basic principles

The layout is inspired by the work of Puget & Godefroy (1975). A reflection profile is recorded in a step-scan mode. For each angle, a four-step modulated high voltage V is periodically applied onto the faces of the plate-shaped sample, as illustrated in Fig. 1: $V = V_+, 0, V_-, 0$ ($V_- = -V_+$).

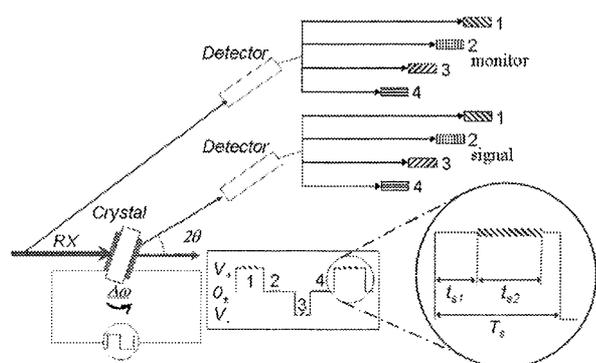


Figure 1 Principle of the four-step field-switching method.

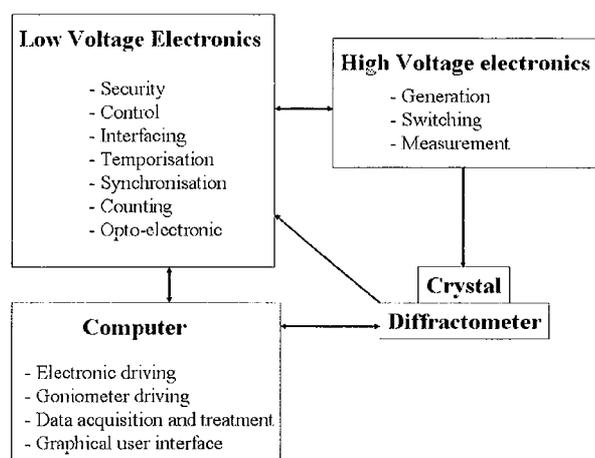


Figure 2 Schematic diagram of the instrument.

Two zero-field steps are intercalated between the states V_+ and V_- in order to keep the effect of the electric field direction symmetric. These steps allow one to measure quasi-simultaneously the unperturbed and the perturbed states of the crystal in a single scan, and to diminish the discontinuity of the electric field and the resulting high-voltage overshoots.

The detector pulses are counted in four separated channels, each synchronized with the particular field strength. Counts from a monitor can also be accumulated in a similar manner.

3.2. Tunability

Each high-voltage step is characterized by four parameters (see Fig. 1): the magnitude V_s of the applied voltage (from 0 to 5 kV), its duration T_s (from 1 ms to 1 min) and the time interval during which the photons are effectively counted, specified by t_{s1} , setting the delay from the high-voltage switching, and t_{s2} , the counting time.

For each of the four field steps, the three timing parameters can be adjusted independently. In most studies, it is advantageous to apply the field in two opposite directions for the same duration. The time-offset t_{s1} is used to avoid transient phenomena of the switching of the field. The parameters t_{s1} and t_{s2} give access to the dynamical response of the crystal: provided that t_{s2} is sufficiently small (say $t_{s2}/T < 0.1$), a reflection profile may be measured for different increasing offsets, t_{s1} .

3.3. General synopsis of the instrument

The instrument consists of the following parts (Figs. 2 and 3).

(i) The control part is composed of a computer (operating under Windows 2000) that drives all electronic circuits and the goniometer, a set of commercial PCI cards, a National Instrument 6024E card (general analogue and digital input/output), and a set of communication cards (RS232, IEEE 488, TCP-IP).

(ii) The timing system is based on a digital clock. It generates the various signals necessary for driving the high-voltage switching, for triggering the counting and for synchronizing the operations of the four channels. It is composed of two National Instrument 6602 cards, each with eight counters (32 bit, 80 MHz) and 32 digital inputs/outputs.

(iii) The high-voltage unit is used for generation, switching and measurement of the high voltage; filters are needed to avoid electromagnetic perturbations. It consists of a Spellman

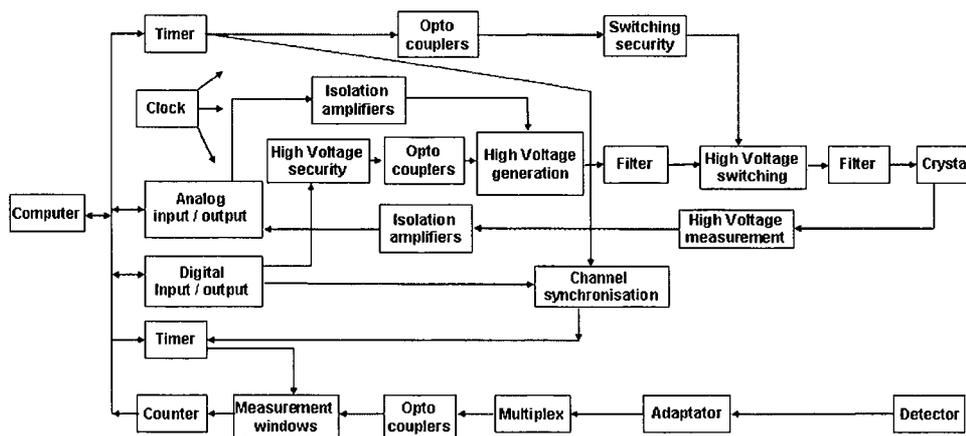


Figure 3 Functional synoptical diagram of the electronics.

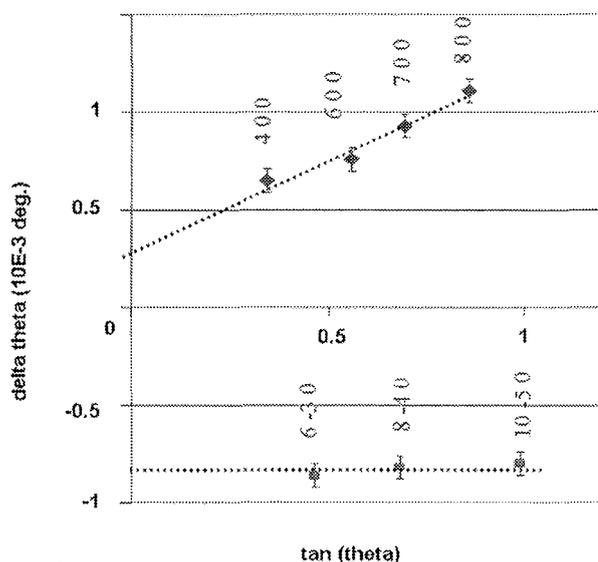


Figure 4
 $\Delta\theta_{\pm}$ for the reflections $h00$ ($h = 4, 6, 7$ and 8) and $2h\bar{h}0$ ($h = 3, 4$ and 5) as a function of $\tan\theta$ with a field of 21 kV cm^{-1} applied along the $[011]$ axis of α -quartz. The dotted line is the theoretical calculation with $d_{11} = -2.31 \text{ pC N}^{-1}$ and $d_{14} = 0.67 \text{ pC N}^{-1}$ (Carr, 1967).

high-voltage alimentation (5 kV) and four Belke high-voltage high-speed switches (12 kV, 70 ns). The connections are those of a classical push-pull setting. The realisation of the high-voltage unit is rather delicate and requires special attention in order to avoid problems with electromagnetic coupling or high-voltage leakage.

(iv) The isolation between the high- and the low-voltage electronics is ensured by a set of opto couplers for the digital signals and by isolation amplifiers for the analogue signals.

(v) The counting system consists of multiplexing the detector signal on four counting chains. Each channel is individually controlled, allowing counting during only a part of the time that the high voltage is applied. A specific card for

amplification and adaptation of the detector pulses is sometimes needed.

3.4. Software

The software consists of more than 200 modules needed for driving the equipment: basic scanning of a reflection with the diffractometer (the initial search and centring of reflections are performed with the local diffractometer software), data collection and data treatment; all of this through a user-friendly graphical interface. The software was developed with the graphical programming tool Labview from National Instruments. It contains drivers for electronic cards and affords the equipment high flexibility, since the software can easily be modified depending on the environment.

The modules are grouped into five parts, as follow.

(a) The control of the electronics cards from National Instruments is performed at the bit level, allowing high reliability. It is composed of a few small pieces of code allowing very precise settings of the electronics.

(b) The user interface allows easy modifications of all experimental parameters and monitoring of the progress of the data collection; the reflection profiles are visualized in real time.

(c) The counting is carried out for a specified number of periods of the field switching and reiterated a number of times. A statistical analysis allows the elimination of outliers for each point of a scan.

(d) Specific modules are developed for each diffractometer, permitting the control of the goniometer movements and synchronization of the scan and intensity measurements.

(e) Data treatment modules make an immediate analysis of the measurements possible: Bragg angle shifts and integrated intensity changes. Thus, problems can be detected during the experiment.

4. Piezoelectric coefficients

In order to assess the performance of this instrument, we have carried out measurements on α -quartz and ammonium dihydrogen phosphate (ADP) single crystals. The Bragg reflection profiles were recorded with our instrument interfaced with the four-circle diffractometer at the WDIF-4C station at LURE.

On α -quartz, we could measure very small angular shifts, $\Delta\theta_{B\min} \approx 2 \times 10^{-4}$, corresponding to lattice changes of $\Delta d/d \approx 10^{-6}$. As expected, the converse piezoelectric shifts show a linear behaviour with the magnitudes of the electric field and with $\tan\theta$. The coefficient of the slope of the regression line in Fig. 4 is in a very good agreement with a theoretical prediction (dotted line) using the known values of the piezoelectric coefficients.

Fig. 5 shows typical angular displacements observed for the $12\bar{1}20$ reflection of ADP when an electric field of $+16.8 \text{ kV cm}^{-1}$ is applied along the crystallographic c axis. From the angular shifts of the $2h\bar{2}h0$ reflections, the d_{36} piezoelectric coefficient is calculated to be $45(1) \text{ pC N}^{-1}$,

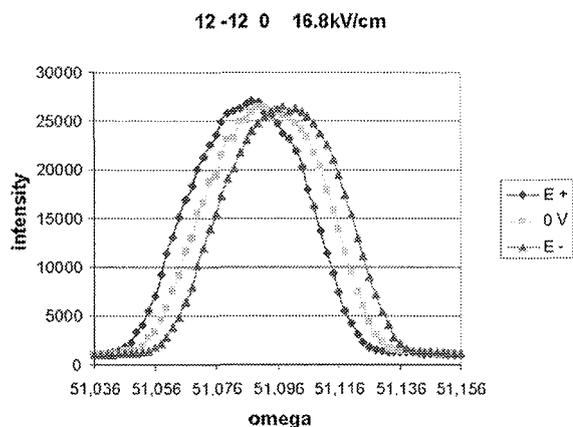


Figure 5
 The three profiles I_+ (diamonds), I_0 (squares) and I_- (triangles) of the $12\bar{1}20$ reflection when an electric field is applied along the $[001]$ direction of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; $E_+ = -E_- = 16.8 \text{ kV cm}^{-1}$.

identical to the value published by Huang Zhao-Ming *et al.* (1967).

5. Conclusion

At present, we have used the instrument with our laboratory diffractometer (Nonius CAD-4), the four-circle diffractometer on the wiggler line W22 at LURE, and the seven-circle diffractometer at BM2 of the French Corporate Research Group at ESRF. We have also found that reliable results can be obtained when our device is used with a laboratory diffractometer, the cost being very long measuring times.

Precise intensity measurements to detect electric field effects on the crystal structure are underway. The variations are very small (typically of the order of 0.1%). Results will be presented in a forthcoming paper.

We are very grateful to J.-P. Declé and C. Palin for valuable assistance with the construction of the instrument, to Jean-François Bélar (French beamline at the ESRF) for fruitful discussions, and to C. Lecomte for encouraging us to pursue this work.

References

- Barsch, G. R. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 575–586.
Bhalla, A. S., Bose, D., White, N. E. W. & Cross, L. E. (1971). *Phys. Status Solidi A*, **7**, 335–339.
Carr, P. H. (1967). *J. Acoust. Soc. Am.* **41**, 75.
Huang Zhao-Ming, Zhuang Pei-Gi & Zu-Tao (1967). *Chin. J. Phys.* **22**, 669–670.
Puget, R. & Godefroy, L. (1975). *J. Appl. Cryst.* **8**, 297–303.

Experimental and theoretical charge density of DL-alanyl-methionine

Régis Guillot, Nicolas Muzet,
Slimane Dahaoui, Claude
Lecomte and Christian Jelsch*

Laboratoire de Cristallographie et Modélisation
des Matériaux Minéraux et Biologiques
(LCM3B), CNRS UMR 7036, Université Henri
Poincaré, Nancy 1, BP 239, 54506 Vandoeuvre-
les-Nancy CEDEX, France

Correspondence e-mail:
jelsch@lcm3b.uhp-nancy.fr

X-ray diffraction data up to $d = 0.50 \text{ \AA}$ resolution have been collected at 100 K for a DL-alanyl-methionine single crystal using a CCD area detector. Multipolar crystallographic refinement was carried out and the electron density of the molecule has been analyzed. The deformation electron density around the S atom reveals two lone pairs with an sp^3 hybridization and agrees with the results of density functional theory calculations. The topological properties of the covalent bonds and of the hydrogen bonds have been investigated. Two weak polar intramolecular interactions of the type C_5 (pentagonal cyclic structure) have unfavorable geometrical parameters for hydrogen bonds and are devoid of critical points. The two electron lone pairs of the carbonyl oxygen appear asymmetric in the experimental deformation density. This could be attributed to the different strength of the hydrogen bond and intramolecular polar interaction involving the carbonyl oxygen. In the *ab-initio*-derived deformation maps, the asymmetry of the electron doublets is reproduced only very partially.

Received 9 February 2001
Accepted 1 May 2001

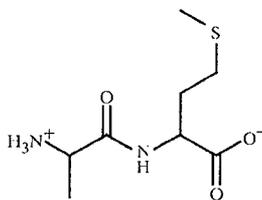
1. Introduction

The electron density distribution of peptides and amino acids carries information which is important in modeling the interactions between biomolecules. The molecular electrostatic potential and electric moments, which may be derived from the charge density, help to determine the recognition properties of proteins. Furthermore, powerful insights into the nature and strength of hydrogen bonding and ionic interactions result from the analysis of the experimental electron charge density gradient and Laplacian (Bader, 1990; Souhassou & Blessing, 1999; Espinosa, Lecomte & Molins, 1999).

Several peptides and amino acids have been analyzed in our laboratory by ultra-high resolution X-ray diffraction (Souhassou *et al.*, 1991, 1992; Wiest *et al.*, 1994; Lecomte, 1995; Pichon-Pesme & Lecomte, 1998; Pichon-Pesme *et al.*, 2000; Dahaoui, Jelsch *et al.*, 1999; Dahaoui, Pichon-Pesme *et al.*, 1999; Benabicha *et al.*, 2000). In these studies the atomic electron density was described with the most frequently used multipole formalism (Hansen & Coppens, 1978). Parameters derived from the pseudo-atom multipole model are transferable, at the first order, from one molecule to another (Pichon-Pesme *et al.*, 1995). A database of such parameters derived from X-ray high resolution crystal structures of amino acids and small peptides, transferable to polypeptides and small proteins, has been built. Effective thermal displacement deconvolution and meaningful deformation density distribu-

tions can then be achieved for larger structures at lower resolution (0.6–0.9 Å) by transferring average experimental electron density parameters (Pichon-Pesme *et al.*, 1995; Jelsch *et al.*, 1998, 2000; Housset *et al.*, 2000).

The present paper is devoted to the characterization of the electron density and the topological properties of the dipeptide DL-alanyl-methionine (AlaMet). The analysis focuses on the C–S–C moiety of the methionine side-chain and its properties are compared with the S–C group of cystine as recently described by Dahaoui, Pichon-Pesme *et al.* (1999).



2. Materials and methods

2.1. Data collection

The AlaMet compound was purchased from SIGMA (St Louis, USA) and dissolved in an aqueous solution of ammonium hydroxide. Orthorhombic crystals were grown at room temperature by slow evaporation of NH₃. A crystal of dimensions 0.52 × 0.49 × 0.29 mm³ was selected and cooled to 100 (3) K with a nitrogen vapor open-flow stream device (Oxford Cryosystems cooler 600 series; Cosier & Glazier, 1986). The crystal was exposed to Mo K α radiation and the X-ray diffraction intensities were measured using a Nonius KappaCCD diffractometer. A preliminary short data collection (program COLLECT; Nonius, 1998) to define the best strategy was first performed. The chosen strategy was to fix the kappa angle at the two values of +70 and –70° and to take ω -scan measurements. The crystal-to-detector distance was fixed at 45 mm, which gives non-overlapping reflections on the detector while optimizing the two resolution ranges covered. Two batches of data were collected at two detector positions: $\theta = 13.4$ and $\theta = 26.9^\circ$. The exposure times were 30 and 60 s for the low- and high-resolution frames, respectively. The maximum completeness, given the 2/m Laue group of the crystal, was obtained for each batch using a combination of six φ angles (± 94 , ± 145 and $\pm 25^\circ$). The scan angle per frame ($\Delta\omega$) was 1°. The crystal decay was also monitored by repeating the 50 initial frames at the beginning and at the end of each batch. The complete data collection strategy is summarized in Table 1.¹ A total of 2977 frames were collected over a period of 5 d.

2.2. Data reduction

The intensity integration was performed using DENZO software (Otwinowski & Minor, 1997). The final unit-cell parameters were refined with the SCALEPACK program

¹ Supplementary data for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: BM0043). Services for accessing these data are described at the back of the journal.

Table 1

Experimental details.

Crystal data	
Chemical formula	C ₈ H ₁₆ N ₂ O ₃ S
Chemical formula weight	220.29
Cell setting, space group	Monoclinic, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	13.089 (2), 5.329 (1), 15.921 (6)
β (°)	108.57 (2)
<i>V</i> (Å ³)	1052.7 (3)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _x (Mg m ⁻³)	1.390
Radiation type	Mo K α
No. of reflections for cell parameters	159
θ range (°)	3.0–19.0
μ (mm ⁻¹)	0.292
Temperature (K)	100 (5)
Crystal form, colour	Irregular, colourless
Crystal size (mm)	0.52 × 0.49 × 0.29
Data collection	
Diffractometer	Nonius Kappa-CCD diffractometer
Data collection method	Oscillation scans
Absorption correction	Empirical
<i>T</i> _{min}	0.854
<i>T</i> _{max}	0.871
No. of measured, independent and observed parameters	100 180, 8736, 6979
Criterion for observed reflections	<i>I</i> > $\sigma(I)$
<i>R</i> _{int}	0.0490
θ _{max} (°)	45.22
Range of <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	–26 → <i>h</i> → 26 –10 → <i>k</i> → 10 –31 → <i>l</i> → 31
Refinement	
Refinement on	<i>F</i> ²
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.0302, 0.0253, 1.52
No. of reflections and parameters used in refinement	7619, 191
H-atom treatment	Mixed
Weighting scheme	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0605P)^2 + 0.0000P]$, where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$(\Delta/\sigma)_{\max}$	0.001
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	0.628, –0.486

(Otwinowski & Minor, 1997; HKL data processing system Version 1.11.0) using all the frames collected. The data collection statistics are summarized in Table 1. The scaling of the diffraction frames was performed using the SCALEPACK program. The reflection measurements were merged using the program SORTAV (Blessing, 1997). An empirical absorption correction was applied with SORTAV. The minimum and maximum transmission factors were *T*_{min} = 0.854 and *T*_{max} = 0.871, respectively. The SORTAV program gave 8736 unique structure factor amplitudes to a resolution of *d* = 0.50 Å with an average redundancy of 11. The internal agreement factors for all data are given in Table 1.

2.3. Crystallographic refinement

The structure was solved using SHELXS86 (Sheldrick, 1990). All the H atoms were located in difference Fourier maps. A first crystal structure refinement was performed with SHELXL97 (Sheldrick, 1997). The least-squares program MOLLY (Hansen & Coppens, 1978) was then used to deter-

mine the charge density of AlaMet. The electron density of the unit cell is described as a superposition of pseudo-atoms described by

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\text{core}}(r) + P_{\text{val}}\kappa^3\rho_{\text{val}}(\kappa r) + \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \kappa^3 R_{n_l}(\kappa' r) \sum_{m=0}^l P_{lm} y_{lm\pm}(\theta, \varphi), \quad (1)$$

where ρ_{core} and ρ_{val} represent the spherical core and valence unitary electron density, respectively. P_{val} is the valence population parameter and gives an estimate of the net atomic charge $q = N_{\text{val}} - P_{\text{val}}$, where N_{val} is the number of valence electrons. y_{lm} represent multipolar spherical harmonic functions of the order l in real form, R_{nl} are Slater-type radial functions and P_{lm} are the multipolar populations. The coefficients κ and κ' describe the contraction–expansion for the spherical and multipolar valence densities, respectively. For the S atom, the radial functions used were $n_l = 4, 4, 6, 8$ and $\alpha = 4.1 \text{ Bohr}^{-1}$, as they gave the lowest residual electron density in L-cystine (Dahaoui, Pichon-Pesme *et al.*, 1999). The multipole expansion was truncated at the hexadecapole level for S, and at the octupole level for O, N and C atoms. For the H atoms only one dipole along the X–H bond was fitted.

For the structure-factor computations the form factor for the H atoms was taken from Stewart *et al.* (1965), the form factors for non-H atoms were calculated from Clementi & Raimondi (1963), and wave functions and the real and imaginary dispersion corrections to the form factors were from Cromer (1974).

2.3.1. Refinement I. Several refinements were performed and the statistical indexes are given in Table 2. At first, the positional and anisotropic displacement parameters of the non-H atoms were refined against the reflections with $\sin \theta/\lambda > 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ and $I > \sigma(I)$. The positional and isotropic displacement parameters of the H atoms were then refined against low-order data with $\sin \theta/\lambda < 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ and $I > \sigma(I)$. The H atoms were then displaced by extension along the $\text{Csp}^3\text{--H}$, $\text{Csp}^2\text{--H}$, $\text{N}^+\text{--H}$ and N--H axes to bond distances of 1.092, 1.059, 1.033 and 1.009 Å, respectively, which are the average values obtained from neutron diffraction (Allen, 1986).

2.3.2. Refinement II. At the beginning of the multipolar refinement, symmetry and chemical constraints were applied to reduce the number of variables. The electron density was constrained to obey local mirror symmetry for the peptide bond, the carboxylate, and the ammonium, S, CH_2 and CH_3 moieties. Three types of H atoms were defined: HC linked to Csp^3 atoms, HN^+ bound to the ammonium group and HN bound to the peptide nitrogen. The valence populations P_v were constrained to keep the molecule electrically neutral. The refinement was carried out against all the reflections with $I > \sigma(I)$ with the following strategy: $P_v + \text{scale}$, $\kappa + \text{scale}$, $\kappa + P_v + \text{scale}$, $P_{lm} + \text{scale}$, $\kappa + \text{scale}$ and finally $\kappa' + \text{scale}$. This process was recycled until convergence was reached.

The chemical and symmetry constraints were then released. The positional and displacement parameters of the non-H atoms and then the charge density parameters were refined with a similar strategy. As the residual electron density showed

Table 2
Crystallographic refinement statistics.

$s = \sin \theta/\lambda = 1/2d$; $w = 1/\sigma^2(|F_o|)$; $R = [\sum_{\mathbf{h}} (k|F_o| - |F_c|)^2 / \sum_{\mathbf{h}} |F_o|^2]^{1/2}$; $wR = (\chi^2 / \sum_{\mathbf{h}} w|F_o|^2)^{1/2}$; $\chi^2 = \sum w(|F_o| - k|F_c|)^2$; goodness-of-fit (g.o.f.) = $[\chi^2 / (n_{\text{obs}} - n_{\text{var}})]^{1/2}$; n_{obs} number of unique reflections used, n_{var} number of parameters varied.

Refinement	$s \text{ (\AA}^{-1}\text{)}$	R	wR	g.o.f.	n_{var}	n_{obs}
I	$0.7 < s < 1.0$	0.0421	0.0436	1.61	127	4684
	$s < 0.7$	0.0384	0.0427	4.23	67	2935
II (κ, P_v)	$s < 1.0$	0.0302	0.0253	1.52	175	7619
	$s < 1.0$	0.0470	0.0612	1.98	55	7619

two positive peaks around the S atom and as the thermal anisotropy of the S2D, C2G and C2E atoms was relatively high an anharmonic model was applied to these atoms. The only anharmonic parameters significantly higher than their standard deviations were the third-order parameters of the S2D atom, which were retained. A joint high-order Gram–Charlier and a multipole refinement against all the reflection intensities were described as feasible in the case of an iron porphyrin compound at 0.41 Å resolution; however, the resulting separation of the anharmonicity from the electron density asphericity could not be warranted to be accurate (Mallinson *et al.*, 1988). In the case of AlaMet at 0.5 Å resolution, after a first multipolar refinement, the anharmonicity and the charge density were refined iteratively and it can only be stated that this procedure led to a physically meaningful deformation electron density and a clean residual map around the S atom. In the residual electron density map computed after the final multipolar refinement [with the reflections $\sin \theta/\lambda < 0.9 \text{ \AA}^{-1}$ and $I > 3\sigma(I)$], the maximum and minimum density do not exceed $\pm 0.05 \text{ e \AA}^{-3}$. The estimate of the average error in the experimental difference density maps is 0.04 e \AA^{-3} (Cruickshank, 1949; Rees, 1976).

2.3.3. Kappa refinement. To estimate the atomic charges, a valence population refinement was performed using a spherical atom model (Coppens *et al.*, 1979). In this procedure, only the valence population P_v and the expansion/contraction coefficient κ were refined, while the multipole populations were reset to and held fixed at zero. The atomic positional and thermal parameters were held fixed at their values from refinement II, as these are their best estimates.

2.4. Electron-density maps

The residual and dynamic deformation density maps were computed using 5663 independent reflections with $\sin \theta/\lambda < 0.9 \text{ \AA}^{-1}$ and $I > 3\sigma(I)$. The experimental static deformation density $\Delta\rho$ was computed from the crystallographic modeling as the atomic superposition sum over the molecule

$$\Delta\rho = \sum_{\text{atom}} \rho_{\text{mpa}} - \sum_{\text{atom}} \rho_{\text{fra}},$$

where subscripts mpa and fra represent multipolar atom and free atom, respectively. The static maps correspond to the deformation electron density that would be observed for an immobile molecule ($B = 0 \text{ \AA}^2$) and were computed directly using the refined values of XYZ, P_{lm} , P_{val} and κ, κ' parameters

Table 3
 Selected geometric parameters (\AA , $^\circ$).

 (a) Bond distances (\AA) and angles ($^\circ$) for non-H atoms of AlaMet. The standard uncertainties are given between parentheses.

C2—C2A	1.5348 (5)	N1—C1A—C1B	109.53 (4)
C1—C1A	1.5260 (5)	N1—C1A—C1	109.57 (4)
C1A—C1B	1.5260 (5)	C1B—C1A—C1	109.54 (4)
C2A—C2B	1.5363 (5)	C1A—C1—O1	121.37 (4)
C2B—C2G	1.5211 (5)	C1A—C1—N2	114.39 (4)
C2—O21	1.2567 (5)	O1—C1—N2	124.12 (4)
C2—O22	1.2580 (5)	C2A—C2B—C2G	113.11 (4)
C1—O1	1.2402 (5)	N2—C2A—C2	109.39 (4)
C1A—N1	1.4807 (5)	C2B—C2A—C2	111.35 (4)
C1—N2	1.3381 (5)	C2A—C2—O21	117.16 (4)
C2A—N2	1.4556 (5)	C2A—C2—O22	118.20 (4)
C2G—S2D	1.8086 (6)	O21—C2—O22	124.63 (4)
C2E—S2D	1.8017 (6)	C2B—C2G—S2D	109.93 (4)
		C2G—S2D—C2E	98.75 (4)

(b) Selected torsion angles in AlaMet.

	Designation	Angle ($^\circ$)
N1—C1A—C1—N2	ψ	-150.86 (12)
C1A—C1—N2—C2A	ω	-173.53 (12)
C1—N2—C2A—C2	φ	-152.45 (13)
N2—C2A—C2B—C2G	χ	69.34 (14)

describing the molecular charge density in (1). Obtaining the static density maps necessitates the deconvolution of the thermal motion from the electron density and thus relies on the model of the thermal motion being correct.

2.5. DFT calculations

Ab initio calculations were performed using the SIESTA code (Sanchez-Portal *et al.*, 1997) with the numerical atomic orbital method for linear-scaling Density Function Theory (DFT; Ordejon *et al.*, 1996; Artacho *et al.*, 1999). Core electrons were replaced by scalar-relativistic norm-conserving pseudopotentials (Troullier & Martins, 1991) in their fully non-local formulation (Kleinman & Bylande, 1982). Valence electrons were described using a basis set of finite-range numerical atomic orbitals. They are based on the scheme of pseudo-atomic orbitals of Sankey & Niklewski (1989; Sanchez-Portal *et al.*, 1996), but generalized to arbitrarily complete bases with double- ζ polarization orbitals. The generalized gradient approximation (GGA; Perdew *et al.*, 1996) of Kohn–Sham (Kohn & Sham, 1965) theory was used for exchange and correlation. A uniform mesh with a plane-wave cutoff of 100 Ry was used to represent the Hartree and exchange–correlation potentials and the local part of the pseudopotential.

This method has been applied to a large variety of systems, from carbon nanotubes, silicon surfaces and nucleic acids (Artacho *et al.*, 1999) to the protein crambin (Fernandez-Serra *et al.*, 2000). A double- ζ singly polarized basis set (DZP) with large cut-off was used, as it has been shown to give consistent theoretical deformation density maps in good agreement with experimental maps (Fernandez-Serra *et al.*, 2000). The orbital confinement energy shift is equal to 0.14 meV and defines the

R_c cut-off radius above which the orbitals are equal to zero. R_c values are different for each atom and orbital and are between 5.5 and 9 \AA . The AlaMet coordinates used were taken from the current crystallographic refinement. Calculations were performed on an AlaMet tetramer ($Z = 4$) in the monoclinic periodic medium reproducing the crystal packing of AlaMet in space group $P2_1/c$.

3. Results and discussion

3.1. Structure analysis

The crystal structure of AlaMet was first determined at room temperature by Stenkamp & Jensen (1974) to a resolution of $d = 0.65 \text{\AA}$. The bond lengths, angles and torsion angles of the AlaMet structure at 100 K (after the multipolar refinement II) are given in Table 3. Compared to the structure at room temperature (Stenkamp & Jensen, 1974), the unit-cell volume is reduced by 3%. The a and c parameters decrease significantly by 0.23 and 0.12 \AA , respectively, and the β angle increases from 106.87 (2) to 108.57 (2) $^\circ$ (Table 1). The reduction of the unit-cell volume upon cooling to 100 K partly originates from the N1—H12...O22 and N1—H13...O1 hydrogen bonds, which are shortened by 0.03 and 0.06 \AA , respectively (Table 4).

The conformation and thermal motion of the molecule is depicted in Fig. 1. The methionine side chain is the region of the molecule with the highest displacement parameters ($U_{\text{eq}} = 0.025 \text{\AA}^2$) and the S atom was modeled with anharmonic thermal motion.

The C—S—C angle of 98.75 (4) $^\circ$ is not significantly different from the average value of $101.6 \pm 2.5^\circ$ computed from 546 occurrences of the $\text{Csp}^3\text{—S—Csp}^3$ fragment in the Cambridge Structural Database (CSD, version of March 2000). The two C—S distances in the AlaMet molecule $d(\text{C2G}, \text{S2D}) = 1.8086 (6) \text{\AA}$ and $d(\text{C2E}, \text{S2D}) = 1.8017 (6) \text{\AA}$ are in accordance with the average value for the CSD structures, $1.81 \pm 0.01 \text{\AA}$. The values also agree well with the Engh & Huber

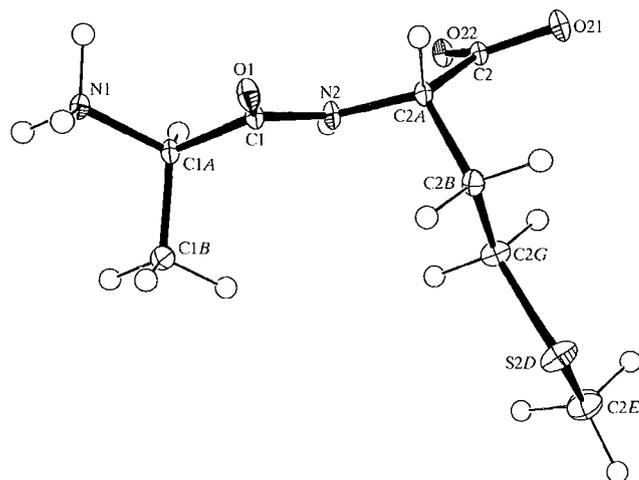


Figure 1
 ORTEPIII view (Burnett & Johnson, 1996) of the AlaMet molecule. Displacement ellipsoids are shown at the 50% probability level.

Table 4

Geometrical parameters (\AA , $^\circ$) of the three intermolecular hydrogen bonds and two intramolecular polar interactions.

The standard uncertainties are given in parentheses. $d(\text{N}\cdots\text{O})^*$ refers to the structure of Stenkamp & Jensen (1974) at room temperature.

	N—H \cdots O	$d(\text{N—H})$	$d(\text{H}\cdots\text{O})$	$d(\text{N}\cdots\text{O})$	$d(\text{N}\cdots\text{O})^*$
N1—H11 \cdots O21 ⁱ	166.6	1.033	1.720	2.731 (1)	2.747 (3)
N1—H12 \cdots O22 ⁱⁱ	172.2	1.038	1.802	2.834 (1)	2.844 (3)
N1—H13 \cdots O1 ⁱⁱⁱ	146.8	1.032	2.014	2.935 (1)	2.983 (3)
N2—H2 \cdots O22	102.6	0.858	2.323	2.640 (1)	
N1—H11 \cdots O1	90.5	1.033	2.584	2.787 (4)	

Symmetry codes: (i) $x, \frac{1}{2} - y, z - \frac{1}{2}$; (ii) $x, -\frac{1}{2} - y, z - \frac{1}{2}$; (iii) $-x + 1, y - \frac{1}{2}, \frac{3}{2} - z$.

(1991) protein stereochemistry dictionary: $\text{angle}(\text{C—S—C}) = 100.9 \pm 2.2^\circ$, $d(\text{C2G}, \text{S}) = 1.80 \pm 0.04 \text{\AA}$ and $d(\text{C2E}, \text{S}) = 1.79 \pm 0.06 \text{\AA}$.

The peptide molecules are oriented head-to-tail in chains along the c axis and form a double layer in the bc plane (Fig. 2). In addition to the three intermolecular hydrogen bonds already reported by Stenkamp & Jensen (1974), there are two weak intramolecular polar interactions in the AlaMet crystal packing (Table 4, Fig. 3). Each H atom of the ammonium group is involved in one intermolecular interaction, two with the carboxylate group (O21 and O22 of two different peptide molecules) and one with the O1 carbonyl of another molecule.

The S atom does not form any hydrogen bonds or polar interactions (Fig. 1). The methionine side chains are arranged such that they are their own nearest neighbors and form a hydrophobic layer parallel to the c axis. This is in accordance with the classification of the methionine as a hydrophobic amino acid (Engelmann *et al.*, 1986). There are six S atoms from symmetry-related molecules within 6 \AA of each S atom. The energetically most favorable distance for a S \cdots S van der

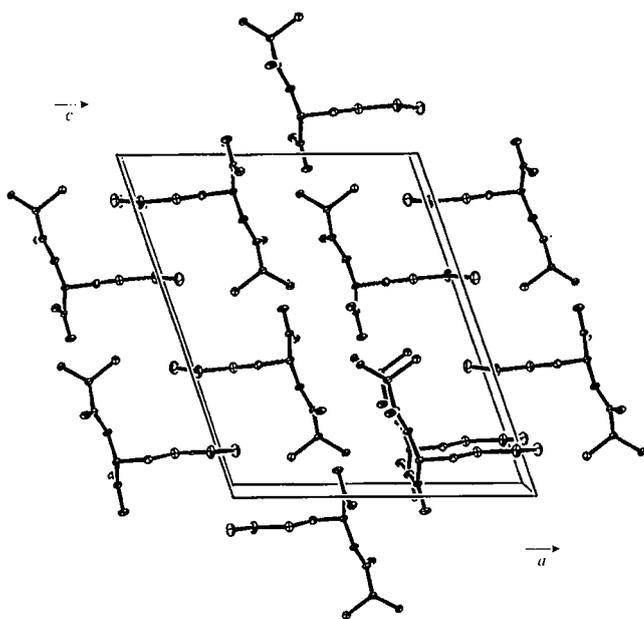


Figure 2
View of the crystal packing in AlaMet.

Waals contact according to the empirical force field of the molecular modeling software *AMBER* (Bayly *et al.*, 1993, parm94 dictionary) is 4.0 \AA (van der Waals interaction energy $-1.047 \text{ kJ mol}^{-1}$). The shortest S \cdots S intermolecular interaction found in AlaMet of 4.37 (1) \AA is larger than this optimal distance and results in an interaction energy of $-0.879 \text{ kJ mol}^{-1}$.

3.2. Deformation electron density

The experimental static deformation map of the C1=O1 carbonyl group (Fig. 4a) reveals that the O atom is slightly asymmetric with respect to the two lone pairs (peaks of 0.9 and 0.65 $e \text{\AA}^{-3}$). The lowest electron doublet forms the weak polar intramolecular interaction O1 \cdots H11—N1, while the strongest one is involved in the O1 \cdots H13—N1 intermolecular hydrogen bond. The asymmetry of the oxygen electron doublets may be attributed to the different strength of these two polar interactions. The (N1—H13 \cdots O1) atoms form an angle of 147° and the distance $d(\text{N1}, \text{O1}) = 2.93 \text{\AA}$ is relatively short, indicating that this geometry is compatible with a hydrogen bond (Table 4), as supported by the results of the topological analysis. The H13 atom electron density is, however, located significantly outside the peptide bond plane: the O1 \cdots H13 interaction forms a 33° angle with the peptide plane.

The charge density refined against a previous data set collected in the laboratory on another AlaMet crystal displayed the same dissimilarity of the two electron doublets, the reproducibility of this feature suggesting that it is physically meaningful and is not likely to be the result of systematic errors. The theoretical map in the peptide bond plane (Fig. 4b) does not reproduce this distortion of the deformation density. The two lone pairs of the O atom are nearly symmetric (maximum deformation density $+1.05 e \text{\AA}^{-3}$). In some test calculations that have been performed on other interaction geometries, with similar O—N distances but with the H atom located in the peptide bond plane, the two lone pairs do

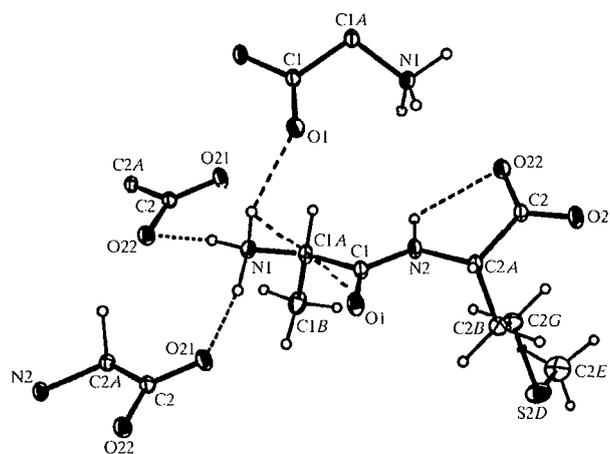


Figure 3
View of the intermolecular hydrogen bonds and intramolecular polar interactions of AlaMet.

display a stronger asymmetry (Muzet, figures not shown). The distortion of the carbonyl lone pairs was also observed in the calculations on crambin (Fernandez-Serra *et al.*, 2000).

The level of deformation density around the oxygen nucleus appears higher in the theoretical map compared with the experimental map. Notably, the strong electron depletion near the oxygen nucleus on the O=C axis in the *ab initio* map ($-0.20 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$) is almost non-existent in the experimental map. An attenuation of these fine features around the oxygen nucleus in the experimental map was also observed in the case

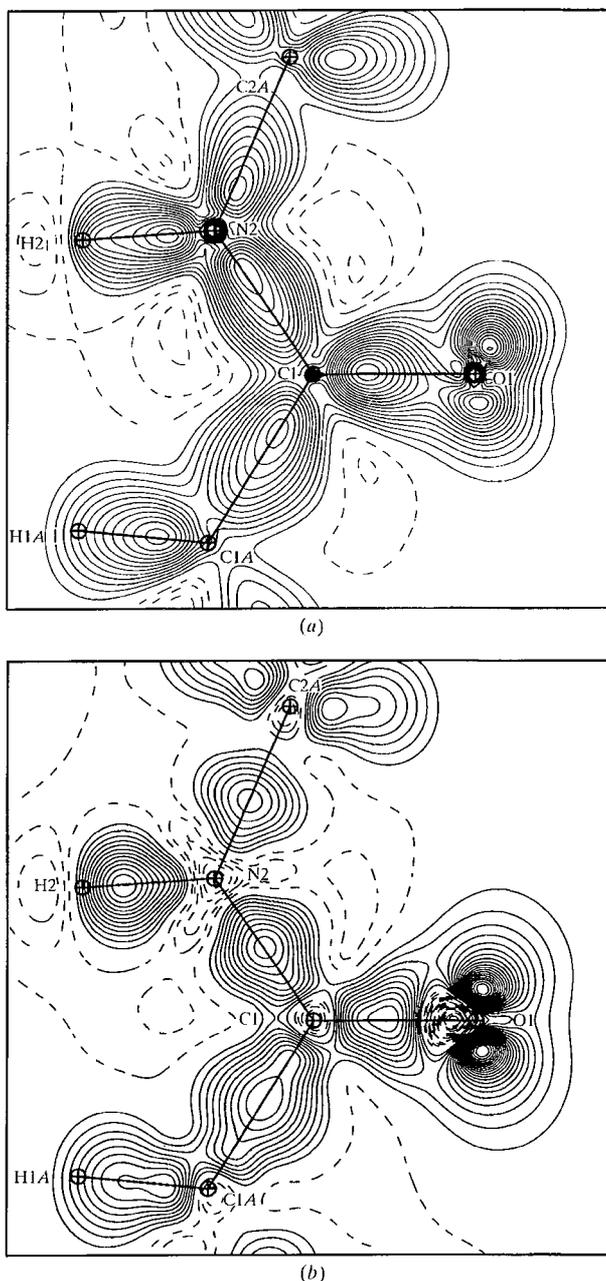


Figure 4
(a) Experimental and (b) theoretical static deformation electron density in the peptide bond plane. Contour: $\pm 0.05 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$, positive: continuous lines; negative: dashed lines; zero contour omitted.

Table 5

Bond distance, Laplacian and total electron density for the C–S bond at the CP in several charge-density studies.

Molecule and reference		C–S bond-type description and context	d (Å)	$\nabla^2\rho$ ($\text{e } \text{\AA}^{-5}$)	ρ ($\text{e } \text{\AA}^{-3}$)
AlaMet	C2G–S2D	CH ₂ –S–CH ₃	1.8086 (6)	–4.9	1.15
		CH ₃ –S–CH ₂	–1.8017 (6)	–4.7	1.22
BTDMTF-TCNQ (Espinosa <i>et al.</i> , 1997)					
Csp ² –S	Flat	CSCSC ring	1.747	–2.39	1.33
Csp ³ –S	CH ₂ –S–	CH ₂ –C–C ring	1.739	–3.10	1.31
Diaryl((alkoxy)acyloxy)spiro-λ ⁴ sulfane (Szabó <i>et al.</i> , 1997)					
C _{ar} –S			1.795 (3)	–2.60	1.36
C _{ar} –S			1.789 (3)	–2.00	1.39
3,3,6,6-Tetramethyl-S-tetrathiane (McCormack <i>et al.</i> , 1996)					
Csp ³ –S	S–(Csp ³) ₂ C–S–S		1.847 (1)	–6.82	1.33
L-Cystine (Dahaoui, Pichon-Pesme <i>et al.</i> , 1999)					
Csp ³ –S	Csp ³ –CH ₂ –S–S		1.8178 (7)	–5.68	1.21
<i>p</i> -(Methylthio)phenylnitronyl nitroxide (Pillet <i>et al.</i> , 2001)					
C _{ar} –S	C _{ar} –S–CH ₃		1.657	–7.11	1.31
Csp ³ –S	CH ₃ –S–C _{ar}		1.802	–5.42	1.23

of the protein crambin (Jelsch *et al.*, 2000; Fernandez-Serra *et al.*, 2000). The molecular electron distribution obtained by *ab initio* Hartree–Fock self-consistent-field molecular orbitals calculations on other peptides (Souhassou *et al.*, 1991, 1992) revealed levels of deformation density in accordance with the present theoretical DFT study.

This discrepancy of the fine features around the oxygen nucleus between experiment and theory could originate from noise or more likely from the limited resolution of the diffraction data. An analysis of the difference between experiment and theory has been performed by Volkov *et al.* (2000) who also found stronger oxygen lone pairs in the *ab initio* maps. According to their study, the main origin of the discrepancies may be attributed to the nature of the radial functions used in the experimental multipole model.

3.3. Electron density and topology of the S atom

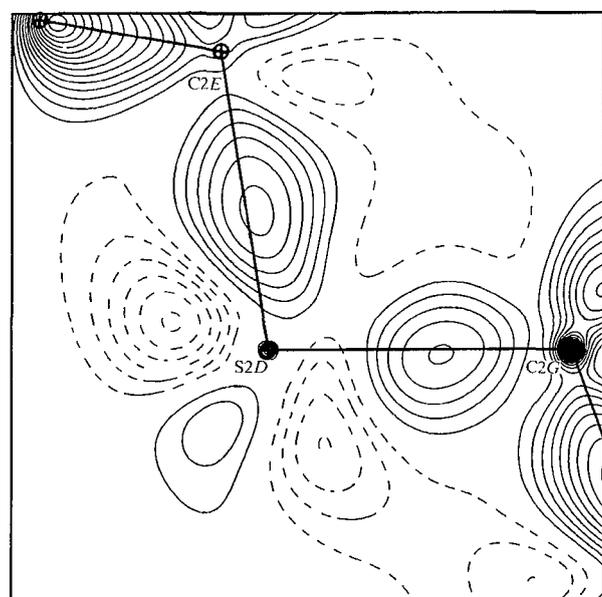
The deformation of the experimental electron density around the S atom in the CSC plane is shown in Fig. 5(a). The static deformation density reaches $0.25 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ on the C2G–S2D (1.809 Å) bond and $0.30 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ on the S2D–C2E bond (1.802 Å). These values are comparable to the $0.3 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ value obtained for the C–S bond ($d = 1.8178 \text{ Å}$) in hexagonal L-cystine (Dahaoui *et al.*, 1999). The experimental map displays a slight asymmetry for the two C–S bonds with a larger electron accumulation on the S2D–C2E bond.

The C–S interatomic region appears to be a little richer in electrons in the experimental deformation map compared with the theoretical map (peaks at $0.20 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ in Fig. 5b), where the two C–S bonds seem to be chemically equivalent. This difference in the experimental map is of a similar level to the error, and it has to be remembered that the thermal motion of the C2G–S2D–C2E group is relatively high and displays some anharmonicity.

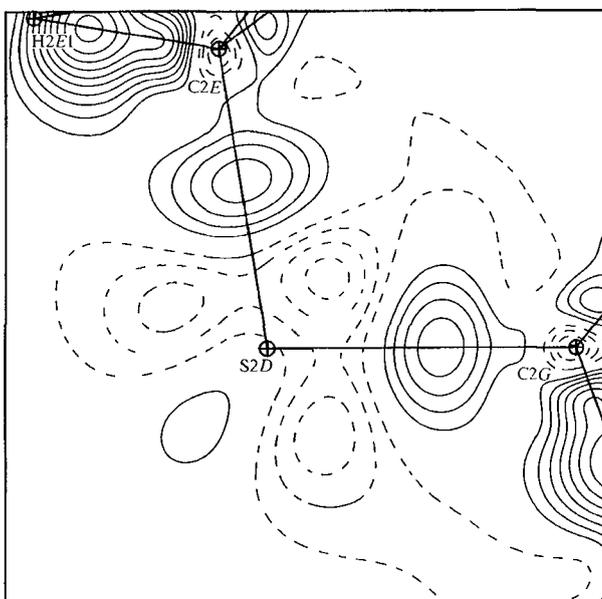
The crystallographic static deformation density map in the bisecting plane of $C2G-S2D-C2E$ (Fig. 6a) reveals the electron sulfur lone pairs with two peaks (0.20 and $0.25 \text{ e } \text{Å}^{-3}$) at a distance of 0.8 Å from the nucleus. The two peaks (P1 and P2) are located in the plane bisecting $C-S-C$ and form an angle $P1-S-P2$ of 125° , suggesting an sp^3 hybridization of the S atoms. The theoretical map in the $C-S-C$ bisecting plane (Fig. 6b) is consistent with the experimental results and confirms the sp^3 hybridization of the S atom. The lone pairs of the S atom display some asymmetry in the experimental map. In the theoretical map (Fig. 6b) the asymmetry of the electron

doublets is considerably lower, which is entirely consistent with the geometry of the S atom which is only surrounded by methionine side chains at van der Waals distances.

To characterize the chemical bonds, the topology of the experimental electron density has been analyzed using the *NEWPROP* program (Souhassou & Blessing, 1999). Figs. 7(a) and (b) display the negative Laplacian in the $C-S-C$ plane and in the plane bisecting the $C-S-C$ group, respectively. The atomic basins are well defined in the methionine $C-S-C$ moiety (Fig. 8). For the $C2G-S2E$ and $S2E-C2E$ bond critical points (CPs), the Laplacian values are -4.8 and $-4.7 \text{ e } \text{Å}^{-5}$, respectively, the total densities $\rho(\mathbf{r}_c)$ are 1.15 and



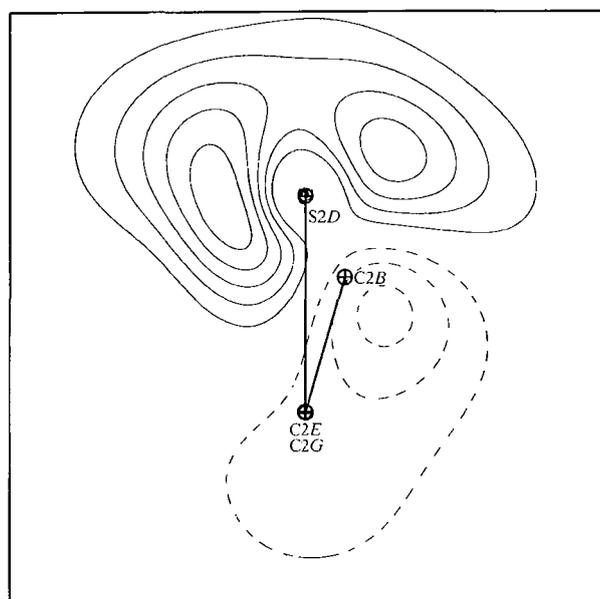
(a)



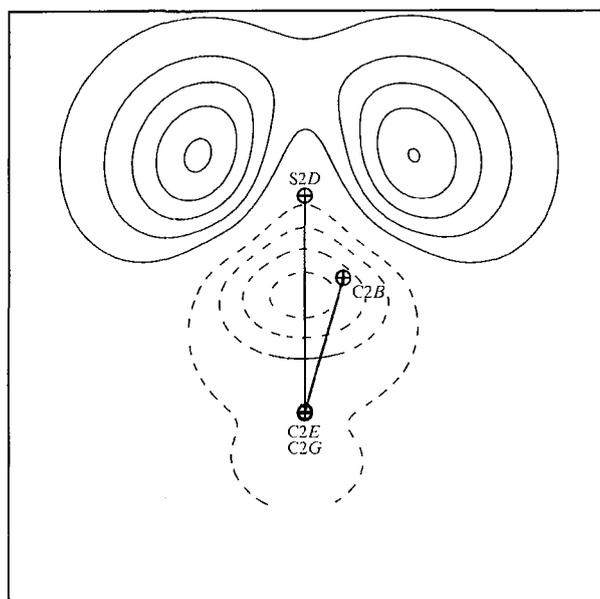
(b)

Figure 5

(a) Experimental and (b) theoretical static deformation electron density in the $C-S-C$ plane. Contour: same as in Fig. 4.



(a)



(b)

Figure 6

(a) Experimental and (b) theoretical static deformation electron density in the plane bisecting $C-S-C$. Contour: same as in Fig. 4.

Table 6
Topological characteristics of the electron density at the covalent bond critical points in AlaMet.

ρ and $\nabla^2\rho$ denote the total electron density and its Laplacian at the critical point (CP). d_1 and d_2 are the distances from the CP to the first and the second atom defining the bond, respectively. d is the bond length. The average standard uncertainties of the position and of the density at this critical point are estimated to be approximately 10^{-3} Å and 0.05 e Å $^{-3}$, respectively. The standard uncertainty on the second derivatives $\Delta\rho$ and λ_i of the electron density is estimated to be $\sim 10\%$ of their values (see Espinosa, Souhassou *et al.*, 1999).

	d (Å)	d_1 (Å)	d_2 (Å)	ρ (e Å $^{-3}$)	Ellipticity	$\nabla^2\rho$ (e Å $^{-5}$)	λ_1	λ_2	λ_3 (e Å $^{-5}$)
C1A–N1	1.480	0.640	0.841	1.69	0.03	–8.3	14.9	–11.4	–11.8
C1–N2	1.338	0.554	0.784	2.32	0.21	–21.8	15.2	–16.7	–20.2
C2A–N2	1.456	0.615	0.840	1.73	0.10	–9.2	14.7	–11.3	–12.5
C1B–C1A	1.526	0.737	0.789	1.64	0.06	–10.1	10.9	–10.1	–10.8
C1A–C1	1.525	0.733	0.792	1.71	0.09	–11.9	11.1	–10.9	–12.0
C2B–C2A	1.536	0.746	0.791	1.59	0.04	–10.0	10.8	–10.7	–10.0
C2G–C2B	1.521	0.733	0.789	1.65	0.05	–11.2	10.2	–10.4	–10.9
C2–C2A	1.535	0.615	0.840	1.73	0.10	–12.0	10.6	–10.6	–12.0
C1–O1	1.240	0.497	0.743	2.89	0.10	–29.8	–21.4	–24.4	–26.8
C2–O21	1.257	0.518	0.739	2.73	0.13	–26.9	21.2	–22.5	–25.5
C2–O22	1.258	0.501	0.757	2.72	0.15	–27.2	21.3	–22.5	–25.9
C2G–S2D	1.809	0.862	0.947	1.15	0.15	–4.9	6.9	–5.4	–6.3
C2E–S2D	1.802	0.820	0.984	1.22	0.19	–4.7	8.4	–5.9	–7.1

Table 7
Expansion/contraction coefficient κ and net atomic charges in AlaMet and their standard deviations from the multipolar refinement II and refinement kappa.

Charges from the AMBER molecular modeling dictionary are also given (Bayly *et al.*, 1993). The Mulliken (1955) charges are taken from the DFT calculation with the *SIESTA* (Sanchez-Portal *et al.*, 1997) package.

Atom	κ Net charge ($P_{\text{val}} - N_{\text{val}}$)					
	Ref. kappa	Ref. II	Ref. kappa	Ref. II	AMBER	Mulliken
N1	1.029 (3)	1.012 (3)	–0.31 (3)	–0.39 (3)	+0.14	+0.712
H11	1.25 (2)	1.17 (2)	+0.25 (2)	+0.27 (2)	+0.20	–0.014
H12	1.29 (2)	1.17 (2)	+0.24 (2)	+0.28 (2)	+0.20	–0.018
H13	1.28 (2)	1.17 (2)	+0.24 (2)	+0.25 (2)	+0.20	–0.016
C1A	1.032 (4)	1.001 (4)	–0.39 (4)	–0.23 (4)	+0.09	+0.077
H1A	1.28 (2)	1.16 (2)	+0.16 (2)	+0.16 (2)	+0.09	–0.002
C1B	1.022 (4)	0.993 (4)	–0.51 (4)	–0.39 (4)	–0.06	+0.174
H1B1	1.23 (2)	1.16 (2)	+0.15 (2)	+0.12 (2)	+0.03	–0.012
H1B2	1.23 (2)	1.16 (2)	+0.09 (2)	+0.13 (2)	+0.03	–0.014
H1B3	1.23 (2)	1.16 (2)	+0.10 (2)	+0.12 (2)	+0.03	–0.007
C1	1.071 (5)	1.007 (5)	+0.27 (4)	–0.10 (4)	+0.62	–0.220
O1	1.011 (2)	1.007 (2)	–0.24 (2)	–0.17 (2)	–0.57	–0.309
N2	1.025 (3)	1.010 (3)	–0.27 (2)	–0.21 (2)	–0.38	+0.361
H2	1.25 (2)	1.16 (2)	+0.26 (2)	+0.23 (2)	+0.13	–0.052
C2A	1.039 (4)	1.005 (4)	–0.36 (4)	–0.17 (4)	–0.26	+0.099
H2A	1.23 (2)	1.16 (2)	+0.07 (2)	+0.15 (2)	+0.13	+0.002
C2B	1.026 (5)	0.998 (5)	–0.15 (4)	–0.26 (4)	–0.02	+0.137
H2B1	1.27 (2)	1.16 (2)	+0.19 (2)	+0.18 (2)	+0.05	–0.016
H2B2	1.27 (2)	1.16 (2)	+0.14 (2)	+0.19 (2)	+0.05	–0.018
C2G	0.993 (4)	0.985 (4)	–0.65 (4)	–0.41 (4)	+0.05	+0.199
H2G1	1.25 (2)	1.16 (2)	+0.14 (2)	+0.21 (2)	+0.03	–0.009
H2G2	1.25 (2)	1.16 (2)	+0.16 (2)	+0.17 (2)	+0.03	–0.007
S2D	0.995 (5)	1.002 (5)	+0.40 (6)	–0.03 (6)	–0.27	–0.448
C2E	0.997 (4)	0.994 (4)	–0.45 (4)	–0.07 (4)	–0.04	+0.223
H2E1	1.27 (2)	1.18 (2)	+0.13 (3)	+0.14 (3)	+0.06	+0.005
H2E2	1.27 (2)	1.18 (2)	+0.26 (3)	+0.17 (3)	+0.06	+0.006
H2E3	1.27 (2)	1.18 (2)	+0.20 (3)	+0.18 (3)	+0.06	+0.009
C2	1.095 (5)	1.018 (5)	+0.47 (2)	+0.00 (2)	+0.80	–0.159
O21	0.999 (2)	1.002 (2)	–0.36 (2)	–0.22 (2)	–0.81	–0.335
O22	1.004 (2)	1.002 (2)	–0.23 (2)	–0.24 (2)	–0.81	–0.347

1.22 e Å $^{-3}$, and the ellipticities ε are 0.15 and 0.20. The values of the density and of its Laplacian are characteristic of a covalent atomic interaction for which the density is slightly

concentrated on the C–S bond (Table 5). The topological parameters of the C–S bonds in AlaMet are listed in Table 5 and are compared to previous studies.

The C–S bonds CPs are both slightly closer to the C atom than to the S atom: the d_1 distances C2E–CP1 and C2G–CP2 are 20 and 11%, respectively, shorter than the corresponding $d_2 = \text{CP–S}$ distances (Table 6, Fig. 7a). This is consistent with the results of cystine (Dahaoui, Pichon-Pesme *et al.*, 1999), for which similar distances were found: $d(\text{S–CP}) = 0.971$ and $d(\text{C–CP}) = 0.877$ Å. The position of the

CP on the bond path depends on the electronegativity and on the atomic number of the two atoms forming the covalent bond. In the case of the C–O and C–N bonds, the CP is significantly closer to the C atom ($d_2/d_1 = 1.48 \pm 0.04$ and 1.36 ± 0.04 ; Table 6), which can be attributed to the additive effects of the electronegativity and of the larger van der Waals radius of the O and N atoms compared to carbon.

The S atom of the methionine in the present charge density study cannot be considered to be very electronegative as its charge is $–0.03$ and $+0.40e$ after the multipolar and kappa refinements, respectively (Table 7). As a result, the discrepancy between the C–CP and S–CP distances is not as marked and may essentially be due to the greater radius of the S atom.

The two C–S distances in the AlaMet peptide are closest to the value found in L-cystine (Dahaoui, Pichon-Pesme *et al.*, 1999) and in one of the C–S bonds of *p*-(methylthio)phenylnitronyl nitroxide (Pillet *et al.*, 2001). These four bonds with similar topological parameters at the CP correspond to the $\text{Csp}^3\text{–S}$ type bonds.

The topological analysis of the AlaMet electron density in the C–S–C bisecting plane locates the critical points of the electron lone pairs (Lp) at a distance of 0.9 Å from the nucleus (Fig. 7b). The Lp1–S2D–Lp2 angle of 125° is in accordance with sp^3 hybridization. In the case of L-cystine (Dahaoui, Pichon-Pesme *et al.*, 1999) the corresponding distance and angle are $d = 0.7$ Å and 145°. We note that the geometrical parameters of these lone pairs determined from the topological analysis are close to those obtained more directly from the static deformation density ($d = 0.8$ Å and angle = 125°, see above).

3.4. Topology of the covalent bonds

The topological parameters for the (3,–1) CPs on the covalent bonds (Bader, 1990) are listed in Table 6. For the C–C, C–N, C=O and C–O (COO $^-$) type bonds, the values of

the total density and of its Laplacian at the CP are in good agreement with the results from other peptides (Benabicha *et al.*, 2000; Pichon-Pesme *et al.*, 2000; Souhassou & Blessing, 1999; Coppens *et al.*, 1999; Flaig *et al.*, 1998). In the heteronuclear C—N and C—O bonds, the bond CP lies significantly closer to the C atom, in accordance with a greater accumulation of density concentration in the more electronegative N or O atom. In the homonuclear C—C bonds, the bond CP is approximately centered between the two C atoms.

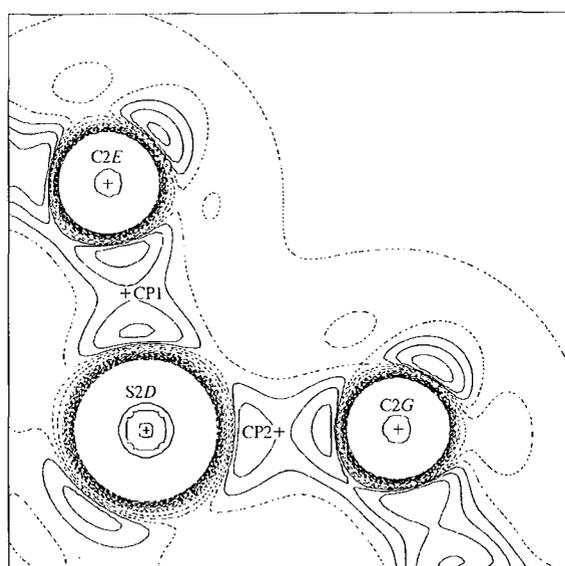
The bonds with the highest negative Laplacian value at their CP are located in the N—C=O and COO— groups, denoting their π character (Table 6). The peptidic link C1—N2 has a

negative Laplacian of $-21.8 \text{ e } \text{\AA}^{-5}$ at the CP, which is double that of the C1A—N1 and C2A—N2 bonds. The total electron density varies concomitantly in almost the same proportions.

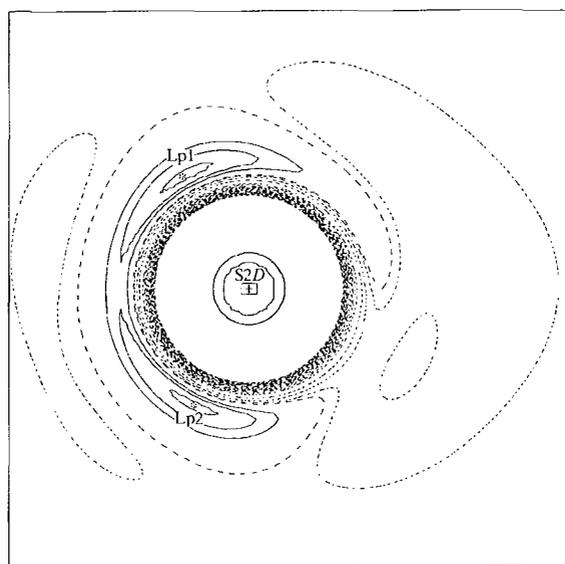
The negative Laplacian and the density at the carbonyl C=O CP are, respectively, approximately 10 and 7% higher than in the carboxylate C—O bonds (Table 6). The difference in π character of the C—O and C—N bonds is illustrated by the change in properties of the bond CP. The values of the density and of the negative Laplacian at the CP clearly increase with the π character of the bond, while the bond length decreases.

3.5. Hydrogen-bond topology

According to the theory of Bader (1990), a good criterion for a polar non-bonded interaction of the type $\text{H} \cdots \text{A}$ to be considered as a hydrogen bond is the existence of a CP along the $\text{H} \cdots \text{A}$ path. The geometrical parameters of the three intermolecular and of the two intramolecular N—H \cdots O polar interactions are reported in Table 4. The N2—H2 \cdots O22—C2 interacting atoms, together with C2A, are involved in a pentagonal cyclic structure. This motif, termed the C5 conformation, is the only polar interaction found for example in the structure of the tripeptide described by Aubry *et al.* (1994). The N1—H11 \cdots O1—C1 interaction group together with the C1A atom is also in the C5 conformation. The distances $d(\text{N2} \cdots \text{O22}) = 2.63 \text{ \AA}$ and $d(\text{N1} \cdots \text{O1}) = 2.73 \text{ \AA}$ are compatible with hydrogen bonding. However, the two intramolecular N—H \cdots O features turn out to be devoid of CPs, as can be understood from geometrical features. The N2—H2 \cdots O22 angle of 102° is too small and the distance $d(\text{H2}, \text{O22}) = 2.2 \text{ \AA}$ too large for the interaction to be considered as a hydrogen bond. The geometry of N1—H11 \cdots O1 is even less



(a)



(b)

Figure 7

Negative Laplacian of the electron density (a) in the CSC plane and (b) in the plane bisecting C—S—C (program *NEWPROP*; Souhassou & Blessing, 1999). Contour $\pm 2 \text{ e } \text{\AA}^{-5}$.

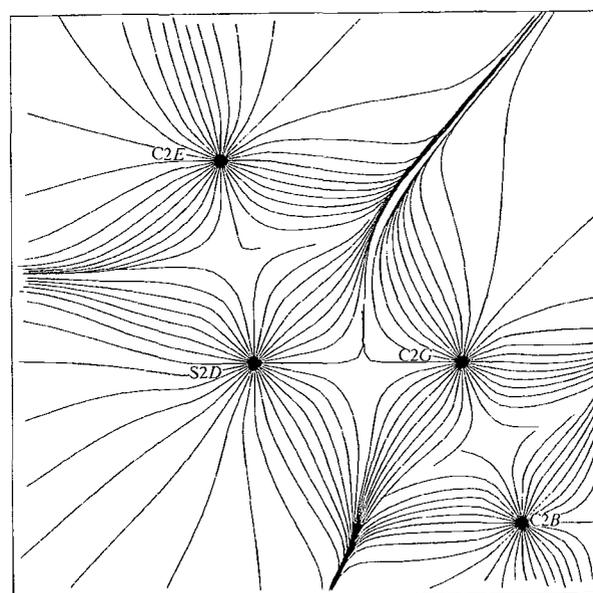


Figure 8

Representation of the gradient lines of the total electron density in the C—S—C plane.

Table 8
Topological characteristics of the electron density at the critical point of the hydrogen bonds.

	d (Å)	d_1 (Å)	d_2 (Å)	ρ ($e \text{ \AA}^{-3}$)	Ellipticity	$\nabla^2\rho$ ($e \text{ \AA}^{-5}$)
N1—H11...O21	1.720 (4)	0.515	1.210	0.26	0.05	4.01
N1—H12...O22	1.802 (4)	0.601	1.193	0.19	0.05	3.66
N1—H13...O1	2.014 (4)	0.763	1.272	0.11	0.19	2.02

Table 9
Evaluation of the kinetic density for closed-shell interaction at the critical point.

G_1 and G_2 are, respectively, the evaluation of the kinetic energy density for close-shell interactions at the critical point as proposed by Abramov (1997) and Espinosa, Souhassou *et al.* (1999).

	λ_1 ($e \text{ \AA}^{-5}$)	λ_2 ($e \text{ \AA}^{-5}$)	λ_3 ($e \text{ \AA}^{-5}$)	G_1 (a.u.)	G_2 (a.u.)
N1—H11...O21	-1.4	-1.5	6.9	0.0404	0.0402
N1—H12...O22	-1.0	-1.2	5.9	0.0327	0.0344
N1—H13...O1	-0.4	-0.5	2.9	0.0169	0.0169

favorable for a hydrogen bond (Table 4), with a N1—H1...O angle of 90° and a longer distance $d(\text{H},\text{O}) = 2.6 \text{ \AA}$.

In the *ab initio* study of Popelier & Bader (1994), the structure of *N*-formyltriglycineamide, optimized *in vacuo*, does display a CP on the O...H path of a hydrogen bond forming a C5 cycle. In that structure, the distance $d(\text{O},\text{N}) = 2.59 \text{ \AA}$ and the angle (N—H...O) = 108.5° give a slightly more favorable hydrogen-bond geometry compared with AlaMet and the total density at the CP $\rho_{\text{CP}} = 0.15 e \text{ \AA}^{-3}$ is relatively high.

The three intermolecular hydrogen bonds display a significant electron density ($> 0.11 e \text{ \AA}^{-3}$) and a positive Laplacian at the CP (Table 8). This is a characteristic of close-shell interactions (Bader, 1990) which are governed by the contraction of the charge density towards each of the interacting nuclei. Among the three intermolecular hydrogen bonds on the ammonium group, the N1—H13...O1 interaction is the weakest and the bond distance $d(\text{N}\cdots\text{O}) = 2.935$ (1) is the longest. The level of the electron density and of the Laplacian at this hydrogen bond CP are indeed approximately half that of either of the two strong intermolecular hydrogen bonds (Table 8).

The λ_3 curvature of the density in the direction along the bond path turns out to be dominant (Table 9). In previous studies (Abramov, 1997; Espinosa *et al.*, 1998; Espinosa, Lecomte & Molins, 1999; Espinosa, Souhassou *et al.*, 1999), the relationship between the energetic properties of the hydrogen bond interaction and the topological overlapping of the electronic clouds at the H...O CP has been investigated. One of the most interesting results is the linear correlation between the λ_3 curvature and the kinetic energy density G at the CP: $G = a\lambda_3$, where $a = 15.3 \text{ \AA}^5 \text{ kJ e}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, according to Espinosa, Souhassou *et al.* (1999). The G values obtained for the three hydrogen bonds in AlaMet (Table 9) are in very good agreement with this formula as well as those calculated using the equation of Abramov (1997).

3.6. Atomic charges

The expansion/contraction coefficient κ and the net atomic charges after the (κ, P_v) spherical refinement (Coppens *et al.*, 1979) are listed in Table 7. For H atoms linked to the same atom type, the κ parameters were constrained to be identical, except for the ammonium group which

is involved in three hydrogen bonds. The net atomic charges can also be obtained from the molecular orbital calculations based on the Mulliken Population Analysis (MPA). These theoretical charges are also reported, although the comparison between MPA and other methods is known to have severe limitations.

Charges of opposite sign ($-0.12e$ and $+0.42e$) appear on the COO^- and NH_3^+ groups, respectively, after the (κ, P_v) refinement. The carboxylate and ammonium charges of the zwitterionic AlaMet molecule appear smaller compared with those found in the same groups of Leu-enkephaline: $-0.88e$ and $+0.88e$ (Wiest *et al.*, 1994), *L*-arginine phosphate: $-0.67e$ and $+0.57e$ (Espinosa *et al.*, 1996), *L*-glycyl-aspartic acid: $-0.66e$ and $+0.48e$, *L*-tyrosyl-glycine-glycine: $-0.37e$ and $+0.40e$ (Pichon-Pesme *et al.*, 2000), *L*-cystine: $-0.38e$ and $+0.45e$ (Dahaoui, Pichon-Pesme *et al.*, 1999) and glycyl-*L*-threonine (Benabicha *et al.*, 2000) $-0.52e$ and $+0.31e$. The charges on the carboxylate and ammonium groups ($-0.82e$ and $+0.74e$, respectively) in the AMBER dictionary (Bayly *et al.*, 1993), obtained by fitting of the theoretical potential, are larger than those derived from the X-ray experiments.

The S atom has a charge of $-0.03e$ and $+0.40e$ after the multipolar and kappa refinements, respectively (Table 7). The experimental atomic charges derived from the multipolar refinement II for the $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_3$ methionine side chain are generally in better accordance with the AMBER dictionary than those derived from the kappa refinement.

The molecular dipole moment calculated with the multipolar model (refinement II) and with the net atomic charges derived from the kappa refinement (Coppens *et al.*, 1979) are 10.0 (5) and 6.2 (5) Debye, respectively. For comparison, the dipole moment calculated with the AMBER charges is 10.2 Debye.

4. Conclusions

This crystallographic investigation has provided detailed information about the electron distribution in the AlaMet peptide. Analysis of this peptide containing the methionine amino acid was performed to complete the databank of multipolar parameters (Pichon-Pesme *et al.*, 1995) describing the charge density of peptides and proteins. A quantitative characterization of the covalent bonds and of the hydrogen bonds has been obtained through the topological analysis of the total electron density. The basis set used in the current *ab initio* calculations was calibrated according to the experimental electron density. The theoretical and crystallographic

maps are in good agreement for the S atom, as well as the N, C and H atoms.

The lone pairs of the O atoms are, however, systematically stronger in the theoretical maps compared with the experimental maps, as already observed in other studies. This is presumably due to the limited X-ray resolution and to the functions used to fit the experimental density (Volkov *et al.*, 2000). Further investigations of the basis sets used for the O atom in the *SIESTA* (Sanchez-Portal *et al.*, 1997) program might also be necessary to understand the discrepancies with the experiment.

According to the experimental deformation density, polar interactions such as hydrogen bonds have a distorting effect on the electron cloud in the region of the oxygen lone pairs. Additional charge density analyses on other small molecules using a combination of theory and experiment are deemed necessary to calibrate the distortion of the oxygen electron doublets with respect to the geometry of the hydrogen bond(s).

Pr. Emilio Artacho and Maria Victoria Fernandez-Serra are gratefully acknowledged for helpful discussions on the *SIESTA* program. NM was supported by a grant of the Association pour la Recherche sur le Cancer and RG by a fellowship of the French Minister of Research and Technology.

References

- Abramov, Yu. A. (1997). *Acta Cryst.* **A53**, 264–272.
- Allen, F. (1986). *Acta Cryst.* **B42**, 515–522.
- Artacho, E., Sanchez-Portal, D., Ordejon, P., Garcia, E. & Soler, J. M. (1999). *Phys. Status Solidus B*, **215**, 809–817.
- Aubry, A., Del Luca, V., Pantano, M., Formaggio, F., Crisma, M., Toniolo, C. & Kamphuis, J. (1994). *Lett. Pept. Sci.* **1**, 157–162.
- Bader, R. F. W. (1990). *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, The International Series of Monographs of Chemistry, edited by J. Halpen and M. L. H. Green. Oxford: Clarendon Press.
- Bayly, C. I., Cieplack, P., Cornell, W. D. & Kollman, P. A. (1993). *J. Phys. Chem.* **97**, 10269–10280.
- Benabicha, F., Pichon-Pesme, V., Jelsch, C., Lecomte, C. & Khmou, A. (2000). *Acta Cryst.* **B56**, 155–165.
- Blessing, R. H. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 421–426.
- Burnett, M. N. & Johnson, C. K. (1996). *ORTEP* III. Report ORNL-6895. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Clementi, E. & Raimondi, D. L. (1963). *J. Chem. Phys.* **41**, 2686–2689.
- Coppens, P., Abramov, Y., Carducci, M., Korjov, B., Novozhilova, I., Alhambra, C. & Pressprich, M. R. (1999). *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 2585–2593.
- Coppens, P., Guru Row, T. N., Leung, P., Stevens, E. D., Becker, P. J. & Yang, Y. W. (1979). *Acta Cryst.* **A35**, 63–72.
- Cosier, J. & Glazier, A. M. (1986). *J. Appl. Chem.* **19**, 105–107.
- Cromer, D. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, edited by J. A. Ibers and W. E. Hamilton, pp. 148–151. Birmingham: Kynoch Press.
- Cruickshank, D. W. J. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 65–82.
- Dahaoui, S., Jelsch, C., Howard, J. A. K. & Lecomte, C. (1999). *Acta Cryst.* **B55**, 226–230.
- Dahaoui, S., Pichon-Pesme, V., Howard, J. A. K. & Lecomte, C. (1999). *J. Phys. Chem. A*, **103**, 6240–6250.
- Engelmann, D. M., Steitz, T. A. & Goldmann, A. (1986). *Ann. Rev. Biophys. Chem.* **15**, 330–353.
- Engh, R. A. & Huber, R. (1991). *Acta Cryst.* **A47**, 392–400.
- Espinosa, E., Lecomte, C. & Molins, E. (1999). *Chem. Phys. Lett.* **300**, 745–748.
- Espinosa, E., Lecomte, C., Molins, E., Veintemillas, S., Cousson, A. & Paulus, W. (1996). *Acta Cryst.* **B52**, 519–534.
- Espinosa, E., Molins, E. & Lecomte, C. (1997). *Phys. Rev. B*, **56**, 1820–1833.
- Espinosa, E., Molins, E. & Lecomte, C. (1998). *Chem. Phys. Lett.* **285**, 170–173.
- Espinosa, E., Souhassou, M., Lacheekar, H. & Lecomte, C. (1999). *Acta Cryst.* **B55**, 563–572.
- Fernandez-Serra, M. V., Junquera, J., Jelsch, C., Lecomte, C. & Artacho, E. (2000). *Solid State Commun.* **116**, 395–400.
- Flaig, R., Koritsansky, D., Zobel, D. & Luger, P. (1998). *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 2227–2238.
- Hansen, N. K. & Coppens, P. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, 909–921.
- Housset, D., Pichon-Pesme, V., Jelsch, C., Benabicha, F., Maierhofer, A., David, S., Fontecilla-Camps, J. C. & Lecomte, C. (2000). *Acta Cryst.* **D56**, 151–160.
- Jelsch, C., Pichon-Pesme, V., Lecomte, C. & Aubry, A. (1998). *Acta Cryst.* **D54**, 1306–1318.
- Jelsch, C., Teeter, M. M., Lamzin, V., Pichon-Pesme, V., Blessing, R. H. & Lecomte, C. (2000). *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **97**, 3171–3176.
- Kleinman, L. & Bylande, D. M. (1982). *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425–1428.
- Kohn, W. & Sham, J. (1965). *Phys. Rev.* **140**, 1133–1138.
- Lecomte, C. (1995). *Advances in Molecular Structure Research*, edited by I. Hargittai and M. Hargittai, Vol. 1, pp. 261–302. Greenwich, CT, USA: JAI Press Inc.
- Mallinson, P. R., Koritsanszky, T., Elkaim, E., Li, N. & Coppens, P. (1988). *Acta Cryst.* **A44**, 336–342.
- McCormack, K. L., Mallinson, P. R., Webster, B. C. & Yufit, D. S. (1996). *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92**, 1709–1716.
- Mulliken, R. S. (1955). *J. Chem. Phys.* **23**, 1833–1846.
- Nonius (1998). *Collect. Nonius BV*, Delft, The Netherlands.
- Ordejon, P., Artacho, E. & Soler, J. M. (1996). *Phys. Rev. B*, **53**, 10441–10444.
- Otwinowski, Z. & Minor, W. (1997). *Methods in Enzymology*, Vol. 276, *Macromolecular Crystallography*, part A, edited by C. W. Carter and R. M. Sweet, pp. 307–326. New York: Academic Press.
- Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. (1996). *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868.
- Pichon-Pesme, V., Lacheekar, H., Souhassou, M. & Lecomte, C. (2000). *Acta Cryst.* **B56**, 728–737.
- Pichon-Pesme, V. & Lecomte, C. (1998). *Acta Cryst.* **B54**, 485–493.
- Pichon-Pesme, V., Lecomte, C. & Lacheekar, H. (1995). *J. Phys. Chem.* **99**, 6242–6250.
- Pillet, S., Souhassou, M., Pontillon, Y., Caneschi, A., Gatteschi, D. & Lecomte, C. (2001). *New J. Chem.* **1**, 131–143.
- Popelier, P. L. A. & Bader, R. F. (1994). *J. Phys. Chem.* **98**, 4473–4481.
- Rees, B. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 483–488.
- Sanchez-Portal, D., Artacho, E. & Soler, J. M. (1996). *J. Phys. Condens. Matter*, **8**, 3859–3880.
- Sanchez-Portal, D., Ordejon, P., Artacho, E. & Soler, J. M. (1997). *Int. J. Quant. Chem.* **65**, 453–461.
- Sankey, O. F. & Niklewski, D. J. (1989). *Phys. Rev. B*, **40**, 3979–3995.
- Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.
- Souhassou, M. & Blessing, R. H. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 210–217.
- Souhassou, M., Lecomte, C., Blessing, R. H., Aubry, A., Rohmer, M. M., Wiest, R. & Bénard, M. (1991). *Acta Cryst.* **B47**, 253–266.
- Souhassou, M., Lecomte, C., Ghermani, N.-E., Rohmer, M.-M., Wiest, R., Bénard, M. & Blessing, R. H. (1992). *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 2371–2382.
- Stenkamp, R. E. & Jensen, L. H. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1541–1545.
- Stewart, R. F., Davidson, E. R. & Simpson, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **43**, 175–187.

research papers

Szabó, D., Kapovits, I., Argay, Gy., Czugler, M., Kalman, A. & Koritsanszky, T. (1997). *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 2*, pp. 1045–1053.

Troullier, N. & Martins, J. L. (1991). *Phys. Rev. B*, **43**, 1993–2006.

Volkov, A., Abramov, Y., Coppens, P. & Gatti, C. (2000). *Acta Cryst. A* **56**, 332–339.

Wiest, R., Pichon-Pesme, V., Bénard, M. & Lecomte, C. (1994). *J. Phys. Chem.* **98**, 1351–1362.

Refinement of proteins at subatomic resolution with
*MOPRO*Benoit Guillot,^a Laurence Viry,^b Régis Guillot,^a Claude Lecomte^a and
Christian Jelsch^{a*}^aLaboratoire de Cristallographie et Modélisation des Matériaux Minéraux et Biologiques, UMR CNRS 7036, Faculté des Sciences BP 239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France, and ^bCentre Charles Hermite, Bâtiment LORIA, Faculté des Sciences, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France. Correspondence e-mail: jelsch@lcm3b.uhp-nancy.fr

Crystallography at subatomic resolution permits the observation and measurement of the non-spherical character of the atomic electron density. Charge density studies are being performed on molecules of increasing size. The *MOPRO* least-squares refinement software has thus been developed, by extensive modifications of the program *MOLLY*, for protein and supramolecular chemistry applications. The computation times are long because of the large number of reflections and the complexity of the multipolar model of the atomic electron density; the structure factor and derivative calculations have thus been parallelized. Stereochemical and dynamical restraints as well as the conjugate gradient algorithm have been implemented. A large number of the normal matrix off-diagonal terms turn out to be very small and the block diagonal approximation is thus particularly efficient in the case of large structures at very high resolution.

© 2001 International Union of Crystallography
Printed in Great Britain – all rights reserved

1. Introduction

The electron cloud around the atoms of a molecule is deformed as a result of chemical bonding and non-bonding interactions (notably hydrogen bonds) between the atoms. Accurate electron density distribution in the crystalline state can be derived from an ultra-high resolution X-ray diffraction experiment (Coppens, 1967). Our laboratory has been involved in charge density studies on molecules of increasing size: the octapeptide LBZ of helical structure (Jelsch *et al.*, 1998) and a scorpion toxin (Housset *et al.*, 2000). With the combined use of synchrotron radiation sources and crystal cryocooling, the number of protein structures refined at a resolution higher than 1.0 Å is increasing continuously.

Recently, the charge density of the protein crambin (46 amino acids) was analysed (Jelsch *et al.*, 2000) at ultra-high resolution (0.54 Å). The crystal structure was refined with a model for charged non-spherical multipolar atoms in order to describe the molecular electron density distribution accurately. The initial multipoles and charges were transferred from our database of average parameters (Pichon-Pesme *et al.*, 1995) derived from the analysis of several crystals of amino acids and small peptides. The average electron density parameters of the protein main chain were then refined against the crambin diffraction data. The crambin electron density deformation is illustrated in Fig. 1 (Jelsch *et al.*, 2000). The analysis of the electron density distribution of human aldose reductase is also underway. Crystals diffracting to very high resolution (Lamour *et al.*, 1999) have been grown for this enzyme of 315 amino acids and diffraction data have been

collected to 0.65 Å resolution at the APS synchrotron (Mitschler *et al.*, 2000).

The least-squares computer program *MOPRO* was developed for the charge density analysis of proteins. The software

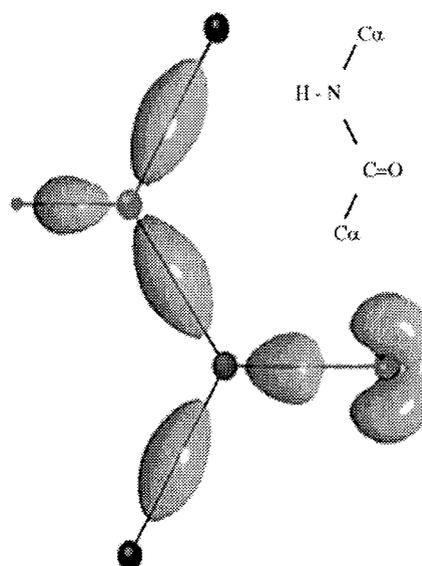


Figure 1

Iso-contour surface of the experimental deformation electron density (level $0.4 \text{ e } \text{Å}^{-3}$) along the polypeptide chain of crambin. The deformation density represents the difference between the actual electron density of the molecule and the density calculated for the promolecule, made up of isolated spherical neutral atoms. The density is 'static' in that it is computed for atoms at rest.

is derived from the charge density analysis program *MOLLY* (Hansen & Coppens, 1978). The atomic electron density is described in terms of core, valence and multipolar electron density:

$$\rho_{\text{atom}}(\mathbf{r}) = \rho_{\text{core}}(r) + P_{\text{val}}\kappa^3 \rho_{\text{val}}(\kappa r) + \sum_l \kappa'^3 R_l(\kappa' r) \sum_m P_{lm} y_{lm\pm} \quad (1)$$

The first two terms on the right describe spherically symmetric core-plus-valence density and the third term describes the non-spherical multipolar distribution of the valence electron density of the atoms. The valence-shell electron populations P_{val} account for interatomic charge transfer and the multipole populations P_{lm} account for non-spherical intra-atomic redistribution of valence electron density. The R_l are Slater-type radial functions and the $y_{lm\pm}$ are real spherical harmonic angular functions. The parameters κ and κ' model the expansion and contraction, respectively, of the spherical and multipolar parts of the valence electron density.

2. Restraints

In structure refinement by least squares (LS), one usually seeks to minimize a residual function E , as a weighted sum over the reflections,

$$E = \sum_{\mathbf{H}} W_{\mathbf{H}} (|F_{\mathbf{H}}^{\text{obs}}| - |F_{\mathbf{H}}^{\text{calc}}|)^2, \quad (2)$$

and assumes that a structure factor F is a linear function of each parameter for small changes.

When refining the structure of biological macromolecules, because of the limited resolution and the low variables/observations ratio, it is necessary to incorporate stereochemical knowledge into the refinement. Such restrained reciprocal-space least-squares refinement (Konnert, 1976; Konnert & Hendrickson, 1980) is very effective and increases the robustness of the convergence. The minimized function is composite, consisting of the crystallographic error term and other residual components which reflect target geometry as anticipated from small-molecule structures:

$$E = E_{\text{X-ray}} + E_{\text{restrain}} \quad (3)$$

2.1. Stereochemistry

The geometric restraints implemented in *MOPRO* are the distance, angle and planarity (Table 1). Planarity restraints were programmed by considering the eigenvalues λ_i of the 3×3 matrix \mathbf{V} (Urzhumtsev, 1991):

$$V_{ij} = \sum_{\text{atoms}} (X_i - \langle X_i \rangle)(X_j - \langle X_j \rangle), \quad (4)$$

where X_1 , X_2 and X_3 represent respectively the x , y and z coordinates of the atoms belonging to the plane. This makes it possible to refine the optimum plane orientation at the same time as the atomic coordinates. The function minimized in *MOPRO* is the dimensionless quantity $\lambda_1\lambda_2\lambda_3/(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3)^3$ (Table 1) which models planarity more accurately than the function $\lambda_1\lambda_2\lambda_3$ proposed by Haneef *et al.* (1985) and is simpler to implement than the minimization of the smallest eigenvalue λ_{min} , proposed by Urzhumtsev (1991).

Stereochemical information is generally no longer necessary for the non-hydrogen atoms in small-molecule crystallography. However, for medium-size molecules and macromolecules at atomic and subatomic resolution, stereochemical information may still be necessary, as some regions can be disordered. For example, in crambin, as much as 30% of the protein atoms have multiple conformations (Yamano *et al.*, 1997; Jelsch *et al.*, 2000). The programming of distance, angle and planarity restraints was therefore deemed necessary for the structure and charge density refinement of crambin.

On the other hand, less electron density is associated with the hydrogen atoms compared with the heavier atoms as the hydrogen atoms lack the core electrons. Thus, the hydrogen atoms may still need to have their positions defined by stereochemical information in small-molecule crystallography. In crystallographic refinement software like *SHELXL97* (Sheldrick & Schneider, 1997) or *CNS* (Brünger *et al.*, 1998), the positions of the hydrogen atoms can be constrained according to standard geometries. Alternatively, this can be achieved using restraints as in *MOPRO*. Restraints are a convenient and smoother way to refine properly the positions of hydrogen atoms in charge density studies of small molecules. Notably, the H–X distance to the neighbouring atom can be restrained to standard values derived from neutron diffraction studies (Allen, 1986).

Table 1

List of restraints implemented in *MOPRO*.

Keyword	Description	Function minimized
XYZRES	Coordinates X, Y, Z	$(X - X_r)^2$
DISTAN	Distance d between two atoms	$(d - d_r)^2$
ANGLER	Angle θ between three atoms	$(\theta - \theta_r)^2$
PLANAR	Planarity	$\lambda_1\lambda_2\lambda_3/(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3)^3$
UIJRES	Thermal displacement parameters	$(U^{ij} - U_r^{ij})^2$
RIGIDB	Rigid bond	$(Z_U - Z_V)^2$
URATIO	Isotropic thermal displacement parameter riding on bonding atom	$(U - U_r)^2$
ISOTRO	Thermal displacement ellipsoid limited anisotropy	$\sum (U^i - U^j)^2 / (U^i)^2 = 3[\sum (U^i - \langle U^i \rangle)^2 + \sum_{i \neq j} U^{ij2}] / (U^i)^2$
KAPPAR	Expansion coefficient κ and κ'	$(\kappa - \kappa_r)^2$

2.2. Thermal motion

The values of the coordinates and thermal displacement parameters U^{ij} can also be restrained in *MOPRO*. Such restraints can be applied if neutron diffraction data are available for the crystal studied. In the refinement *versus* the X-ray diffraction data, the target values for the coordinates and thermal displacement parameters can be set to their values in the neutron structure, the allowed deviation being set to the neutron experimental error. However, as combined X-ray and neutron diffraction studies often display a thermal difference between the two data sets, an additional 'thermal scale factor' may be introduced. Alternatively, in the case of small compounds, thermal displacement parameters can be derived from an *ab initio* calculation of the harmonic force field (Flaig *et al.*, 1998) and could be used as targets in *MOPRO* for the U^{ij} restraints. These restraints, which are more flexible than constraints, permit the combination of information from different sources and are helpful in the deconvolution of the deformation density and the thermal motion.

Several restraints on the thermal displacement parameters have been implemented. Hydrogen atoms are often assigned an isotropic displacement parameter proportional to the equivalent *B* factor of the connecting atom. The multiplier coefficient generally used is respectively 1.5 or 1.2 for hydrogen atoms with or devoid of a rotation degree of freedom. The isotropic *B* factor of the hydrogen atoms can be restrained in *MOPRO* with a chosen proportionality coefficient. This restraint was applied to the main-chain hydrogen atoms in the charge density refinement of the main-chain polypeptide in crambin (Jelsch *et al.*, 2000). Such information can also be useful in small-molecule X-ray electron density studies, as the thermal motion of hydrogen atoms is not well defined.

A restraint limiting the anisotropy of the atomic thermal motion is also implemented. When the thermal tensor U^{ij} of an atom has three identical eigenvalues, the thermal motion is isotropic. The anisotropy of the U^{ij} tensor can be conveniently limited with the use of the dimensionless quadratic function $\sum(U^i - U^j)^2 / \langle U^i \rangle^2$ describing the global discrepancy between the three eigenvalues U^i (Table 1). This represents a model between isotropy and anisotropy and avoids non-positive defined U^{ij} thermal motion tensors. Such isotropy restraints were applied in the case of crambin (Jelsch *et al.*, 2000) to the partially occupied water molecules and disordered protein atoms, for which the electron density map ($2F_o - F_c$ at the 5σ level) showed a well defined thermal displacement ellipsoid. Other partially occupied atoms were set to be isotropic.

A rigid-bond restraint, which renders the mean-square displacement for two covalently bonded atoms similar along the bond direction, is also programmed. Hirshfeld (1976) considered that a rigid-bond discrepancy of $\Delta_{ZU} < 10^{-3} \text{ \AA}^2$ was a good criterion to assess the reliability of the thermal displacement parameters in a crystal structure. The deviation from the rigid bond in actual crystal structures devoid of crystallographic errors and uncertainties can presumably be

Table 2

Target values for the application of restraints on the expansion/contraction parameters κ and κ' of protein main-chain atoms and the phosphate group.

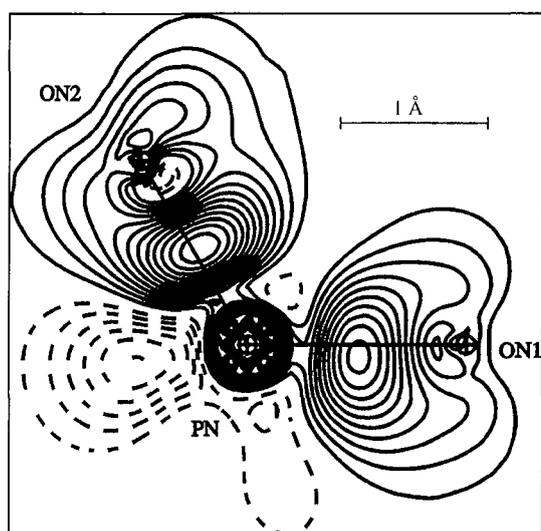
The values are from the updated experimental database of transferable charge density parameters (Pichon-Pesme *et al.*, 1995). The root-mean-square deviations are shown in parentheses. The values of the ξ and n_i coefficients up to the maximal multipolar expansion (dipoles, quadrupoles, ...) applied in the Slater-type radial function are also given. The radial function is of the form $R_{n_i}(r) = r^{n_i} \exp(-\kappa' \xi r)$.

Atom type	$\langle \kappa \rangle$	$\langle \kappa' \rangle$	n_i	ξ (bohr ⁻¹)
C	0.994 (4)	0.93 (2)	2, 2, 3	3.0
O	0.975 (6)	0.95 (3)	2, 2, 3	4.5
N	0.985 (3)	0.86 (2)	2, 2, 3	3.8
C α	0.991 (5)	0.89 (2)	2, 2, 3	3.0
C α (Gly)	0.992 (3)	0.94(1)	2, 2, 3	3.0
H α	1.16 (2)	1.07 (3)	1	2.26
H (N)	1.20 (4)	0.98 (3)	1	2.26
P	1.05 (2)	1.04 (3)	6, 6, 6, 6	3.6
O (O-P)	0.969 (1)	0.94 (3)	1, 2, 4	4.5

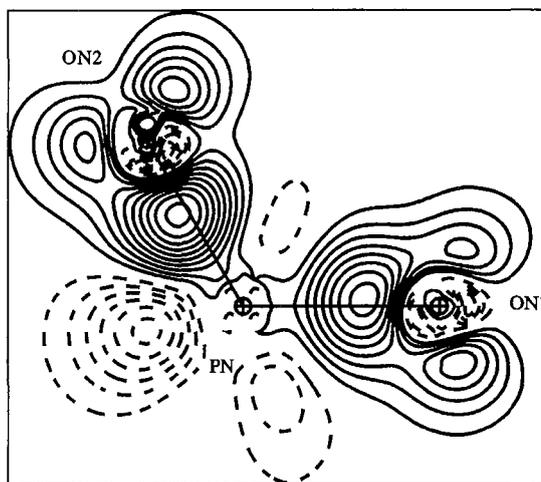
expected to be one order of magnitude smaller than this value. This additional information on the thermal motion can facilitate its deconvolution from the deformation density. As shown by Rosenfield *et al.* (1978), the rigid-bond criterion may be extended to any pair of atoms belonging to a rigid group, such as aromatic cycles.

2.3. Expansion/contraction of the valence density

The use of external information obtained from accurate small-molecule crystallographic analyses as restraints in a macromolecular refinement can be extended to charge density parameters. The case of the parameters κ and κ' describing the radial expansion/contraction of the valence electron density is noteworthy, these features often being the most difficult to refine in electron density studies, even for small molecules. Peres *et al.* (1999) and Volkov *et al.* (1999, 2000) focus particularly on the radial expansion κ' of the multipolar deformation density and suggest that this parameter be constrained. The expansion/contraction parameters can be restrained in *MOPRO* during the multipolar refinement. For instance, average values from the database (Pichon-Pesme *et al.*, 1995) of experimental multipole parameters can be the selected targets (Table 2). Targets for the κ and κ' variables can also be deduced from theoretical calculations (Volkov *et al.*, 1999). Unlike the constrained refinement where the value is fixed, the refinement with restraints allows adjustment of the parameters with respect to the specific chemical environment of the considered atom. For instance, restraining the κ coefficient of the pyrophosphate atoms was deemed necessary in the multipolar refinement of NAD⁺, the oxidized form of the nicotinamide adenine dinucleotide molecule (Guillot *et al.*, 2000), for which charge density analysis is underway. In the unrestrained refinement, the electron density maps (Fig. 2a) show a strong density on the phosphorus nucleus; this is caused by the κ parameter, which refined to an unusual value of 0.917 (3). The charges are unrealistic on the oxygen atoms (slightly positive) and the phosphorus atom (-1.7 e). The



(a)



(b)

Figure 2

Static deformation electron density map in the ON1–PN–ON2 plane of the NAD^+ pyrophosphate group: (a) without restraints; (b) with the expansion/contraction coefficients κ and κ' of the phosphorus and pyrophosphate oxygen atoms restrained to the values extracted from the multipolar-parameters database (Table 2).

application of restraints on the radial expansion parameter κ leads to a physically meaningful charge density on the NAD^+ pyrophosphate (Fig. 2b).

3. Algorithmic optimizations

3.1. Conjugate gradients

In a cycle of least-squares minimization of the function E [equation (2)], the n parameters vector shift $\delta\mathbf{x}$ to be applied to

the refined parameters is obtained by solving a system of n linear equations of the form

$$\mathbf{A} \delta\mathbf{x} = \mathbf{b}, \quad (5)$$

where \mathbf{A} is the n^2 symmetric positive definite matrix of normal equations and \mathbf{b} is a vector of dimension n .

The equation system is solved in *MOLLY* (Hansen & Coppens, 1978) by inverting the normal matrix \mathbf{A} ; this is computationally prohibitive for large systems with many variables. This procedure can be replaced by the conjugate gradient algorithm, which is an iterative procedure, first described by Hestenes & Stiefel (1952) and Fletcher & Reeves (1964), that avoids the inversion of the normal matrix and is less sensitive to matrix singularities.

The solution of the equation system (5) is approximated by successive displacements along \mathbf{A} conjugate directions in the parameter space until convergence. The convergence is usually reached in a number of iterations that is much smaller than the number of variables n . The procedure, as implemented in *MOPRO*, is described in Appendix A.

3.2. Matrix preconditioning

The convergence of the conjugate gradient algorithm can be very slow. For example, in the refinement of aldose reductase and crambin, the number of necessary iterations can reach several hundreds (Figs. 3a and 3b). The rate of convergence of the conjugate gradient algorithm is related to the ratio between the largest and the smallest eigenvalue, also called the condition number of the normal matrix \mathbf{A} (Tronrud, 1992).

To render the convergence faster and more robust, the normal matrix \mathbf{A} can be preconditioned (Tronrud, 1992) in order to obtain a condition number closer to unity. Using this property, it is legitimate to transform the normal matrix \mathbf{A} into $\mathbf{P}^{-1}\mathbf{A}$, where the matrix \mathbf{P}^{-1} is a symmetric positive definite matrix called the preconditioner. In the preconditioned case, equation (5) becomes

$$\mathbf{P}^{-1}\mathbf{A} \delta\mathbf{x} = \mathbf{P}^{-1}\mathbf{b}. \quad (6)$$

The general preconditioning procedures are detailed in Appendix B. The preconditioner \mathbf{P} used in *MOPRO* is simply the diagonal part of the matrix \mathbf{A} . The matrix \mathbf{P}^{-1} is then a rough approximation of the inverse matrix \mathbf{A}^{-1} and the product $\mathbf{P}^{-1}\mathbf{A}$ is close to the identity matrix. This is especially true with high-resolution diffraction data (see the next paragraph), where the magnitudes of the non-diagonal elements of the matrix \mathbf{A} are often small compared with the diagonal elements and, *a fortiori*, when the block-diagonal approximation of the matrix \mathbf{A} is used.

The efficiency of the preconditioning is illustrated in Figs. 3(a) and 3(b) for the two protein systems at subatomic resolution. In the refinement cycle described for aldose reductase, the convergence requires 370 iterations, while with the preconditioned matrix only 19 iterations are necessary (Fig. 3a). In both the preconditioned and the non-preconditioned case, the parameter shifts $\delta\mathbf{x}_i$ converge to the value obtained by matrix inversion.

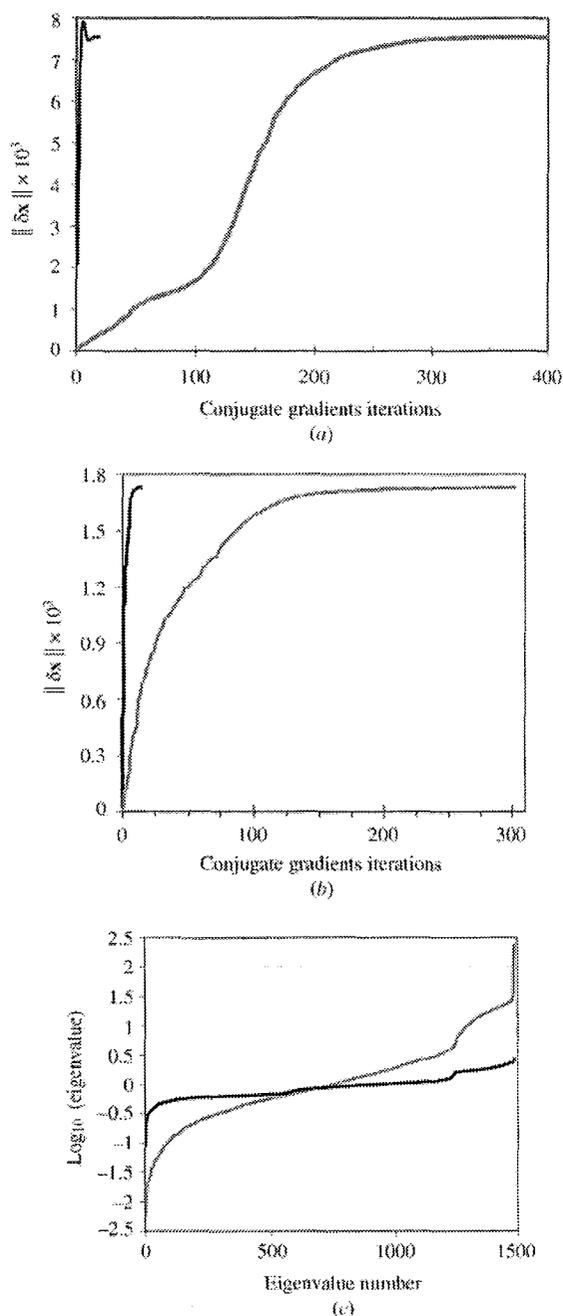


Figure 3
 Effect of the normal matrix preconditioning on the rate of convergence of the conjugate gradient procedure. The norm of the shift vector $\delta\mathbf{x}_i$ at each conjugate gradient cycle is represented until convergence is reached ($\varepsilon < 10^{-7}$). (a) In this minimization cycle, 7500 thermal displacement parameters U^j of aldose reductase atoms were refined against 311 000 high-resolution reflections ($d < 1 \text{ \AA}$). Black curve: preconditioned normal matrix. Grey curve: non-preconditioned matrix. (b) Refinement of 1488 U^j thermal displacement parameters for the non-disordered atoms of the protein crambin at 0.54 \AA resolution. Black curve: preconditioned normal matrix. Grey curve: non-preconditioned matrix. (c) Corresponding eigenvalues spectrum of the preconditioned matrix $\mathbf{P}^{-1}\mathbf{A}$ (black curve) and the non-preconditioned normal matrix \mathbf{A} (grey curve) in the crambin refinement. The condition numbers (ratio of the largest and the smallest eigenvalues) are 31 and 52 031, respectively. The eigenvalues of \mathbf{A} represented on the diagram have been divided by the median eigenvalue of \mathbf{A} .

The eigenvalue spectra of matrices \mathbf{A} and $\mathbf{P}^{-1}\mathbf{A}$ have been compared for the refinement cycle of crambin described in Fig. 3(b). The *SSPEV* routine from the *LAPACK* library (<http://www.netlib.org/lapack/>) is able to compute the eigenvalues of symmetric definite positive matrices. The matrix $\mathbf{P}^{-1}\mathbf{A}$ is not symmetric but has the same eigenvalues as $\mathbf{P}^{-1/2}\mathbf{A}\mathbf{P}^{-1/2}$, which is symmetric. To determine the eigenvalue spectrum of $\mathbf{P}^{-1}\mathbf{A}$, the *SSPEV* routine was thus applied to the $\mathbf{P}^{-1/2}\mathbf{A}\mathbf{P}^{-1/2}$ matrix.

As can be seen in Fig. 3(c), the eigenvalue spectrum of matrix $\mathbf{P}^{-1}\mathbf{A}$ is considerably narrower (on a logarithmic scale) than the spectrum of matrix \mathbf{A} . The condition number is reduced by more than three orders of magnitude from 52 031 to 31. Correlatively, 303 iterations are necessary to reach convergence criterion with the non-preconditioned matrix, and only 15 for the preconditioned one (Fig. 3b). Moreover, the major variations of $\delta\mathbf{x}_i$ occur in the first ten steps.

3.3. Normal matrix sparsity

The normal matrix element concerning the refined parameters p_i and p_j is obtained from the weighted summation of the structure-factor derivative products over the reflections \mathbf{H} :

$$A_{ij} = \sum_{\mathbf{H}} W_{\mathbf{H}} [\partial F^{\text{calc}}(\mathbf{H}) / \partial p_i] [\partial F^{\text{calc}}(\mathbf{H}) / \partial p_j]. \quad (7)$$

The derivative products concerning the restraints are similarly added to the matrix elements.

If n is the number of refined parameters, the normal matrix contains $n(n + 1)/2$ independent elements. In the case of macromolecules containing several thousands of atoms, it is recommended to omit the off-diagonal elements with small values, as storing the full normal matrix can become computationally prohibitive. In all the crystallographic refinements of macromolecules at atomic and subatomic resolution performed in the laboratory, the normal matrix turns out to be very sparse, as nearly all of the off-diagonal elements have very small values (Jelsch, in preparation). A normal matrix element A_{ij} is associated with a pair of parameters p_i and p_j , and consequently with a pair of atoms a_i and a_j .

The elements of the normal matrix have a global tendency to decrease rapidly with the Patterson vector length between the concerned atoms, as already observed by Templeton (1999). To evaluate the relative magnitude of the elements, the normalized normal matrix \mathbf{A}' shall be considered:

$$A'_{ij} = A_{ij} / [(A_{ii} A_{jj}) / 2]. \quad (8)$$

The diagonal elements of \mathbf{A}' are all equal to unity and the magnitude of an off-diagonal element A'_{ij} can then be assessed by comparison with unity. For example, in the case of aldose reductase at 0.65 \AA resolution, the positional and displacement parameters of the non-hydrogen protein atoms were refined. The distances below 1 \AA involve disordered atoms. The matrix elements are on average very small ($|A'_{ij}| < 0.05$) for atomic distances longer than 1 \AA (Fig. 4). Thus, matrix elements with a significant magnitude correspond generally to pairs of parameters of the same atom.

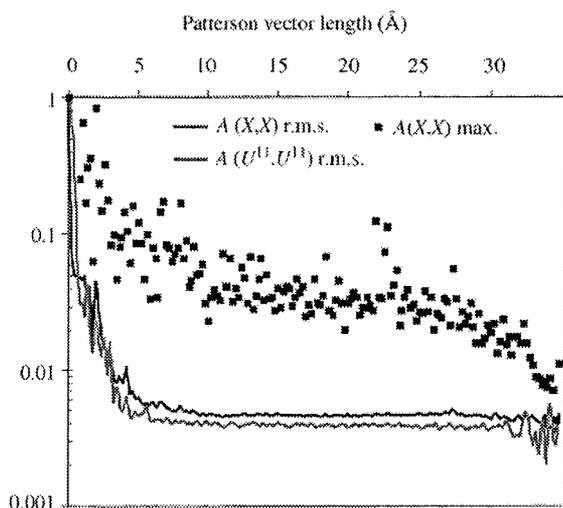


Figure 4
Evolution of the normalized matrix elements as a function of Patterson vector length in the crystallographic refinement of aldose reductase. The matrix elements have been ordered with increasing Patterson vector lengths and grouped in shells of 0.2 Å for the calculation of the root-mean-square (r.m.s.) and maximum values. Black curve: r.m.s. value of the $A(X, X)$ elements. Small black squares: maximum value of $|A(X, X)|$. Grey curve: r.m.s. value of $A(U^{11}, U^{11})$ elements.

The *a priori* knowledge that most of the matrix elements are negligible and the application of the conjugate gradient method in the software *MOPRO* avoids the computation and the inversion of the full normal matrix. The block-diagonal approximation is thus particularly efficient in the least-squares refinement of macromolecules at very high resolution.

3.4. Parallelization

Despite the considerable speed improvements of scalar computers during recent years, the use of a parallel architecture should be valuable for some heavy applications in crystallography. The charge density analysis of protein structures demands much computer time and memory, as the number of both observed reflections and refined parameters is large. For example, in the case of human aldose reductase, the number of unique reflections measured at 0.65 Å resolution reaches 511 000. Furthermore, the computation of structure factors takes longer when using a multipolar atom model rather than a spherical model. In the multipolar model case, the atomic density is decomposed into the core and valence electron density [equation (1)], which requires several products of spherical harmonic and Bessel functions. The number of parameters describing an atom is consequently increased (three coordinates, six anisotropic displacement parameters, one occupancy factor, three dipoles, five quadrupoles, seven octupoles, ...).

Fast Fourier transform (FFT) algorithms permit a more rapid computation of the structure factors and their derivatives. FFT algorithms are efficiently applied in the case of spherical atoms with anisotropic thermal motion, notably by modelling the atomic electron density as a sum of Gaussian functions. In the case of multipolar atoms, FFT procedures are

less convenient to apply; they have not been implemented in *MOPRO*.

The software *MOLLY*, on which *MOPRO* is based, was designed for small-molecule refinement and was written in Fortran 77. Some serial optimizations were necessary to adapt the source code to a more easily parallelizable form and some Fortran 90 features, such as dynamical array handling, were implemented. These optimizations resulted in a speed-up factor of about three, prior to any parallelization. The principal steps in the program *MOPRO* are shown in Fig. 5.

The program *MOPRO* has been parallelized using the OpenMP Fortran Application Programming Interface (API) on an SGI Origin 2000 equipped with 250 MHz R10000 processors. OpenMP API allows calculations in a run to be shared among several processes (threads), by inserting directives in the original code. These directives are recognized by the compiler if the need for a parallel run is specified (`-mp` option); otherwise they are considered as Fortran comments. OpenMP API is independent of the programming language used and can be ported on any shared-memory multiprocessor computer, as long as a compatible compiler is available. There are two main ways to parallelize a code (Fig. 6), corresponding either to iterative or to non-iterative work sharing. The iterative work sharing applies when loop iterations (DO or WHILE statements) are distributed among several processes. In this case, each iteration or 'skunk' of iterations are executed simultaneously by different threads, instead of being executed consecutively as in standard serial loops (Fig. 6a).

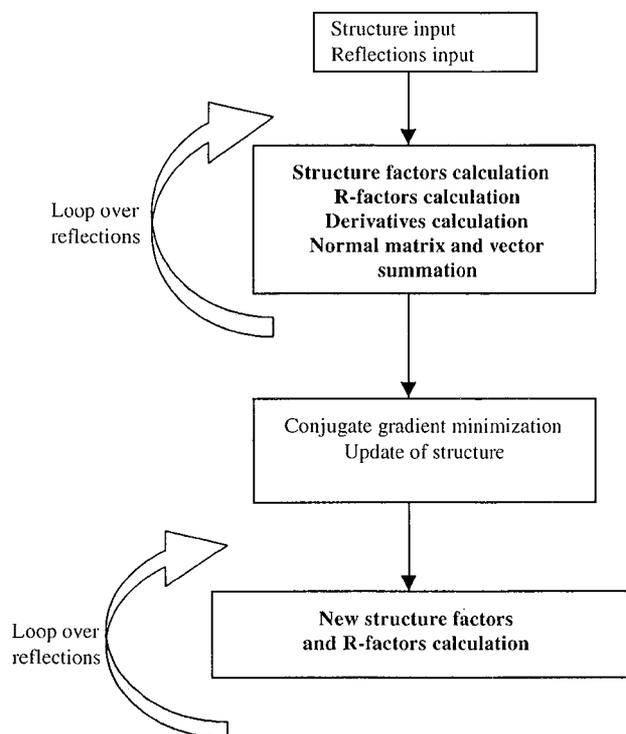


Figure 5
Diagram describing the general architecture of the program *MOPRO*. The procedures that have been parallelized are in bold.

computer programs

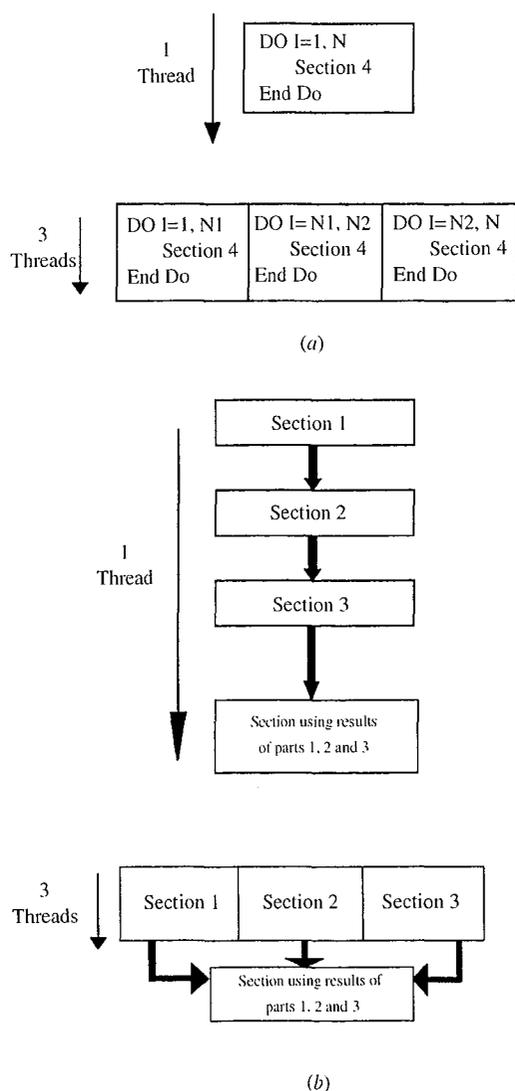


Figure 6

(a) Schematic representation of the iterative work-sharing method. A loop over N iterations is computed by one thread (top of the figure). After parallelization, it is chopped into three loops over $N/3$ iterations computed simultaneously by three threads (bottom). (b) Schematic representation of the non-iterative work-sharing construct. At the top of the figure, three independent sections of the code are executed consecutively by one thread. At the bottom, they are executed simultaneously by three threads in parallel mode.

In the non-iterative work sharing, two or more independent sections of the code are executed simultaneously by several threads in the parallel construct (Fig. 6b). In a sequential run, these sections would have been executed successively.

In both cases, the main process (master thread) of the sequential part of the program splits into several threads when a parallel directive is met. At the end of the parallel section or loop, the program returns to the serial mode. A program with frequent switches to parallel mode is denoted fine-grained, as opposed to coarse-grained programs. As the threads have to be synchronized in a parallel calculation and as the system

needs some time to switch to parallel mode, the time saving in fine-grained programs may be limited. This is particularly true when many threads are used. More details about OpenMP are available at <http://www.openmp.org>. Optimal parallel calculations are performed with one thread per processor, as a number of threads larger than the number of available processors does not lead to additional gains in speed.

The efficiency of the parallelization can be estimated from the speed-up ratio $s(p) = t(p=1)/t(p)$, where $t(p)$ is the execution time for p threads (Fig. 7a). Another criterion is the efficiency $e(p) = s(p)/p$ (Fig. 7b). In the current paper, the speed-up and efficiency are defined for the entire optimized program, i.e. the execution time including both the sequential and the parallel parts of the code.

In the serial execution of *MOPRO*, the structure factors, their derivatives and the normal matrix-element calculations, and secondly the conjugate gradients procedure, are the most computer-time-consuming parts of the program, especially for

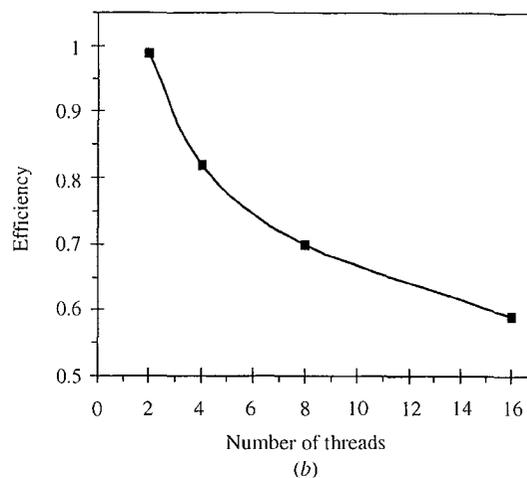
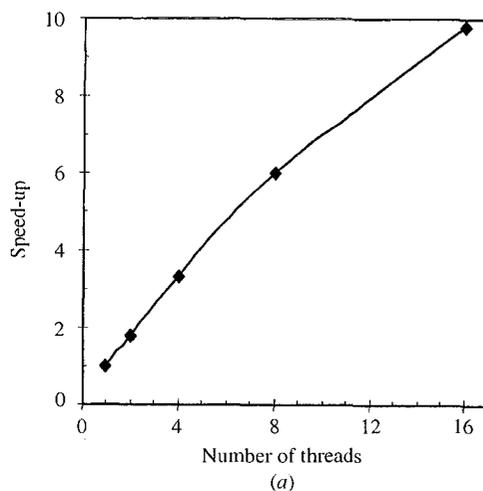


Figure 7

Speed-up (a) and efficiency (b) of the parallelization as a function of the number of threads during one cycle of coordinates refinement for aldose reductase at 0.65 Å resolution. The structure contains 5916 atoms; 10500 variables were refined against 470000 observed structure factors.

large systems with many refined parameters. The loop parallelization method (iterative work sharing) was applied to these parts of the software *MOPRO*. The computation of the structure factors, of their derivatives and of the normal matrix are built inside a loop over all the reflections. As each result is independent from the others, the reflections were distributed among several threads.

The speed-up and efficiency obtained by the parallelization in the case of aldose reductase are shown in Fig. 7. The refinement cycle includes the matrix construction from the structure factors and their derivatives (parallel loop), the conjugate gradient minimization (serial) and a final structure-factor calculation (parallel) (Fig. 5). The execution time when 16 processors are used is reduced by a factor of ten to about 2 h. The parallelization thus allows an appreciable time saving and renders the multipolar refinement with the software *MOPRO* applicable to macromolecules.

4. Electroneutrality constraint

The program *MOPRO* allows the refinement of the valence populations. An electroneutrality constraint on the atomic charges may be necessary to keep the total number of electrons constant. The electroneutrality constraint method initially implemented in *MOLLY* uses some properties of the variance-covariance matrix (Hamilton, 1964), which is the inverse of the normal matrix \mathbf{A} . In *MOPRO*, with the use of the conjugate gradients algorithm, the variance-covariance matrix is not computed and this method is thus not applicable. The method described by Raymond (1972) has therefore been implemented in *MOPRO*. As the sum of the valence populations is set constant, the last parameter Pv_n can be set to a linear combination of the $n - 1$ precedent independent parameters and the number of variables is decreased by one. Then, if δPv_i is the shift on the i th refined valence population, the shift to apply to the last parameter is

$$\delta Pv_n = - \sum_{1, n-1} \delta Pv_i. \quad (9)$$

The derivatives of the structure factors F with respect to the $n - 1$ linearly independent Pv variables have then to be modified accordingly:

$$\partial F / \partial Pv_i \rightarrow \partial F / \partial Pv_i - \partial F / \partial Pv_n. \quad (10)$$

This method leads to the same valence population shifts as with the Hamilton (1964) method.

5. Estimated standard deviations

The properties of the estimated standard deviations (e.s.d.'s, or standard uncertainties) of the crambin atomic coordinates have been analysed at atomic (1 Å) and subatomic (0.54 Å) resolution. The e.s.d.'s discussed here were obtained by inversion of the (non-full) normal matrix during a coordinates refinement cycle. Fig. 8 shows the e.s.d.'s for the X coordinates as a function of the atomic thermal motion. No stereochemical restraints were applied in this analysis. When the data were

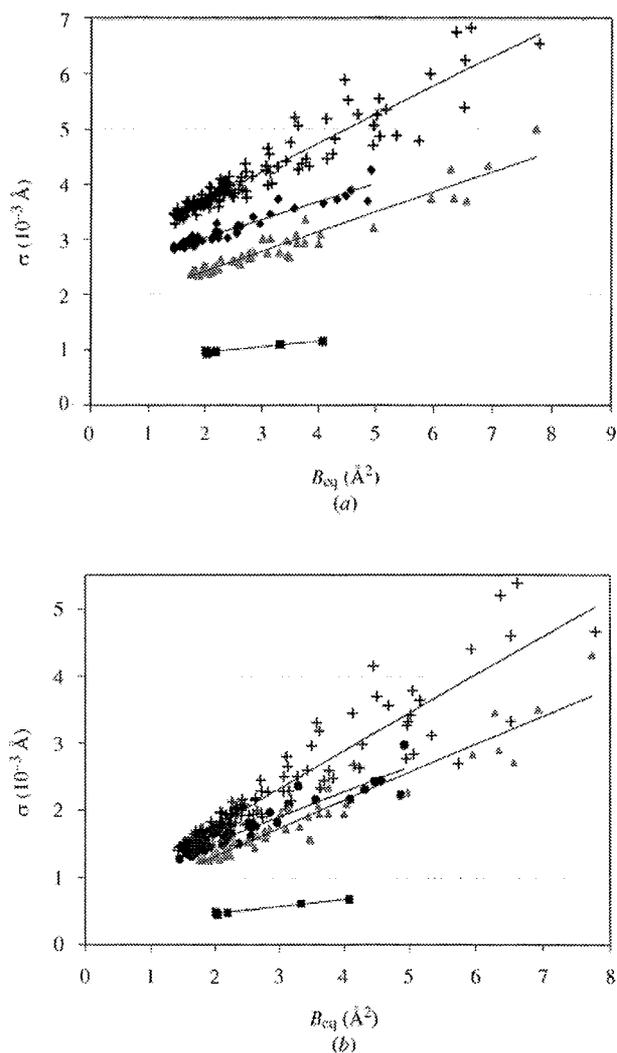


Figure 8

Estimated standard deviations of the X coordinates as a function of the equivalent isotropic thermal displacement parameter $B_{\text{eq}} = \langle B^i \rangle$. The coordinates for the non-disordered parts of the protein crambin were refined. (a) All reflections to 0.54 Å resolution. (b) Truncation at 1 Å resolution. The different atom types can be distinguished (sulfur: squares; oxygen: triangles; nitrogen: circles; carbon: crosses).

further truncated at 1.5 Å resolution, the matrix turned out to be singular. This illustrates that geometrical restraints are necessary information to incorporate at that resolution.

The e.s.d.'s do increase, as expected, with the thermal motion of the atoms (Stanley, 1965) and there is a twofold increase of the precision of the coordinates from 1 to 0.54 Å resolution. The e.s.d.'s of the coordinates are also clearly dependent on the atom type, especially at 1 Å resolution (Fig. 8a). The positions of the six sulfur atoms of crambin are defined with the best precision. The higher the scattering factor of an atom in the considered resolution range, the more precise are the coordinates. The scattering factor of an atom at low resolution is proportional to total number of electrons (core plus valence) of the atom. Therefore, at 1 Å resolution, the carbon, nitrogen and oxygen atoms form three distinguished clusters in the B versus e.s.d. graph (Fig. 8a).

computer programs

On the other hand, at very high resolution ($d < 0.9 \text{ \AA}$), the diffraction essentially arises from the core electrons (Jelsch *et al.*, 1998). Thus, in the upper resolution ranges, the scattering factors of the carbon, nitrogen and oxygen atoms are basically similar, as there are two core electrons in all three cases. Thus, when all reflections up to subatomic resolution are used, the e.s.d.'s are less dissimilar for these three atom types (Fig. 8*b*).

Moreover, the e.s.d.'s diminish more in relative value for the atoms with low thermal motion when the resolution is increased from 1 to 0.54 \AA . This correlates well with the fact that the diffraction at subatomic resolution originates essentially from the atoms with low thermal displacement parameters ($B < 3 \text{ \AA}^2$).

6. Conclusions

In the past, precise analyses of electronic distribution have been restricted to small molecules, which generally satisfy the necessary conditions of subatomic resolution and low thermal motion. With the availability of third-generation synchrotron X-ray beamlines, some protein diffraction data can now be measured at subatomic resolution. The electron density analysis of such macromolecules has thus become a feasible challenge. Currently available multipolar refinement programs, dedicated to small molecules, would need a prohibitively excessive amount of CPU time if applied to large structures. Thus, the algorithmic optimizations and the parallelization implemented in *MOPRO* were necessary in order to refine the charge density of macromolecules, such as aldose reductase, in a reasonable amount of computer time.

Provided that the protein atoms have standard names, a transfer program is available to transform a *SHELXL* structure file into a *MOPRO* input file. The information contained in the database of multipolar parameters (Pichon-Pesme *et al.*, 1995), notably the definition of the local axis system, is directly transferred to the *MOPRO* input file containing the coordinates, the thermal displacement and charge density parameters. These improvements, in conjunction with the implementation of restraints necessary in macromolecular crystallography, make the program *MOPRO* a reliable tool for protein charge density analysis.

APPENDIX A

The conjugate gradient algorithm

The starting conditions of the iterative procedure applied in *MOPRO* to solve equation (5) are

$$\mathbf{p}_0 = \mathbf{r}_0 = \mathbf{b} - \mathbf{A} \delta \mathbf{x}_0, \quad (11)$$

where $\delta \mathbf{x}_0$ is the initial parameters vector shift, usually set to zero. The following iterative process is repeated to obtain successive estimations of the parameters shift $\delta \mathbf{x}_i$:

$$\alpha_i = (\mathbf{r}_i^T \mathbf{r}_i) / (\mathbf{p}_i^T \mathbf{A} \mathbf{p}_i), \quad (12)$$

$$\delta \mathbf{x}_{i+1} = \delta \mathbf{x}_i + \alpha_i \mathbf{p}_i, \quad (13)$$

$$\mathbf{r}_{i+1} = \mathbf{r}_i - \alpha_i \mathbf{A} \mathbf{p}_i, \quad (14)$$

$$\beta_{i+1} = (\mathbf{r}_{i+1}^T \mathbf{r}_{i+1}) / (\mathbf{r}_i^T \mathbf{r}_i), \quad (15)$$

$$\mathbf{p}_{i+1} = \mathbf{r}_{i+1} + \beta_{i+1} \mathbf{p}_i, \quad (16)$$

where \mathbf{p}_i is the direction of search in the parameter space at the i th iteration and \mathbf{r}_i is equal to the residual $\mathbf{b} - \mathbf{A} \delta \mathbf{x}_i$ at the i th iteration.

The convergence is assumed to be reached when the residual norm \mathbf{r}_i is a significantly small fraction ε of the initial residual norm \mathbf{r}_0 . The tolerance term ε is defined by the user and was set to 10^{-6} .

APPENDIX B

Matrix preconditioning

To apply the matrix preconditioning, the matrix \mathbf{P} can be decomposed according to the Cholesky factorization:

$$\mathbf{P} = \mathbf{L} \mathbf{L}^T. \quad (17)$$

The system of equations (5) can then be rewritten

$$\mathbf{L}^{-1} \mathbf{A} \mathbf{L}^{T-1} (\mathbf{L}^T \delta \mathbf{x}) = \mathbf{L}^{-1} \mathbf{b}. \quad (18)$$

The conjugate gradient procedure can be rewritten according to the previous equation, with \mathbf{A} , $\delta \mathbf{x}$ and \mathbf{b} replaced by $\mathbf{L}^{-1} \mathbf{A} \mathbf{L}^{T-1}$, $\mathbf{L}^T \delta \mathbf{x}$ and $\mathbf{L}^{-1} \mathbf{b}$, respectively, but these equations have the disadvantage that \mathbf{L} and \mathbf{L}^{-1} must be computed and that the solution $\delta \mathbf{x}'$ must be transformed into the original set of parameters by the transformation $\delta \mathbf{x} = (\mathbf{L}^T)^{-1} \delta \mathbf{x}'$. However, after application of the following variables substitution,

$$\delta \mathbf{x}' = \mathbf{L}^T \delta \mathbf{x}, \quad \mathbf{r}' = \mathbf{L}^{-1} \mathbf{r}, \quad \mathbf{p}' = \mathbf{L}^T \mathbf{p}, \quad (19)$$

and with $\mathbf{L}^{T-1} \mathbf{L}^{-1} = \mathbf{P}^{-1}$, the procedure can be rewritten in a form in which only \mathbf{P}^{-1} is needed. The initial conditions are

$$\mathbf{r}_0 = \mathbf{b} - \mathbf{A} \mathbf{x}_0, \quad \mathbf{p}_0 = \mathbf{P}^{-1} \mathbf{r}_0. \quad (20)$$

The preconditioned conjugate gradient iterative procedure is then unchanged for equations (13) and (14), while the equations (12), (15) and (16) are modified into

$$\alpha_i = \mathbf{r}_i^T \mathbf{P}^{-1} \mathbf{r}_i / \mathbf{p}_i^T \mathbf{A} \mathbf{p}_i, \quad (21)$$

$$\beta_{i+1} = \mathbf{r}_{i+1}^T \mathbf{P}^{-1} \mathbf{r}_{i+1} / \mathbf{r}_i^T \mathbf{P}^{-1} \mathbf{r}_i, \quad (22)$$

$$\mathbf{p}_{i+1} = \mathbf{P}^{-1} \mathbf{r}_{i+1} + \beta_{i+1} \mathbf{p}_i. \quad (23)$$

Professor Niels Hansen is gratefully acknowledged for helpful discussions. We thank the French Ministry of Research and Technology for financial support to BG and RG.

References

- Allen, F. H. (1986). *Acta Cryst.* **B42**, 515–522.
 Brünger, A. T., Adams, P. D., Clore, G. M., DeLano, W. L., Gros, P., Grosse-Kunstleve, R. W., Jiang, J.-S., Kuszewski, J., Nilges, M.,

- Pannu, N. S., Read, R. J., Rice, L. M., Simonson, T. & Warren, G. L. (1998). *Acta Cryst.* **D54**, 905–921.
- Coppens, P. (1967). *Science*, **158**, 1577–1579.
- Flaig, R., Koritsanszky, T., Zobel, D. & Luger, P. (1998). *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 2227–2238.
- Fletcher, R. & Reeves, C. M. (1964). *Comput. J.* **7**, 149–154.
- Guillot, B., Jelsch, C. & Lecomte, C. (2000). *Acta Cryst.* **C56**, 726–728.
- Hamilton, W. C. (1964). *Statistics in Physical Science, Estimation Hypothesis Testing and Least Squares*, pp. 137–139. New York: Ronald Press.
- Haneef, I., Moss, D. S., Stanford, M. J. & Borkakoti, N. (1985). *Acta Cryst.* **A41**, 426–433.
- Hansen, N. K. & Coppens, P. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, 909–921.
- Hestenes, M. R. & Stiefel, E. (1952) *J. Natl Bur. Stand. USA*, **49**, 409–436.
- Hirshfeld, F. L. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 239–244.
- Houssset, D., Pichon-Pesme, V., Jelsch, C., Benabicha, F., Maierhofer, A., David, S., Fontecilla-Camps, J. C. & Lecomte, C. (2000). *Acta Cryst.* **D56**, 151–160.
- Jelsch, C., Pichon-Pesme, V. & Lecomte, C. & Aubry, A. (1998). *Acta Cryst.* **D54**, 1306–1318.
- Jelsch, C., Teeter, M. M., Lamzin, V., Pichon-Pesme, V., Blessing, R. H. & Lecomte, C. (2000). *Proc. Natl Acad. Sci. (USA)*, **97**, 3171–3176.
- Konnert, J. H. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 614–617.
- Konnert, J. H. & Hendrickson, W. A. (1980). *Acta Cryst.* **A36**, 344–350.
- Lamour, V., Barth, P., Rogniaux, H., Poterszman, A., Howard, E., Mitschler, A., Vandorselaer, A., Podjarny, A. & Moras, D. (1999). *Acta Cryst.* **D55**, 721–723.
- Mitschler, A., Sanishvili, R., Joachimiak, A., Howard, E., Barth, P., Lamour, V., Guillot, B., Van Zandt, M., Sibley, E., Moras, D. & Podjarny, A. (2000). 19th European Crystallographic Meeting, 25–31 August 2000, Nancy. Poster s7.m0.p1.
- Peres, N., Bouhkris, A., Souhassou, M., Gavaille, G. & Lecomte, C. (1999). *Acta Cryst.* **A55**, 1038–1048.
- Pichon-Pesme, V., Lecomte, C. & Lachekar, H. (1995). *J. Phys. Chem.* **99**, 6242–6250.
- Raymond, K. N. (1972). *Acta Cryst.* **A28**, 163–166.
- Rosenfield, R. E. Jr, Trueblood, K. N. & Dunitz, J. D. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, 828–829.
- Sheldrick, G. M. & Schneider, T. (1997) *SHELXL: High-Resolution Refinement*, in *Methods in Enzymology*, Vol. 276, *Macromolecular Crystallography, Part B*, edited by C. W. Carter Jr & R. M. Sweet. New York: Academic Press.
- Stanley, E. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1055–1056.
- Templeton, D. H. (1999). *Acta Cryst.* **A55**, 695–699.
- Tronrud, D. E. (1992). *Acta Cryst.* **A48**, 912–916.
- Urzhumtsev, A. G. (1991). *Acta Cryst.* **A47**, 723–727.
- Volkov, A., Abramov, Y., Coppens, P. & Gatti, C. (2000). *Acta Cryst.* **A56**, 332–339.
- Volkov, A., Wu, G. & Coppens, P. (1999). *J. Synchrotron Rad.* **6**, 1007–1015.
- Yamano, A., Heo, N. H. & Teeter, M. M. (1997). *J. Biol. Chem.* **272**, 9597–9600.

Monsieur GUILLOT Régis

DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY 1
en PHYSIQUE & CHIMIE DE LA MATIERE & DES MATERIAUX

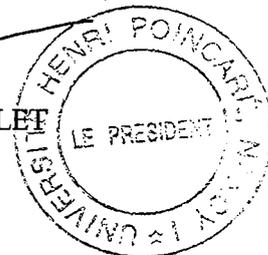
VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

n° 769

Nancy, le 16 décembre 2002

Le Président de l'Université

CI. BURLET



Etude des corrélations entre propriétés structurales et physiques dans la famille de matériaux piézoélectriques type quartz par diffraction de rayons X .

La compréhension des corrélations entre la structure et les propriétés physiques est importante pour l'optimisation des matériaux.

A partir de données de diffraction X, il est possible d'obtenir la densité électronique. Des expériences sous un champ électrique donnent des informations sur les modifications structurales.

Un montage a été construit pour ce genre d'étude.

Les composés de type quartz alpha ont été choisis car ils sont utilisés par l'industrie. Notre étude devrait permettre une explication structurale de l'effet d'un champ électrique.

Nous avons déterminé les coefficients piézoélectriques.

Du point de vue des modifications structurales, elles correspondent à des structures perturbées dont les distances entre les atomes lourds et oxygène sont peu modifiées. Ces résultats ont permis d'émettre des hypothèses sur l'origine des modifications.

La polarisation expérimentale induite par des déplacements d'atomes chargés est donnée proche de celle obtenue par les coefficients diélectriques.

Mots clefs : piézoélectrique, quartz, GaPO₄, diffraction, champ électrique.

Studies of correlations between structure and physical properties of piezoelectric crystals of the quartz family by diffraction measurements.

The understanding of the correlations between the structure and physical properties is important for the optimisation of materials.

From high resolution X-rays diffraction data, we can obtain the atomic structure and the electronic density distribution. Similar experiments on crystals under electric field give knowledge about physical properties.

A dedicated apparatus was built for these studies.

Alpha quartz and GaPO₄ are chosen because they are used in numerous technical applications. Our studies allow to explain the structural modifications.

We have determined the piezoelectric coefficients.

For the structural modifications, refinements lead to perturbed structures where the distances between heavy atoms and oxygen are little modified. These results have made it possible to propose an explanation of the origin of the modifications.

The polarization induced by displacing charged atoms have been calculated is in good agreement with what one gets from the dielectrics constants.

Key Words: piezoelectricity, quartz, GaPO₄, diffraction, electric fields.