Relations Structures-Propriétés dans des matériaux hybrides multifonctionnels : Investigations structurales et théoriques

Nicolas Louvain

▶ **To cite this version:**

Nicolas Louvain. Relations Structures-Propriétés dans des matériaux hybrides multifonctionnels : Investigations structurales et théoriques. Chimie. Université d'Angers, 2008. Français. NNT : 2008ANGE0048 . tel-00450691

HAL Id: tel-00450691
https://theses.hal.science/tel-00450691

Submitted on 26 Jan 2010

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

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

Université d'Angers

Année 2008
N° 922

Relations Structures-Propriétés dans des Matériaux Hybrides Multifonctionnels : Investigations Structurales et Théoriques

Thèse de doctorat

Spécialité : Chimie Inorganique

Ecole Doctorale d'Angers

Présentée et soutenue publiquement
le Mercredi 15 Octobre 2008
à l'Université d'Angers

par **Nicolas Louvain**

Devant le jury ci-dessous :

M. Patrick BATAIL	Président du Jury	*Directeur de recherche, CIMA, Université d'Angers*
M. Dominique LUNEAU	Rapporteur	*Professeur, LMI, Université de Lyon*
M. Hans-Conrad zur LOYE	Rapporteur	*Professeur, DCB, University of South Carolina*
M. Christoph JANIAK	Examinateur	*Professeur, IAAC, Universität Freiburg*
M. Florent BOUCHER	Examinateur	*Chargé de recherche, IMN, Université de Nantes*
M. Narcis AVARVARI	Examinateur	*Chargé de recherche, CIMA, Université d'Angers*
M. Nicolas MERCIER	Examinateur	*Professeur, CIMA, Université d'Angers*

Directeur de thèse M. Nicolas MERCIER

Laboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire d'Angers, CIMA, CNRS-UMR6200
Université d'Angers - UFR Sciences - Bât. K
2, Bd Lavoisier - 49045 Angers cedex 01 - France

ED 363

"Les images ne se laissent pas classer comme les concepts. Même lorsqu'elles sont très nettes, elles ne se divisent pas en genres qui s'excluent. Après avoir étudié, par exemple, les pierres et les minerais, on n'a pas tout dit sur les cristaux ; après avoir rêvé de nombreuses pétrifications, on n'a pas vraiment suivi les *rêveries cristallines*. Du moins, tout est à redire avec une nouvelle tonalité. Nous devons donc consacrer un nouveau chapitre à l'imagination du cristal."

Extraits de *La terre et les rêveries de la volonté - essai sur l'imagination de la matière*, chapitre X "Les cristaux. La rêverie cristalline", Gaston Bachelard

To my Lithium Flower

Remerciements

Après trois ans de travaux en étroite collaboration (synergie ?), mes premiers remerciements seront destinés à mon directeur de thèse, Nicolas Mercier. Nicolas, trouve ici ma sincère reconnaissance envers tout ce que tu as pu m'enseigner autant sur le métier de chercheur que sur celui d'enseignant.

I would like to gratefully acknowledge Hans-Conrad zur Loye and Dominique Luneau for accepting to read this manuscript and report on this work.

Je remercie Dominique Luneau et Hans-Conrad zur Loye d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse, ainsi que messieurs Christoph Janiak, Florent Boucher et Narcis Avarvari d'avoir pris part au jury.

J'aimerais également remercier Patrick Batail, directeur du laboratoire CIMA, de m'avoir accepté au sein de son équipe il y a maintenant trois ans et d'avoir accepté de faire partie du jury de thèse.

Au cours de ces trois années, j'ai été amené à travailler, à collaborer (et à discuter) avec de nombreuses personnes et ce dans différents domaines. Je tiens à remercier Magali Allain, Cécile Mézière, Abdel El-Ghayouri, Sébastien Sourisseau, Nuria Gallego-Planas, David Rondeau (et le quatuor des épistémologues), Patrick Batail, Narcis Avarvari, Stéphanie Lhez, Eric Levillain, Marylène Dias, Olivier Alévêque, Stéphane Chesné, Antonio Cravino, Jack Cousseau, Philippe Blanchard, Philippe Leriche, Pierre Frère, Marc Sallé, Jacques Delaunay, Gilles Mabon, Marie-Renée Crahe, Sylvie Fournier, Wenhua Bi, Oksana Krupka, Lika Zorina et Serguey Simonov, Florent Boucher pour m'avoir formé au calcul de structure électronique des systèmes périodiques, Gilles Frison pour avoir patiemment écouté mes idées de calculs et pour avoir accepté de collaborer à l'étude théorique développée dans ce manuscrit, Bouchta Sahraoui, Essaidi Zacaria et Jérôme Luc pour les mesures optiques, Christophe Legein et Jean-Yves Buzaré pour la RMN du solide, et Gwenaël Corbel pour les mesures de conductivité électronique. J'aimerais remercier également Kryzstof Szalewicz pour m'avoir permis d'utiliser le logiciel SAPT2006 ainsi que pour avoir répondu à mes (très) nombreuses questions, ainsi que le CCIPL et Jean-Pierre Boulard pour m'avoir accordé une queue de calcul réservée aux calculs SAPT.

J'aimerais également montrer ici ma reconnaissance et ma gratitude envers toutes les personnes que j'ai côtoyées et qui m'ont aidé à me former en tant qu'enseignant. Je me permets de remercier tout particulièrement Sébas-

tien Sourisseau avec qui j'ai effectué ma première séance de travaux pratiques et qui a réussi à me mettre en confiance, et grâce à qui j'ai pu réfléchir sur ma vision de la pédagogie à l'université. Je remercie également Valérie Bonnin (pour tout ça), ainsi que Nadège Blon. Au risque de me répéter, je remercie à nouveau Abdel El-Ghayouri, Nicolas Mercier, David Rondeau, Philippe Leriche, Philippe Blanchard pour m'avoir remplacé en TP alors que j'étais au congrès de la SFC région, Marylène Dias, Stéphanie Lhez, Jack Cousseau, Maïtena Oçafrain. Aimant parler, j'aimerais sincèrement rappeler aux personnes avec qui j'ai pu avoir des discussions sur le contenu pédagogique des enseignements, ou sur la manière d'apporter ce contenu aux étudiants, que cela m'a permis d'affirmer mon approche du métier d'enseignant-chercheur. J'ai une pensée amicale pour les moniteurs, Maria, Emilie, Solenna, Tiffanie, Sylvain, Kamel, Rémi, et Arnaud. Je remercie également Anne Brouard et Frédéric Badawi (du CIES Centre) pour ces trois années (La Rochelle, et Versailles), l'association "Terre des Sciences" (Jean-Luc Gaignard et Delphine Viau), l'inspection académique du Maine-et-Loire et les maîtres animateurs-science pour l'atelier-projet (Véronique Orliange, Eric Le Bihan et Martial Ruppert), ainsi que Catherine Tahé et Dominique Beaubernard du collège François Rabelais pour avoir retrouvé Einstein.

Je ne veux pas avoir l'air de remercier la terre entière dans ces quelques lignes, néanmoins il me semble opportun de corriger une erreur commise il y a un peu plus de trois ans maintenant. Je voudrais remercier Laure Catala qui m'a encadré au cours de mon stage de Master, ainsi que Talal Mallah pour m'avoir accueilli au sein de son équipe dès 2002. Je ne peux que constater que j'ai beaucoup appris grâce à vous, et comme je n'ai pas eu l'occasion de vous montrer ma gratitude, espérons que ces remerciements seront acceptés à leur juste valeur. Et le temps passant, je sais que ce jour de Juin 1999 où j'ai pour la première fois mis les pieds dans le laboratoire de chimie inorganique d'Orsay a été d'une importance capitale, et je ne pourrais pas continuer sans évoquer le nom de Jean-Paul Audière, responsable du PCS0 en 1998.

Je remercie enfin tout le laboratoire CIMA pour ces trois années, ainsi que tous les noms que j'ai oubliés, proches, très proches et moins proches. Vous savez, et je sais aussi que vous savez, l'importance que vous avez à mes yeux et je n'ai pas besoin d'en dire plus.

Ceci n'est pas un remerciement mais plutôt une remarque introductive que je me dois de faire : aucun batteur n'a explosé au cours de ces trois années de travaux (no exploding drummer during this PhD thesis).

Table des matières

Introduction **27**

1 Introduction générale : pérovskites hybrides et dérivés **29**
1.1 Pérovskites hybrides : généralités 30
1.2 Pérovskites hybrides : richesse structurale 32
1.2.1 Synthèses 32
1.2.2 Réseaux bidimensionnels 33
1.2.3 Autres réseaux 35
1.3 Propriétés associées 37
1.3.1 Semiconduction 37
1.3.2 Autres propriétés 38
1.4 Notre étude 40

2 Changement conformationnel à l'état solide **43**
2.1 Origines de l'étude 44
2.1.1 La cystamine 44
2.1.2 $[(H_3N–CH_2–CH_2–S-)_2]PbI_5 \cdot H_3O$ 46
2.1.3 Quelques autres exemples 47
2.1.4 Les objectifs 48
2.2 Transitions de phase et optique non linéaire 48
2.2.1 $[(H_3N–CH_2–CH_2–S-)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$ 49
2.2.1.1 Synthèse 49
2.2.1.2 Description structurale 51
2.2.1.3 Etude de l'activité ONL du second ordre . . 57
2.2.2 $[(H_3N–CH_2–CH_2–S-)_2]BiI_5$ 58
2.2.2.1 Synthèse 58
2.2.2.2 Description structurale 58
2.2.2.3 Etude de l'activité ONL à l'état massif . . . 63
2.2.2.4 Etude de l'activité ONL de films minces . . . 64
2.2.3 $[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ 67
2.2.3.1 Synthèse 68
2.2.3.2 Description structurale 70
2.2.3.3 Analyse par diffraction sur poudre 75

2.2.3.4 Etude de l'activé ONL 80
2.3 Transition de phase et bistabilité 81
2.3.1 $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$ 81
2.3.1.1 Synthèse 82
2.3.1.2 Description structurale 83
2.3.1.3 Diffraction des rayons X sur poudre 87
2.3.1.4 Etude RMN à l'état solide 88
2.3.2 Perspectives : $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]SnI_4$ 92
2.4 Conclusion 94

3 Etude des interactions S–S · · · S–S et S–S · · · I 97
3.1 Rappels bibliographiques 98
3.1.1 Analyses structurales 99
3.1.2 Analyses théoriques 100
3.2 Les structures d'intérêt 101
3.2.1 Les sels d'halogénures de cystamine 102
3.2.1.1 Synthèses 102
3.2.1.2 Description Structurale 102
3.2.2 $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$ 105
3.2.2.1 Phase α - température ambiante 107
3.2.2.2 Phase β - haute température 107
3.2.3 D'autres structures 108
3.2.4 Analyse structurale statistique de la CSD 112
3.2.4.1 Interactions disulfure-soufre 112
3.2.4.2 Interactions disulfure-iode 113
3.2.5 Récapitulatifs et discussions 114
3.3 Investigation théorique : approches et modélisation 118
3.3.1 Modélisation des systèmes 118
3.3.2 Descriptif des méthodes de calcul 122
3.3.2.1 Choix des méthodes 122
3.3.2.2 Quelques rappels théoriques 124
3.3.2.3 MP2 vs DFT 125
3.3.2.3.1 Méthode post-Hartree-Fock 125
3.3.2.3.2 Théorie DFT 126
3.3.2.3.3 Pourquoi ces méthodes ? 128
3.3.2.4 Les fonctions de base employées 128
3.3.2.5 Problème de BSSE 130
3.3.3 Programme NBO 3.1 130
3.3.3.1 Présentation rapide 131
3.3.3.2 Les bases et méthodes utilisées 131
3.3.4 Programme SAPT2006 133
3.3.4.1 Présentation (un peu moins) rapide 133
3.3.4.2 Les bases et méthodes utilisées 134
3.4 Investigation théorique : résultats et discussion 136

3.4.1 Interactions S–S$\cdots$S–S . . . 137
3.4.1.1 Optimisations de géométrie et énergie d'interaction . . . 137
3.4.1.2 Analyse NBO . . . 140
3.4.1.3 Analyse SAPT . . . 144
3.4.1.4 Vers une augmentation de la taille des systèmes 148
3.4.2 Interactions S–S$\cdots$I . . . 150
3.4.2.1 Optimisations de géométrie et énergie d'interaction . . . 150
3.4.2.2 Analyse NBO . . . 151
3.5 Conclusion . . . 153

4 Matériaux Hybrides à band gap réduit 155
4.1 Origines de l'étude . . . 156
4.1.1 $[HO–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$ . . . 156
4.1.2 Etude théorique de pérovskites hybrides . . . 157
4.2 Solides semiconducteurs et modélisation théorique . . . 159
4.2.1 Pourquoi réduire le band-gap ? . . . 159
4.2.2 Modélisation théorique . . . 161
4.3 Pérovskites hybrides à band gap réduit . . . 164
4.3.1 Composés iodoplombates préliminaires . . . 164
4.3.1.1 Synthèse . . . 164
4.3.1.2 Description structurale . . . 164
4.3.1.3 Structures électroniques . . . 170
4.3.2 $[X–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$ (X = Cl, Br) . . . 172
4.3.2.1 Synthèse . . . 172
4.3.2.2 Description structurale . . . 173
4.3.3 $[NC–CH_2–CH_2–NH_3]_2MI_4$ (M = Pb, Sn) . . . 178
4.3.3.1 Synthèse . . . 178
4.3.3.2 Description structurale . . . 178
4.3.4 Discussion et stéréoactivité . . . 182
4.3.5 $[HO–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$ . . . 183
4.3.5.1 Synthèse . . . 185
4.3.5.2 Description structurale . . . 185
4.3.5.3 Optimisation de géométrie . . . 188
4.3.5.4 Structure électronique . . . 190
4.4 Iodobismuthates hybrides à band gap réduit . . . 194
4.4.1 $[HO_2C–(C_6H_{10})–CH_2–NH_3]_2BiI_4$ . . . 194
4.4.1.1 Synthèse . . . 194
4.4.1.2 Description structurale . . . 194
4.4.1.3 Structure électronique . . . 196
4.4.1.4 Rapide comparaison avec BiI_3 . . . 198
4.4.2 $[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ . . . 198
4.4.2.1 Synthèse, structure : en bref . . . 200

4.4.2.2 Optimisation de géométrie 200
4.4.2.3 Structure électronique 202
4.4.2.4 Estimation des interactions I···I 205
4.4.3 Pérovskite hybride BiI_4^- 2D hypothétique 208
4.4.3.1 Premier modèle BiI_4^- 209
4.4.3.2 Second modèle BiI_4^- 211
4.4.3.3 Modélisation du transfert de charge 211
4.4.3.4 Résultats et discussion 214
4.5 Conclusion et développements 216

Conclusion **219**

Bibliographie **221**

A Partie expérimentale **233**
A.1 Appareillages 233
A.1.1 Diffraction des rayons X sur poudre 233
A.1.2 Analyses thermiques 234
A.1.3 Mesures optiques 234
A.2 Synthèses solvothermales 234
A.2.1 Mode opératoire 234
A.2.2 Caractérisation 237
A.2.2.1 $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$ . . . 237
A.2.2.2 $\alpha - [(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ 238
A.2.2.3 $\beta - [(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ 239
A.2.2.4 $[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]SbI_5$ 239
A.2.2.5 $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$ 240
A.2.2.6 $\beta - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$ 241
A.2.2.7 $[NC–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$ 242
A.3 Synthèses par évaporation 243
A.3.1 Mode opératoire 243
A.3.2 Caractérisation 245
A.3.2.1 $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]BiI_5$ 245
A.3.2.2 $[HO_2C–(C_6H_{10})–CH_2–NH_3]_2BiI_4$ 246
A.4 Synthèses sous atmosphère inerte 247
A.4.1 Mode opératoire 247
A.4.2 Caractérisation 249
A.4.2.1 $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]SnI_4$ 249
A.4.2.2 $[Cl–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$ 250
A.4.2.3 $[Br–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$ 251
A.4.2.4 $[NC–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$ 252
A.4.2.5 $[HO–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$ 253

B Données théoriques **255**
B.1 Energies et paramètres Optimisés 255
B.1.1 Energies calculées par la méthode MP2 255
B.1.2 Energies calculées par la méthode MP2 sur les géométries optimisées par DFT 258
B.1.3 Paramètres géométriques optimisés par MP2 260
B.1.4 Paramètres géométriques optimisés par DFT 265
B.1.5 Paramètres non-optimisés par DFT 269
B.1.6 Paramètres cristallographiques 271
B.2 Résultats SAPT détaillés 275

C Données cristallographiques **281**
C.1 $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$ 283
C.2 $\beta - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$ 290
C.3 $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]BiI_5$ 294
C.4 $\beta - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]BiI_5$ 297
C.5 $\alpha - [(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ 299
C.6 $\beta - [(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ 302
C.7 $[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiBr_5$ 305
C.8 $[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]SbI_5$ 308
C.9 $[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]SbBr_5$ 311
C.10 $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$ 314
C.11 $\beta - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$ 318
C.12 $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]SnI_4$ 321
C.13 $[Cl–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$ 324
C.14 $[Br–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$ 327
C.15 $[NC–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$ 330
C.16 $[NC–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$ 333
C.17 $[HO–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$ 336
C.18 $[HO_2C–(C_6H_{10})–CH_2–NH_3]_2BiI_4$ 339
C.19 $(C_{12}H_{14}N_2)_2BiI_5$ 343
C.20 $(C_{12}H_{14}N_2)_4Bi_2I_9 \cdot I_3$ 346

Table des figures

1.1 Pérovskite classique $CaTiO_3$ 30
1.2 Détermination des différents feuillets pérovskites accessibles . 31
1.3 Dérivés de pérovskites hybrides unidimensionnels de formule générale $A_{2x+2}B^{II}{}_xX_{4x+2}$ ou $A_{2x}B^{III}{}_xX_{4x+2}$ 32
1.4 Vue idéalisée des monofeuillets pérovskites <100> avec des cations organiques alkylammonium (à gauche) ou dications alkyldiammonium (à droite) 34
1.5 Cations organiques conduisant à l'obtention de feuillets pérovskites hybrides <100> 34
1.6 Schéma d'un transistor à effet de champ (en anglais, Field Effect Transistor, FET) réalisé à partir d'une pérovskite hybride organique/inorganique comme semiconducteur 38
1.9 Vue idéalisée des monofeuillets pérovskites <100> avec des cations organiques alkylammonium fonctionnalisés (à gauche) ou dications alkyldiammonium fonctionnalisés (à droite) . . . 40
1.10 Vue idéalisée des interactions de van der Waals entre groupements organiques fonctionnels (à gauche) et entre les groupements fonctionnels et le réseau inorganique (à droite) 41

2.1 Les deux conformations chirales de la molécule de cystamine : hélicité P (à gauche) et hélicité M (à droite) 44
2.2 Changement conformationnel à l'état solide de la molécule de cystamine 45
2.3 Diagrammes de diffraction X sur poudre de produits obtenus lors de la synthèse du sel *alpha*-hexaiodoplombate de cystamine dihydraté et diagrammes théoriques des composés *alpha*-hexaiodoplombate de cystamine dihydraté et *alpha*-pentaiodoplombate de cystamine hydraté 50
2.4 Structure cristalline du sel de *alpha*-hexaiodoplombate de cystamine dihydraté 53
2.5 Structure cristalline du sel de *beta*-hexaiodoplombate de cystamine dihydraté 53

2.6 Conformations des molécules de cystamine diprotonées dans *alpha*− et *beta*-hexaiodoplombate de cystamine dihydraté . . 53
2.7 Reconstruction de plans de type $hk1$ du réseau réciproque à partir des images de diffraction X sur monocristal collectées pour *alpha*− et *beta*−hexaiodoplombate de cystamine dihydraté montrant la sur-structure de la phase *alpha* 53
2.8 Vue selon l'axe c des structures cristallines de *alpha*− (gauche) et *beta*-hexaiodoplombate de cystamine dihydraté (droite) . . 54
2.9 Contacts S···I dans la structure *beta*-hexaiodoplombate de cystamine dihydraté 55
2.10 Diagrammes ATG et DSC de *alpha*-hexaiodoplombate de cystamine dihydraté 56
2.11 Vue selon l'axe a des structures cristallines de *alpha*− (gauche) et *beta*-hexaiodoplombate de cystamine dihydraté (droite) . . 56
2.12 Variation de l'intensité (corrigée) du signal GSH sur un échantillon polycristallin du composé *alpha*-hexaiodoplombate de cystamine dihydraté 57
2.13 Structure cristalline du sel de *alpha*-pentaiodobismuthate de cystamine 59
2.14 Structure cristalline du sel de *beta*-pentaiodobismuthate de cystamine 60
2.15 Liaisons hydrogène et contacts S···I dans la structure du composé *alpha*-pentaiodobismuthate de cystamine 61
2.16 Orientation et géométrie des chaînes BiI_5 dans les composés *alpha*− et *beta*-pentaiodobismuthate de cystamine 62
2.17 Vue selon l'axe a des structures cristallines des composés *alpha*− (gauche) et *beta*-pentaiodobismuthate de cystamine 63
2.18 Variation de l'intensité du signal GSH sur un échantillon polycristallin du composé *alpha*-pentaiodobismuthate de cystamine 64
2.19 Variation de l'intensité des signaux GSH et GTH sur un film mince du composé *alpha*-pentaiodobismuthate de cystamine . 65
2.20 Films minces cristallisés de *alpha*-pentaiodobismuthate de cystamine 66
2.21 Diagramme DSC de *alpha*-pentaiodobismuthate de cystamine 67
2.22 Structure cristalline du sel de *alpha*-pentaiodobismuthate de diméthyl(2-éthylammonium)sulfonium 71
2.23 Structure cristalline du sel de *beta*-pentaiodobismuthate de diméthyl(2-éthylammonium)sulfonium 71
2.24 Vue générale selon l'axe a des structures *alpha*− et *beta*-pentaiodobismuthate de diméthyl(2-éthylammonium)sulfonium montrant le changement conformationnel des cations organiques . 72

2.25 Conformation du dication $^{+}H_3N(CH_2)_2S^{+}(CH_3)_2$ dans les structures *alpha*− (à gauche, conformation *cis*) et *beta*-pentaiodobismuthate de diméthyl(2-éthylammonium)sulfonium (à droite, conformation *trans*) 73
2.26 Changements structuraux et changement de conformation du cation organique de la structure *alpha*− à la structure *beta*-pentaiodobismuthate de diméthyl(2-éthylammonium)sulfonium 73
2.27 Vue générale selon l'axe *b* des structures *alpha*− et *beta*-pentaiodobismuthate de diméthyl(2-éthylammonium)sulfonium montrant le changement conformationnel des chaînes inorganiques 74
2.28 Contacts I···I dans la structure *alpha*-pentaiodobismuthate de diméthyl(2-éthylammonium)sulfonium 75
2.29 Diagrammes ATG (en vert) et DSC (en bleu) de *alpha*-pentaiodobismuthate de diméthyl(2-éthylammonium)sulfonium . 76
2.30 Diagramme de diffraction sur poudre du composé *alpha*-pentaiodobismuthate de diméthyl(2-éthylammonium)sulfonium (en rouge) et diagramme théorique (en bleu) à 25°C 77
2.31 Diagramme de diffraction sur poudre du composé *beta*-pentaiodobismuthate de diméthyl(2-éthylammonium)sulfonium (en rouge) et diagramme théorique (en bleu) à 85°C 77
2.32 Diagrammes de diffraction sur poudre en fonction de la température du composé *alpha*-pentaiodobismuthate de diméthyl(2-éthylammonium)sulfonium 78
2.33 Influence de la durée du palier avant enregistrement sur les diagrammes de diffraction sur poudre du composé *alpha*-pentaiodobismuthate de diméthyl(2-éthylammonium)sulfonium à 70°C 79
2.34 Variation de l'intensité du signal GSH sur un échantillon polycristallin du composé *alpha*-pentaiodobismuthate de diméthyl(2-éthylammonium)sulfonium 81
2.35 Structure cristalline du sel de *alpha*-tétraiodoplombate de cystamine 84
2.36 Structure cristalline du sel de *beta*-tétraiodoplombate de cystamine 84
2.37 Conformations de la molécule de cystamine diprotonée dans *beta*-tétraiodoplombate de cystamine 84
2.38 Hélicité des molécules de cystamine au sein du composé *alpha*-tétraiodoplombate de cystamine 85
2.39 Hélicité des molécules de cystamine au sein du composé *beta*-tétraiodoplombate de cystamine 85
2.40 Vue selon l'axe *c* de la structure *alpha*-tétraiodoplombate de cystamine 85
2.41 Vue selon l'axe *c* de la structure *beta*-tétraiodoplombate de cystamine 85

2.42 Liaisons hydrogène (en pointillés noirs) et interactions S···I (en pointillés roses) dans les composés *alpha*− (à gauche) et *beta*−tétraiodoplombate de cystamine (à droite) 86
2.43 Diagrammes de diffraction sur poudre expérimental et théorique du composé *alpha*-tétraiodoplombate de cystamine . . . 87
2.44 Affinement de profil du diagramme de diffraction sur poudre expérimental du composé *beta*-tétraiodoplombate de cystamine - en bleu, diagramme expérimental ; en rouge, diagramme calculé ; en gris, différence entre diagrammes expérimental et calculé 89
2.45 Spectres RMN CPMAS $^{1}H - ^{13}C$ du tétraiodoplombate de cystamine en fonction de la température 90
2.46 Spectre RMN CPMAS $^{1}H - ^{13}C$ du composé *alpha*-tétraiodoplombate de cystamine et attribution des intensités expérimentales 91
2.47 Spectre RMN CPMAS $^{1}H - ^{13}C$ du composé *beta*-tétraiodoplombate de cystamine et attribution des intensités expérimentales 91
2.48 Vue générale de la structure du sel tétraiodostannate de cystamine 93
2.49 Diagramme DSC du composé tétraiodostannate de cystamine 94
2.50 Photoréaction d'azobenzènes (en haut) et de dithiényléthènes (en bas) 95

3.1 Contacts S···S et S···Br dans le sel de bromure de cystamine 103
3.2 Contacts S···S et S···I dans le sel d'iodure de cystamine . . 103
3.3 Contacts S···S et S···Cl dans le sel de chlorure de cystamine 104
3.4 Propagation unidimensionnelle des contacts S···S dans le sel de chlorure de cystamine (les hydrogènes sont absents de la structure) 104
3.5 Structure cristalline du sel α-tétraiodoplombate de cystamine 105
3.6 Structure cristalline du sel β-tétraiodoplombate de cystamine 105
3.7 Interaction soufre-soufre dans le sel α-tétraiodoplombate de cystamine 107
3.8 Interactions soufre-iode dans le sel α-tétraiodoplombate de cystamine 107
3.9 Liaisons soufre-iode dans le sel de β-tétraiodoplombate de cystamine 108
3.10 Répartition angulaire des interactions disulfure-soufre à partir des données structurales de la CSD 112
3.11 Répartition des distances d'interactions SS···S à partir des données structurales de la CSD 113
3.12 Répartition des distances d'interactions disulfure-iodure à partir des données structurales de la CSD 114

3.13 Répartition angulaire des interactions disulfure-iodure à partir des données structurales de la CSD 115
3.14 Répartition angulaire d'interactions R–S···I à partir des données structurales de la CSD, la distance S···I étant inférieure à la somme des rayons de van der Waals 115
3.15 Schéma d'une liaison S···S 116
3.16 Schémas de deux types de liaisons S···I 117
3.17 Angle de torsion entre les atomes S et N dans deux types de conformations S–C–C–N 117
3.18 Interaction de type $np - \sigma^*$ entre deux centres chalcogène . . 119
3.19 Systèmes Dimères modèle, de A à H 120
3.20 Systèmes Dimères modèle, de I à R 121
3.21 Interaction donneur-accepteur au second ordre de la théorie des perturbations impliquant une orbitale NBO occupée σ et une orbitale NBO antiliante σ^* 132
3.23 Définition de cinq paramètres géométriques importants, la distance r(X1,X2) et les angles ω_1, ω_2, ω_3 et ω_4 137
3.24 Géométrie d'équilibre pour le système modèle D 139
3.25 Géométrie d'équilibre pour les systèmes modèle E (à gauche) et Ebis (à droite) 140
3.26 Contributions relatives des interactions soufre-soufre et des liaisons hydrogène provenant de l'analyse NBO 142
3.27 Transfert de charge des groupements donneurs vers les accepteurs pour les systèmes modèle, provenant de l'analyse NBO . 142
3.28 Géométrie d'équilibre pour les systèmes modèle F (à gauche) et Fbis (à droite) 144
3.29 Contributions des énergies électrostatiques, d'induction, de dispersion et d'échange-corrélation à l'énergie d'interaction calculées par le programme SAPT2006 145
3.30 Contributions relatives des interactions soufre-iode et des liaisons hydrogène provenant de l'analyse NBO 152
3.31 Transfert de charge des groupements donneurs vers les accepteurs pour les systèmes modèle, provenant de l'analyse NBO . 152
3.32 Schéma d'une liaison S···S 153
3.33 Schémas de deux types de liaisons S···I 154

4.1 Couches pérovskites 2D idéalisées montrant (a) un réseau non distordu, (b) un réseau distordu dans le plan, (c) un réseau distordu hors du plan et (d) un réseau distordu dans le plan et hors du plan 158
4.2 Vue schématique d'un solide semiconducteur - W est la largeur de bande 159
4.3 Schéma de la n itération d'une procédure auto-cohérente dans la résolution des équations de Khon et Sham 162

4.4 Structure cristalline du sel de tétraiodoplombate de chloroéthylammonium . . . 166
4.5 Structure cristalline du sel de tétraiodoplombate de bromoéthylammonium . . . 166
4.6 Vue selon l'axe *c* de la couche pérovskite dans le sel de tétraiodoplombate de chloroéthylammonium . . . 166
4.7 Vue selon l'axe *c* de la couche pérovskite dans le sel de tétraiodoplombate de bromoéthylammonium . . . 166
4.8 Liaisons halogène (en vert) et hydrogène (en noir) dans le sel d'iodoplombate de bromoéthylammonium . . . 167
4.9 Structure cristalline du sel de tétraiodoplombate d'iodoéthylammonium . . . 169
4.10 Vue selon l'axe *c* de la couche pérovskite dans le sel de tétraiodoplombate d'iodoéthylammonium . . . 169
4.11 Liaisons halogène (en rose) et hydrogène (en noir) dans le sel de tétraiodoplombate d'iodoéthylammonium et conformation du cation organique . . . 170
4.12 De gauche à droite : structures de bandes des composés de tétraiodoplombate de chloroéthyammonium (noté *Chlorine*) et tétraiodoplombate d'iodoéthylammonium (noté *Iodine*) calculées par la méthode FLAPW et les densités d'états DOS correspondantes. La contribution des niveaux 6s du Pb dans la fonction d'onde est signalée par des cercles . . . 171
4.13 Structure cristalline du sel de tétraiodostannate de chloroéthylammonium . . . 173
4.14 Structure cristalline du sel de tétraiodostannate de bromoéthylammonium . . . 173
4.15 Vue selon l'axe *c* de la couche pérovskite dans le sel de tétraiodostannate de chloroéthylammonium . . . 175
4.16 Vue selon l'axe *c* de la couche pérovskite dans le sel de tétraiodostannate de bromoéthylammonium . . . 175
4.17 Entité octaédrique SnI_6 dans le sel de tétraiodostannate de chloroéthylammonium . . . 176
4.18 Entité octaédrique SnI_6 dans le sel de tétraiodostannate de bromoéthylammonium . . . 176
4.19 Liaisons hydrogène (en noir) et halogène (en vert) dans le sel de tétraiodostannate de chloroéthylammonium . . . 176
4.20 Liaisons hydrogène dans le sel de tétraiodostannate de chloroéthylammonium . . . 177
4.21 Liaisons hydrogène dans le sel de tétraiodostannate de chloroéthylammonium . . . 177
4.22 Structure cristalline du sel de tétraiodoplombate de cyanoéthylammonium . . . 179

4.23 Vue selon l'axe c de la couche pérovskite dans le sel de tétraiodostannate de cyanoéthylammonium 179
4.24 Vue selon l'axe c de la couche pérovskite dans le sel de tétraiodostannate de cyanoéthylammonium 180
4.25 Entité octaédrique SnI_6 du sel de tétraiodostannate de cyanoéthylammonium 180
4.26 Vue selon l'axe c de la couche pérovskite dans le sel de tétraiodostannate de cyanoéthylammonium 180
4.27 Entité octaédrique SnI_6 du sel de tétraiodostannate de cyanoéthylammonium 180
4.28 Liaisons hydrogène dans le sel de tétraiodostannate de cyanoéthylammonium 181
4.29 Liaisons hydrogène (en bleu) intermoléculaires dans le sel de tétraiodostannate de cyanoéthylammonium 182
4.30 Vue schématique d'une pérovskite 2D - cavité définie par les octaèdres 183
4.31 Vue générale selon l'axe b du tétraiodostannate de 2-hydroxyéthylammonium 186
4.32 Vue selon l'axe c de la couche pérovskite dans le sel de tétraiodostannate de 2-hydroxyéthylammonium 186
4.33 Octaèdre SnI_6 et distances Sn–I 186
4.34 Contacts I$\cdots$I inter-feuillets (en pointillés noirs) dans le sel de tétraiodostannate de 2-hydroxyéthylammonium 187
4.35 Réseau de liaisons hyrogène (en pointillés noirs) dans le sel de tétraiodostannate de 2-hydroxyéthylammonium 187
4.36 Liaisons hydrogène entre deux cations ammoniums adjacents, et à l'interface organique/inorganique pour le sel de tétraiodostannate de 2-hydroxyéthylammonium 187
4.37 Convergence de l'énergie totale en fonction de la grille de points-k utilisée (E_{cutoff}=300 eV) 189
4.38 Convergence de l'énergie totale en fonction de E_{cutoff} choisie (grille de points-k [3 3 3]) 189
4.39 Liaisons hydrogène expérimentales (à gauche) et optimisées (à droite) dans le sel de tétraiodostannate de 2-hydroxyéthylammonium 190
4.40 Comparaison des DOS totales obtenues par les codes VASP (en bleu) et Wien2k (en noir) obtenues pour le sel de tétraiodostannate de 2-hydroxyéthylammonium 191
4.41 A gauche, dispersion de bandes (la contribution de l'orbitale 5s de l'étain à la fonction d'onde est représentée par des cercles) et à droite, densités d'états (totale et partielles) dans le sel de tétraiodostannate de 2-hydroxyéthylammonium . . . 191

4.42 Dispersion de bandes dans le sel de tétraiodostannate de 2-hydroxyéthylammonium, la contribution de l'orbitale p_z de l'iode apical est représentée par des cercles 193
4.43 Structure cristalline du sel de tétraiodobismuthate de trans-4-carboxy-(cyclohexane)-méthylammonium 195
4.44 Pseudo-dication de trans-4-carboxy-(cyclohexane)-méthylammonium formé par liaisons hydrogène 195
4.45 Chaîne BiI_4^- du sel de tétraiodobismuthate de trans-4-carboxy-(cyclohexane)-méthylammonium 195
4.46 Feuillet BiI_3 195
4.47 De gauche à droite : dispersion de bandes (la contribution de l'orbitale 6s du bismuth à la fonction d'onde est représentée par des cercles) et densités d'états (totale et partielles) du tétraiodobismuthate de trans-4-carboxy-(cyclohexane)-méthylammonium - en haut à droite : schémas orbitalaires des interactions σ^* à Γ en haut et bas de bande de conduction 196
4.48 Vue d'un octaèdre de la chaîne BiI_4^- 197
4.49 Surface d'isodensité correspondant au dernier état occupé du tétraiodobismuthate de trans-4-carboxy-(cyclohexane)-méthylammonium montrant la stéréoactivité de la paire libre du Bi - Les atomes d'iode sont représentés en vert, les atomes de bismuth en bleu clair et le sodium en bleu foncé 198
4.50 Structure de bandes du solide BiI_3 - la contribution des états 6s du bismuth est marquée par des cercles 199
4.51 Structure de bandes du solide BiI_3 - la contribution des états 5p de l'iode est marquée par des cercles 199
4.52 Vue générale selon a de la structure du pentaiodobismuthate de diméthyl(2-éthylammonium)sulfonium 199
4.53 Vue d'une chaîne BiI_5^{2-} du pentaiodobismuthate de diméthyl-(2-éthylammonium)sulfonium 199
4.54 Convergence de l'énergie totale en fonction de la grille de points-k utilisée (E_{cutoff}=300 eV) 202
4.55 Convergence de l'énergie totale en fonction de E_{cutoff} choisie (grille de points-k [3 3 3]) 202
4.56 Comparaison des DOS totales obtenues par les codes VASP (en bleu) et Wien2k (en noir) obtenues pour le pentaiodobismuthate de diméthyl(2-éthylammonium)sulfonium 203
4.57 De gauche à droite, en haut : structure de dispersion de bandes (la contributions des états 6s du Bi sont représentés par des cercles), DOS totale et ratio DOS partielle/totale des contributions I1+I2, I3+I5 et I4 pour le pentaiodobismuthate de diméthyl(2-éthylammonium)sulfonium ; en bas : schémas d'interaction orbitalaire σ^* des trois groupes de bandes (A, B et C) de la bande de conduction 203

4.58 Spectres d'absorption électronique du tétraiodobismuthate de trans-4-carboxy-(cyclohexane)-méthylammonium et du pentaiodobismuthate de diméthyl(2-éthylammonium)sulfonium ; pour ce dernier, les spectres ont été enregistrés sur poudre et sous forme de film mince 204
4.59 Vue selon l'axe a des chaînes BiI_5^{2-} - les contacts interchaînes sont indiqués en pointillés noirs 205
4.60 Structures de bandes du pentaiodobismuthate de diméthyl(2-éthylammonium)sulfonium correspondant aux différentes mailles - a : maille initiale, b : maille +2,5%, c : maille +5% . . . 206
4.61 DOS totale pour les trois structures, BiI_5 initial, BiI_5 +2,5% et BiI_5 +5% 207
4.62 Ratio DOS Partielle/Totale de la contribution de l'iode I3 pour les trois structures, BiI_5 initial, BiI_5 +2,5% et BiI_5 +5% 207
4.63 Vue de dessus d'une couche pérovskite hybride 2D 209
4.64 Vue de dessus de la couche pérovskite hybride 2D du premier modèle 210
4.65 Vue selon l'axe c de la couche pérovskite hybride 2D déficitaire $Bi_{2/3}I_4^{2-}$ 213
4.66 Vue de dessus de la couche pérovskite hybride 2D du second modèle 213
4.67 Structures de dispersion de bandes pour les deux modèles BiI_4^- 214
4.68 Structures de dispersion du premier modèle BiI_4^- - mise en évidence des niveaux $5p$ de l'iode 215
4.70 Structures à base méthylviologène 217

Liste des tableaux

2.1 Synthèse du sel *alpha*-hexaiodoplombate de cystamine dihydraté à 100° - influence de la concentration en cystamine . . . 49
2.2 Données cristallographiques et paramètres expérimentaux du sel *alpha*-hexaiodoplombate de cystamine dihydraté 51
2.3 Données cristallographiques et paramètres expérimentaux du sel *beta*-hexaiodoplombate de cystamine dihydraté 52
2.4 Caractéristiques géométriques des contacts S · · · I dans les structures *alpha*− et *beta*-hexaiodoplombate de cystamine dihydraté 55
2.5 Données cristallographiques et paramètres expérimentaux du sel *alpha*-pentaiodobismuthate de cystamine 59
2.6 Données cristallographiques et paramètres expérimentaux du sel *beta*-pentaiodobismuthate de cystamine 60
2.7 Exploration de la stœchiométrie en cystamine dans la synthèse du composé *alpha*-pentaiodobismuthate de diméthyl(2-éthylammonium)sulfonium et rendements 69
2.8 Données cristallographiques et paramètres expérimentaux du sel *alpha*-pentaiodobismuthate de diméthyl(2-éthylammonium)sulfonium 70
2.9 Données cristallographiques et paramètres expérimentaux du sel *beta*-pentaiodobismuthate de diméthyl(2-éthylammonium)sulfonium 71
2.10 Positions angulaires théoriques des pics de diffraction compris entre 12 et 14,5° (2θ) des structures *alpha*− et *beta*-pentaiodobismuthate de diméthyl(2-éthylammonium)sulfonium . . 79
2.11 Données cristallographiques et paramètres expérimentaux du sel *alpha*-tétraiodoplombate de cystamine 83
2.12 Données cristallographiques et paramètres expérimentaux du sel *beta*-tétraiodoplombate de cystamine 83
2.13 Résultats de l'affinement de profil du diagramme de diffraction sur poudre du composé *beta*-tétraiodoplombate de cystamine 88

3.1 Paramètres structuraux et géométriques des sels d'halogénures de cystamine 104

3.2 Paramètres structuraux et géométriques des composés α et β-tétraiodoplombate de cystamine 106
3.3 Quelques liaisons S···S et S···X (X=Cl,Br,I) dans des sels d'halogénocuprates à base de cystamine possédant des liaisons Cu-S (sans précision, les données cristallographiques ont été collectées à température ambiante) 109
3.4 Quelques liaisons S···S et S···X (X=Cl,Br,I) dans des sels d'halogénométallates à base de cystamine (sans précision, les données cristallographiques ont été collectées à température ambiante) 110
3.5 Quelques liaisons S···S et S···X (X=Cl,Br,I) dans des sels d'halogénométallates à base de cystamine (sans précision, les données cristallographiques ont été collectées à température ambiante) - *suite* 111
3.6 Récapitulatifs des fonctions de bases employées dans les calculs d'optimisations, de simples points et de fréquences 129
3.7 Récapitulatifs des fonctions de bases employées dans l'analyse NBO 132
3.8 Energie d'interaction E_{int} (kcal.mol^{-1}), distance intermoléculaire r d'équilibre (Å) et angles d'orientation (degrés) 138
3.9 Décomposition des termes d'interaction énergétique pour les modèles A-H provenant de l'analyse NBO au second ordre de la théorie des perturbations en interaction soufre-soufre (E_{S-S}), liaisons hydrogène (E_{Hbond}) et autres (E_{rest}) 141
3.13 Energie d'interaction E_{int} (kcal.mol^{-1}), distance intermoléculaire r d'équilibre (Å) et angles d'orientation (degrés) 150
3.14 Décomposition des termes d'interaction énergétique pour les modèles A-H provenant de l'analyse NBO au second ordre de la théorie des perturbations en interaction soufre-soufre (E_{S-I}), liaisons hydrogène (E_{Hbond}) et autres (E_{rest}) 151

4.1 Paramètres structuraux et électroniques des tétraiodoplombates des chloro- et bromoéthylammonium 165
4.2 Paramètres structuraux et électroniques du tétraiodoplombate de 2-iodoéthylammonium 169
4.3 Données cristallographiques et paramètres expérimentaux de tétraiodostannate de chloroéthylammonium 174
4.4 Données cristallographiques et paramètres expérimentaux du tétraiodostannate de bromoéthylammonium 174
4.5 Données cristallographiques et paramètres expérimentaux du tétraiodoplombate de cyanoéthylammonium 178
4.6 Données cristallographiques et paramètres expérimentaux du tétraiodostannate de cyanoéthylammonium 179

4.7 Comparaison des aires A_I et A_M et longueurs d'onde excitonique pour une série de pérovskites hybrides $[R–NH_3]_2SnI_4$. 184
4.8 Paramètres structuraux et électroniques d'une série de pérovskites hybrides $[R–NH_3]_2SnI_4$ 184
4.9 Données cristallographiques et paramètres expérimentaux du tétraiodostannate d'hydroxyéthylammonium 185
4.10 Comparaison des longueurs de liaisons optimisées et expérimentales du sel de tétraiodostannate de 2-hydroxyéthylammonium 189
4.11 Données cristallographiques et paramètres expérimentaux du tétraiodobismuthate de trans-4-carboxy-(cyclohexane)-méthylammonium 195
4.12 Comparaison des longueurs de liaisons optimisées et expérimentales du diméthyl(2-éthylammonium)sulfonium 201
4.13 Paramètres de maille des structures modèle Na_2BiI_5 205
4.14 Paramètres de maille et résultats des calculs de valence de Brown pour le premier modèle BiI_4^- 210
4.15 Paramètres de maille et résultats des calculs de valence de Brown pour le second modèle BiI_4^- 212

Introduction

Ces présents travaux de thèse (bourse MESR - Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche) s'inscrivent dans le cadre des recherches portant sur les matériaux hybrides organique/inorganique et sur les relations structures/propriétés. Agir sur la structure afin de modifier, ou moduler, les propriétés est une étape importante dans l'obtention de nouveaux matériaux, et l'effort de recherche en ce sens est crucial. De plus, la compréhension des phénomènes (physiques et/ou chimiques) menant à la modification des propriétés est un des points-clés pour pouvoir diriger *a prosteriori* la synthèse de nouveaux composés dont les propriétés seraient "augmentées".

Nous avons donc tenté d'utiliser les outils actuels à notre disposition afin de "plonger" dans les structures, et de regarder de près les facteurs qu'il faudrait modifier dans le but d'influencer les propriétés. La diffraction des rayons X, par un monocristal et par un échantillon polycristallin, est un outil de choix pour ce genre d'analyse structurale, et nous l'avons couplée à des méthodes de chimie quantique pour sonder les niveaux électroniques des matériaux et déterminer l'origine des propriétés.

Chapitre 1

Introduction générale : pérovskites hybrides et dérivés

Sommaire

1.1 Pérovskites hybrides : généralités 30
1.2 Pérovskites hybrides : richesse structurale 32
1.2.1 Synthèses 32
1.2.2 Réseaux bidimensionnels 33
1.2.3 Autres réseaux 35
1.3 Propriétés associées 37
1.3.1 Semiconduction 37
1.3.2 Autres propriétés 38
1.4 Notre étude 40

La famille des matériaux hybrides organique/inorganique est grande et diversifiée. Parmi ses membres, on compte les poly-oxométallates[1], les "Metal-Organic Framework"[2], les hydroxydes double lamellaires[3], les sels de radicaux cations[4][5], les composés d'intercalations[6] ou encore les halogéno-

[1] V. Coué, R. Dessapt, M. Bujoli-Dœuff, M. Evain, and S. Jobic *Inorg. Chem.*, vol. 46, p. 2824, 2007.

[2] G. Ferey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, and I. Margiolaki *Science*, vol. 309, p. 5743, 2005.

[3] L. Desigaux, M. B. Belkacem, P. Richard, J. Cellier, P. Léone, L. Cario, F. Leroux, C. Taviot-Guého, and B. Pitard *Nano Lett.*, vol. 6, p. 199, 2005.

[4] M. Fourmigué and P. Batail *Chem. Rev.*, vol. 104, p. 5379, 2004.

[5] T. Devic, M. Evain, Y. Moëlo, E. Canadell, P. Auban-Senzier, M. Fourmigué, and P. Batail *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, p. 3295, 2003.

[6] R. Clément and A. Léaustic, *Magnetism : molecules to materials* II. Wiley-VCH, 2001.

métallates[7][8][9][10]. Au cours de ces travaux, nous nous sommes particulièrement intéressés à certains halogénométallates : les pérovskites hybrides[11] et leurs dérivés.

1.1 Pérovskites hybrides : généralités

La pérovskite classique, de formule générale ABX_3 est une structure tridimensionnelle constituée d'entités octaédriques BX_6 liées par sommets dans les trois directions de l'espace. Un exemple de composé cristallisant dans cette structure est la pérovskite $CaTiO_3$ (figure 1.1). Dans cette structure simple, l'atome B est typiquement un métal cationique, X un anion (O^{2-}, Cl^-, Br^-, I^-, etc.). Le cation A doit posséder la charge adéquate pour assurer la neutralité de l'ensemble, et doit avoir une taille qui puisse correspondre à la taille de la cavité créée par l'arrangement 3D des octaèdres.

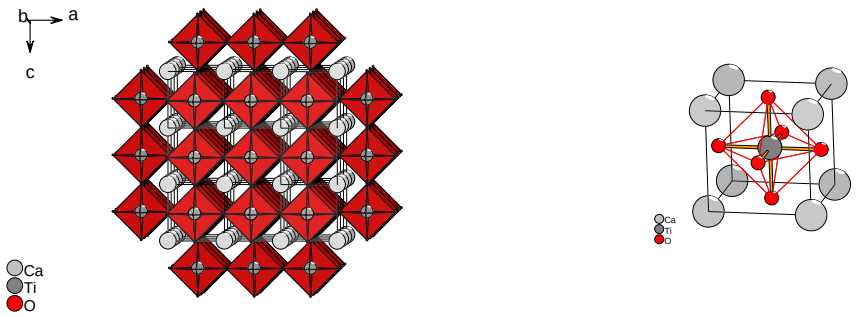


Figure 1.1 – Pérovskite classique $CaTiO_3$ - à gauche, vue générale ; à droite, maille unitaire

Si on remplace le cation A par un cation de taille supérieure, comme par exemple un cation organique, on forme ce qu'on appelle un composé hybride et il est alors conceptuellement possible d'écarter les feuillets inorganiques en les découpant selon des directions cristallographiques particulières, comme on peut le voir sur la figure 1.2. Ainsi, on peut obtenir des couches pérovskites inorganiques anioniques séparées par des couches de cations. Les feuillets pérovskites peuvent provenir de deux découpes différentes et ainsi former deux familles de pérovskites hybrides. La première et moins répandue est celle des feuillets <110> de formule générale $A_mB_mX_{3m+2}$ (m est l'épaisseur

[7] U. Bentrup, M. Feist, and E. Kemnitz *Prog. Solid St. Chem*, vol. 27, p. 75, 1999.

[8] B. Liu, L. Xu, G.-C. Guo, and J.-S. Huang *J. Sol. Stat. Chem.*, vol. 179, p. 1611, 2006.

[9] A. M. Goforth, L. Peterson, Jr., M. D. Smith, and H.-C. Zur Loye *J. Sol. Stat. Chem.*, vol. 178, p. 3553, 2005.

[10] M. A. Tershansy, A. M. Goforth, M. D. Smith, and H.-C. Zur Loye *J. Chem. Cryst.*, vol. 38, p. 453, 2007.

[11] D. B. Mitzi *Prog. Inorg. Chem.*, vol. 48, p. 1, 1999.

de la couche)[12][13]. La seconde famille, beaucoup plus répandue, est celle des feuillets <100> de formule générale $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$, pour laquelle l'épaisseur n de la couche peut être égale à 1[14][15][16][17], 2[18][19] ou encore 3[20].

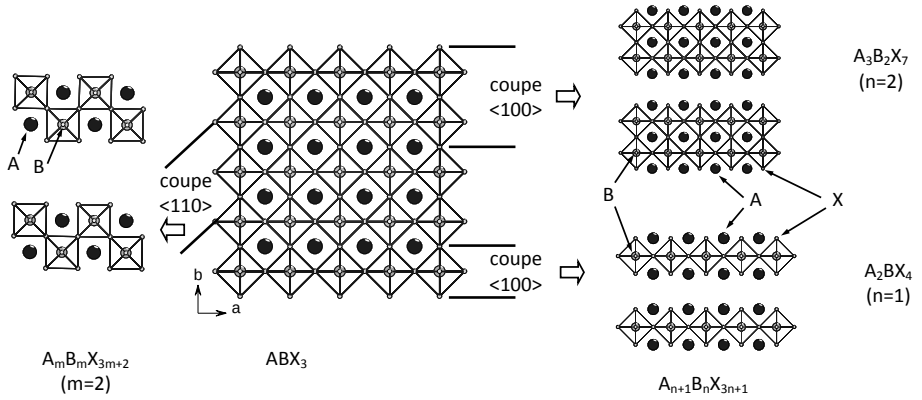


Figure 1.2 – Détermination des différents feuillets pérovskites accessibles - la pérovskite 3D (au centre) peut être découpée le long des directions cristallographiques <110> (à gauche) ou <100> (à droite)

Il est possible d'aller plus loin dans la réduction de dimensionnalité de la pérovskite 3D en découpant par exemple les mono-feuillets pérovskites <100> afin d'obtenir des rubans unidimensionnels de formule générale $A_{2x+2}B^{II}{}_xX_{4x+2}$ ou $A_{2x}B^{III}{}_xX_{4x+2}$ où x est le nombre d'entités octaédriques dans le sens de la largeur. Des réseaux inorganiques possédant 2[21], 3[22] ou 5[23] octaèdres de large ont déjà pu être obtenus. Il est à noter que la seule structure de formule $A_{12}B^{II}{}_5X_{22}$ connue à ce jour a été synthétisée très ré-

[12] D. Dumora, R. VonderMühll, and J. Ravez *Mater. Res. Bull.*, vol. 6, p. 561, 1971.
[13] Y. Li, G. Zheng, C. Lin, and J. Lin *Solid State Sc.*, vol. 9, p. 855, 2007.
[14] D. B. Mitzi *Chem. Mater.*, vol. 8, p. 791, 1996.
[15] J. Calabrese, N. L. Jones, R. L. Harlow, N. Herron, D. L. Thorn, and Y. Wang *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 113, p. 2328, 1991.
[16] Z. Tang, J. Guan, and A. M. Guloy *J. Mater. Chem.*, vol. 11, p. 479, 2001.
[17] R. Willett, H. Place, and M. Middleton *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 110, p. 8639, 1988.
[18] X.-H. Zhu, N. Mercier, A. Riou, P. Blanchard, and P. Frère *Chem. Comm.*, vol. 18, p. 2160, 2002.
[19] N. Mercier *Cryst. Eng. Comm.*, vol. 7, p. 429, 2005.
[20] D. B. Mitzi, C. A. Feild, W. T. A. Harrison, and A. M. Guloy *Nature*, vol. 369, p. 467, 1994.
[21] M. Abdi, F. Zouari, and A. B. Salah *Solid State Sc.*, vol. 6, p. 739, 2004.
[22] A. B. Corradi, A. M. Ferrari, G. C. Pellacani, A. Saccani, F. Sandrolini, and P. Sgarabotto *Inorg. Chem.*, vol. 38, p. 716, 1999.
[23] N. Louvain, W. Bi, N. Mercier, J.-Y. Buzaré, C. Legein, and G. Corbel *Dalton Trans.*, vol. 9, p. 965, 2007.

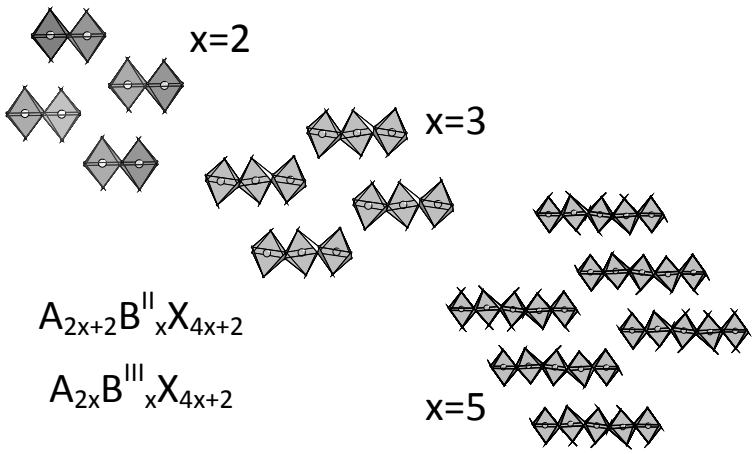


Figure 1.3 – Dérivés de pérovskites hybrides unidimensionnels de formule générale $A_{2x+2}B^{II}{}_xX_{4x+2}$ ou $A_{2x}B^{III}{}_xX_{4x+2}$

cemment au laboratoire, et il s'agit d'un réseau anionique iodoplombate.

1.2 Pérovskites hybrides : richesse structurale

1.2.1 Synthèses

Les pérovskites hybrides sont synthétisées en solution selon le schéma de synthèse général suivant :

$$B + HX \longrightarrow BH^+, X^-$$

$$MX_2 + nBH^+, X^- \longrightarrow [BH]_nMX_{2+n}$$

Deux modes de cristallisation principaux peuvent être employés : la synthèse par évaporation ou la méthode solvothermale. Les évaporations sont réalisées le plus souvent à température ambiante, et les synthèses solvothermales sont effectuées à des températures inférieures à 200°C dans des bombes en Téflon® et des autoclaves en acier. Afin de pouvoir manipuler des composés sensibles à l'oxydation comme les composés à base d'étain (II)[24], les méthodes d'évaporation et solvothermales ont dû être effectuées sous atmosphère inerte. Pour cela, une double-rampe vide/argon ou vide/azote et des schlenks ont été utilisés dans le but de travailler sous atmosphère contrôlée. Certaines synthèses solvothermales ont également été réalisées sous atmosphère d'argon dans des tubes scellés en quartz ou en pyrex encapsulés dans des gardes d'acier et préparés en boîte à gants.

[24] G. Verville *Can. J. Chem.*, vol. 55, p. 3425, 1977.

En règle générale, les réactifs sont placés dans une solution d'acide HX (X=Cl, Br, I) concentrée, le solvant employé pouvant être choisi parmi la gamme des solvants classiques (eau, éthanol, méthanol, acétonitrile, etc.). La solubilité des réactifs dans les différents solvants dirige le choix de la méthode de synthèse : si la solubilité est élevée dans un solvant donné, alors l'évaporation sera employée, dans le cas contraire, les méthodes solvothermales seront une alternative.

Les réactifs employés conditionnent *a priori* la dimensionnalité et la connectivité du réseau inorganique obtenu, mais les conditions de synthèse, la stœchiométrie, le solvant, la méthode de cristallisation et ainsi, il est possible d'isoler des structures originales. Cependant, il est possible de relever certaines tendances dans la cristallisation des feuillets pérovskites.

1.2.2 Réseaux bidimensionnels

Classiquement, les feuillets pérovskites d'un octaèdre d'épaisseur (n=1) de formule générale $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$ sont obtenus à partir de cations de type alkylammonium $R-NH_3^+$, B étant un métal divalent pouvant adopter une géométrie octaédrique et X est un halogène, et la formule générale peut se réécrire $[R\text{–}NH_3]_2M^{II}X_4$[25][26][27][28][29][30][31]. Les couches inorganiques sont prises *en sandwich* de part et d'autre par les cations ammonium, ces derniers étant liés par liaisons hydrogène aux halogènes de la couche pérovskite et pointant dans la cavité formée par quatre octaèdres MX_6[27]. La disposition des groupements organiques R dans l'espace inter-feuillets est dirigée par la présence de liaisons de van der Waals entre chaque couche organique (interactions $R\cdots R$).

Comme on peut le voir sur la figure 1.4, des dications alkyldiammonium peuvent également stabiliser la couche pérovskite bidimensionnelle, conduisant à la formule générale $[H_3N\text{–}R\text{–}NH_3]M^{II}X_4$[32][23][33]. La disposition des

[25] I. Pabst, H. Fuess, and J. W. Bats *Acta Cryst. Sect. C : Cryst. Struc. Comm.*, vol. 43, p. 413, 1987.

[26] S. S. Nagapetyan, Y. I. Dolzhenko, E. R. Arakelova, V. M. Koshkin, Y. T. Struchkov, and V. E. Shklover *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol. 33, p. 1614, 1988.

[27] G. Chapuis, R. Kind, and H. Arend *Phys. Status Solidi A*, vol. 36, p. 285, 1976.

[28] G. Heger, D. Mullen, and K. Knorr *Phys. Status Solidi A*, vol. 31, p. 455, 1975.

[29] N. Mercier, S. Poiroux, A. Riou, and P. Batail *Inorg. Chem.*, vol. 43, p. 8361, 2004.

[30] S. Sourisseau, N. Louvain, W. Bi, N. Mercier, D. Rondeau, F. Boucher, J.-Y. Buzaré, and C. Legein *Chem. Mater.*, vol. 19, p. 600, 2007.

[31] S. Sourisseau, N. Louvain, W. Bi, N. Mercier, D. Rondeau, J.-Y. Buzaré, and C. Legein *Inorg. Chem.*, vol. 46, p. 6148, 2007.

[32] H. Arend, W. Huber, F. H. Mischgofsky, and G. K. Richter-van Leeuwen *J. Cryst. Growth*, vol. 43, p. 213, 1978.

[23] N. Louvain, W. Bi, N. Mercier, J.-Y. Buzaré, C. Legein, and G. Corbel *Dalton Trans.*, vol. 9, p. 965, 2007.

[33] K. Chondroudis and D. B. Mitzi *Chem. Mater.*, vol. 11, p. 3028, 1999.

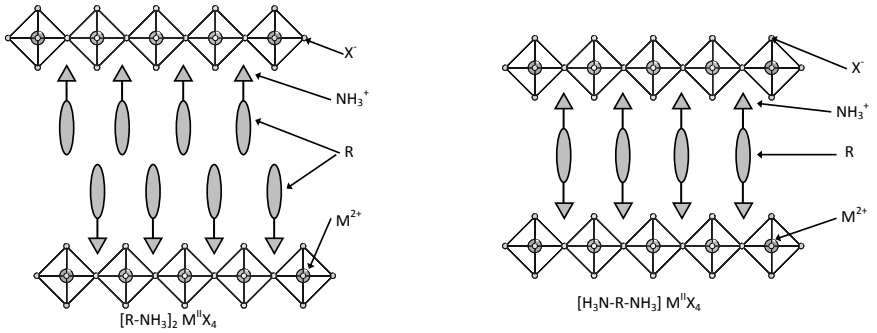


Figure 1.4 – Vue idéalisée des monofeuillets pérovskites <100> avec des cations organiques alkylammonium (à gauche) ou dications alkyldiammonium (à droite)

groupements ammonium est similaire à celle des structures $[R–NH_3]_2M^{II}X_4$.

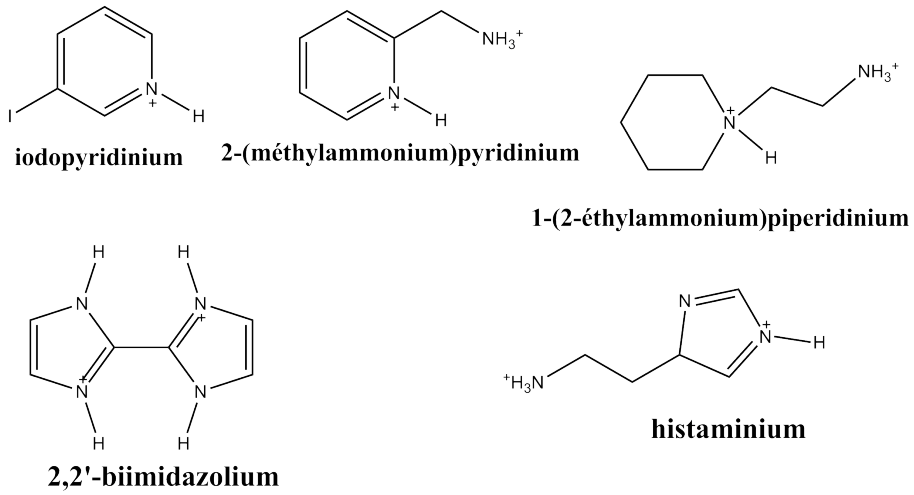


Figure 1.5 – Cations organiques conduisant à l'obtention de feuillets pérovskites hybrides <100>

Les cations alkylammonium ou alkyl-di-ammonium ne sont pas les seuls cations pouvant mener à la cristallisation de feuillets pérovskites hybrides et récemment, plusieurs cations ou dications organiques ont été impliqués dans l'obtention de ces feuillets 2D, le iodopyridinium et le 1-(2-éthylammonium)-piperidinium[34], l'histaminium[35], le 2-(méthylammonium)-pyridinium[13] et le 2,2'-biimidazolium[36].

[34] Y. Takahashi, R. Obara, K. Nakagawa, M. Nakano, J.-Y. Tokita, and T. Inabe *Chem. Mater.*, vol. 19, p. 6312, 2007.

[35] Y. Li, C. Lin, G. Zheng, and J. Lin *J. Sol. Stat. Chem.*, vol. 180, p. 173, 2007.

[13] Y. Li, G. Zheng, C. Lin, and J. Lin *Solid State Sc.*, vol. 9, p. 855, 2007.

[36] Z. Tang, J. Guan, and A. M. Guloy *J. Mater. Chem.*, vol. 11, p. 479, 2001.

L'auto-assemblage de ces composés est principalement dû à la pré-organisation des molécules organiques en solution et la répartition des charges positives imposent ensuite la géométrie inorganique. En cela, l'existence de liaisons de type van der Waals entre molécules organiques est de première importance étant donné que ce sont elles qui, en solution, orchestrent la cristallisation du réseau inorganique (sans parler de condition de formation de germe cristallin ni de thermodynamique de la cristallisation). Il n'existe pas *a priori* en solution de réseaux inorganiques pré-formés, de feuillets ou de fragments de feuillets[37] comme cela peut être le cas par exemple pour les poly-oxo-métallates[38]. Une étude RMN du ^{207}Pb, comme souligné par T. Devic dans son rapport de thèse, pourrait permettre d'élucider le comportement des iodoplombates en solution. La couleur des solutions de iodométallates est déjà un bon indicateur de la dimensionnalité, et étant donné qu'elles sont très souvent incolores (PbI_2, SnI_2), on peut effectivement en conclure qu'aucun arrangement particulier ne se produit en solution et que c'est au cours de la synthèse que le réseau inorganique se positionne en fonction de l'environnement *organique* et s'organise de manière à former des rubans unidimensionnels ou des feuillets bidimensionnels, mais également des clusters ou octaèdres isolés. En cela, les réseaux inorganiques halogénométallates sont extrêmement flexibles et permettent l'obtention de structures diverses parmi lesquelles les pérovskites ne sont qu'une partie.

1.2.3 Autres réseaux

Comme nous venons de le voir, les cations alkylammonium ou alkyldiammonium conduisent, associés à un sel d'halogénure d'un métal divalent (Cu, Cd, Ge, Sn, Pb, etc.)[27][25][26][39][15][14][20], à l'obtention de pé-

[37] T. Devic, *Interface organique-inorganique et coordination dans des solides cristallins construits à partir de tétrathiafulvalènes fonctionnalisés par des groupements iodo, amidopyridine, amido-2,2'-bipyridine.* PhD thesis, Université d'Angers, France, 2003.

[38] A. Dolbecq, P. Mialane, L. Lisnard, J. Marrot, and F. Sécheresse *Chem. Eur. J.*, vol. 9, p. 2917, 2003.

[27] G. Chapuis, R. Kind, and H. Arend *Phys. Status Solidi A*, vol. 36, p. 285, 1976.

[25] I. Pabst, H. Fuess, and J. W. Bats *Acta Cryst. Sect. C : Cryst. Struc. Comm.*, vol. 43, p. 413, 1987.

[26] S. S. Nagapetyan, Y. I. Dolzhenko, E. R. Arakelova, V. M. Koshkin, Y. T. Struchkov, and V. E. Shklover *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol. 33, p. 1614, 1988.

[39] G. C. Papavassiliou, I. B. Koutselas, A. Terzis, and M.-H. Whangbo *Solid St. Comm.*, vol. 91, p. 695, 1994.

[15] J. Calabrese, N. L. Jones, R. L. Harlow, N. Herron, D. L. Thorn, and Y. Wang *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 113, p. 2328, 1991.

[14] D. B. Mitzi *Chem. Mater.*, vol. 8, p. 791, 1996.

[20] D. B. Mitzi, C. A. Feild, W. T. A. Harrison, and A. M. Guloy *Nature*, vol. 369, p. 467, 1994.

rovskites hybrides bidimensionnelles. Des cations encombrants[40][41][42], des groupements ammonium tertiaires ou quaternaires[40], ou des molécules organiques dont le groupement cationique n'est pas un ammonium[43], même s'ils pourraient mener à l'obtention de pérovskites hybrides dans certaines conditions, conduisent à l'obtention de composés unidimensionnels de formule $A_{2x+2}B^{II}{}_xX_{4x+2}$[44][45][42][46][47][43] ou $A_{2x}B^{III}{}_xX_{4x+2}$[48][49][50][40][41][51]. Pour un composé unidimensionnel à base d'un métal divalent incorporant un dication possédant un groupement encombrant, une troisième espèce, cationique[45] ou anionique[47], est introduite dans la structure pour assurer la neutralité de l'ensemble étant donné la charge des chaînes $M^{II}X_5{}^{3-}$. Lorsque le dication organique ne laisse pas la possibilité à une troisième espèce de s'intégrer à la structure (gêne stérique, répulsion trop importante, etc.), l'un des groupements ammonium peut alors ne pas se trouver sous sa forme protonée, et des entités $[(H_3N-R-NH_3)(H_3N-R-NH_2)]^{3+}$[44] peuvent se former.

L'utilisation de pnictogènes (Sb, Bi) permet de s'affranchir de la présence d'une troisième espèce lors de l'utilisation d'un dication et ainsi, un métal trivalent comme l'antimoine ou le bismuth peut conduire également à la formation de composés unidimensionnel dérivés de la pérovskite[48][49][50][40][41][51][52][43].

[40] A. M. Goforth, M. D. Smith, L. Peterson, Jr., and H.-C. Zur Loye *Inorg. Chem.*, vol. 43, p. 7042, 2004.

[41] D. B. Mitzi and P. Brock *Inorg. Chem.*, vol. 40, p. 2096, 2001.

[42] D. G. Billing and A. Lemmerer *Cryst. Eng. Comm.*, vol. 9, p. 236, 2007.

[43] G. C. Papavassiliou, G. A. Mousdis, C. P. Raptopoulou, and A. Terzis *Z. Naturforsch. B : Chem. Sci.*, vol. 54, p. 1405, 1999.

[44] X.-H. Zhu, N. Mercier, M. Allain, P. Frere, P. Blanchard, J. Roncali, and A. Riou *J. Sol. Stat. Chem.*, vol. 177, p. 1067, 2004.

[45] N. Mercier, A.-L. Barres, M. Giffard, I. Rau, F. Kajzar, and B. Sahraoui *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 45, p. 2100, 2006.

[46] D. G. Billing and A. Lemmerer *Cryst. Eng. Comm.*, vol. 8, p. 686, 2006.

[47] G. A. Mousdis, V. Gionis, G. C. Papavassiliou, C. P. Raptopoulou, and A. Terzis *J. Mater. Chem.*, vol. 8, p. 2259, 1998.

[48] B. Zarychta and J. Zaleski *Z. Naturforsch. B : Chem. Sci.*, vol. 61, p. 1101, 2006.

[49] M. Bujak, B. Zarychta, and J. Zaleski *Z. Naturforsch. B : Chem. Sci.*, vol. 59, p. 298, 2004.

[50] M. Bujak and J. Zaleski *Acta Cryst. Sect. C : Cryst. Struc. Comm.*, vol. 54, p. 1773, 1998.

[51] G. A. Mousdis, G. C. Papavassiliou, A. Terzis, and C. P. Raptopoulou *Z. Naturforsch. B : Chem. Sci.*, vol. 53, p. 927, 1998.

[52] W. Bi, N. Louvain, N. Mercier, J. Luc, I. Rau, F. Kajzar, and B. Sahraoui *Adv. Mater.*, vol. 20, p. 1013, 2008.

1.3 Propriétés associées

Les pérovskites hybrides, et leurs dérivés unidimensionnels, présentent diverses propriétés intéressantes. L'un des avantages des matériaux hybrides est qu'il est possible d'associer les propriétés des différents constituants, la flexibilité de la partie organique et la stabilité thermique et la rigidité de partie inorganique, dans un seul et même matériau, voire, par effets coopératifs, d'obtenir des propriétés qui soient plus que la simple somme des propriétés initiales : la synergie organique/inorganique.

L'une des propriétés structurales majeures de ces hybrides 2D est la possibilité de les mettre en forme sous forme de films minces cristallisés par "spin-coating"[11] [53]et/ou "drop casting"[52], techniques en solution à température et pression ambiante. Alors que dans les hybrides, la partie organique peut essentiellement présenter des propriétés optiques non linéaires[45][52], la plupart des propriétés physiques proviennent de la partie inorganique, comme les propriétés de transport électronique, les propriétés optiques (photochromisme, luminescence)[54] ou encore magnétiques[55].

1.3.1 Semiconduction

Parmi les propriétés associées aux couches pérovskites hybrides, la plus intéressante est sans aucun doute la semiconduction des feuillets iodostannates [56][57][58][53][34]. En 1999, D. B. Mitzi rapporte l'étude de transistors à effet de champ (FET) réalisés avec un film mince cristallisé du composé $[C_6H_5–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$. Ce matériau, une pérovskite hybride organique/inorganique bidimensionnelle, combine à la fois les propriétés électroniques de composés hybrides de dimensionnalité supérieure ($CH_3NH_3SnI_3$[59]) et l'avantage de pouvoir être mis en forme en solution à température ambiante comme le serait un matériau purement organique[60][61].

[11] D. B. Mitzi *Prog. Inorg. Chem.*, vol. 48, p. 1, 1999.
[53] D. B. Mitzi *J. Mater. Chem.*, vol. 14, p. 2355, 2004.
[54] M. Okubo, M. Enomoto, and N. Kojima *Synth. Metals*, vol. 125, p. 461, 2005.
[55] C. Bellitto, P. Filaci, and S. Patrizio *Inorg. Chem.*, vol. 26, p. 191, 1987.
[56] C. R. Kagan, D. B. Mitzi, and C. D. Dimitrakopouolos *Science*, vol. 286, p. 945, 1999.
[57] D. B. Mitzi, K. Chondroudis, and C. R. Kagan *IBM J. Res. Dev.*, vol. 45, p. 29, 2001.
[58] G. C. Papavassiliou *Prog. Solid St. Chem*, vol. 25, p. 125, 1997.
[34] Y. Takahashi, R. Obara, K. Nakagawa, M. Nakano, J.-Y. Tokita, and T. Inabe *Chem. Mater.*, vol. 19, p. 6312, 2007.
[59] D. B. Mitzi, C. A. Field, Z. Schlesinger, and R. B. Laibowitz *J. Sol. Stat. Chem.*, vol. 114, p. 159, 1995.
[60] P. T. Herwig and K. Müllen *Adv. Mater.*, vol. 11, p. 480, 1999.
[61] Z. Bao, A. Dodabalapur, and A. J. Lovinger *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, p. 4108, 1996.

Utilisée comme couche semiconductrice sur un dispositif TF-FET (figure 1.6), ce matériau a permis l'obtention de valeurs de mobilité allant jusqu'à $0,6$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$, ce qui l'amène au niveau du silicium amorphe (0,1-1 $cm^2V^{-1}s^{-1}$). Cette valeur est deux ordres de grandeur inférieure à celle obtenue pour $CH_3NH_3SnI_3$[59], pérovskite hybride tridimensionnelle au comportement métallique, mais l'effet de réduction de dimensionnalité et la présence de la couche organique entre les feuillets pérovskites apporte à ce matériau ses propriétés de semiconduction.

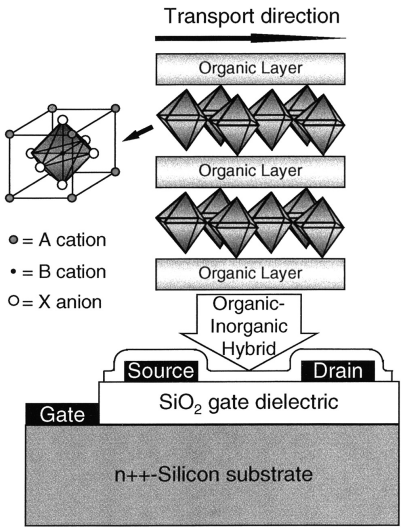


Figure 1.6 – Schéma d'un transistor à effet de champ (en anglais, Field Effect Transistor, FET) réalisé à partir d'une pérovskite hybride organique/inorganique $[C_6H_5–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$ comme semiconducteur (image reproduite avec l'autorisation de l'auteur[56])

1.3.2 Autres propriétés

D'autres propriétés sont accessibles selon la nature des constituants de la couche pérovskite. Les feuillets à base d'halogénocuprates, halogénochromates et halogénomanganates possèdent des propriétés magnétiques intéres-

[59] D. B. Mitzi, C. A. Field, Z. Schlesinger, and R. B. Laibowitz *J. Sol. Stat. Chem.*, vol. 114, p. 159, 1995.

santes[17][62][63][64][65][66][67][55], ou bien encore des propriétés photomagnétiques[54], les feuillets à base d'iodoplombates et iodoeuropates présentent des propriétés de photoluminescence[68][69][70][71], de photochromisme[68][72][29].

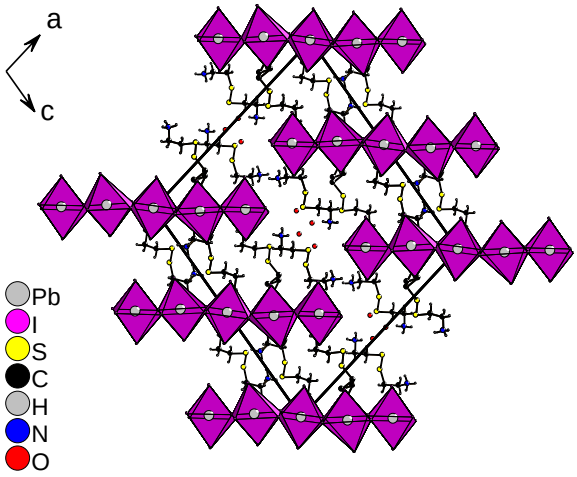


Figure 1.7 – Vue générale du composé $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]_6Pb_5I_{22} \cdot 4H_2O$

L'exemple suivant permet d'illustrer les propriétés de dérivés de pérovskites hybrides. Le composé $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]_6Pb_5I_{22} \cdot 4H_2O$[23], un dérivé ayant cinq octaèdres de large dirigés selon l'axe b (figure 1.7), possède des propriétés particulières. Les rubans 1D sont stabilisés par la molécule de

[17] R. Willett, H. Place, and M. Middleton *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 110, p. 8639, 1988.
[62] L. J. Jongh and A. R. Miedema *Adv. Phys.*, vol. 23, p. 1, 1974.
[63] P. Rabu and M. Drillon *Adv. Eng. Mater.*, vol. 5, p. 189, 2003.
[64] J. J. M. Steijger, E. Frikkee, L. J. Jongh, and W. J. Huiskamp *Physica B*, vol. 123, p. 271, 1984.
[65] W. E. Estes, D. B. Losee, and W. E. Hatfield *J. Chem. Phys.*, vol. 72, p. 630, 1980.
[66] N. Achiwa, T. Matsuyama, and T. Yoshinari *Phase Transitions*, vol. 28, p. 79, 1990.
[67] S. Flandrois, N. B. Chanh, R. Duplessix, T. Maris, and P. Négrier *Phys. Status Solidi A*, vol. 149, p. 697, 1995.
[55] C. Bellitto, P. Filaci, and S. Patrizio *Inorg. Chem.*, vol. 26, p. 191, 1987.
[54] M. Okubo, M. Enomoto, and N. Kojima *Synth. Metals*, vol. 125, p. 461, 2005.
[68] T. Ishihara, J. Takahashi, and T. Goto *Solid St. Comm.*, vol. 69, p. 933, 1989.
[69] T. Ishihara *J. Lumin.*, vol. 60, p. 269, 1994.
[70] D. B. Mitzi and K. Liang *Chem. Mater.*, vol. 9, p. 2990, 1997.
[71] T. Gebauer and G. Schmid *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 625, p. 1124, 1999.
[72] R. D. Willett, J. A. Hangen, J. Lebsack, and J. Money *Inorg. Chem.*, vol. 13, p. 2510, 1974.
[29] N. Mercier, S. Poiroux, A. Riou, and P. Batail *Inorg. Chem.*, vol. 43, p. 8361, 2004.
[23] N. Louvain, W. Bi, N. Mercier, J.-Y. Buzaré, C. Legein, and G. Corbel *Dalton Trans.*, vol. 9, p. 965, 2007.

cystamine diprotonée et la structure incorpore 4 molécules d'eau par maille. Au cours d'une transition de phase à 80°C, 2 des 4 molécules d'eau sont désorbées et il en résulte une variation des comportements électriques entre 293 et 358 K comme on peut le voir sur la figure 1.8.

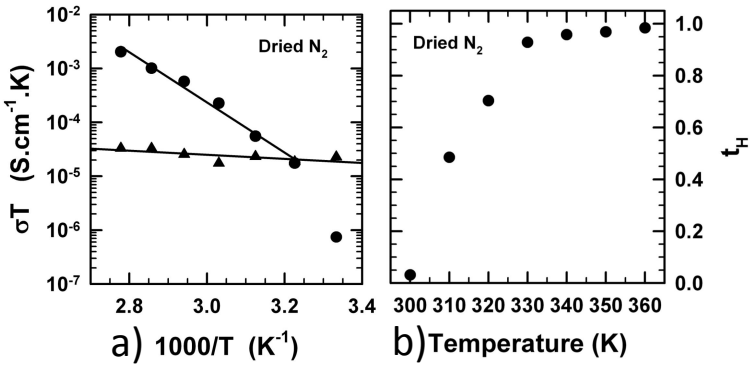


Figure 1.8 – à gauche, ajustement d'Arrhénius des conductivités ioniques (cercles) et électroniques (triangles) des phases $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]_6Pb_5I_{22} \cdot 4H_2O$ et $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]_6Pb_5I_{22} \cdot 2H_2O$; à droite, dépendance en température du nombre de transfert protonique $t_H = \sigma_{ionic}/(\sigma_{ionic} + \sigma_{electronic})$

A température ambiante, $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]_6Pb_5I_{22} \cdot 4H_2O$ possède une conductivité purement électronique jusqu'à 310 K, puis la conductivité ionique s'ajoute à la première jusqu'à devenir la seule conductivité présente dans le matériau à 360 K. La migration de protons au sein de la structure $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]_6Pb_5I_{22} \cdot 2H_2O$ est une hypothèse de l'origine des propriétés.

1.4 Notre étude

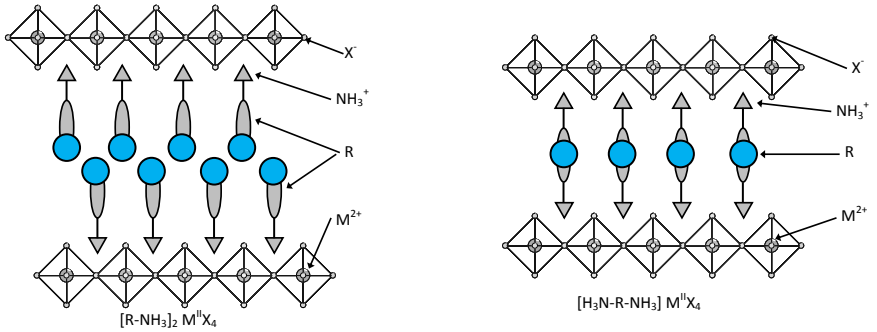


Figure 1.9 – Vue idéalisée des monofeuillets pérovskites <100> avec des cations organiques alkylammonium fonctionnalisés (à gauche) ou dications alkyldiammonium fonctionnalisés (à droite) - les groupements fonctionnels sont symbolisés par les cercles bleus

Au cours de nos travaux, nous avons utilisé des cations organiques bifonctionnels du type alkylammonium ou alkyldiammonium au sein de pérovskites hybrides ou dérivés (figure 1.9) afin d'étudier l'influence de la fonctionnalisation du cation sur les propriétés globales du matériau.

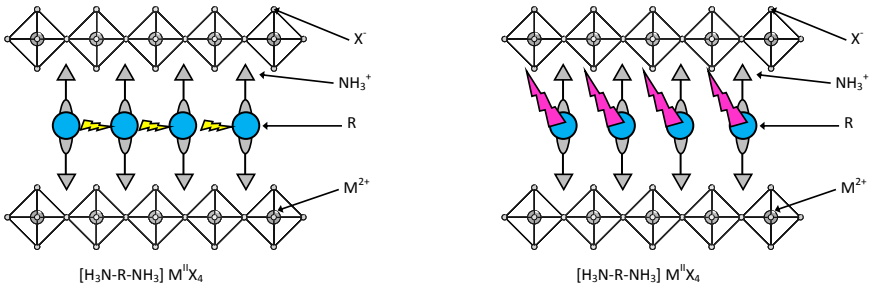


Figure 1.10 – Vue idéalisée des interactions de van der Waals entre groupements organiques fonctionnels (à gauche) et entre les groupements fonctionnels et le réseau inorganique (à droite) - les groupements fonctionnels sont symbolisés par les cercles bleus

Au cours de la première partie de ce manuscrit (chapitre 2), nous allons nous intéresser à des composés hybrides incorporant un cation qui peut voir sa conformation à l'état solide changer, puis, une étude des interactions intermoléculaires au sein de la partie organique de ces hybrides, et à l'interface organique/inorganique (chapitre 3), sera présentée (figure 1.10). Enfin, dans une dernière partie (chapitre 4), nous exposerons certains matériaux hybrides à band-gap réduit et parlerons de l'impact de la partie organique sur les propriétés électroniques.

Chapitre 2

Changement conformationnel à l'état solide au sein d'halogénométallates hybrides

Sommaire

2.1 Origines de l'étude 44
2.1.1 La cystamine 44
2.1.2 $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_5 \cdot H_3O$ 46
2.1.3 Quelques autres exemples 47
2.1.4 Les objectifs 48
2.2 Transitions de phase et optique non linéaire 48
2.2.1 $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$ 49
2.2.2 $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]BiI_5$ 58
2.2.3 $[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ 67
2.3 Transition de phase et bistabilité 81
2.3.1 $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$ 81
2.3.2 Perspectives : $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]SnI_4$ 92
2.4 Conclusion 94

L'incorporation de molécules organiques flexibles au sein d'un réseau inorganique rigide est une voie vers l'obtention de nouveaux matériaux combinant les propriétés individuelles de chaque constituant ou montrant des effets coopératifs provenant d'un arrangement structural particulier. De plus, la possibilité d'agir via un stimuli externe (température, lumière, champ électrique) sur le matériau lui-même afin de faire varier ses paramètres structuraux et ses propriétés permettrait d'obtenir des matériaux aux propriétés ajustables, voire commutables, que l'on pourrait appeler des "interrupteurs"

ou "switch". Ici, nous nous sommes intéressés à la synthèse et à la caractérisation de matériaux hybrides organiques/inorganiques incorporant des molécules organiques flexibles dont la conformation change à l'état solide, ce qui a une influence directe sur la structure cristalline. Plus particulièrement, nous avons étudié des hybrides à base de cystamine, molécule dont le pont disulfure prodigue à l'ensemble cristallin des caractéristiques intéressantes. Nous avons également porté notre attention sur des matériaux incorporant un autre dication, le diméthyl(2-éthylammonium)sulfonium. Nous reportons ici les études des relations structure-propriétés de ces sels.

2.1 Origines de l'étude

2.1.1 La cystamine

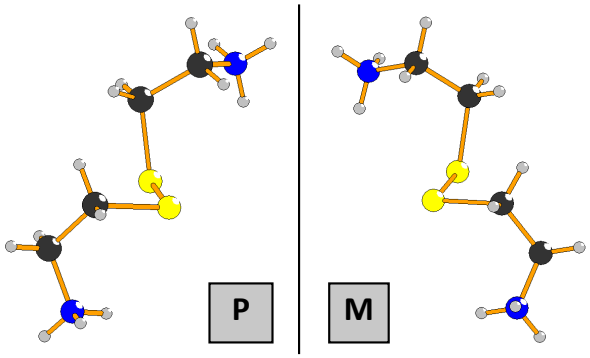


Figure 2.1 – Les deux conformations chirales de la molécule de cystamine : hélicité P (à gauche) et hélicité M (à droite)

La molécule de cystamine (Cys), $H_2N(CH_2)_2SS(CH_2)_2NH_2$, est une diamine possédant un pont disulfure[73]. En milieu acide, il est possible de protoner les groupements amine et d'obtenir un dication, la cystamine diprotonée[74] (CysH2) $^+H_3N(CH_2)_2SS(CH_2)_2NH_3^+$. Les groupements ammonium primaires peuvent conduire à la formation de sels de réseaux inorganiques uni- ou bidimensionnels. Comme toute autre molécule possédant un pont disulfure, la cystamine possède, en solution comme à l'état solide, deux

[73] I. S. Alferiev, J. M. Connolly, and R. J. Levy *J. Organomet. Chem.*, vol. 690, p. 2543, 2005.

[74] B. Vedavathi and K. Vijayan *Curr. Sci.*, vol. 48, p. 1028, 1979.

conformations hélicoïdales chirales accessibles[75][76][77][78][79] en fonction de l'angle dihèdre du groupement disulfure, comme on peut le voir sur la figure 2.1. Ces deux conformations sont notées hélicité M et hélicité P.

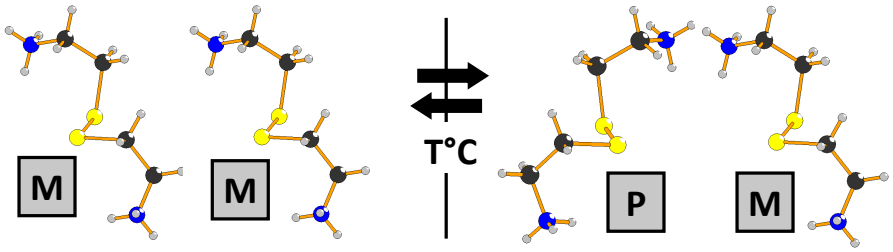


Figure 2.2 – Changement conformationnel à l'état solide de la molécule de cystamine

L'existence de ces deux hélicités fait de la cystamine une molécule à conformation chirale. L'angle dihèdre d'approximativement 90° correspond à un minimum d'énergie et le passage d'une conformation à l'autre possède une faible barrière énergétique de rotation (environ 6 kcal.mol^{-1})[80][81]. A l'état solide, il est possible de cristalliser séparément chaque conformation chirale donnant ainsi accès à des conglomérats[82] et en chauffant ces cristaux, on pourrait *a priori* induire une racémisation à l'état solide (figure 2.2), ce qui conduirait à une variation des propriétés optiques.

Autre caractéristique importante de la molécule de cystamine : la présence de son pont disulfure. Celui-ci n'est pas inerte vis-à-vis de son environnement, et interagit souvent via des interactions faibles avec ses proches voisins à l'état solide[83], et en fonction des conditions de synthèse, il a déjà été possible d'obtenir différentes structures hybrides à base de cystamine au sein desquelles s'incorporent des molécules "invitées", comme des molé-

[75] R. Steudel *Angew. Chem.*, vol. 87, p. 683, 1975.

[76] R. Steudel *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 14, p. 655, 1975.

[77] J. Webb, R. W. Stickland, and F. S. Richardson *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 95, p. 4775, 1973.

[78] G. Gottarelli and B. Samori, *The chemistry of ethers, crown ethers, hydroxyl groups, and their sulfur analogues.* Wiley-New York, 1980.

[79] R. Steudel, Y. Drizdova, K. Miaskiewick, R. H. Hertwig, and W. Koch *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 119, p. 1990, 1997.

[80] I. Dediako-Amao, T. C. Sutherland, C. H. Li, R. Silerova, and H. B. Kraatz *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, p. 704, 2004.

[81] L. A. Neubert and M. Carmack *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 96, p. 943, 1974.

[82] "IUPAC tentative rules for the nomenclature of organic chemistry, section E, fundamental stereochemistry," *J. Org. Chem.*, vol. 35, p. 2849, 1970.

[83] S. Dahaoui, V. Pichon-Pesme, J. A. Howard, and C. Lecomte *J. Phys. Chem. A*, vol. 103, p. 6240, 1999.

cules de solvant ou encore des ions, ceci conduisant à des structures tout à fait originales. La cystamine a notamment permis de cristalliser des dérivés de pérovskites hybrides unidimensionnels de trois et cinq octaèdres de largeur dont l'anion iodoplombate a pour formulation $Pb_3I_{14}{}^{8-}$ et $Pb_5I_{22}{}^{12-}$[23]. Dans ces composés, les structures incorporent des molécules de diiode et d'eau, respectivement. Dans le deuxième cas, une partie des molécules d'eau de la structure peut être désorbée sans affecter la cristallinité et cela conduit à l'obtention de propriétés de conductivité ionique par migration de protons. Un autre exemple d'halogénométallate à base de cystamine est disponible, $[H_3N(CH_2)_2SS(CH_2)_2NH_3]_2I_3BiI_6$[84]. Il s'agit d'une structure constituée d'entités octaédriques BiI_6 isolées entre lesquelles se placent la cystamine ainsi que l'ion "invité" $I_3{}^-$.

Le pont disulfure peut également agir comme ligand donneur vis-à-vis de métaux de transition riches en électrons et ainsi se coordiner à un centre métallique. Une étude a d'ailleurs récemment été publiée sur une série d'halogénocuprates hybrides à base de cystamine[85].

Enfin, la cystamine a également permis d'obtenir une structure hybride dont les propriétés résultent d'une synergie organique/inorganique, le composé hybride $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_5 \cdot H_3O$.

2.1.2 $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_5 \cdot H_3O$

En 2006, le composé $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_5 \cdot H_3O$ est décrit dans la littérature par N. Mercier[45]. Il s'agit d'un hybride organique/inorganique composé de chaînes unidimensionnelles $PbI_5{}^{3-}$ entre lesquelles se placent les molécules de cystamine diprotonées et les ions hydroniums. Plusieurs points remarquables sont à noter. Tout d'abord, les cristaux de la structure $\alpha-[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_5 \cdot H_3O$ obtenue à température ambiante sont des conglomérats, c'est-à-dire qu'un seul et même monocristal est composé uniquement d'une seule conformation chirale M (ou P). La structure cristallise dans le groupe d'espace non-centrosymétrique et polaire $P2_1$. Au-delà de 75°C, la moitié des molécules de cystamine de la maille change de conformation, conduisant à un racémate (puisque les deux hélicités sont présentes dans une même maille) dont la structure a été résolue dans le groupe d'espace centrosymétrique $P2_1/n$. Cette transition de phase conduit à la modulation des propriétés optiques non-linéaires du matériau. En effet, à température

[23] N. Louvain, W. Bi, N. Mercier, J.-Y. Buzaré, C. Legein, and G. Corbel *Dalton Trans.*, vol. 9, p. 965, 2007.

[84] W. Bi, N. Louvain, N. Mercier, J. Luc, and B. Sahraoui *Cryst. Eng. Comm.*, vol. 9, p. 298, 2007.

[85] N. Louvain, N. Mercier, and M. Kurmoo *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 10, p. 1654, 2008.

[45] N. Mercier, A.-L. Barres, M. Giffard, I. Rau, F. Kajzar, and B. Sahraoui *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 45, p. 2100, 2006.

ambiante, la structure est non-centrosymétrique et possède un signal GSH (Génération de Seconde Harmonique) relativement élevé (10% de celui de la référence utilisée, le POM). Au-delà de la température de transition, le signal GSH s'annule (structure centrosymétrique).

Cette transition de phase, le changement de conformation des molécules de cystamine et la modulation des propriétés optiques non-linéaires nous ont conduit à pousser un peu plus en avant l'étude des structures hybrides accessibles à partir de la cystamine.

2.1.3 Quelques autres exemples

Dans la littérature, d'autres composés et/ou matériaux présentent des propriétés optiques non-linéaires[86]. Les possibilités et nécessités d'applications dans le domaine de l'optoélectronique sont une motivation constante pour beaucoup d'équipes de recherche. Il existe de nombreux exemples de matériaux aux propriétés optiques non-linéaires et en faire une liste exhaustive sortirait du cadre de la présente étude. Néanmoins, nous pouvons citer quelques grandes familles comme par exemple les cristaux inorganiques comme le quartz, le KDP ou encore le KTP[87], les verres inorganiques comme la silice amorphe[88], les systèmes organiques cristallisés comme le 3-Méthyl-4-Nitropyridine-1-Oxide (POM)[89], le *trans*-4-(diméthylamino)-N-phényl-4-stilbazolium hexafluorophosphate (DAPSH)[90], ou encore les polymères organiques dans les lesquels sont dispersés des molécules actives en ONL[91].

Le monde des hybrides organiques/inorganiques a également particpé à l'élaboration de matériaux aux propriétés optiques non-linéaires. On peut citer par exemple les travaux de A. Guloy sur des chaînes PbI_3 (octaèdres liés par faces) incorporant une molécule organique connue pour ses propriétés optiques non-linéaires, le *trans*-4-[4-diméthylamino]-styryl]-1-méthylpyridinium ($DAMS^+$)[92], ou encore ceux de E. Cariati sur différents hybrides, des iodocuprates[93] et des oxalates de métaux de transition[94].

[86] L. Marrucci *Liq. Cryst. Today*, vol. 11, p. 1, 2002.

[87] V. G. Dimitriev, G. G. Gurzadyan, and D. N. Nikogosyan, *Handbook of nonlinear optical crystals (*S*pringer series in optical sciences), 3rd ed.* Springer, 1999.

[88] D. Pureur *Opt. Lett.*, vol. 23, p. 588, 1998.

[89] S. Boomadevi, H. P. Mittal, and R. Dhansekaran *J. Cryst. Growth*, vol. 261, p. 55, 2004.

[90] B. Ruiz, B. J. Coe, V. Gramlich, M. Jazbinsek, and P. Günter *Cryst. Eng. Comm.*, vol. 9, p. 772, 2007.

[91] K. D. Singer, M. G. Kuzyk, and J. E. Sohn *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 4, p. 968, 1987.

[92] A. M. Guloy, Z. Tang, P. B. Miranda, and V. I. Srdanov *Adv. Mater.*, vol. 13, p. 833, 2001.

[93] E. Cariati, D. Roberto, R. Ugo, P. C. Ford, S. Galli, and A. Sironi *Inorg. Chem.*, vol. 44, p. 4077, 2005.

[94] E. Cariati, R. Macchi, D. Roberto, R. Ugo, S. Galli, N. Casati, P. Macchi, A. Sironi, L. Bogani, A. Caneschi, and D. Gatteschi *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, p. 9410,

Enfin, l'obtention de matériaux aux propriétés modulables est d'un intérêt technologique évident dans le but de concevoir, à terme, des matériaux aux propriétés optoélectroniques. La modulation, conduisant au passage d'un état stable (ou métastable) à un autre état stable (ou métastable), est nécessaire pour qu'une mémoire optique puisse fonctionner, le tout n'étant qu'une histoire de 0 et de 1[95][96]. Un moyen d'obtenir des "switchs" moléculaires est de modifier la conformation d'une molécule de type *push-pull* par divers stimuli et cela a permis d'obtenir des composés dont les propriétés ONL peuvent être modulées, même à l'état solide[97][98][99][100].

2.1.4 Les objectifs

La présente étude s'appuie tout d'abord sur l'étude des relations structures/propriétés dans des matériaux hybrides à base principalement de cystamine. L'une des caractéristiques des hybrides est que leur réseau inorganique possède des propriétés optiques et électroniques intéressantes. La facture potentielle de films minces cristallisés est de surcroît une éventualité attractive dans l'obtention de nouveaux matériaux actifs en ONL.

Les objectifs sont donc :

- Etudier des structures hybrides à base de cystamine ou dérivés subissant des changements conformationnels lors d'une transition de phase
- Analyser l'influence des structures sur les propriétés et plus particulièrement l'impact des liaisons faibles
- Obtenir des matériaux filmogènes aux propriétés ONL

2.2 Transitions de phase et optique non linéaire

Plusieurs nouvelles structures hybrides à base de cystamine sont présentées ici, chacune subissant un changement conformationnel des molécules de cystamine et de la partie inorganique à l'état solide.

2007.

[95] B. J. Coe *Chem. Eur. J.*, vol. 5, p. 2464, 1999.

[96] I. Asselberghs, K. Clays, A. Persoons, M. Ward, and J. McCleverty *J. Mater. Chem.*, vol. 14, p. 2831, 2004.

[97] I. Asselberghs, G. Hennrich, J. McCleverty, L. Boubekeur-Lecaque, B. J. Coe, and K. Clays, "Organic materials for molecular switching," in *Proceedings of* SPIE - T*he International Society for Optical Engineering*, 2008.

[98] M. Sliwa, S. Létard, I. Malfant, M. Nierlich, P. G. Lacroix, T. Asahi, H. Masuhara, P. Yu, and K. Nakatani *Chem. Mater.*, vol. 17, p. 4727, 2005.

[99] R. Loucif-Saibi, K. Nakatani, J. A. Delaire, M. Dumont, and Z. Sekkat *Chem. Mater.*, vol. 5, p. 229, 1993.

[100] S. L. Gilat, S. H. Kawai, and J. M. Lehn *Chem. Eur. J.*, vol. 1, p. 275, 1995.

2.2.1 $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$

La structure 0D du sel $\alpha–[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$[101], constituée d'octaèdres isolés PbI_6, de molécules de cystamine et d'ions hydroniums, subit une transition de phase à 45°C qui mène à la structure polymorphique $\beta - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$. Au cours de cette transition, les molécules de cystamine ont changé de conformation et la réversibilité du processus est vérifiée sur monocristal et sur poudre grâce à des mesures de comportement ONL.

2.2.1.1 Synthèse

Le sel $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$ a été préparé lors de synthèses solvothermales ; un mélange équimolaire de chlorure de cystamine et d'iodure de plomb (II) est ajouté à une solution d'acide iodhydrique dans de l'acétonitrile. Le mélange réactionnel est porté à 100°C pendant 10 à 24 heures puis refroidi, et les cristaux obtenus sont filtrés et lavés à l'acétonitrile puis à l'acétate d'éthyle froids. Le sel $\alpha–[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$ est obtenu en phase majoritaire, et sont également présents des cristaux cubiques incolores de NH_4I. La présence de ce dernier indique qu'au cours de la synthèse, la cystamine se décompose. Les conditions de synthèses sont cruciales dans l'obtention de ce composé, étant donné que la variation d'un seul paramètre expérimental peut diriger la cristallisation d'autres cristaux. Par exemple, une durée du palier à 100°C dépassant les 24 heures, ou une diminution de la concentration des réactifs, induit une décomposition importante de la cystamine ainsi que la formation en phase majoritaire du sel cubique NH_4I. Autre exemple, une température de synthèse moins élevée (80°C) conduit à la formation de cristaux de $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_5 \cdot H_3O$.

Tableau 2.1 – Synthèse du sel $\alpha–[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$ à 100° - influence de la concentration en cystamine (à droite, seuls sont indiqués les anions iodoplombates des cristaux obtenus en phase majoritaire, le cation organique étant la cystamine diprotonée)

	PbI_2	Cys ;2HCl	Acétonitrile	HI	Anions
1	184,4 mg	90,08 mg	4 mL	1 mL	0D-PbI_6^{4-}
2	184,4 mg	180,16 mg	4 mL	1 mL	1D-PbI_5^{3-}

Enfin, la stœchiométrie est un autre facteur à prendre en considération, ce qui illustre la richesse structurale des phases accessibles à partir de la cystamine. Le tableau 2.1 rassemble les conditions de deux synthèses effectuées en parallèle et chauffées à 100°C pendant 10 heures. Seules diffèrent les quantités de cystamine employées. Dans le cas où les réactifs sont en

[101] N. Louvain, N. Mercier, J. Luc, and B. Sahraoui *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 23, p. 3592, 2008.

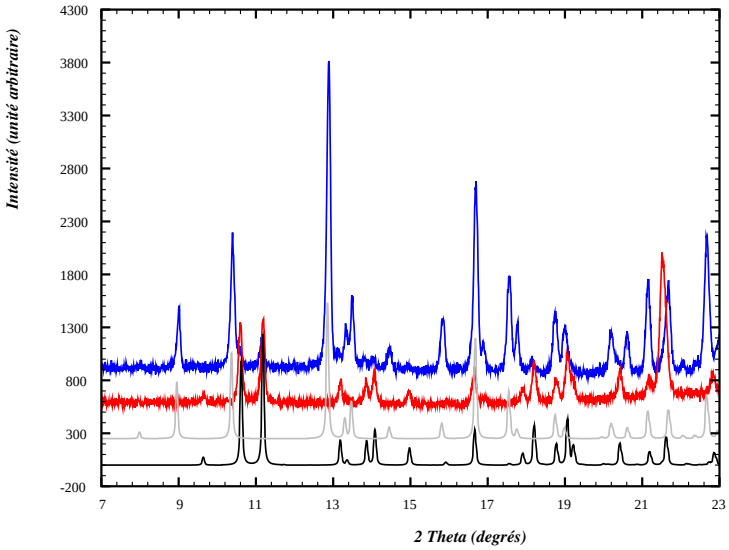


Figure 2.3 – Diagrammes de diffraction X sur poudre de produits obtenus lors de la synthèse de $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$ (voir tableau 2.1) et diagrammes théoriques des composés $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$ et $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_5 \cdot H_3O$ - de bas en haut : lazy de $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$ (noir), lazy de $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_5 \cdot H_3O$ (gris), cristaux obtenus lors de la synthèse **1** (rouge) et cristaux obtenus lors de la synthèse **2** (bleu)

quantités équimolaires (synthèse **1**), les cristaux obtenus en phase majoritaire sont ceux du composé $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$, alors que lorsque la quantité de cystamine initiale est supérieure, toutes choses étant égales par ailleurs, on obtient majoritairement des cristaux jaunes du composé $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_5 \cdot H_3O$. Dans les deux cas, on obtient également des cristaux de NH_4I. La quantité initiale de cystamine étant supérieure dans la synthèse **2**, on peut supposer que la quantité finale doit donc être également supérieure malgré une décomposition partielle, ce qui change radicalement les conditions de synthèse et donc la composition des cristaux.

Ces résultats sont illustrés sur la figure 2.3 par la comparaison des diagrammes de diffraction X sur poudre des cristaux obtenus avec les diagrammes théoriques des deux composés $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$ et $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_5 \cdot H_3O$. Sur cette figure, il apparaît que les réflections du diagramme des cristaux majoritaires de la synthèse **2** (diagramme bleu) peuvent être indexées dans la maille du composé unidimensionnel $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_5 \cdot H_3O$, et tandis que celles du diagramme de la synthèse **1** (diagramme rouge) s'indexent dans la maille du composé $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$.

Les cristaux obtenus sont sélectionnés "à la main" sous un microscope binoculaire, et sont de qualité suffisante pour une étude structurale sur monocristal. De plus, la transition de phase entre les composés $\alpha-$ et $\beta - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$ n'affecte pas la cristallinité, ce qui a permis d'effectuer une étude cristallographique complète sur un seul et même monocristal à température ambiante (293 K) et haute température (348 K).

2.2.1.2 Description structurale

Tableau 2.2 – Données cristallographiques et paramètres expérimentaux de $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$

$[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$				**Expérience**	
orthorhombique,		***Pna*2$_1$**,	**293K**	Synthèse:	solvothermale
a=	30,166(9) Å	α=	90°	Solvant:	acétonitrile
b=	27,418(3) Å	β=	90°	Temp. :	373K
c=	8,9962(1) Å	γ=	90°	**Cristaux**	
V=	7441(3) Å^3	R1=	0,0453	Forme:	plaquette
8223 réf $> 2\sigma$(I),		376 paramètres		Couleur:	jaune pâle

La structure du composé $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$ a été résolue à 293 K (température contrôlée) et les principaux paramètres d'affine-

ment sont rassemblés dans le tableau 2.2. L'unité asymétrique est composée au total de quatre-vingt quatorze atomes indépendants en position générale, dont cinquante-deux sont des atomes différents de l'hydrogène. En détails, l'unité asymétrique est constituée de trois octaèdres PbI_6^{4-}, de trois molécules de cystamine diprotonée et de six atomes d'oxygène. La structure est constituée d'octaèdres PbI_6^{4-} isolés séparés les uns des autres par les cations organiques, et les ions hydronium H_3O^+ dont les atomes d'hydrogène n'ont pas été inclus dans l'affinement (figure 2.4). Les quatre charges négatives d'une entité PbI_6^{4-} sont contre-balancées par les deux charges positives d'une molécule de cystamine et deux charges de deux ions H_3O^+. Un des iodes de l'un des octaèdres PbI_6 est désordonné sur deux positions, le taux d'occupation étant égal à 0,5. Concernant les molécules, deux sur trois ont leur pont disulfure désordonné, chaque composante majoritaire du désordre ayant été affinée avec un taux d'occupation égal à 0,66 (groupement disulfure S1–S2) et 0,59 (groupement disulfure S3–S4). Pour chaque molécule désordonnée, les deux composantes ont des hélicités opposées (figure 2.6).

Tableau 2.3 – Données cristallographiques et paramètres expérimentaux de $\beta - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$

$\mathbf{[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O}$				**Expérience**	
orthorhombique,	$\boldsymbol{Pna2_1}$,		**348K**	Synthèse:	solvothermale
a=	10, 0340(6) Å	α=	90°	Solvant:	acétonitrile
b=	27.418(3) Å	β=	90°	Temp. :	373K
c=	9.0118(1) Å	γ=	90°	**Cristaux**	
V=	$2484,2(1)$ Å^3	R1=	0, 0411	Forme:	plaquette
3596 réf $> 2\sigma$(I),		163 paramètres		Couleur:	jaune pâle

La structure du composé $\beta - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$ a été résolue à 348 K (température contrôlée) et les principaux paramètres d'affinement sont rassemblés dans le tableau 2.3. La structure de la phase β peut être considérée comme une sous-structure de la phase α étant donné que l'axe a_β correspond à un tiers de l'axe a_α (figure 2.7). Le volume de maille est donc trois fois moindre que celui de la phase α. L'unité asymétrique est composé d'une entité octaédrique PbI_6^{4-} en position générale dont la charge est contre-balancée par une molécule de cystamine et deux ions H_3O^+ (les atomes d'hydrogène de ces ions ne sont pas inclus dans l'affinement structural) en position générale (figure 2.5). L'un des iodes de l'octaèdre PbI_6 est désordonné sur deux positions (taux d'occupations affinés à 0,60 et 0,40), et la molécule de cystamine est désordonnée sur deux positions dont les taux d'occupation affinés sont égaux à 0,35 et 0,65, et chaque composante présente la même hélicité (M ou P).

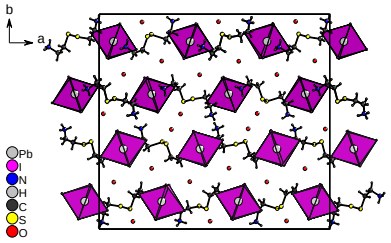


Figure 2.4 – Structure cristalline du sel α – $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$ - pour clarifier la figure, seule la composante majoritaire des molécules désordonnées est montrée

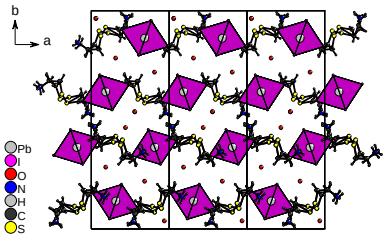


Figure 2.5 – Structure cristalline du sel β – $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$

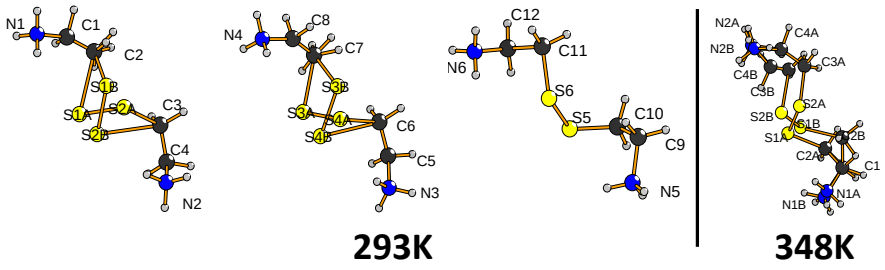


Figure 2.6 – Conformations des molécules de cystamine diprotonées dans α– et β – $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$ - certains atomes sont désordonnés sur deux positions conduisant aux composantes A (majoritaire) et B (minoritaire) [Angles de torsion - α : C2–S1A–S2A–C3 94,2(10)°, C2–S1B–S2B–C3 -94,1(13)°, C6–S4A–S3A–C7 84,7(9)°, C6–S4B–S3B–C7 -99,3(11)°, C10–S5–S6–C11 -85,7(10)° ; β : C2A–S1A–S2A–C3A 90,7(80)°, C2B–S1B–S2B–C3B 111,4(74)°]

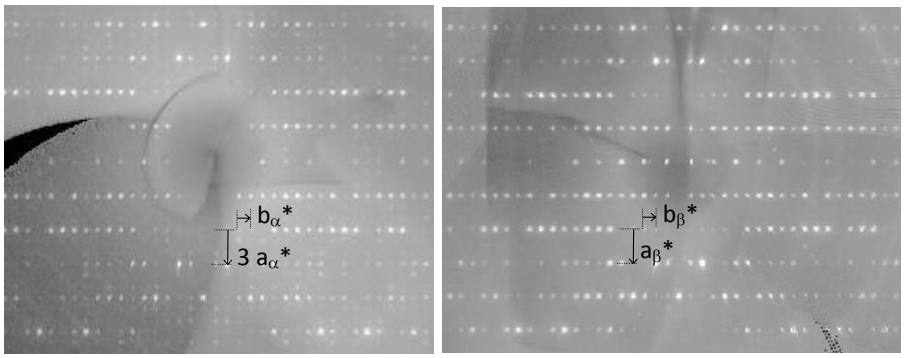


Figure 2.7 – Reconstruction de plans de type $hk1$ du réseau réciproque à partir des images de diffraction X sur monocristal collectées pour α– et β – $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$ montrant la sur-structure de la phase α ($a_\alpha = 3a_\beta$)

Au cours de la transition de phase, la conformation hélicoïdale des molécules de cystamine change. Comme on peut le voir sur la figure 2.8, les molécules du plan (ac) de $\alpha-[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$ sont d'hélicité M ou P, alors qu'à 348K, toutes les molécules d'un même plan ont la même conformation (M ou P).

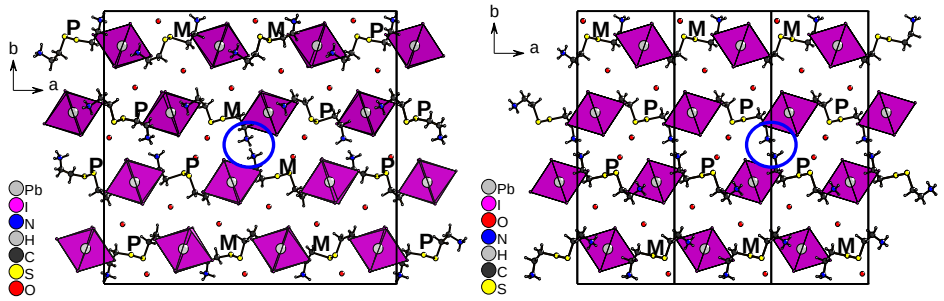


Figure 2.8 – Vue selon l'axe c des structures cristallines $\alpha-$ (gauche) et $\beta-$ $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$ (droite) - **M** et **P** indiquent l'hélicité des différentes molécules de cystamine (seule la composante majoritaire des molécules désordonnées est présente pour chaque phase), les ammoniums sélectionnés sont entourés d'un cercle bleu

La capacité qu'a la molécule de cystamine à changer de conformation à l'état solide est une caractéristique intéressante qui permet l'obtention de ces deux phases. Deux effets peuvent être à l'origine de cette transition. Tout d'abord, il est connu qu'un changement dans l'organisation des liaisons hydrogène à l'interface organique/inorganique peut induire une transition de phase. La figure 2.8 met en évidence deux régions où se situent des groupements ammoniums voisins et on peut remarquer un net changement dans leur orientation respective avec la température, ceci pouvant déstabiliser la géométrie de la molécule et provoquer la transition. Enfin, le groupement disulfure lui-même peut être influencé par l'élévation de température, présenter des distorsions (élongations de distance interatomique, variation de l'environnement proche, etc.) et induire un changement de l'organisation des liaisons hydrogène au sein de la structure. En effet, il est nécessaire de souligner la présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire $N–H\cdots S$ qui joue un rôle important dans l'établissement de la forme hélicoïdale de la molécule de cystamine. Il est également à noter que l'on peut répertorier des contacts $S\cdots I$ au sein des deux structures, contacts faibles dont les distances montrent une légère tendance à diminuer avec la température (tableau 2.4). Ces effets, qui ne sont sûrement pas les seuls puisque l'effet entropique a également une influence sur la géométrie octaédrique (désordre des atomes d'iode), conduisent au changement de conformation de certaines molécules et à la transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$.

La transition ne s'accompagne pas de variation d'enthalpie comme le suggère le diagramme DSC (Differential Scanning Calorimetry en anglais)

Tableau 2.4 – Caractéristiques géométriques des contacts S···I dans les structures $\alpha-$ et $\beta-[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$

phase α		phase β	
S···I (Å)	S–S···I (°)	S···I S···I	S–S···I(°)
3,974(1)	162,58(6)	3,809(4)	151,22(0)
3,813(2)	177,40(0)	3,986(0)	151,79(3)
3,988(8)	148,42(7)	3,868(5)	163,05(3)
3,856(3)	157,61(7)	3,657(1)	167,24(3)

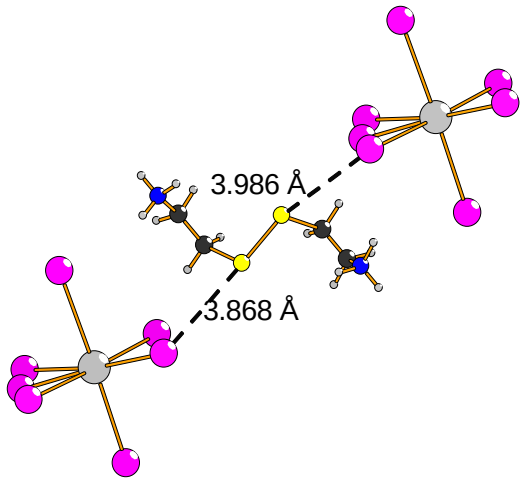


Figure 2.9 – Contacts S···I dans la structure $\beta-[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$

de la figure 2.10, elle est donc athermique et est principalement dirigée par l'augmentation de l'entropie du système, cohérente avec l'augmentation de température.

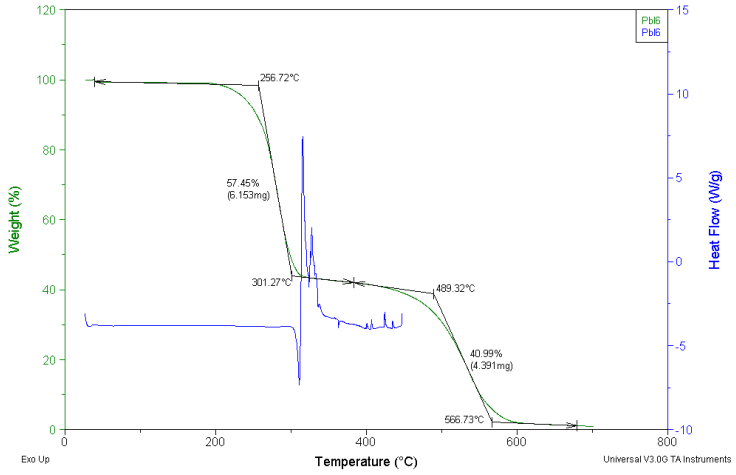


Figure 2.10 – Diagrammes ATG (en vert) et DSC (en bleu) de $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$

Les deux structures $\alpha-$ et $\beta - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$ cristallisent dans le groupe d'espace non-centrosymétrique $Pna2_1$. Les plans de glissement de type n et de type a sont à l'origine de la présence des deux conformations M et P de la cystamine dans la structure. Ce cas est donc différent de celui de la structure $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_5 \cdot H_3O$ où un même monocristal ne comporte qu'un seul type d'hélicité.

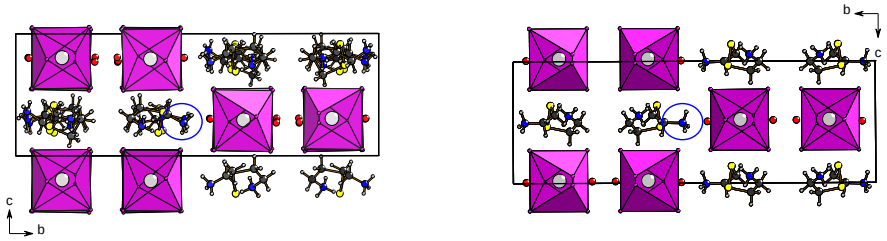


Figure 2.11 – Vue selon l'axe a des structures cristallines de $\alpha-$ (gauche) et $\beta - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$ (droite) - seule la composante majoritaire des molécules désordonnées est présente pour chaque phase, les ammoniums sélectionnés sont entourés d'un cercle bleu

Une pseudo-symétrie, un plan mirroir perpendiculaire à l'axe c, peut être mise en évidence si l'on ne considère que la partie inorganique de $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$ et induirait alors un groupe d'espace différent et centro-symétrique, $Pnam$ (groupe d'espace n° 62, non-standard). Néanmoins, cette hypothèse est invalidée si on considère la partie orga-

nique de la structure (figure 2.11). De plus, une étude du signal de Génération de Seconde Harmonique (GSH) permet d'affirmer sans ambiguïté que les deux structures, aux deux températures, sont effectivement non-centrosymétriques.

2.2.1.3 Etude de l'activité ONL du second ordre

Une étude ONL de $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$ a été réalisée conjointement par Ileana Rau et Jérôme Luc au laboratoire POMA. Les mesures de Génération de Seconde Harmonique (GSH) ont été effectuées en appliquant le modèle de Kurtz et Perry[102], le POM (3-méthyl-4-nitropyridine-1-oxyde) étant utilisé comme référence[103][104]. Le résultat de l'étude de la variation de l'intensité du signal GSH en fonction de la température est présenté sur la figure 2.12.

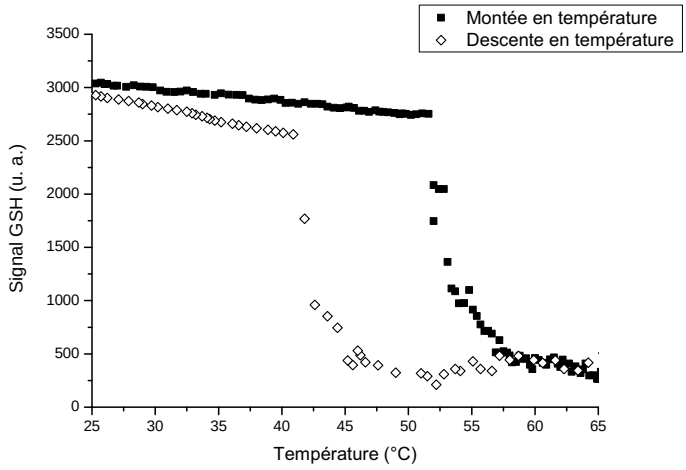


Figure 2.12 – Variation de l'intensité (corrigée) du signal GSH sur un échantillon polycristallin du composé $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$

L'intensité du signal GSH se comporte de manière monotone jusqu'à 53°C où elle présente une brusque diminution d'environ un sixième de sa valeur initiale. Cette transition est réversible avec ouverture d'un cycle d'hystérésis, le retour s'effectuant à une température d'environ 42°C. La susceptibilité optique d'ordre 2, $\chi^{(2)}$, de $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$ est approximativement égale à 2,5% de celle du POM, composé de référence.

[102] S. K. Kurtz and T. T. Perry *J. Appl. Phys.*, vol. 39, p. 3798, 1968.

[103] J. Zyss, D. S. Chemla, and J. F. Nicoud *J. Chem. Phys.*, vol. 74, p. 4800, 1981.

[104] M. Guillaume, E. Botek, B. Champagne, F. Castet, and L. Ducasse *J. Chem. Phys.*, vol. 121, p. 7390, 2004.

Etant donné que seuls les composés dont la structure cristallise dans un groupe d'espace non-centrosymétrique peuvent présenter un comportement non-linéaire d'ordre 2 vis-à-vis de la lumière, il devient alors évident que les deux phases $\alpha-$ et $\beta-[(H_3N–CH_2–CH_2–S-)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$ cristallisent bien dans un groupe d'espace non-centrosymétrique, $Pna2_1$.

2.2.2 $[(H_3N–CH_2–CH_2–S-)_2]BiI_5$

La synthèse et la caractérisation de ce composé "à l'état massif" a fait partie du travail de Wenhua Bi, stagiaire post-doctoral au laboratoire d'octobre 2005 à septembre 2006. Ce composé, $\alpha-[(H_3N–CH_2–CH_2–S-)_2]BiI_5$[52], est semblable au composé $[(H_3N–CH_2–CH_2–S-)_2]PbI_5 \cdot H_3O$ présenté en introduction, sauf qu'il n'incorpore pas d'ions hydroniums. Il subit une transition de phase à relativement basse température (approx. 35°C) qui conduit à l'obtention de la structure $\beta-[(H_3N–CH_2–CH_2–S-)_2]BiI_5$.

2.2.2.1 Synthèse

Le composé $[(H_3N–CH_2–CH_2–S-)_2]BiI_5$ a été préparé à partir d'une solution d'acétonitrile dans laquelle ont été initialement introduits en quantités stoœchiométriques l'iodure de bismuth (III) et le chlorure de cystamine, puis de l'acide iodhydrique et quelques gouttes d'eau pour solubiliser le sel de cystamine, ce dernier étant insoluble dans l'acétonitrile. La solution est placée sous agitation à une température de l'ordre de 70°C pendant 4 heures puis laissée à l'évaporation. Des cristaux prismatiques rouges en phase majoritaire sont collectés au bout de 24 heures et ont permis de déterminer la structure cristalline du sel $\alpha-[(H_3N–CH_2–CH_2–S-)_2]BiI_5$. De plus, la transition de phase entre les composés $\alpha-$ et $\beta-[(H_3N–CH_2–CH_2–S-)_2]BiI_5$ n'affecte pas la qualité des cristaux et cela nous a permis de réaliser une étude cristallographique complète sur un seul et même monocristal à température ambiante (293 K) et à haute température (333 K).

2.2.2.2 Description structurale

La structure du composé $\alpha-[(H_3N–CH_2–CH_2–S-)_2]BiI_5$ a été résolue à 293 K (température contrôlée) et les principaux paramètres d'affinement sont rassemblés dans le tableau 2.5. La résolution structurale a été effectuée dans le groupe d'espace polaire $P2_1cn$. L'unité asymétrique est composée d'un atome de bismuth et de cinq atomes d'iode en position générale, et d'une molécule de cystamine diprotonée en position générale. La charge totale portée par la partie inorganique, BiI_5^{2-}, est contre-balancée par les deux charges

[52] W. Bi, N. Louvain, N. Mercier, J. Luc, I. Rau, F. Kajzar, and B. Sahraoui *Adv. Mater.*, vol. 20, p. 1013, 2008.

positives des groupements ammoniums d'une molécule organique. La structure consiste en un empilement de rubans monodimensionnels BiI_5^{2-} dirigés selon l'axe a, chaînes zig-zag d'octaèdres BiI_6 liés par sommets entre lesquels s'intercalent les cations organiques (figure 2.13). Concernant le polyanion iodobismuthate, l'arrangement structural d'octaèdres liés par sommets est peu rencontré en comparaison avec les autres modes de coordination, notamment celui où les octaèdres sont liés par arêtes et forment des clusters (0D) ou des chaînes (1D). Notons également que la charge de la partie inorganique permet d'obtenir une structure où ne s'insèrent pas d'ions hydronium comme dans le composé $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_5 \cdot H_3O$.

Tableau 2.5 – Données cristallographiques et paramètres expérimentaux de $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]BiI_5$

$\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]BiI_5$			
orthorhombique,		$P2_1cn$,	**293K**
a=	$8,4290(1)$ Å	α=	90°
b=	$11,4437(1)$ Å	β=	90°
c=	$19,618(2)$ Å	γ=	90°
V=	$1892,4(3)$ Å^3	R1=	$0,0510$
2951 réf $> 2\sigma$(I),		115 paramètres	

Expérience	
Synthèse:	évaporation
Solvant:	acétonitrile
Temp. :	343K
Cristaux	
Forme:	prisme
Couleur:	rouge

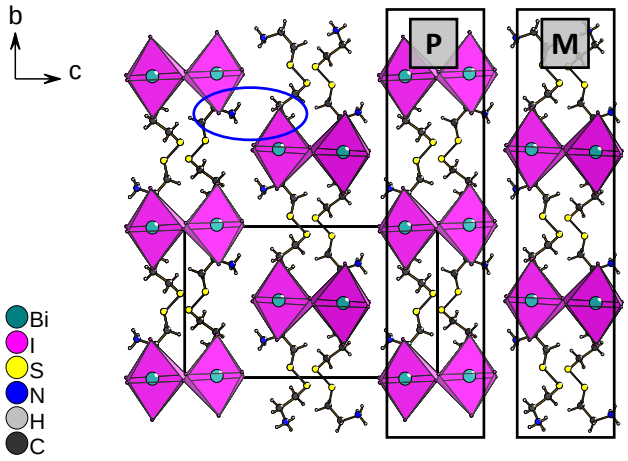


Figure 2.13 – Structure cristalline du sel $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]BiI_5$ - l'absence de centre d'inversion est indiqué par un cercle bleu, **M** et **P** indiquent l'hélicité des différentes molécules de cystamine

La structure du composé $\beta - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]BiI_5$ a été résolue à 333 K et les principaux paramètres d'affinement sont rassemblés dans le ta-

bleau 2.6. La structure cristallise dans un groupe d'espace centrosymétrique, *Pnma*. L'unité asymétrique est constituée d'un atome de bismuth en position particulière sur un plan miroir (taux d'occupation fixé à 0,5), de quatre atomes d'iode dont trois sont en position particulière également sur un plan miroir (taux d'occupation fixé à 0,5) et un en position générale, et d'un atome de soufre et un atome de carbone en position générale. L'atome de soufre est désordonné sur deux positions (taux d'occupation fixé à 0,5), et malgré différents enregistrements à différentes températures (320-360 K), il n'a pas été possible de déterminer la totalité de la demi-molécule de cystamine indépendante, le groupement $-CH_2NH_3^+$ restant impossible à localiser. De nombreux essais de collection de données et de résolution structurale dans des groupes d'espace non-centrosymétriques ont été effectués sans donner de résultats concluants.

Tableau 2.6 – Données cristallographiques et paramètres expérimentaux de $\beta - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]BiI_5$

$\beta - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]BiI_5$			
orthorhombique,	***Pnma***,	**333K**	
a=	8,509(3) Å	α=	90°
b=	11,988(2) Å	β=	90°
c=	18,906(3) Å	γ=	90°
V=	1928,6(8) Å^3	R1=	0,0396
1755 réf $> 2\sigma$(I),	57 paramètres		

Expérience	
Synthèse:	évaporation
Solvant:	acétonitrile
Temp. :	343K
Cristaux	
Forme:	prisme
Couleur:	rouge

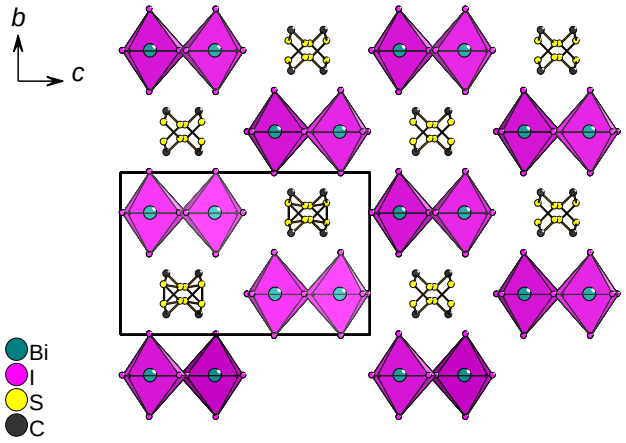


Figure 2.14 – Structure cristalline du sel $\beta - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]BiI_5$

Concernant la structure $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]BiI_5$, les cations organiques $^+H_3N(CH_2)_2SSCH_2)_2NH_3^+$ sont approximativement alignés selon l'axe b, et s'intercalent entre deux chaînes BiI_5^{2-}. Cet empilement organique/inorganique selon l'axe b formant des feuillets parallèles au plan ab peut être décrit comme dérivant d'une structure pérovskite hybride par excision. A l'intérieur de ces feuillets, mis en évidence sur la figure 2.13, les molécules possèdent toutes la même conformation chirale et définissent ainsi des feuillets homochiraux M ou P alternés selon l'axe c, l'inversion de conformation provenant de la présence du plan de glissement n perpendiculaire à l'axe c. La maille contient donc 50% de cystamine d'hélicité M, 50% d'hélicité P, comme dans le cas précédent ($[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$).

Deux différents types de liaisons hydrogène peuvent être définis à l'interface organique/inorganique. Premièrement, deux liaisons N–H $\cdots$ I ont lieu entre un groupement ammonium et les iodes équatoriaux d'une chaîne BiI_5 (N2–H2B $\cdots$ I3, 2,9840(2) Å ; N2–H2A $\cdots$ I5, 2,8361(2) Å), l'ammonium pointant directement vers l'une des cavités de la chaîne zig-zag (figure 2.15, à gauche). Deuxièmement, le second groupement ammonium pointe dans l'espace inter-chaînes, réalisant des liaisons hydrogène avec deux iodes apicaux (N1–H1B $\cdots$ I2, 3,0707(2) Å ; N1–H1A $\cdots$ I4, 2,9800(2) Å), chaque liaison se produisant avec des chaînes adjacentes (figure 2.15, à droite). Cette différence d'organisation dans le réseau de liaisons faibles interdit la présence d'un centre d'inversion entre chaînes voisines (figures 2.13 et 2.17).

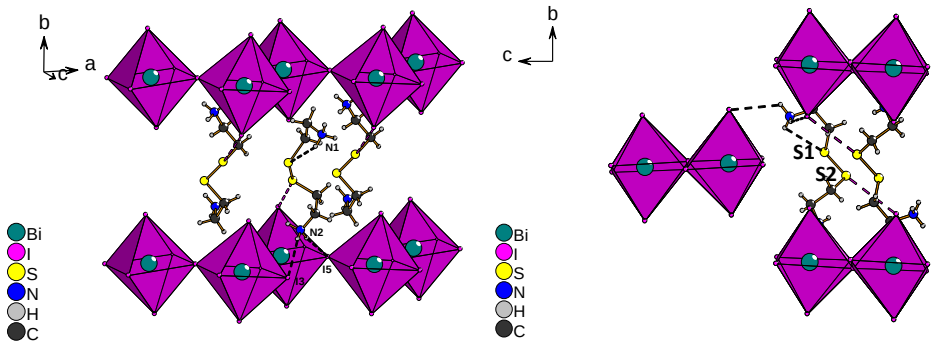


Figure 2.15 – Liaisons hydrogène (en pointillés noirs) et contacts S $\cdots$ I (en pointillés roses) dans la structure du composé $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]BiI_5$

D'autre part, une liaison intramoléculaire N–H $\cdots$ S1 se produit, cette liaison étant responsable de la forme hélicoïdale de la cystamine. Cette particularité ne se retrouve toutefois pas pour le soufre S2. En effet, celui-ci est engagé dans une liaison S $\cdots$ I avec un atome d'iode apical d'une chaîne inorganique, et n'est donc plus disponible pour participer à une autre interaction. Cette liaison non-covalente S $\cdots$ I, dont la distance est égale à 3,7156(6) Å, est plus courte que la somme du rayon de van der Waals du soufre (1,83 Å)

et du rayon ionique de l'iode (2,20 Å).

L'anion polymérique BiI_5^{2-} est non-centrosymétrique comme on peut le voir sur la figure 2.16, ceci étant souligné par les deux distances Bi–I4 différentes (3,2336(2) Å et 3,3219(2) Å). Ce fait peut être associé à la stéréoactivité de la paire libre $6s^2$ du Bi^{III} qui distord la géométrie locale de l'octaèdre BiI_6.

Lors de la transition de phase, la structure non-centrosymétrique ($P2_1cn$) à température ambiante devient centrosymétrique ($Pnma$) au-delà de 36°C. Les chaînes BiI_5 sont toujours non-centrosymétriques, mais à présent, les iodes apicaux sont reliés par un élément de symétrie, le plan miroir perpendiculaire à l'axe b (figure 2.16), et deux chaînes adjacentes sont reliées par un centre d'inversion.

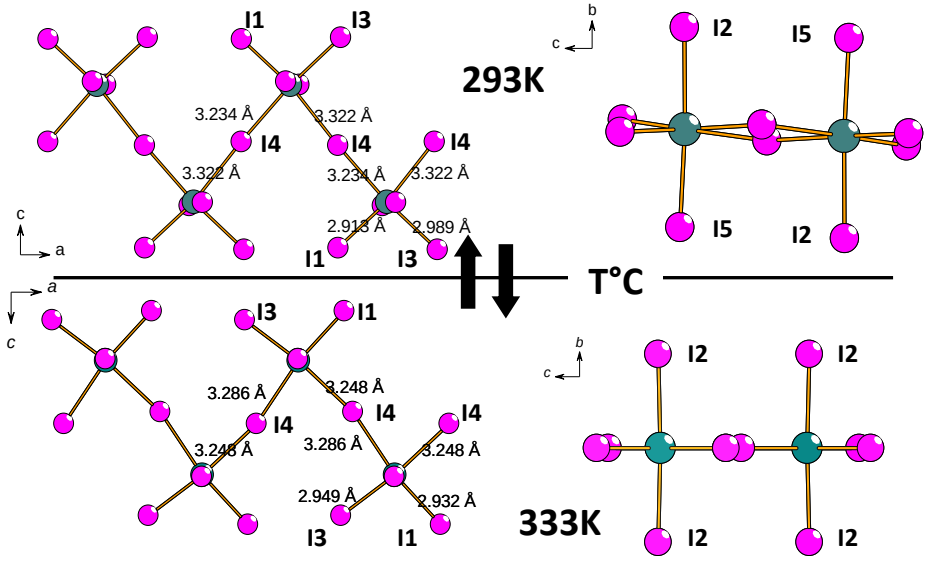


Figure 2.16 – Orientation et géométrie des chaînes BiI_5 dans les composés $\alpha-$ (en haut) et $\beta - [(H_3N–CH_2–CH_2–S-)_2]BiI_5$ (en bas) - à gauche, vue selon l'axe b et à droite, vue selon l'axe a

Dans la phase $\beta - [(H_3N–CH_2–CH_2–S-)_2]BiI_5$, le désordre de la partie organique indique la présence, pour chaque molécule désordonnée, des deux conformations chirales M et P, ceci soulignant le fait qu'au cours de la transition, la moitié des molécules de la maille ont vu leur conformation changer (figure 2.17). Discuter des différences de liaisons hydrogène entre les deux structures est impossible. Néanmoins, étant donné le réarrangement de la partie inorganique et la présence d'un centre d'inversion, on peut supposer que les deux groupements ammonium d'une même molécule interagissent de manière identique avec l'anion inorganique.

Enfin, on peut relever des distances S···I plus courtes (3,6508(4) Å

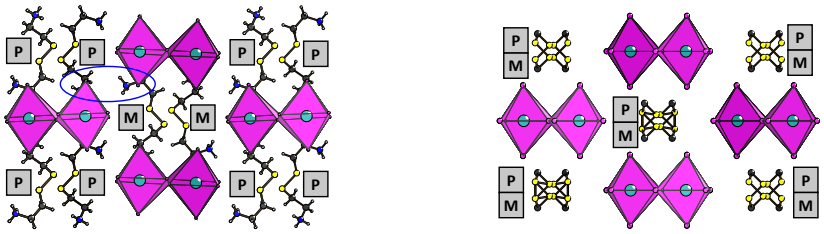


Figure 2.17 – Vue selon l'axe a des structures cristallines $\alpha-$ (gauche) et $\beta -$ $[(H_3N–CH_2–CH_2–S-)_2]BiI_5$ (droite) - **M** et **P** indiquent l'hélicité des différentes molécules de cystamine

contre 3,7156(6) Å) qu'à température ambiante. On retrouve cette tendance observée précédemment pour $[(H_3N–CH_2–CH_2–S-)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$, c'est-à-dire que les distances $S \cdots I$ diminuent avec la température. On peut émettre l'hypothèse qu'en plus des changements de liaisons hydrogène à l'interface, changements étant principalement à l'origine de la transition, un changement au niveau des interactions $S \cdots I$ peut influencer le comportement du composé $[(H_3N–CH_2–CH_2–S-)_2]BiI_5$ en fonction de la température. Néanmoins, la faculté que possède la cystamine à changer de conformation à l'état solide est une caractéristique intéressante et l'environnement cristallin du pont disulfure est certainement d'une relative importance étant donné que dans le cas présent, la transition a lieu à une température relativement faible.

Une étude du signal GSH a permis de valider la présente étude structurale. Cette étude du comportement ONL a été réalisée tout d'abord à l'état massif, sur un échantillon polycristallin, puis sur film mince cristallisé du composé $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S-)_2]BiI_5$.

2.2.2.3 Etude de l'activité ONL à l'état massif

Une étude ONL de $\alpha-[(H_3N–CH_2–CH_2–S-)_2]BiI_5$ a été réalisée conjointement par Ileana Rau et Jérôme Luc au laboratoire POMA. Les mesures de Génération de Seconde Harmonique (GSH) ont été effectuées en appliquant le modèle de Kurtz et Perry[102], le POM (3-méthyl-4-nitropyridine-1-oxyde) et un cristal de quartz (SiO_2) Y-cut étant utilisés comme références[103][104]. Le résultat de l'étude de la variation de l'intensité du signal GSH en fonction de la température est présenté sur la figure 2.18.

L'intensité du signal GSH présente un comportement monotone jusqu'à 37°C qui est suivi par une brusque diminution, l'intensité s'annulant alors complètement. Ce premier résultat est en bon accord avec l'étude structurale qui a révélée qu'à température ambiante, $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S-)_2]BiI_5$

[102] S. K. Kurtz and T. T. Perry *J. Appl. Phys.*, vol. 39, p. 3798, 1968.

[103] J. Zyss, D. S. Chemla, and J. F. Nicoud *J. Chem. Phys.*, vol. 74, p. 4800, 1981.

[104] M. Guillaume, E. Botek, B. Champagne, F. Castet, and L. Ducasse *J. Chem. Phys.*, vol. 121, p. 7390, 2004.

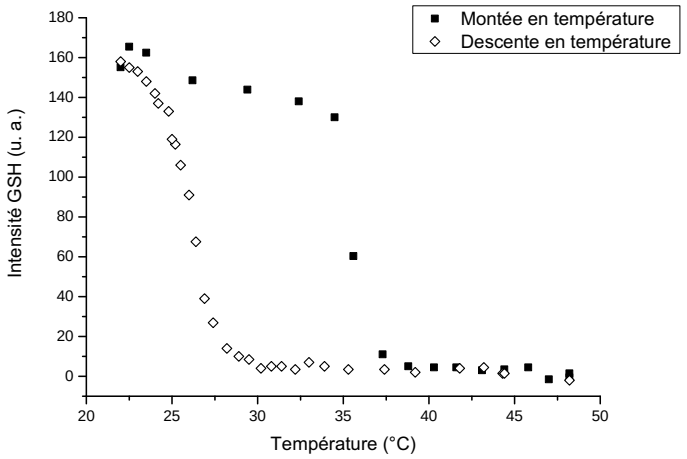


Figure 2.18 – Variation de l'intensité du signal GSH sur un échantillon polycristallin du composé $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]BiI_5$

est non-centrosymétrique puis, au-delà de la température de transition, $\beta - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]BiI_5$ est centrosymétrique et donc ne peut présenter une activité ONL du second ordre. Cette transition est réversible avec ouverture d'un cycle d'hystérésis, le retour s'effectuant à une température d'environ 28°C. La réversibilité observée au cours de l'étude ONL confirme les résultats obtenus sur monocristal. La susceptibilité optique d'ordre 2, $\chi^{(2)}$, de $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]BiI_5$ est approximativement égale à 2,5% de celle du POM, et 30% de celle du cristal de quartz.

2.2.2.4 Etude de l'activité ONL de films minces

Une étude du comportement ONL de films minces cristallisés du composé $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]BiI_5$ a été réalisée par Jérôme Luc au laboratoire POMA. Les mesures de Génération de Seconde Harmonique (GSH) ont été effectuées en appliquant le modèle de Herman et Hayden[105], le POM (3-méthyl-4-nitropyridine-1-oxyde) et un cristal de quartz (SiO_2) Y-cut étant utilisés comme références. Le modèle théorique utilisé ici pour analyser les mesures de Génération de Troisième Harmonique (GTH) est le modèle de Kajzar et Messier[106][107], un verre de silice (fused silica) de 1 mm d'épaisseur étant utilisé comme référence.

[105] W. N. Herman and L. M. Hayden *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 12, p. 416, 1995.

[106] F. Kazjar, J. Messier, and C. Rosilio *J. Appl. Phys.*, vol. 60, p. 3040, 1986.

[107] X. H. Wang, D. P. West, N. B. McKeown, and T. A. King *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 15, p. 1895, 1998.

Le résultat de l'étude de la variation de l'intensité des signaux GSH et GTH en fonction de la température est présenté sur la figure 2.19.

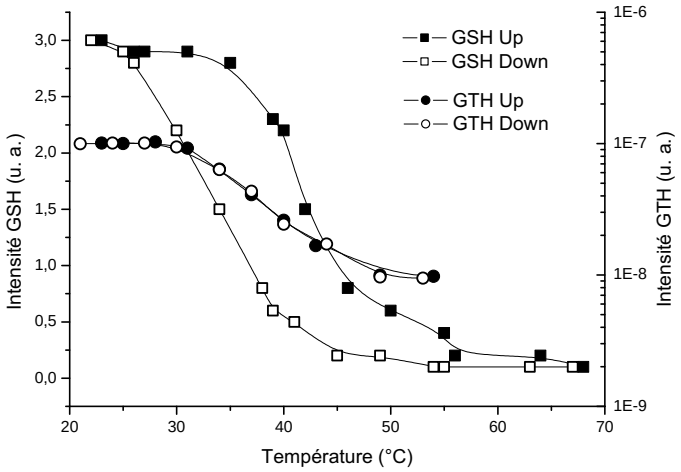


Figure 2.19 – Variation de l'intensité des signaux GSH et GTH sur un film mince du composé $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]BiI_5$

Avant toute chose, les mesures ont été effectuées sur un film mince cristallisé (figure 2.20). Bien que quelques films d'hybrides à base de métaux divalents M^{II} (M=Pb, Sn, Cu) ont déjà été reportés[11][108], les films de Bi^{III} sont relativement rares[41][109][110]. L'obtention de ce dernier s'est avérée délicate et la technique la plus efficace est celle du "drop-casting" où une solution concentrée du composé est déposée sur une lame de verre puis évaporée de manière très rapide. Le solvant utilisé est l'acétonitrile, et une fois le film formé, les parties indésirables ont été grattées au moyen d'un scalpel pour éviter la présence de poudre résiduelle. Le spin-coating nous a conduit vers des films d'épaisseur systématiquement insuffisante pour une étude ONL (de l'ordre de 50 nm, épaisseur déterminée au profilomètre optique).

Le comportement du signal GSH est analogue à celui obtenu pour le composé à l'état massif, présentant les mêmes valeurs de susceptibilité d'ordre 2. La différence principale provenant de la variation en fonction de la température, l'hystérésis étant légèrement plus large, ce fait pouvant être corrélé

[11] D. B. Mitzi *Prog. Inorg. Chem.*, vol. 48, p. 1, 1999.

[108] D. B. Mitzi *Chem. Mater.*, vol. 13, p. 3283, 2001.

[41] D. B. Mitzi and P. Brock *Inorg. Chem.*, vol. 40, p. 2096, 2001.

[109] T. Kodzasa, T. Kawasaki, H. Ushijima, H. Matsuda, Y. Nakao, and T. Kamata *Nonlinear Opt.*, vol. 22, p. 357, 1999.

[110] T. Kodzasa, H. Ushijiwa, and T. Kamata *J. Natl. Inst. Mater. Chem. Res.*, vol. 8, p. 131, 2000.

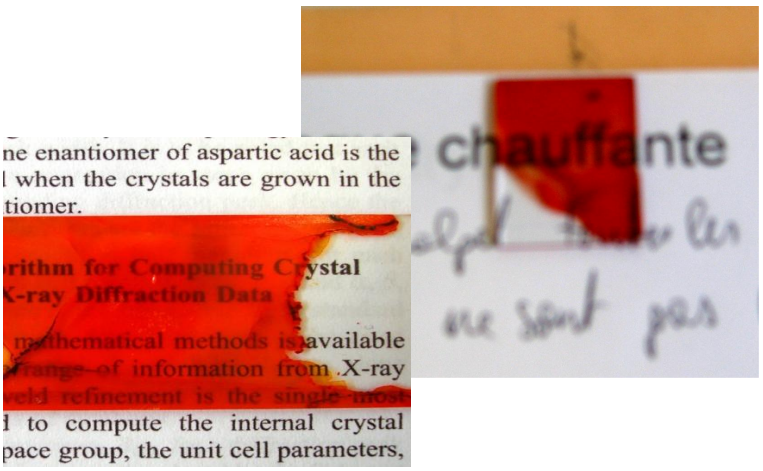


Figure 2.20 – Films minces cristallisés de $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]BiI_5$

avec la contrainte imposée à la structure par la mise en forme sous forme de film mince. Le signal GTH, 66 fois plus élevé que celui de la référence ($1,32.10^{-20}$ m^2V^{-2} contre 2.10^{-22} m^2V^{-2})[111][112], montre clairement que ce composé, $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]BiI_5$ est un excellent candidat pour une utilisation comme matériau ONL. Le signal GTH décroît après la température de transition pour arriver à une valeur approximativement égale à 1/10 de sa valeur initiale, et ne présente pas d'ouverture cycle d'hystérésis.

Les signaux GTH étant fortement dépendants de la présence (ou non) de moments dipolaires, et totalement indépendants de la non-centrosymétrie, le comportement du signal GTH peut s'expliquer par le passage de la structure $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]BiI_5$, cristallisée dans le groupe d'espace polaire $P2_1cn$, à la structure $\beta - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]BiI_5$, groupe d'espace $Pnma$. Le retour vers la phase α initiale s'effectue en deux températures différentes d'après les mesures ONL, étant donné que le retour, d'après la courbe GSH, a lieu à 30-35°C, tandis que le retour d'après le signal GTH a lieu à plus haute température. La valeur absolue des températures de transition affichée par les mesures ONL est fortement dépendante du dispostif de chauffage utilisé, et un étalonnage parfait est difficile. Néanmoins, ces résultats de transition en deux étapes ont été vérifiés par une analyse DSC (figure 2.21). Lors du retour à température ambiante, on peut supposer alors qu'il se produirait à l'état solide une première transition structurale à laquelle le signal GTH serait sensible et qui impliquerait une modification des moments dipolaires, puis une seconde transition à laquelle le signal GSH serait

[111] C. Bosshard, U. Gubler, P. Kaatz, W. Mazerant, and U. Meier *Phys. Rev. B*, vol. 61, p. 10688, 2000.

[112] U. Gubler and C. Bosshard *Phys. Rev. B*, vol. 61, p. 10702, 2000.

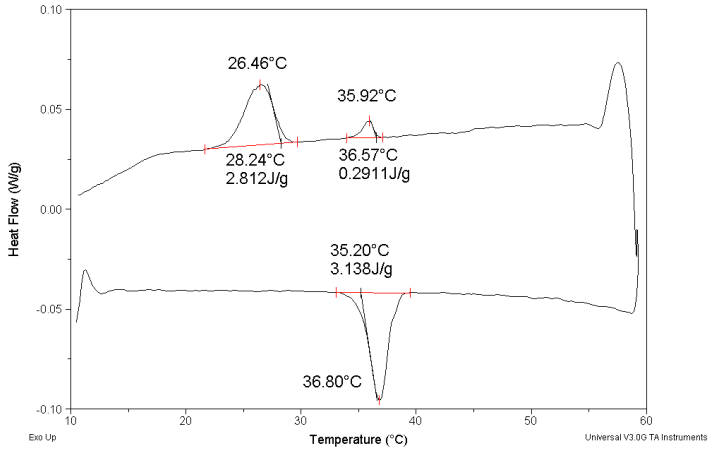


Figure 2.21 – Diagramme DSC de $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]BiI_5$ montrant la réversibilité de la transition

sensible et qui impliquerait cette fois au moins un changement de conformation des groupements ammoniums à l'interface organique/inorganique (induisant ou non l'absence de centre d'inversion).

2.2.3 $[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$

Ce dernier composé présenté ici n'incorpore pas la molécule de cystamine, mais le dication diméthyl(2-éthylammonium)sulfonium[113]. Celui-ci, obtenu *in situ*, possède un groupement ammonium ainsi qu'un groupement sulfonium, atome de soufre au degré d'oxydation -II et porteur d'une charge positive, ceci en faisant un dication dissymétrique particulier. Il nous permet d'introduire un groupement fonctionnel rare dans les halogénométallates (un seul autre iodométallate hybride à base d'alkylsulfonium est connu à ce jour[114]) et d'étudier son impact sur leurs propriétés. On prêtera attention tout particulièrement à l'environnement du soufre en comparaison avec ce que l'on a déjà rencontré dans les hybrides à base de cystamine.

Le composé polaire $\alpha - [(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ subit une transition de phase à 75°C au cours de laquelle les molécules organiques changent de conformation, ceci conduisant à la structure cristalline apolaire du composé $\beta - [(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$. Nous présentons ci-après l'étude structurale des deux phases $\alpha-$ et $\beta - [(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ réalisée sur monocristal et sur poudre, ainsi que l'étude du comportement ONL en fonction de la température.

[113] R. Fikentscher and F. Miksovsky *U.S. Patent*, p. 3793370, 1974.

[114] H. Paulsson, M. Berggrund, A. Fisher, and L. Kloo *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 12, p. 2352, 2003.

2.2.3.1 Synthèse

Le composé $[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ a été préparé par voie solvothermale. Un équivalent de BiI_3 et un demi-équivalent de chlorure de cystamine sont ajoutés à une solution concentrée d'acide iodhydrique dans le méthanol et l'autoclave est chauffé à 85°C pendant 2 heures puis refroidit pendant 12 heures. Les cristaux obtenus, prismatiques de couleur rouge sombre à violet, sont filtrés et lavés à l'acétate d'éthyle froid.

Le dication $^+H_3N(CH_2)_2S^+(CH_3)_2$, le diméthyl(2-éthylammonium)sulfonium, est obtenu *in situ* et résulte *a priori* de l'attaque nucléophile de CH_3I par le pont disulfure de la cystamine. L'iodométhane n'est pas introduit en tant que réactif mais provient de la réaction d'halogénation du méthanol par de l'acide iodhydrique, et sa présence a été montrée par spectroscopie RMN ^1H (δ=2,16 ppm). Une hypothèse de mécanisme a été émise en faisant intervenir la disproportionation du pont disulfure (S^{-I}) pour obtenir un dication ammonium/sulfonium (S^{-II}) et un halogénure de sulfényle $^+H_3N(CH_2)_2SI$ (S^0). Si on suit cette hypothèse, un équivalent de cystamine donnerait donc un équivalent de $^+H_3N(CH_2)_2S^+(CH_3)_2$.

$$^+H_3N(CH_2)_2SS(CH_2)_2NH_3^+ \; + \; 2CH_3I \longrightarrow$$

$$^+H_3N(CH_2)_2S^+(CH_3)_2 \; + \; I^- \; ^+H_3N(CH_2)_2SI$$

Des synthèses ont été réalisées dans le but de confirmer cette hypothèse, et les résultats sont consignés dans le tableau 2.7. Pour une même quantité de BiI_3, nous avons fait varier la stœchiométrie du chlorure de cystamine, les quantités de méthanol et d'acide iodhyrique étant constantes. Les produits bruts de réaction, $[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$, ont été pesés après séchage à l'étuve à 40°C, et les rendements calculés par rapport à la quantité initiale de BiI_3. Avec un excès de cystamine par rapport au iodure de bismuth, le rendement est supérieur à 100%, le composé $[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ est obtenu en phase majoritaire mais le diagramme de diffraction sur poudre nous indique la présence d'impuretés. En partant de quantités stœchiométriques, le rendement est égal à 90%, et la phase obtenue est pure. Lorsque la stœchiométrie en cystamine est deux fois moindre que celle de BiI_3, on s'attend à avoir un rendement au maximum égal à 50% (si la phase obtenue est pure). Il est égal à 70% et la phase obtenue est pure. Ce résultat indique qu'*a priori* un équivalent de cystamine conduirait à non pas un mais deux équivalents de diméthyl(2-éthylammonium)sulfonium.

Cette dernière hypothèse est confirmée par la dernière stœchiométrie où sont mis en jeu un équivalent de BiI_3 pour un quart de chlorure de cystamine et pour laquelle le rendement est de 50%, et la phase pure (contrôlée par diffraction des rayons X sur poudre, et analyse élémentaire). Ceci ne permet pas de déterminer le mécanisme de cette réaction de substitution nucléophile mais elle écarte cependant quelques hypothèses. Si la réaction

de disproportionation du groupement disulfure n'a pas lieu, cela soulève un autre problème : quelle est l'espèce qui va réduire le pont disulfure ? Cette question est délicate car la réaction a lieu dans une boîte noire (synthèse solvothermale) et parmi les réactifs introduits, les ions iodures pourraient réduire le disulfure, eux-mêmes étant oxydés en diiode. Le filtrat final est bi-phasé. La phase majoritaire supérieure est la solution de méthanol et d'acide iodhydrique dans laquelle est dissous l'iodure de bismuth en excès (si le chlorure de cystamine est le réactif limitant) qui donne à cette solution une coloration orange. La seconde phase, minoritaire, est de couleur jaune à ocre, et est constituée d'iodométhane. On peut supposer que l'hypothèse faisant intervenir l'oxydation des ions iodures est tout à fait probable.

Tableau 2.7 – Exploration de la stœchiométrie en cystamine dans la synthèse du composé $\alpha-[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ et rendements - les calculs sont basés sur la quantité de bismuth initiale, les produits étant pesés après séchage des cristaux à l'étuve à 40°C

BiI_3, mol.	Cys ; 2HCl, mol.	Rendement, % Bi
6.10^{-4}	$9,0.10^{-4}$	111%
6.10^{-4}	$6,0.10^{-4}$	90%
6.10^{-4}	$4,5.10^{-4}$	82%
6.10^{-4}	$3,0.10^{-4}$	71%
6.10^{-4}	$1,5.10^{-4}$	50%

Ce type de réaction *in situ* est une voie de synthèse intéressante car elle permet d'isoler des phases cristallisées incorporant des cations originaux. Ce type de réaction de méthylation a déjà été mis à profit dans d'autres synthèses solvothermales pour obtenir *in situ* le dication méthylviologène (1,1'-diméthyl-4,4'-bipyridinium) à partir de bipyridine[115]. Dans ce cas, l'espèce réductrice est supposée être le méthanol[116], ce qui pourrait également être une éventualité dans notre cas étant donné que le pouvoir réducteur de cet alcool a déjà été soupçonné dans la synthèse d'halogénocuprates hybrides à base de Cu^I[117][85].

Les cristaux de $\alpha-[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ obtenus sont de qualité suffisante pour une étude structurale, et la transition de phase, réversible, n'affecte pas la cristallinité, ce qui a permis une étude cristallographique complète en fonction de la température des deux composés $\alpha-[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ et $\beta-[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$.

[115] G. Xu, G.-C. Guo, M.-S. Wang, Z.-J. Zhang, W.-T. Chen, and J.-S. Huang *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 46, p. 3249, 2007.

[116] J.-J. Hou, C.-H. Guo, and X.-M. Zhang *Inorg. Chim. Acta*, vol. 359, p. 3991, 2006.

[117] R. D. Willett, J. R. Jeitler, and B. Twamley *Inorg. Chem.*, vol. 40, p. 6502, 2001.

[85] N. Louvain, N. Mercier, and M. Kurmoo *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 10, p. 1654, 2008.

2.2.3.2 Description structurale

Tableau 2.8 – Données cristallographiques et paramètres expérimentaux de $\alpha - [(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$

$\alpha - [(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$				**Expérience**	
orthorhombique,		$P2_1cn$,	**293K**	Synthèse:	solvothermale
a=	$8,4634(7)$ Å	α=	90°	Solvant:	méthanol
b=	$12,5928(5)$ Å	β=	90°	Temp. :	358K
c=	$16,362(2)$ Å	γ=	90°	**Cristaux**	
V=	$1743,8(8)$ Å^3	R1=	$0,0367$	Forme:	prisme
3691 réf $> 2\sigma$(I),		114 paramètres		Couleur:	violet

La structure du composé $\alpha - [(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ a été résolue à 293 K (température contrôlée) et les principaux paramètres d'affinement sont rassemblés dans le tableau 2.8. La résolution structurale a été effectuée dans le groupe d'espace polaire $P2_1cn$. L'unité asymétrique est composée d'un atome de bismuth et de cinq atomes d'iode en position générale, ainsi que d'une molécule du dication diméthyl(2-éthylammonium)sulfonium en position générale qui va contre-balancer la charge négative de la partie inorganique. La structure consiste, comme dans les composés $\alpha-$ et $\beta - [(H_3N–CH_2–CH_2–S-)_2]BiI_5$ vus précédemment, en un empilement de chaînes zig-zag BiI_5^{2-} d'octaèdres liés par sommets et dirigées selon l'axe a (figure 2.22). La partie organique cationique s'intercale entre les châines anioniques. Contrairement aux chaînes BiI_5 du composé $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S-)_2]BiI_5$ que l'on pouvait considérer comme parallèles, les chaînes sont ici, si l'on regarde le plan équatorial d'un ruban BiI_5, dirigées à 90° les unes des autres.

La structure du composé $\beta - [(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ a été résolue à 353 K (température contrôlée) et les principaux paramètres d'affinement sont rassemblés dans le tableau 2.9. L'unité asymétrique est composée d'un atome de bismuth et de cinq atomes d'iode en position générale, ainsi que d'une molécule $^+H_3N(CH_2)_2S^+(CH_3)_2$ en position générale (figure 2.23). L'un des atomes de carbone portés par l'atome de soufre du groupement diméthyl-sulfonium est désordonné sur deux positions voisines dont les taux d'occupations affinés sont 0,55 et 0,45.

La résolution structurale a été effectuée dans le groupe d'espace noncentrosymétrique et apolaire $P2_12_12_1$, indiquant que la polarité présente dans la structure de $\alpha - [(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ a été annulée au cours de la transition.

Comme on peut le voir sur la figure 2.24, lors de la transition, le dication

Tableau 2.9 – Données cristallographiques et paramètres expérimentaux de β – $[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$

$\beta - [(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$				**Expérience**	
orthorhombique,		$P2_12_12_1$,	**353K**	Synthèse:	solvothermale
a=	8,5359(9) Å	α=	90°	Solvant:	méthanol
b=	12,7535(8) Å	β=	90°	Temp. :	358K
c=	16,192(2) Å	γ=	90°	**Cristaux**	
V=	1762,7(5) Å^3	R1=	0,0454	Forme:	prisme
3073 réf $> 2\sigma$(I),		114 paramètres		Couleur:	violet

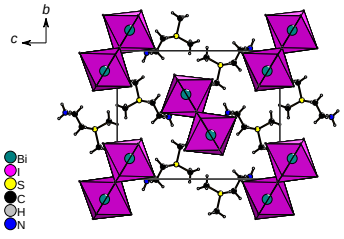


Figure 2.22 – Structure cristalline du sel $\alpha - [(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$

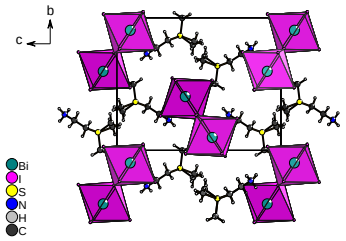


Figure 2.23 – Structure cristalline du sel $\beta - [(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$

organique change de conformation et d'arrangement structural. A température ambiante, le dication adopte la conformation *cis* par rapport à la liaison C1-C2, tandis qu'à 353 K, les groupements ammonium $-NH_3$ et diméthylsulfonium $-S(CH_3)_2$ sont en *trans* l'un par rapport à l'autre (figure 2.25). L'angle de torsion N–C1–C2–S passe de 74,87(8) ° à 293 K à 171,19(9)° à 353 K.

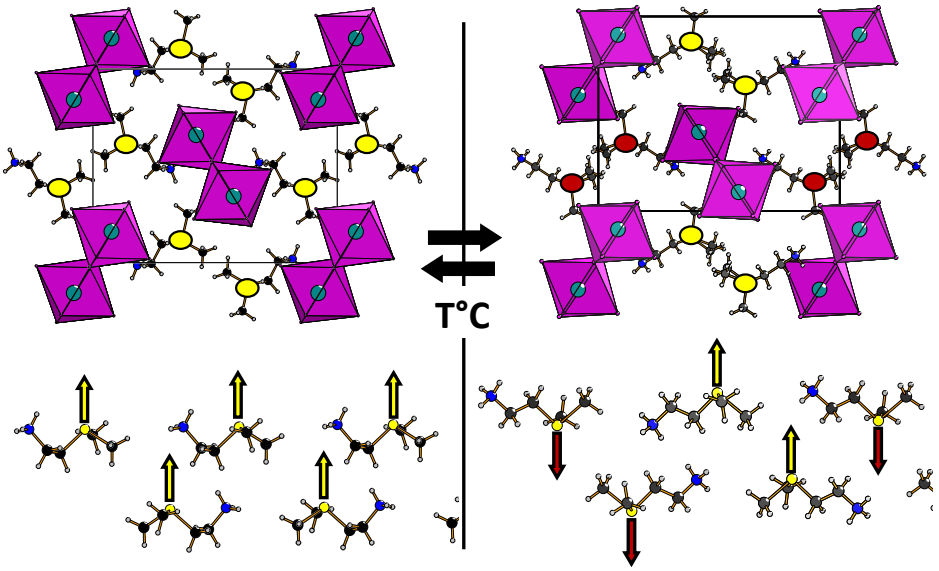


Figure 2.24 – Vue générale selon l'axe a des structures $\alpha-$ (gauche) et $\beta-[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ (droite) montrant le changement conformationnel des cations organiques - l'orientation des moments dipolaires des groupements sulfonium est marquée par des cercles (figures du haut) ou des flèches (figures du bas) de couleurs

Dans $\alpha-[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$, les moments dipolaires portés par les groupements sulfonium sont tous colinéaires et dirigés selon l'axe a, ce qui est cohérent avec l'orientation de l'axe polaire 2_1 du groupe d'espace $P2_1cn$. Dans $\beta-[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$, on se rend compte, d'après la figure 2.24, que les groupements sulfonium de la moitié des molécules organiques d'une maille ont changé de conformation. Cela résulte en une annulation globale du moment dipolaire d'une maille, et donc ceci est en bon accord avec le groupe d'espace apolaire $P2_12_12_1$.

Sur la figure 2.26, on peut voir qu'au cours de la transition, il n'y a pas que les groupements sulfonium qui subissent une modification. En réalité, toutes les molécules de la maille changent de conformation, de la conformation *cis* à *trans*. Si on considère une chaîne BiI_5^{2-} donnée, l'environnement cationique de cette chaîne ne variera quasiment pas au cours de la transition. Par exemple, les groupements ammonium qui pointent vers la chaîne réalisent des liaisons hydrogène avec les iodures apicaux (N–H1C$\cdots$I3, 2,747Å ; N–H1E$\cdots$I5, 2,778 Å à température ambiante), et ces liaisons subsistent à

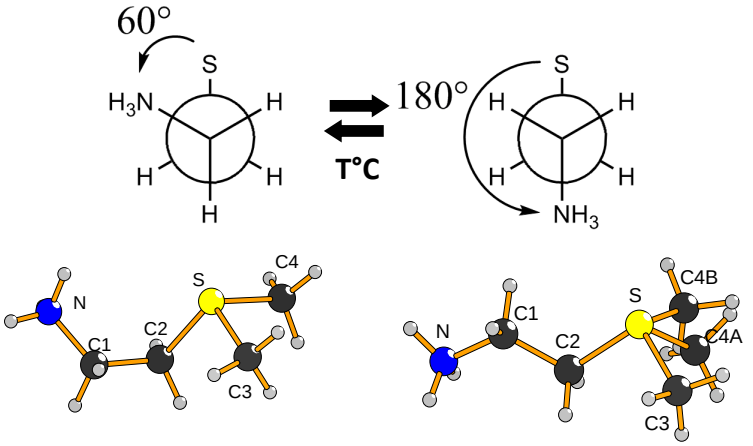


Figure 2.25 – Conformation du dication $^{+}H_3N(CH_2)_2S^{+}(CH_3)_2$ dans les structures $\alpha-$ (à gauche, conformation *cis*) et $\beta-[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ (à droite, conformation *trans*)

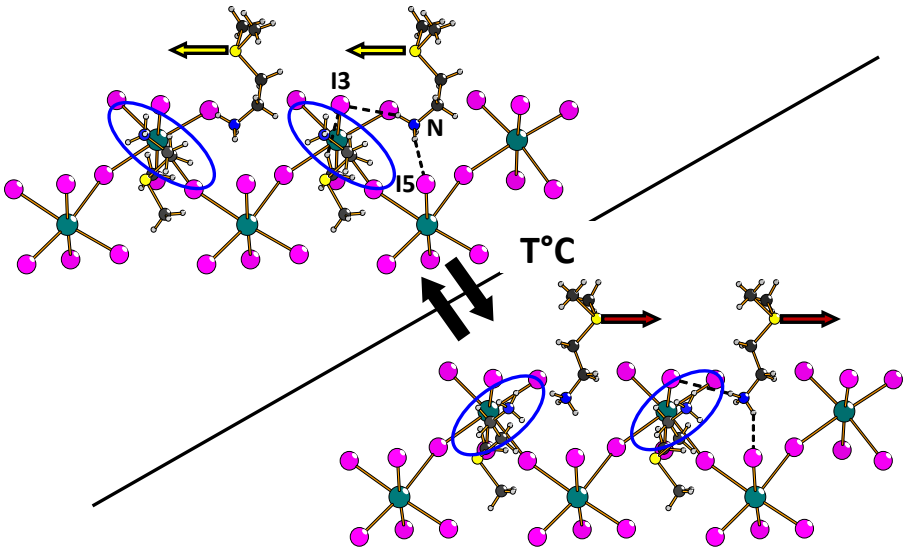


Figure 2.26 – Changements structuraux et changement de conformation du cation organique de la structure $\alpha-$ (en haut à gauche) à la structure $\beta-[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ (en bas à droite) - l'orientation des moments dipolaires des groupements sulfonium est marquée par des flèches, et les groupements ammonium sélectionnés sont entourés d'un cercle bleu.

353 K. Par contre, les groupements sulfonium auront eux subi l'inversion de conformation. De manière symétrique, si on regarde les groupements sulfonium qui pointent vers la chaîne, ils ne sont pas perturbés par la transition de phase alors que les ammoniums des mêmes molécules auront subi également le changement de conformation. Ceci peut être vu sur la figure 2.27 où ont été mis en évidence une chaîne et son environnement restant identiques au cours de la transition. Ceci implique cependant que les quatre chaînes adjacentes sont, elles, déstabilisées par le changement de conformation de la partie organique, et cela se traduit par une légère rotation de chaque octaèdre autour de son axe équatorial I_{apical}–Bi–I_{apical}.

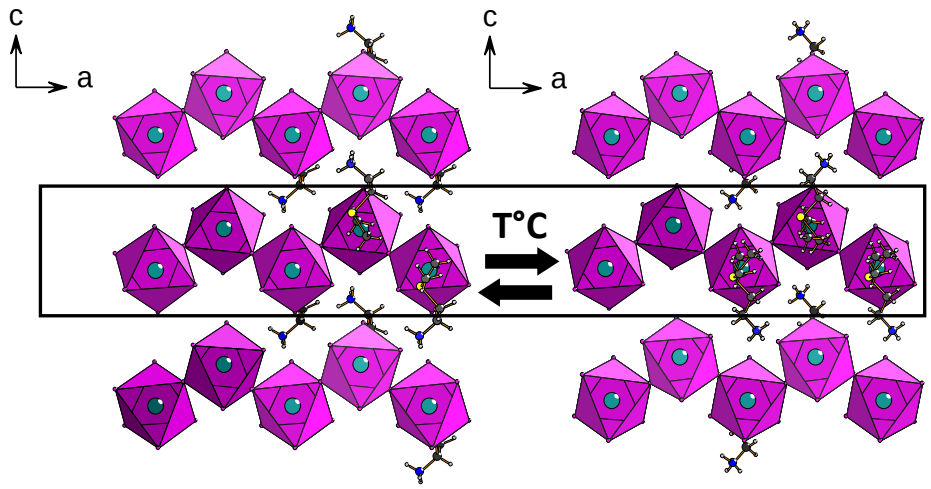


Figure 2.27 – Vue générale selon l'axe b des structures α– (gauche) et β – $[(H_3C)_2$–S–CH_2–CH_2–$NH_3]BiI_5$ (droite) montrant le changement conformationnel des chaînes inorganiques - la partie de la structure qui reste inchangée au cours de la transition est marquée par un rectangle noir

Dernière caractéristique de ces deux structures : il existe des contacts inter-chaînes I$\cdots$I plus courts que la somme des rayons ioniques de l'iode (2,20 Å) comme on peut le voir sur la figure 2.28 : I1$\cdots$I3, 3,937(5) Å, I3$\cdots$I5, 3,965(8) Å(pour la phase α). A cause du changement de conformation des chaînes avec la température, l'une des distances augmente dans la phase β (I3$\cdots$I5, 4,077(1) Å), et l'autre diminue (I1$\cdots$I3, 3,893(0) Å). Des contacts I$\cdots$I aussi courts sont, à notre connaissance, relevés ici pour la première fois pour un composé unidimensionnel hybride de type BiI_5^{2-}. La présence de ces contacts faibles peut être considérée comme une augmentation de la dimensionnalité, faisant du composé $\alpha - [(H_3C)_2$–S–CH_2–CH_2–$NH_3]BiI_5$ un composé pseudo-bidimensionnel. Cet effet et son impact sur les propriétés électroniques a fait l'objet d'une étude théorique parallèle qui est présentée

dans le dernier chapitre de ce manuscrit.

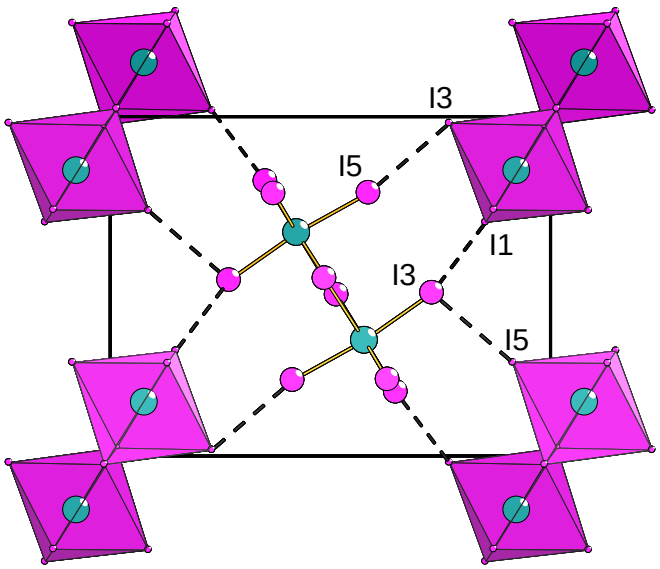


Figure 2.28 – Contacts I$\cdots$I dans la structure α – $[(H_3C)_2$–S–CH_2–CH_2–$NH_3]BiI_5$

En résumé, la transition de phase, qui se produit à une température de 75°C (voir le diagramme DSC, figure 2.29), implique qu'une chaîne et son voisinage cationique restent inchangés tandis que, par isomérisation *cis-trans*, les chaînes adjacentes changent de conformation. Ce phénomène collectif se propageant de proche en proche dans tout le cristal, une chaîne BiI_5^{2-} sur deux et toutes les molécules organiques changent de conformation. La nature de l'inversion du sulfonium a été l'objet de plusieurs études[118], concernant cependant des molécules en solution[119]. Un processus d'inversion possible serait une inversion pyramidale passant par un état de transition de géométrie trigonale plane. A l'état solide, et après avoir observé la structure, il semble que le processus de changement de conformation peut être simplement vu comme une rotation du groupement sulfonium autour d'une liaison simple (voir la figure 2.25) conduisant, par effet collectif, à une transition de phase du premier ordre.

2.2.3.3 Analyse par diffraction sur poudre

Une analyse par la diffraction des rayons X par les poudres en fonction de la température a été réalisée afin de compléter l'étude cristallographique sur

[118] C. Stirling, *The Chemistry of Sulphonium Group, Part 1-2.* Wiley-Chichester, 1981.
[119] A. Wiegrefe, T. Brinkmann, and H. Uzar *J. Phys. Org. Chem.*, vol. 14, p. 205, 2001.

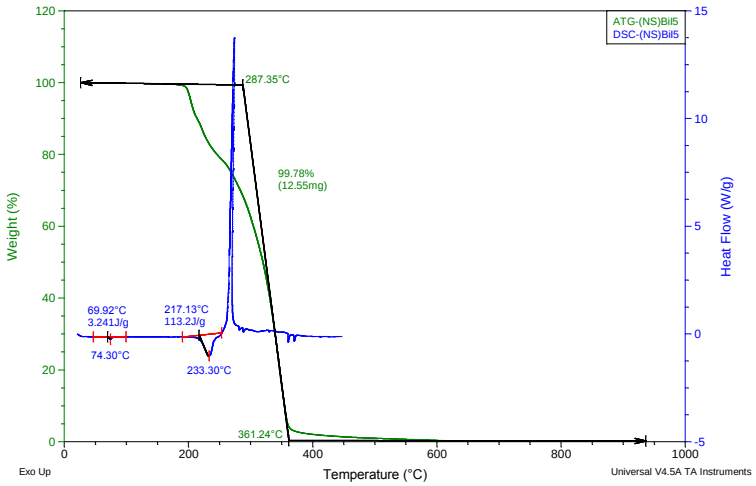


Figure 2.29 – Diagrammes ATG (en vert) et DSC (en bleu) de $\alpha - [(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$

monocristal précédente. L'avantage principal de la diffraction par les poudres est tout d'abord le fait que l'on ne travaille pas sur un seul monocristal mais sur un échantillon polycristallin. De plus, le système d'asservissement de la température est plus précis puisque l'échantillon est directement en contact avec la source de chaleur.

L'étude suivante a été réalisée au moyen de la chambre-température Anton Paar TTK-450 et avec un porte-échantillon de 0,2 mm de profondeur. Les diagrammes des phases $\alpha-$ et $\beta - [(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ ont été enregistrés à 25°C et 85°C respectivement, de 5,5 à 80° (2θ). L'incrément utilisé est 0,00847931, chaque enregistrement a duré approximativement 1h15, et enfin le système de fentes variables a été réglé sur V12.

Les diagrammes de $\alpha - [(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ (figure 2.30) et $\beta - [(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ (figure 2.31) sont comparés avec leur diagramme théorique respectif calculé à partir des données cristallographiques de l'affinement structural. Les réflexions des structures $\alpha-$ et $\beta - [(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ peuvent être correctement indexées dans les mailles déterminées sur monocristal.

Une étude plus précise de la transition a été réalisée sur le même échantillon, de 25°C à 85°C, puis de 85°C à 25°C. Les conditions expérimentales sont les suivantes : porte-échantillon de 0,2 mm de profondeur, fentes variables réglées sur V12, incrément de 0,00847931, 1 seconde par pas. Un enregistrement a été effectué de 12 à 14,5° (2θ) tous les degrés, avec une rampe de consigne de 0,5°C/sec et un palier de 60 secondes avant chaque enregistrement afin de laisser la température s'homogénéiser dans l'échantillon. Une étude cinétique préliminaire a été effectuée afin de vérifier que pendant ces

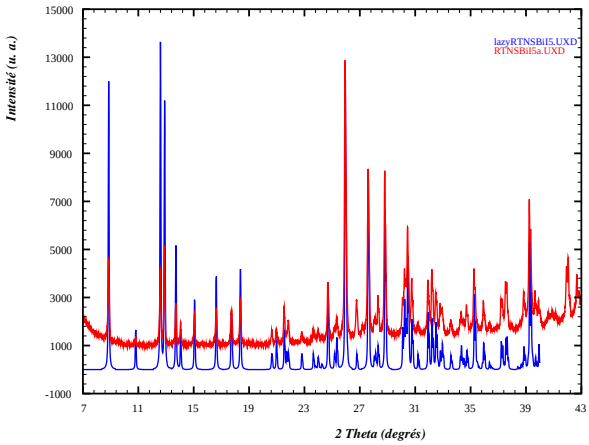


Figure 2.30 – Diagramme de diffraction sur poudre du composé α – $[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ (en rouge) et diagramme théorique (en bleu) à 25°C

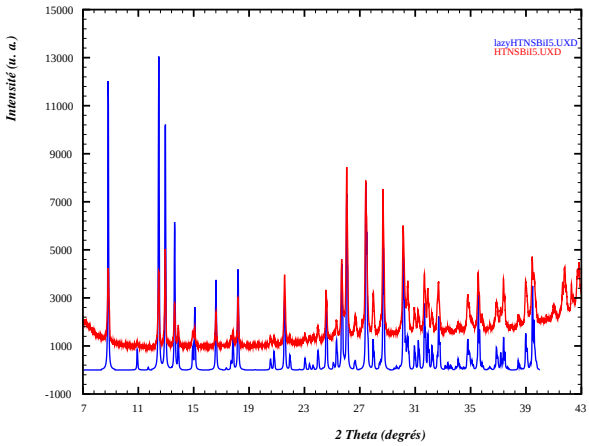


Figure 2.31 – Diagramme de diffraction sur poudre du composé β – $[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ (en rouge) et diagramme théorique (en bleu) à 85°C

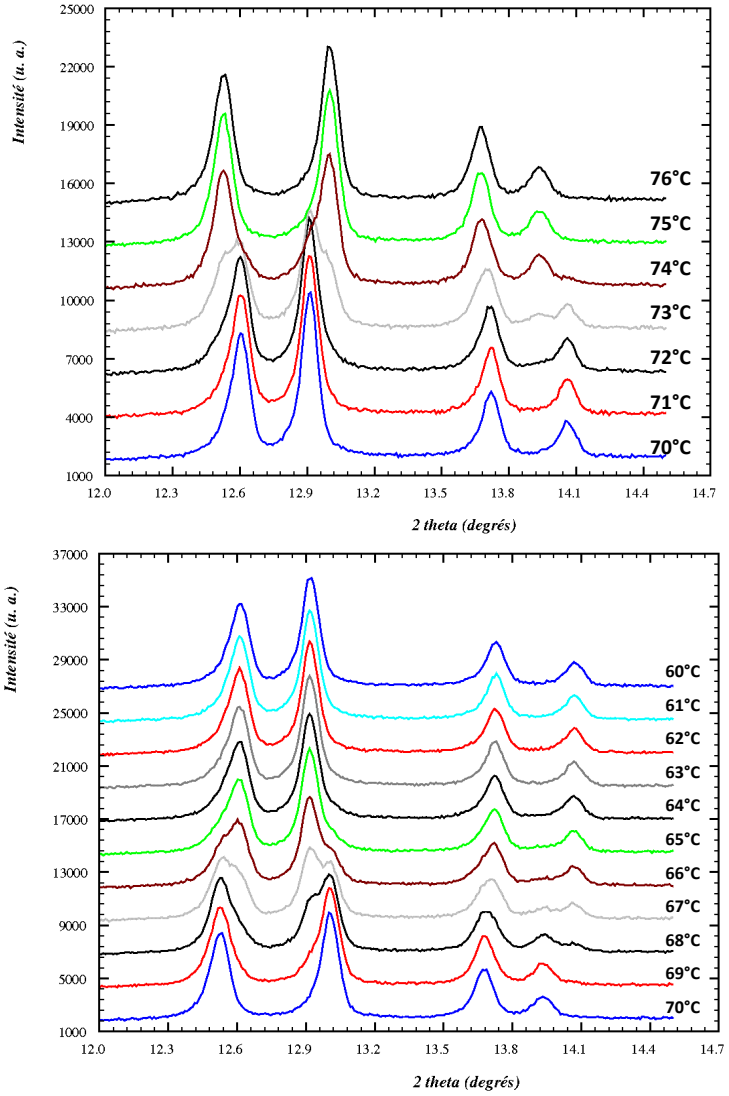


Figure 2.32 – Diagrammes de diffraction sur poudre en fonction de la température du composé $\alpha - [(H_3C)_2{-}S{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_3]BiI_5$ - en haut, montée en température ; en bas, descente en température

60 secondes de palier à une température donnée, aucune évolution notable du diagramme n'était perceptible. Elle a été réalisée avec les durées de palier avant enregistrement suivantes : 0, 60, 120, 180 et 240 secondes. Comme on peut le voir sur la figure 2.33, l'évolution des diagrammes est perceptible (voir l'épaulement à 12,9° (2θ)) mais reste cependant négligeable pendant la durée d'enregistrement.

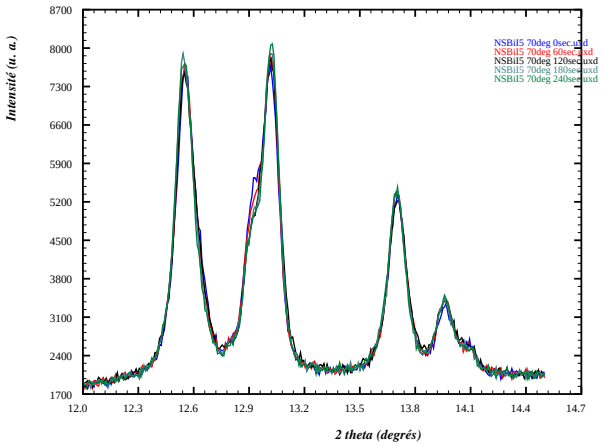


Figure 2.33 – Influence de la durée du palier avant enregistrement sur les diagrammes de diffraction sur poudre du composé $\alpha - [(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ à 70°C

Tableau 2.10 – Positions angulaires théoriques des pics de diffraction compris entre 12 et 14,5° (2θ) des structures $\alpha-$ et $\beta - [(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$

(hkl)	Phase α	Phase β
(110)	12,592° (2θ)	12,468° (2θ)
(012)	12,894° (2θ)	12,941° (2θ)
(111)	13,708° (2θ)	13,617° (2θ)
(020)	14,045° (2θ)	13,876° (2θ)

Les résultats sont présentés sur la figure 2.32. La fenêtre angulaire "12-14,5° (2θ)" a été choisie parce que les pics de diffraction des structures $\alpha-$ et $\beta - [(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ y sont correctement distingués et cela permet de limiter au maximum la durée d'enregistrement. Le tableau 2.10 présente les positions angulaires des différents pics observés pour chaque structure.

On peut voir que la transition de phase se produit à 73°C lors de la montée en température, ceci étant marqué par la présence des pics de dif-

fraction des structures α et β, tandis qu'elle a lieu à 68°C lors du retour. Ceci indique la présence d'une hystérésis de l'ordre de 5°C, plus faible que celles obtenues pour les deux composés à base de cystamine précédents qui sont de l'ordre de la dizaine de degrés Celsius. Sans tirer de conclusion trop hâtive, il apparaît tout de même que la cystamine, par le truchement de son pont disulfure et d'interactions intermoléculaires faibles, permet l'obtention de phases stables aux transitions cinétiquement lentes. Par exemple, l'hystérésis du composé $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_5 \cdot H_3O$ est large d'environ 25°C. En comparaison, le processus cinétique de la transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$-$[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ apparaît relativement rapide.

2.2.3.4 Etude de l'activé ONL

Une étude ONL de $\alpha - [(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ a été réalisée par Jérôme Luc au laboratoire POMA. Les mesures de Génération de Seconde Harmonique (GSH) ont été effectuées en appliquant le modèle de Kurtz et Perry[102], le POM (3-méthyl-4-nitropyridine-1-oxyde) et un cristal de quartz (SiO_2) Y-cut étant utilisés comme références[103][104]. Le résultat de l'étude de la variation de l'intensité du signal GSH en fonction de la température est présenté sur la figure 2.34.

A titre de comparaison, d'autres composés isostructuraux ont été également étudiés :

$[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]SbI_5$
$[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiBr_5$
$[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]SbBr_5$

Leurs structures cristallines sont isotypes de la structure du composé $\beta - [(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ et ont été résolues à température ambiante dans le groupe d'espace non-centrosymétrique et apolaire $P2_12_12_1$, indiquant que les moments dipolaires portés par les groupements sulfonium sont inversés deux à deux.

Tout d'abord, les deux composés à base de bromobismuthates et bromoantimonates, de couleur jaune, ne présente pas d'intensité $\chi^{(2)}$ détectable par le photomultiplicateur, ceci pouvant trouver son origine dans la faible polarisabilité des ions bromures en comparaison avec les ions iodures.

Pour le composé $\alpha - [(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$, la valeur de la susceptibilité d'ordre 2 est égale à 0,20 pm.V^{-1}, ce qui correspond à approximativement à 1,6% de la valeur du POM et 20% de celle du quartz.

[102] S. K. Kurtz and T. T. Perry *J. Appl. Phys.*, vol. 39, p. 3798, 1968.

[103] J. Zyss, D. S. Chemla, and J. F. Nicoud *J. Chem. Phys.*, vol. 74, p. 4800, 1981.

[104] M. Guillaume, E. Botek, B. Champagne, F. Castet, and L. Ducasse *J. Chem. Phys.*, vol. 121, p. 7390, 2004.

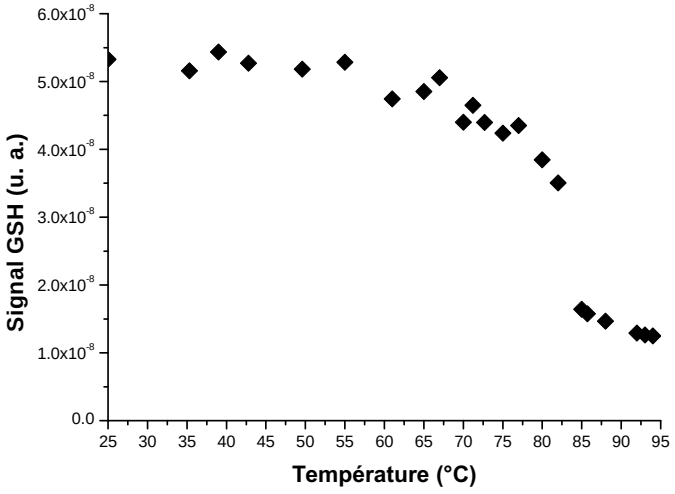


Figure 2.34 – Variation de l'intensité du signal GSH sur un échantillon polycristallin du composé $\alpha - [(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$

Lorsque le composé est chauffé (rampe, 0,3°C/min) sur le banc expérimental, l'intensité du signal GSH décroît légèrement jusqu'à approximativement 75°C puis diminue brusquement jusqu'à 25% de la valeur initiale. Au-delà de 85°C, le signal GSH n'est pas nul puisque le composé $\beta-[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ n'est pas centrosymétrique (groupe d'espace $P2_12_12_1$). Ces résultats confirment donc l'analyse structurale et l'attribution des groupes d'espace.

Concernant le composé $[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]SbI_5$, la valeur du $\chi^{(2)}$ est égale à 0,5 pm.V^{-1}, ce qui correspond à la valeur du composé $\beta - [(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$, ce qui est compréhensible puisqu'il s'agit de composés isostructuraux, la seule différence étant le pnictogène. Cela permet de mettre en évidence la faible contribution du métal aux propriétés ONL du second ordre.

2.3 Transition de phase et bistabilité

2.3.1 $[(H_3N–CH_2–CH_2–S-)_2]PbI_4$

Dans les exemples précédents, les molécules organiques, la cystamine et le dication diméthyl(2-éthylammonium)sulfonium, changent de conformation à l'état solide, les transitions de phase étant réversibles avec présence d'un cycle d'hystérésis. Le composé suivant, la pérovskite hybride organique/inorganique $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S-)_2]PbI_4$, est basée sur la mo-

lécule de cystamine, et un changement de conformation spectaculaire se produit lors de la transition de phase à 150°C donnant accès à la structure cristalline du composé $\beta-[(H_3N–CH_2–CH_2–S-)_2]PbI_4$. Nous présentons ici la synthèse, la description structurale ainsi que les résultats d'analyse par diffraction sur poudre et RMN du solide ($^1H-^{13}C$ CPMAS).

2.3.1.1 Synthèse

Le composé $\alpha-[(H_3N–CH_2–CH_2–S-)_2]PbI_4$ est un parfait exemple de la richesse structurale des iodométallates, et plus particulièrement des iodoplombates, associés à la molécule de cystamine. Beaucoup de paramètres peuvent influencer la cristallisation d'une phase donnée et il est difficile de prévoir la dimensionnalité et le mode de connexion des octaèdres. Néanmoins, une analyse *a posteriori* permet de supposer quel paramètre aura été prépondérant dans l'obtention d'une structure particulière.

Le composé $\alpha-[(H_3N–CH_2–CH_2–S-)_2]PbI_4$ a été préparé par voie de synthèse solvothermale. Pour l'obtenir, 1 mL d'acide iodhydrique est ajouté sur un mélange 1/1 d'acétonitrile et d'éthanol contenant des quantités stœchiométriques d'iodure de plomb (II) et de chlorure de cystamine. Le mélange réactionnel est chauffé à 80°C pendant trois heures puis refroidi jusqu'à l'ambiante en une cinquantaine d'heures. Des cristaux prismatiques oranges sont filtrés puis lavés à l'acétate d'éthyle froid. Ils sont de qualité suffisante pour une étude cristallographique sur monocristal et ont permis de déterminer la structure de $\alpha-[(H_3N–CH_2–CH_2–S-)_2]PbI_4$. Cependant, la transition de phase qui a lieu à 150°C (420 K) nuit énormément à la cristallinité, détruisant et pulvérisant les monocristaux. De plus, une étude sur monocristal ne peut être menée que jusqu'à une température de 370 K, cette limite étant imposée par notre appareillage. Néanmoins, une rampe de montée en température suffisamment lente (environ 24 heures) a permis, en plaçant des monocristaux de la phase $\alpha-[(H_3N–CH_2–CH_2–S-)_2]PbI_4$ dans une étuve programmable, de conserver la cristallinité de quelques fragments de monocristaux intacte au cours de la transition. De plus, autre fait remarquable, la phase $\beta-[(H_3N–CH_2–CH_2–S-)_2]PbI_4$ ainsi obtenue au-delà de 150°C est stable jusqu'à une température de l'ordre de 40°C (refroidissement effectué sur une semaine) ce qui a permis la résolution structurale sur monocristal à 313 K.

Avant de discuter des structures α et β, il est à noter que des deux phases n'incorporent pas de solvant ni d'autre molécule "invitée" comme on peut le voir dans d'autres composés à base de cystamine[23][84]. L'éthanol pourrait être à l'origine de l'absence de solvant dans la structure. En effet, l'eau ou

[23] N. Louvain, W. Bi, N. Mercier, J.-Y. Buzaré, C. Legein, and G. Corbel *Dalton Trans.*, vol. 9, p. 965, 2007.

[84] W. Bi, N. Louvain, N. Mercier, J. Luc, and B. Sahraoui *Cryst. Eng. Comm.*, vol. 9, p. 298, 2007.

les ions hydroniums peuvent être plus fortement "piégés" dans l'éthanol qu'à l'état solide.

2.3.1.2 Description structurale

Tableau 2.11 – Données cristallographiques et paramètres expérimentaux de $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$

$\boldsymbol{\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4}$				**Expérience**	
monoclinique,	$\boldsymbol{P2_1/n}$,		**293K**	Synthèse:	solvothermale
a=	17,7855(1) Å	α=	90°	Solvant:	EtOH/ACN
b=	8,5500(4) Å	β=	98,78(1)°	Temp. :	353K
c=	23,270(2) Å	γ=	90°	**Cristaux**	
V=	3497,2(4) Å^3	R1=	0,0477	Forme:	prisme
4516 réf $> 2\sigma$(I),		235 paramètres		Couleur:	orange

La structure $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$ a été résolue à 293 K et les principaux paramètres d'affinement sont rassemblés dans le tableau 2.11. La résolution structurale a été effectuée dans le groupe d'espace centrosymétrique $P2_1/n$ et l'unité asymétrique contient deux atomes de plomb et huit atomes d'iode en position générale ainsi que deux molécules de cystamine diprotonée indépendantes. La charge de la partie inorganique $Pb_2I_8^{4-}$ est contre-balancée par les charges positives des quatre groupements ammoniums. La structure consiste en une succession de feuillets PbI_4^{2-} et de couches de dications organiques (figure 2.35). Au sein d'une couche organique, les ponts disulfure sont approximativement parallèles au plan *ab*, et chaque couche contient à la fois des molécules d'hélicité M et P (figure 2.38).

Tableau 2.12 – Données cristallographiques et paramètres expérimentaux de $\beta - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$

$\boldsymbol{\beta - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4}$				**Expérience**	
monoclinique,	$\boldsymbol{P2_1/a}$,		**313K**	Synthèse:	solvothermale
a=	9,1524(1) Å	α=	90°	Solvant:	EtOH/ACN
b=	8,251(1) Å	β=	104,87(1)°	Temp. :	353K
c=	11,686(2) Å	γ=	90°	**Cristaux**	
V=	852,9(2) Å^3	R1=	0,0559	Forme:	prisme
1839 réf $> 2\sigma$(I),		80 paramètres		Couleur:	orange

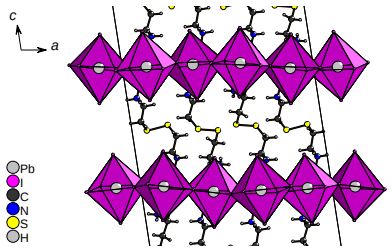


Figure 2.35 – Structure cristalline du sel $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$

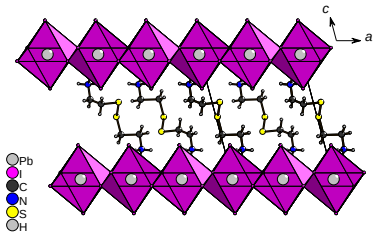


Figure 2.36 – Structure cristalline du sel $\beta - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$ - le désordre n'est pas indiqué pour clarifier l'image

La structure $\beta - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$ a été résolue à 313 K sur un cristal différent que celui utilisé pour résoudre la structure $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$, et les principaux paramètres d'affinement sont rassemblés dans le tableau 2.12. La résolution a été effectuée dans le groupe d'espace centrosymétrique $P2_1/a$. Les relations suivantes peuvent être déterminées entre les paramètres de maille des deux structures : $2a_\beta = a_\alpha$, $b_\beta = b_\alpha$, $2c_\beta = c_\alpha$. L'unité asymétrique est à présent composée d'un atome de plomb et de deux atomes d'iode en position générale, ainsi que d'une demi-molécule de cystamine en position générale. La structure est constituée de feuillets inorganiques PbI_4 entre lesquels se place la cystamine dont le pont disulfure est à présent approximativement perpendiculaire aux plans des feuillets (figure 2.36).

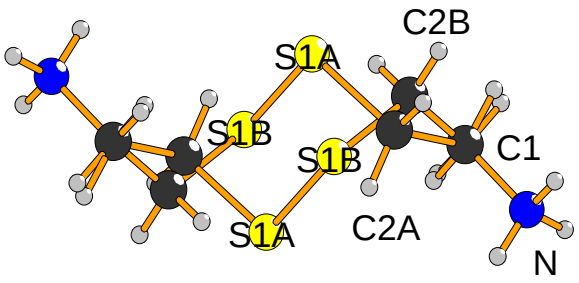


Figure 2.37 – Conformations de la molécule de cystamine diprotonée dans $\beta - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$ - certains atomes sont désordonnés sur deux positions conduisant aux composantes A et B [Angles de torsion - C2B–S1B–S2A–C2A 82,6(59)°, C2A–S1A–S1B–C2B -82,6(59)°]

Le fragment C–S est désordonné sur deux positions (C2A-C2B et S1A-S1B) mais une seule molécule désordonnée est ainsi définie, molécule désordonnée définissant les deux types d'hélicité (figures 2.39 et 2.37). Les taux

d'occupation des atomes désordonnés ont été fixés à 0,5. Ceci indique qu'au cours de la transition, toutes les molécules de la maille changent de conformation. Ce désordre peut cependant avoir deux origines : il est soit statistique (orientation moléculaire aléatoirement répartie dans un monocristal), soit dynamique (position moléculaire animée d'un mouvement vibratoire).

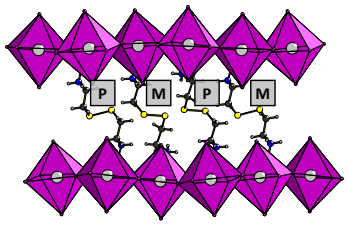


Figure 2.38 – Hélicité des molécules de cystamine au sein du composé α – $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$

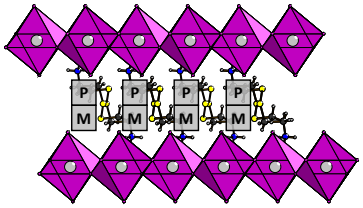


Figure 2.39 – Hélicité des molécules de cystamine au sein du composé β – $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$

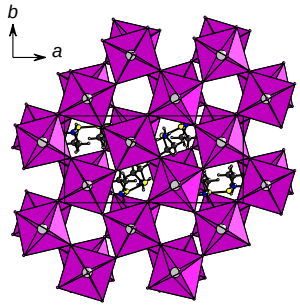


Figure 2.40 – Vue selon l'axe c de la structure de α – $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$

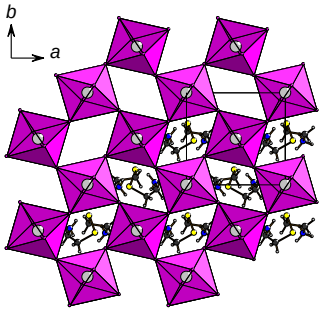


Figure 2.41 – Vue selon l'axe c de la structure de β – $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$

Au cours de la transition, la couche inorganique est également déstabilisée. Comme on peut le voir sur les figures 2.40 et 2.41, les feuillets, dirigés perpendiculairement à l'axe c, sont décalés dans la phase α et parfaitement éclipsés dans la phase β. Les couches sont très distordues et présentent un angle Pb–I–Pb de 147,95(5)° (phase α) et 146,98(3)° (phase β) traduisant l'écart à la géométrie d'une couche pérovskite idéale.

La géométrie octaédrique locale apparaît également distordue à température ambiante, les distances de liaisons Pb–I allant de 3,1362(1) Å à 3,2778(1) Å. Dans la phase β, cette distorsion diminue, montrant une faible activité de la paire libre $6s^2$ du Pb^{II}, et les distances Pb–I sont comprises entre 3,1619(1) Å et 3,2252(9) Å.

Ces distorsions des couches inorganiques sont principalement dues aux liaisons faibles à l'interface organique/inorganique (figure 2.42). Dans la phase α, les groupements ammonium se lient par liaisons hydrogène avec

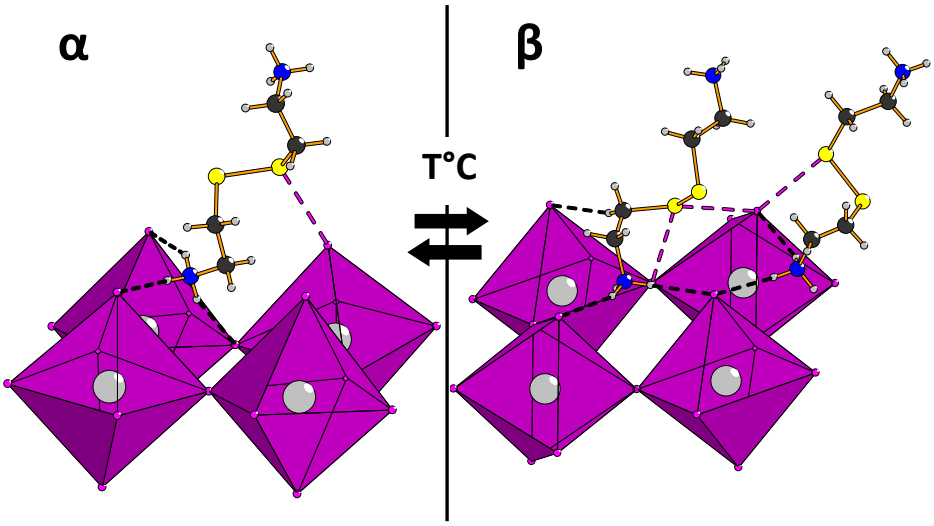


Figure 2.42 – Liaisons hydrogène (en pointillés noirs) et interactions S···I (en pointillés roses) dans les composés $\alpha-$ (à gauche) et $\beta-$ $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$ (à droite)

deux iodes apicaux (N2–H1B···I3, 2,8677(9) Å ; N2–H1C···I1, 2,8187(9) Å) et un iode équatorial (N2–H1A···I4, 2,8974(9) Å) ce qui conduit à la configuration "halogène terminal"[11] provoquant une forte distorsion des couches[27]. On peut relever d'autres liaisons faibles, notamment des liaisons SS···I (3,7406(4) Å) entre l'un des atomes de soufre du pont disulfure et un atome d'iode apical. Ce type de liaisons a déjà été observé dans différents systèmes[120], notamment des systèmes d'intérêt biologiques[121]. On peut relever également des liaisons SS···SS plus courtes que la somme des rayons de van der Waals du soufre (1,83 Å). Ce fait met en évidence que le pont disulfure interagit avec son environnement. Dans le cas des structures 0D et 1D précédentes, des molécules de solvant étaient piégées au sein de la structure. Lorsque ce n'est pas le cas, le pont disulfure crée des interactions faibles avec la densité électronique à proximité. Au cours de la transition, le réseau de liaisons faibles est modifié et il n'y a plus que deux liaisons hydrogène N–H···I (2,6181(1) Å et 2,6933(1) Å) alors que la conformation de la cystamine permet l'établissement d'une liaison hydrogène faible C–H···I (3,0469(1) Å). Les ponts disulfure sont perpendiculaires au plan

[11] D. B. Mitzi *Prog. Inorg. Chem.*, vol. 48, p. 1, 1999.

[27] G. Chapuis, R. Kind, and H. Arend *Phys. Status Solidi A*, vol. 36, p. 285, 1976.

[120] J.-X. Chen, Y. Zhang, Z.-G. Ren, and J.-P. Lang *J. Mol. Struc.*, vol. 784, p. 24, 2006.

[121] M. C. Aragoni, M. Arca, F. Demartin, F. A. Devillanova, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis, and G. Verani *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, p. 4538, 2002.

des feuillets inorganiques et plus aucune liaison SS $\cdots$ SS n'est présente, alors que l'on peut relever plusieurs interactions disulfure-iodure à l'interface organique/inorganique (figure 2.42).

La transition de phase avec une réorganisation moléculaire spectaculaire et des contacts intermoléculaires SS $\cdots$ SS et SS $\cdots$ I font de ce composé un excellent cobaye de laboratoire. Contrairement au composé $\beta -$ $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]BiI_5$ où le désordre sur la partie organique était indirectement résolu grâce à l'étude du comportement ONL, il convient d'aller plus loin dans l'investigation structurale afin d'obtenir plus d'informations sur ce désordre. Une étude complémentaire de RMN du solide a donc été menée, en parallèle avec une étude sur échantillon polycristallin pour vérifier la présence de cette large hystérésis.

2.3.1.3 Diffraction des rayons X sur poudre

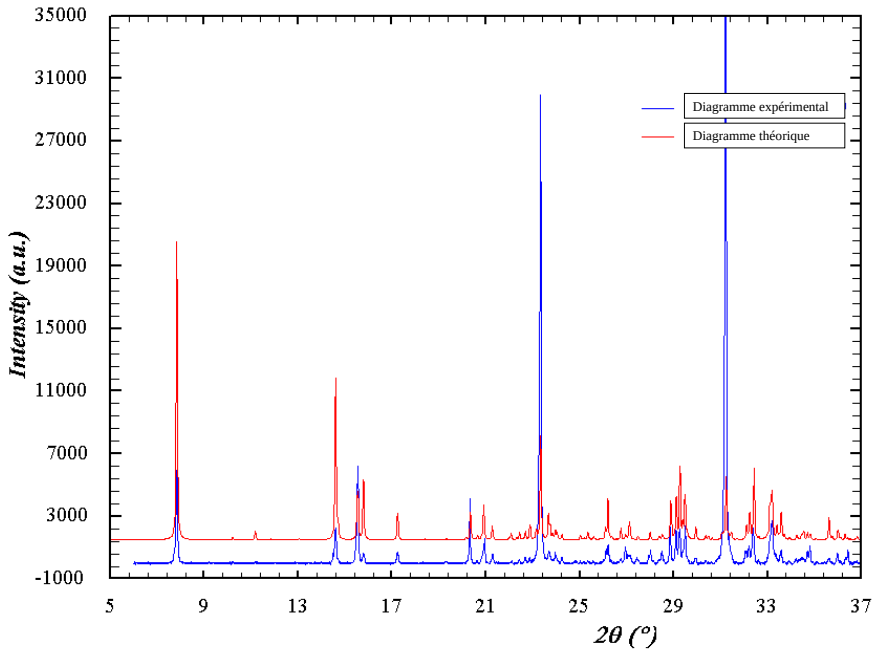


Figure 2.43 – Diagrammes de diffraction sur poudre expérimental et théorique du composé $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$

Les diagrammes de diffraction sur poudre des structures $\alpha-$ et $\beta -$ $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$ sont présentés sur les figures 2.43 et 2.44. Les enregistrements ont été effectués au moyen de la chambre-température Anton Paar TTK-450 et avec le porte-échantillon de 0,2 mm de profondeur. Les diagrammes des phases $\alpha-$ et $\beta - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$ ont été enregistrés à 25°C et 50°C respectivement, de 5,5 à 80° (2θ). L'incrément

utilisé est 0,00847931, chaque enregistrement a duré approximativement une nuit, et enfin le système de fentes variables a été réglé sur V12 [1].

A température ambiante, toutes les réflexions sont correctement indexées dans la maille de la phase α. Pour la phase β, nous présentons ici le résultat de l'affinement de profil réalisé à l'aide du logiciel TOPAS (Bruker). Le diagramme expérimental a été enregistré à 50°C sur un échantillon chauffé au préalable à 160°C et conservé à 50°C pendant plus d'une semaine. Les résultats de l'affinement de profil montrent bien que la phase β est conservée durant cette période. Ces résultats nous indiquent la présence d'une large hystérésis. Elle peut être due à l'énorme réorganisation moléculaire à l'intérieur d'une maille et au fait que les ponts disulfure changent non seulement de conformation chirale mais qu'ils changent également leur orientation de manière drastique. Cette réorganisation à l'état solide est à l'origine de la perte de cristallinité au cours de la transition.

Tableau 2.13 – Résultats de l'affinement de profil du diagramme de diffraction sur poudre du composé $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$ - T=50°C

Corrections	Décalage de zéro
hkl phase	Méthode de Le Bail
Rexp	1,02
Rwp	3,34
Rp	2,38
GOF	3,29
Groupe d'espace	$P2_1/a$
a (Å)	9,2687994
b (Å)	8,3034308
c (Å)	11,7719940
β (deg.)	104,69

2.3.1.4 Etude RMN à l'état solide

L'étude RMN à l'état solide CPMAS (Cross-Polarization Magic Angle Spinning ou Polarisation Croisée sous rotation à l'angle magique) $^1H - ^{13}C$ du composé $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$ a été effectuée en fonction de la température par Christophe Legein au Laboratoire des Oxydes et Flurorures (Le Mans, France). Cette technique permet d'augmenter le rapport signal/bruit d'isotopes peu abondants en utilisant le phénomène de polari-

1. Ce système est pratique mais on rappelle qu'il est à bannir lors d'une résolution structurale sur poudre

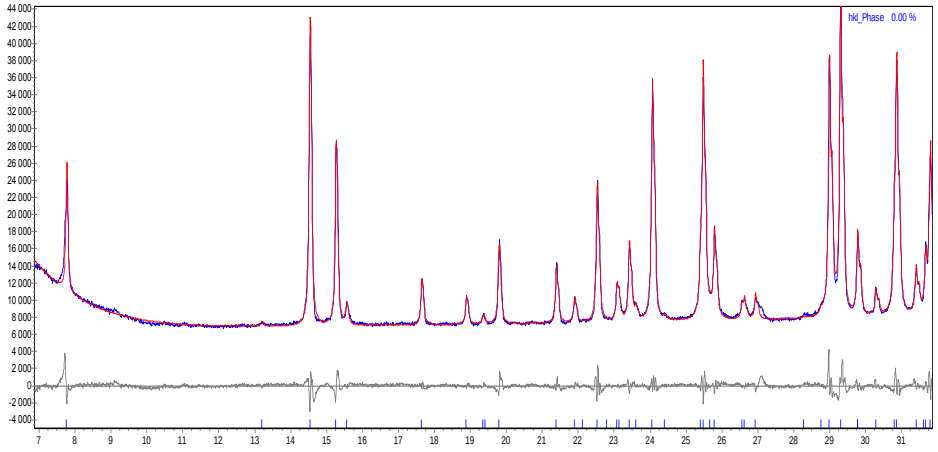


Figure 2.44 – Affinement de profil du diagramme de diffraction sur poudre expérimental du composé $\beta - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$ - en bleu, diagramme expérimental ; en rouge, diagramme calculé ; en gris, différence entre diagrammes expérimental et calculé

sation induit par la présence d'autres spins (ici ^1H). Les spectres ont été enregistrés au moyen d'un spectromètre à 75,47 Mhz, équipé d'une sonde CPMAS de 2,5 mm de fréquence 5 kHz. Les déplacements chimiques isotropes du ^{13}C sont expeimés en utilisant le TMS comme référence externe et la radiofréquence (rf) ^1H a été ajustée pour obtenir $\tau_{\pi/2} = 4\mu s$. Quarante k scans ont été accumulés, et un délai de recyclage de 1 sec a été utilisé. L'exploitation et la reconstruction des spectres ont été réalisées à l'aide du logiciel DMFIT[122].

Les spectres sont présentés sur la figure 2.45, et l'exploitation des spectres enregistrés à 300 K et à 410 K est présentée sur les figures 2.46 et 2.47, respectivement.

Tout d'abord, l'étude RMN montre la présence de deux phases différentes possédant des spectres caractéristiques que l'on peut attribuer aux structures $\alpha-$ et $\beta - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$. L'évolution de la phase α vers la phase β est clairement visible sur la figure 2.45 (page 90). A 333 K, le spectre présente un amas relativement large indiquant la présence d'atomes de carbone possédant des environnements cristallographiquement différents. Au contraire, à plus haute température, sur le spectre de la phase β, seulement deux raies (centrées autour de 35,18 et 41,66 ppm) sont présentes, ce qui nous conduit à conclure qu'au sein de la structure $\beta - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$, il n'y aurait que deux atomes de carbone cristallographiquement indépendants probablement désordonnés à cause de la finesse des raies, et donc que le désordre observé dans la phase β serait

[122] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. L. Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, and G. Hoatson *Magn. Reson. Chem.*, vol. 40, p. 70, 2002.

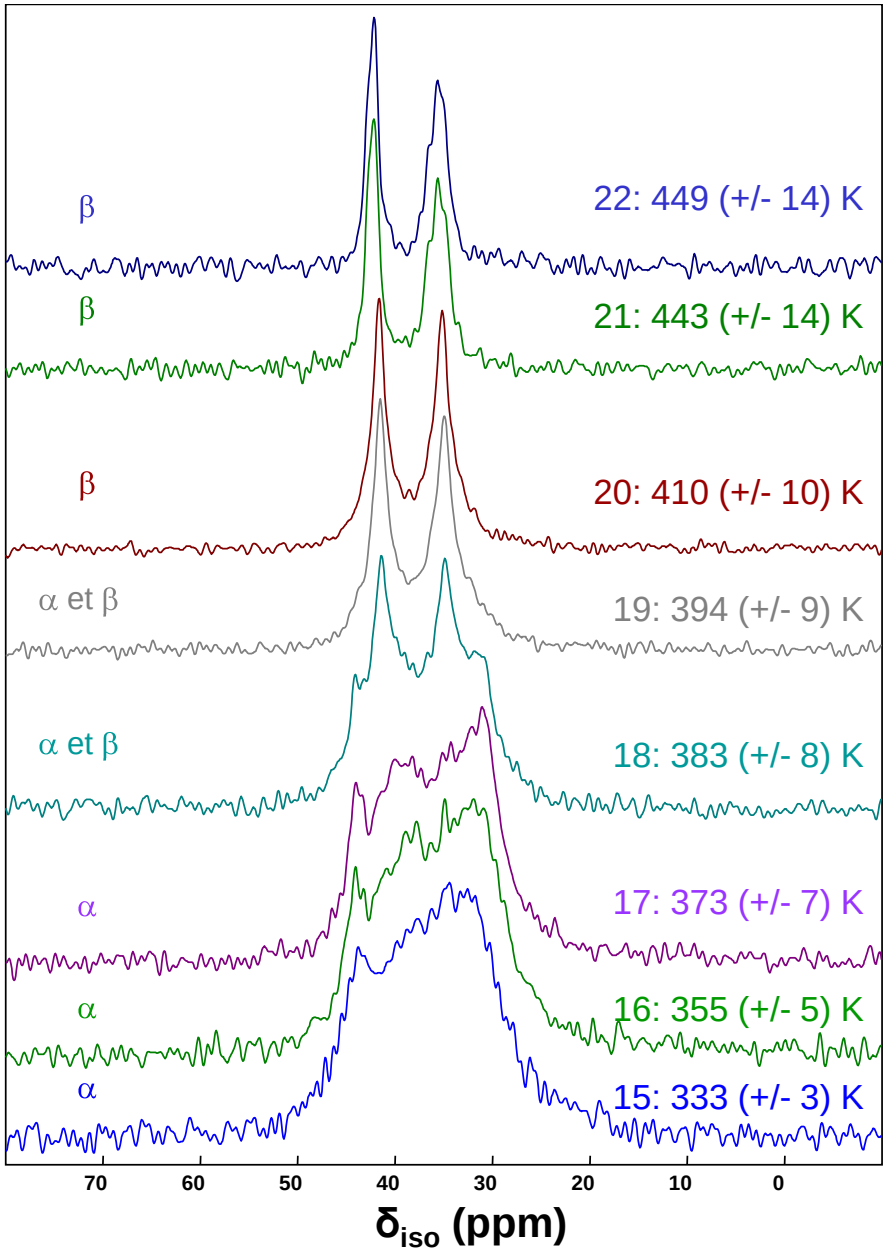
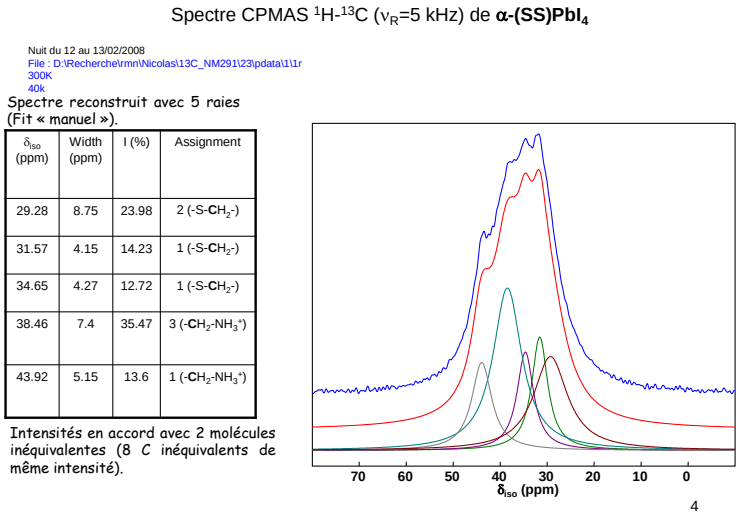
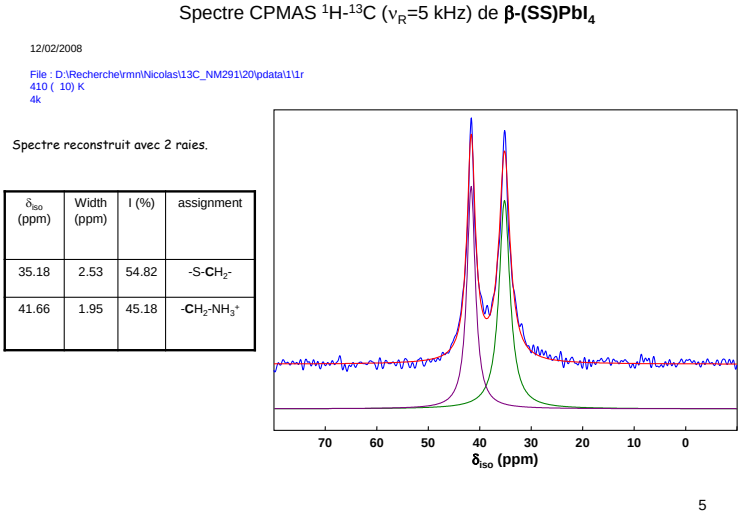


Figure 2.45 – Spectres RMN CPMAS $^{1}H -^{13}C$ du composé $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$ en fonction de la température



δ_{iso} (ppm)	Width (ppm)	I (%)	Assignment
29.28	8.75	23.98	2 (-S-**C**H$_2$-)
31.57	4.15	14.23	1 (-S-**C**H$_2$-)
34.65	4.27	12.72	1 (-S-**C**H$_2$-)
38.46	7.4	35.47	3 (-**C**H$_2$-NH$_3^+$)
43.92	5.15	13.6	1 (-**C**H$_2$-NH$_3^+$)

Figure 2.46 – Spectre RMN CPMAS $^{1}\mathrm{H}-^{13}\mathrm{C}$ du composé α – $[(\mathrm{H_3N–CH_2–CH_2–S–})_2]\mathrm{PbI_4}$ et attribution des intensités expérimentales



δ_{iso} (ppm)	Width (ppm)	I (%)	assignment
35.18	2.53	54.82	-S-**C**H$_2$-
41.66	1.95	45.18	-**C**H$_2$-NH$_3^+$

Figure 2.47 – Spectre RMN CPMAS $^{1}\mathrm{H}-^{13}\mathrm{C}$ du composé β – $[(\mathrm{H_3N–CH_2–CH_2–S–})_2]\mathrm{PbI_4}$ et attribution des intensités expérimentales

d'origine dynamique, ou vibrationnel, et non statistique (ou statique). Dans ce dernier cas, la présence de différents sites impliqueraient la présence de plusieurs raies de déplacements chimiques différents, et non deux raies fines qui, elles, peuvent être considérées comme des "moyennes" de tous les environnements rencontrés par les atomes de carbone au sein de la structure.

Ces attributions et conclusions sont confirmées par la reconstruction des spectres. Pour la phase α, le spectre est reconstruit avec 5 raies de 8 carbones cristallographiquement inéquivalents, ce qui est cohérent avec la présence de deux molécules de cystamine indépendantes dans la maille (quatre atomes de carbone par molécule), les attributions étant rassemblées dans le tableau de la figure 2.46, page 91. Concernant la phase β, le spectre expérimental est reconstruit avec 2 raies provenant chacune d'un atome de carbone, résultat en accord avec la présence d'une demi-molécule de cystamine indépendante par maille (deux atomes de carbone indépendants), les attributions sont rassemblées sur la figure 2.47, page 91.

2.3.2 Perspectives : $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]SnI_4$

Dernièrement, la structure du sel $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]SnI_4$ a été résolue dans le groupe d'espace non-centrosymétrique $P2_1cn$. Il s'agit d'une pérovskite hybride organique/inorganique bidimensionnelle incorporant la molécule de cystamine. Cette structure est très similaire à celle du composé $\beta - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$, les ponts disulfure étant tous approximativement perpendiculaires aux plans des feuillets inorganiques. Cependant, comme on peut le voir sur la figure 2.48, les couches organiques sont homochirales et alternées. De plus, les feuillets inorganiques sont non-centrosymétriques et ne sont pas reliés les uns aux autres par un centre d'inversion. Cette structure étant non-centrosymétrique, quelques mesures préliminaires du comportement ONL de ce composé ont permis d'établir que l'activité $\chi^{(2)}$ est non-négligeable puisque l'intensité correspond à environ 2% de celle du POM.

Dans le diagramme DSC, un pic endothermique à 146,2°C montre la présence d'un accident thermique pouvant être associé à une transition de phase. On peut donc supposer, ou envisager, une réorganisation de la structure au-delà de cette température (qui est trop basse pour correspondre à la décomposition de la partie organique) et l'obtention d'une structure centrosymétrique. Si son comportement est similaire à celui du composé $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$, on peut également espérer que cette phase soit stable sur une large plage de température. La principale difficulté dans l'étude structurale d'un tel composé est qu'il doit être manipulé sous atmosphère inerte et toutes les précautions d'usage concernant les composés à base d'étain (II) doivent être respectées. Toutefois, il ouvre de nouvelles perspectives à cette étude. En effet, il couplerait les possibilités de modulation des propriétés optiques non-linéaires à la présence d'une hystérésis très

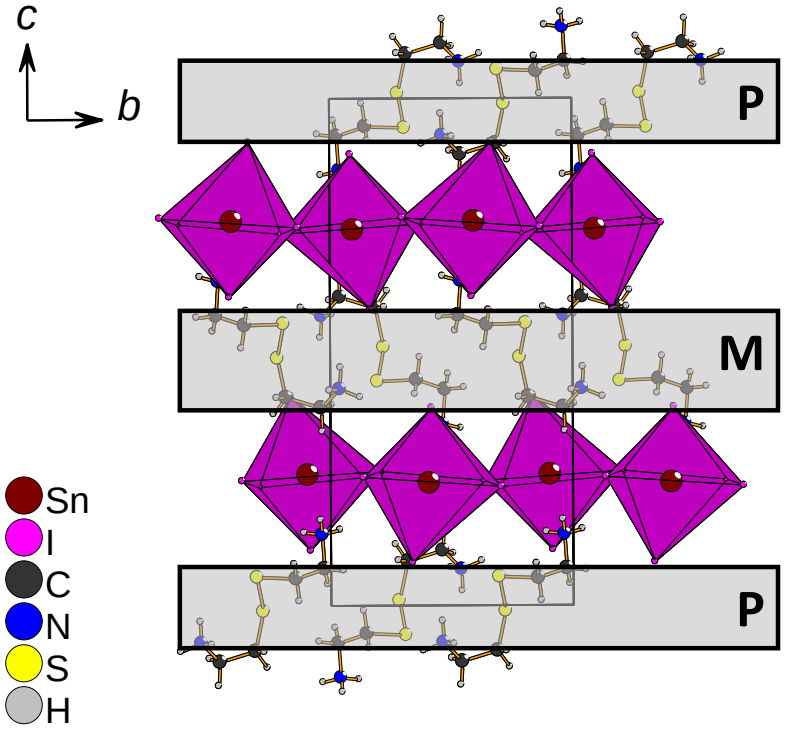


Figure 2.48 – Vue générale de la structure du sel $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]SnI_4$

large, véritable zone de coexistence de deux phases, l'une active, l'autre inactive en ONL. De plus, la possibilité de diminuer la stéréoactivité de la paire libre à haute température pourrait induire une géométrie non-distordue des feuillets inorganiques, et la transition en ONL pourrait être accompagnée d'une variation des propriétés électroniques du matériau.

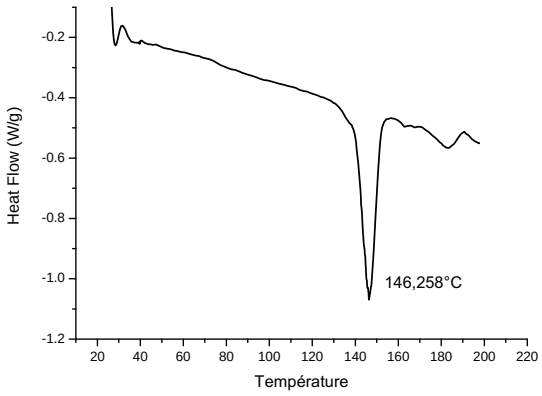


Figure 2.49 – Diagramme DSC du composé $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]SnI_4$

2.4 Conclusion

L'incorporation de la cystamine au sein de matériaux hybrides a permis l'obtention de structures présentant des transitions de phase thermo-induites au cours desquelles la conformation de la molécule change. Pour les sels $\alpha-[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$ et $\alpha-[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]BiI_5$, ces transitions structurales s'accompagnent de variations réversibles des propriétés ONL de second ordre à l'état solide. De plus, l'organisation cristalline des liaisons faibles à l'interface organique/inorganique, notamment les interactions $SS\cdots I$, change avec la transition. Fait remarquable, un film mince cristallisé de $\alpha-[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]BiI_5$ a été étudié et montre les mêmes propriétés ONL du second ordre que le composé à l'état massif, et présente une importante activité ONL du troisième ordre. A l'état massif comme sous forme de film, les propriétés ONL sont modulées avec la température, et réversibles avec ouverture d'un cycle d'hystérésis de 10°C approximativement.

Le composé $\alpha-[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$, incorporant le dication diméthyl(2-éthylammonium)sulfonium, présente également une transition de phase thermo-induite qu'il a été possible de suivre grâce au signal $\chi^{(2)}$ qui varie avec la température. La structure non-centrosymétrique et po-

laire à température ambiante devient, au-delà 75°C, apolaire, et beaucoup moins active en ONL (la susceptibilité d'ordre 2 ne s'annule pas totalement puisque la structure reste non-centrosymétrique quelque soit la température). Le comportement ONL est très similaire à ce qui a déjà été décrit[52][45], la modulation des propriétés étant réversible, mais l'absence de pont disulfure au sein de la structure entraîne une diminution notable de cycle d'hystérésis qui n'est ici large que de 5°C environ. Cette différence peut être due à la présence d'interactions intermoléculaires à l'interface organique/inorganique dans les matériaux hybrides à base de cystamine, interactions qui stabiliseraient la phase "haute température" β de chaque structure.

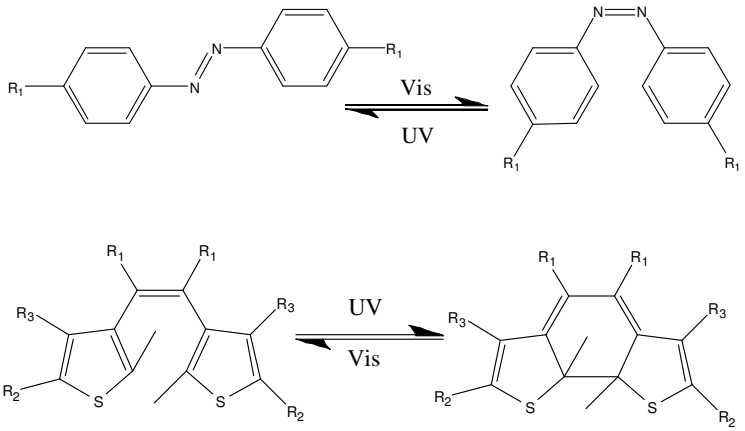


Figure 2.50 – Photoréactions d'azobenzènes (en haut) et de dithiényléthènes (en bas) - interrupteurs moléculaires

L'exploration des structures hybrides modulables devrait s'orienter vers d'autres molécules organiques connues pour leurs propriétés photo-induites en solution comme à l'état solide. Deux exemples de molécules qui pourraient être utilisées comme partie organique de sels hybrides sont présentées sur la figure 2.50. Ces molécules, des dérivés d'azobenzène[123] et de dithiényléthène[124], correctement fonctionnalisées par des groupements ca-

[52] W. Bi, N. Louvain, N. Mercier, J. Luc, I. Rau, F. Kajzar, and B. Sahraoui *Adv. Mater.*, vol. 20, p. 1013, 2008.

[45] N. Mercier, A.-L. Barres, M. Giffard, I. Rau, F. Kajzar, and B. Sahraoui *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 45, p. 2100, 2006.

[123] J. Wachtveitl, T. Nägele, B. Puell, W. Zinth, M. Krüger, S. Rudolph-Böhner, D. Oesterhelt, and L. Moroder *J. Photochem. Photobiol. A : Chemistry*, vol. 105, p. 283, 1997.

[124] M. Giraud, A. Léaustic, R. Guillot, P. Yu, P. G. Lacroix, K. Nakatani, R. Pansu, and F. Maurel *J. Mater. Chem.*, vol. 17, p. 4414, 2007.

tioniques (classiquement une chaîne éthylammonium) pourraient être insérées dans un matériau hybride afin de contrôler les propriétés ONL par un stimuli différent de la température.

De plus, une autre voie pourrait être envisagée, une voie s'approchant d'un peu plus près des méthodes de chimie organique : l'utilisation d'un polymère. En effet, un polymère tel que le poly-vinyl-pyrrolidone (PVP) serait utilisé pour disperser les réactifs et la cristallisation serait en quelques sortes contrainte, donnant *a priori* des cristallites de taille nanométrique. La possibilité ensuite de contrôler la taille des cristallites ainsi que la nature filmogène d'un polymère seraient deux atouts dans les recherches concernant les matériaux hybrides commutables.

Il est clair que dans toutes ces structures étudiées, les changements dans l'organisation du réseau de liaisons faibles à l'interface organique/inorganique jouent un rôle important dans les transitions de phases. Dans le composé $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$, étudié par diffraction et par RMN du solide, la transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$ s'effectue à environ 150°C et implique une réorganisation structurale importante étant donné que les molécules de cystamine se réorientent complètement à l'état solide. La phase β formée au-delà de 150°C est stable sur une large plage de température lors de retour à l'ambiante, indiquant la présence d'une hystérésis très large. Au sein de chaque phase, α et β, la présence de contacts $SS\cdots SS$ et $SS\cdots I$ n'est sûrement pas anodine et de plus amples investigations les concernant ont été menées.

Chapitre 3

Etude des interactions S–S $\cdots$ S–S et S–S $\cdots$ I

Sommaire

3.1 Rappels bibliographiques 98
3.1.1 Analyses structurales 99
3.1.2 Analyses théoriques 100
3.2 Les structures d'intérêt 101
3.2.1 Les sels d'halogénures de cystamine 102
3.2.2 $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$ 105
3.2.3 D'autres structures 108
3.2.4 Analyse structurale statistique de la CSD 112
3.2.5 Récapitulatifs et discussions 114
3.3 Investigation théorique : approches et modélisation 118
3.3.1 Modélisation des systèmes 118
3.3.2 Descriptif des méthodes de calcul 122
3.3.3 Programme NBO 3.1 130
3.3.4 Programme SAPT2006 133
3.4 Investigation théorique : résultats et discussion 136
3.4.1 Interactions S–S $\cdots$ S–S 137
3.4.2 Interactions S–S $\cdots$ I 150
3.5 Conclusion 153

Les interactions non-covalentes intra- et intermoléculaires, attractives ou répulsives, jouent un rôle important dans la construction de nombreux édifices moléculaires comme les protéines, l'ADN, les cristaux organiques, etc.[125][126] Parmi ces interactions, la plus importante est sans aucun doute

[125] J. W. Steed and J. L. Atwood, *Supramolecular chemistry.* Wiley-Chichester, 2000.
[126] P. Atkins and J. de Paula, *Physical chemistry, 8th ed.* Oxford University Press,

la liaison hydrogène mais d'autres interactions, les interactions ion-dipôle, π-π, dipôle-dipôle ainsi que les forces de van der Waals (ou forces de dispersion de London), peuvent également contribuer à la stabilisation de certaines conformations.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la présence de liaisons faibles impliquant des ponts disulfure au sein de composés hybrides organique/inorganique à base d'halogénométallates. Une analyse structurale est couplée à l'utilisation d'outils actuels de chimie quantique pour comprendre la nature de ces interactions. L'étude théorique est menée sur une série de composés modèle de taille restreinte, ceci limitant les temps de calculs.

3.1 Rappels bibliographiques

Les interactions intermoléculaires représentent, encore à l'heure actuelle, un vaste sujet d'études pour les chimistes, physico-chimistes et chimistes théoriciens. Dans la base de données SCOPUS, 24′365 publications répondent à la recherche "intermolecular interactions" (au 6 Juin 2008), dont 2′082 en 2005, 2′084 en 2006 et 1′686 en 2007. On parle d'interactions moléculaires pour toute liaison non-covalente entre deux entités moléculaires, ce qui nécessite un petit retour sur la liaison covalente.

En 1916, dans son article intitulé "The Atom and The Molecule"[127], G. N. Lewis pose les bases de ce qu'on appelle aujourd'hui la *notation de Lewis* et du partage de paires d'électrons, puis L. Pauling, en avril 1931, expose "la Nature de la Liaison Chimique"[128] ("The Nature of the Chemical Bond") résultant d'applications de la récente mécanique quantique (W. Heitler et F. London)[129][130] et va plus loin que Lewis en plaçant les électrons dans des orbitales [1], posant en même temps les bases de la théorie de l'hybridation. Enfin, si on se réfère à la définition de 1997 de l'IUPAC [2][131], "*il y a une liaison chimique entre deux atomes ou groupes d'atomes dans le cas où des forces apparaissent entre eux conduisant à la formation d'un aggrégat suffisamment stable qu'il est aisé pour le chimiste de le considérer comme une 'espèce moléculaire' indépendante*".

Ces définitions de la liaison chimique implique très tôt la définition des liaisons faibles (la non-liaison chimique ?). Dès 1912, avec T. S. Moore et

1. En réalité, dans cet article, il est fait mention de "eigenfunction" ou fonction propre, et non d'orbitale

2. Cette définition dérive de celle de Pauling

2008.

[127] G. N. Lewis *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 38, p. 762, 1916.

[128] L. Pauling *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 53, p. 1367, 1931.

[129] W. Heitler and F. London *Z. Physik*, vol. 44, p. 455, 1927.

[130] F. London *Z. Physik*, vol. 46, p. 455, 1928.

[131] IUPAC, "Compendium of chemical terminology, 2nd ed," 1997.

T. F. Winmill[132], puis en 1920, avec W. Latimer, W. Rodebush et M. H. Huggins[133][134], la liaison hydrogène est mise en évidence, supposée intermédiaire, à ses débuts, entre la liaison covalente et la liaison ionique[135].

Depuis, nombres de découvertes ont pu être réalisées, notamment grâce à l'amélioration des techniques de chimie quantique, et également grâce à la création de différentes bases de données structurales, comme ce fut le cas en 1965 avec un organisme collectant des données cristallographiques pour les mettre à disposition du monde académique.

3.1.1 Analyses structurales

Le Cambridge Crystallographic Data Centre recense depuis 1965 toute structure, possédant au moins un carbone organique, résolue par diffraction des rayons X ou des neutrons. La base de données ainsi obtenue, la Cambridge Structural Database (CSD), permet d'effectuer des recherches sur 432′734 structures (au 1er Janvier 2008) grâce à un moteur de recherche adapté aux composés cristallins. Cet outil permet une analyse structurale statistique. Beaucoup d'études s'appuient sur la CSD afin de mettre en évidence des paramètres géométriques et structuraux, des distances interatomiques, des directions préférentielles de liaison. Un des exemples frappants de l'utilisation de l'étude statistique de la CSD, et probablement le plus important dans le domaine de la chimie supramoléculaire, est celui de l'existence de la liaison hydrogène C–H $\cdots$ X. Pour un sujet tel que celui-ci, des structures isolées ne suffisaient pas à apporter un élément de réponse, tandis qu'une analyse statistique sur un échantillon de données relativement grand a permis l'acceptation des liaisons hydrogène faibles, jouant un rôle significatif dans beaucoup de systèmes biologiques, ainsi que dans des cristaux synthétiques.

D'autres bases de données cristallographiques existent toutefois. Certaines sont dédiées aux structures de protéines (la PDB, Protein Data Bank, http ://www.rcsb.org/pdb/), aux matériaux purement inorganiques (la base ICSD, Inorganic Crystal Structure Database), à la diffraction par les poudres (la base contenant les fiches PDF, Powder Diffraction File). La CSD reste toutefois la base de données la plus complète et la plus adéquate pour effectuer une analyse statistique grâce aux outils proposés par le CCDC.

Les analyses structurales se sont révélées très utiles également dans des domaines proches des interactions intermoléculaires, comme par exemple lors de l'estimation des rayons de van der Waals des éléments[136], ou bien encore

[132] T. S. Moore and T. F. Winmill *J. Chem. Soc., Trans.*, vol. 101, p. 1635, 1912.

[133] W. M. Latimer and W. H. Rodebush *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 42, p. 1419, 1920.

[134] M. L. Huggins, *No hard copy of this document remains !* PhD thesis, Chemical Laboratory of the University of California, Berkeley, CA, 1919.

[135] C. Kasper *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 53, p. 2424, 1931.

[136] A. Bondi *J. Phys. Chem.*, vol. 68, p. 441, 1964.

dans l'établissement des rayons ioniques par Pauling[137] puis par Shannon et Prewitt[138].

Le domaine des interactions chalcogène-chalcogène, et plus particulièrement soufre-soufre[139][140][83], est un vaste champ d'études tant cette famille d'interactions se rencontre dans des systèmes divers et variés. La biologie s'intéresse particulièrement aux liaisons chalcogène-chalcogène[141] car, par exemple, les molécules comportant des atomes de soufre dans des systèmes enzymatiques ont des rôles importants dans les activités catalytiques et/ou antibiotiques. Notamment, une étude structurale menée sur la molécule de L-cystine par l'analyse de la densité électronique obtenue par diffraction des rayons X a mis en évidence une hydridation sp^3 pour les soufres du pont disulfure de la L-cystine, ainsi que de faibles interactions S · · · S classées dans les liaisons de van der Waals[83]. Ces auteurs ont également réalisé une analyse structurale de la CSD afin d'étudier les interactions SS · · · SS et ils concluent qu'elles ne se produisent pas dans l'axe de la paire libre (une orbitale $3p$) portée par le soufre et que ce type d'interaction peut être interprété comme une interaction entre la paire libre du soufre et la plus basse orbitale vacante (LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital) $\sigma^*_{(S-S)}$ de l'autre pont disulfure[142][140]. D'autres études structurales ont été réalisées, particulièrement une analyse statistique sur les interactions soufre-iode de structures de la CSD[143]. Ce type de liaisons faibles influence le comportement de protéines comme les hormones de thyroïde, seuls sites actifs contenant de l'iode.

3.1.2 Analyses théoriques

Voyageons dans le temps... Pauling s'appuie sur les développements de la mécanique quantique appliquée à la chimie, surtout grâce aux travaux de W. Heitler et F. London[129][130], afin de rationaliser la liaison chimique[128].

[137] L. Pauling *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 51, p. 1010, 1929.

[138] R. D. Shannon *Acta Cryst. Sect. A*, vol. 32, p. 751, 1976.

[139] B. A. Katz and A. Kossiakoff *J. Biol. Chem.*, vol. 261, p. 15480, 1986.

[140] R. E. Rosenfield, Jr., R. Parthasarathy, and J. D. Dunitz *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 99, p. 4860, 1977.

[83] S. Dahaoui, V. Pichon-Pesme, J. A. Howard, and C. Lecomte *J. Phys. Chem. A*, vol. 103, p. 6240, 1999.

[141] M. Esseffar, R. Herrero, E. Quintanilla, J. Z. Dávalos, P. Jiménez, J.-L. M. Abboud, M. Y. nez, and O. Mó *Chem. Eur. J.*, vol. 13, p. 1796, 2007.

[142] F. H. Allen, C. M. Bird, R. S. Rowland, and P. R. Raithby *Acta Cryst. Sect. B*, vol. 53, p. 696, 1997.

[143] J. P. Lommerse, A. J. Stone, R. Taylor, and F. H. Allen *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, p. 3108, 1996.

[129] W. Heitler and F. London *Z. Physik*, vol. 44, p. 455, 1927.

[130] F. London *Z. Physik*, vol. 46, p. 455, 1928.

[128] L. Pauling *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 53, p. 1367, 1931.

Même si aujourd'hui, la liaison covalente n'est plus remise en question dans la chimie traditionnelle, la notion de liaison (au sens large) reste un problème d'actualité. Comme le précise la définition de l'IUPAC[131], au chimiste de faire la distinction entre une liaison et une interaction. Diverses études, différentes écoles travaillent afin d'avancer des hypothèses de modélisation de liaisons faibles intermoléculaires.

Dès les années trente, la chimie quantique ne cesse de s'intéresser aux interactions non-covalentes avec en ligne de mire les liaisons hydrogène entre molécules d'eau, puis les interactions faibles entre molécules de gaz (travaux de van der Waals)[144]. L'orginie de ces interactions a suscité l'intérêt des scientifiques et de nombreuses études théoriques ont été réalisées jusqu'à aujourd'hui. Les méthodes actuelles de chimie quantique dont l'objet est l'étude d'interactions intermoléculaires permettent une analyse fine des interactions et donnent accès à des résultats très intéressants.

Récemment, de nombreuses études théoriques ont été menées à différents niveaux de théorie, et ce pour différents systèmes[145][142][146][147][148][149][144]. R. Gleiter *et al.* ont présenté les résultats d'investigations théoriques concernant des interactions chalcogène-chalcogène homoatomiques puis hétéroatomiques[150][151]. Leurs travaux montrent que les liaisons faible soufre-soufre sont une limite entre les liaisons purement électrostatiques ($O \cdots O$) et les liaisons principalement orbitalaires ($Se \cdots Se$, $Te \cdots Te$). Ces résultats s'appuient sur une décomposition énergétique de l'interaction chalcogène-chalcogène, décomposition réalisée au moyen d'outils très performants de chimie quantique.

3.2 Les structures d'intérêt

Au cours du chapitre précédent, nous avons présenté plusieurs structures construites à partir de la molécule de cystamine, molécule organique possédant un groupement disulfure. Celui-ci peut être considéré, d'après Lewis,

[131] IUPAC, "Compendium of chemical terminology, 2nd ed," 1997.

[144] P. Pyykkö *Chem. Rev.*, vol. 97, p. 597, 1997.

[145] C. Réthoré, A. Madalan, M. Fourmigué, E. Canadell, E. B. Lopes, M. Almeida, R. Clérac, and N. Avarvari *New J. Chem.*, vol. 31, p. 1468, 2007.

[146] J. G. Angyan, R. A. Poirier, A. Kucsman, and I. G. Csizmadia *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 109, p. 2237, 1987.

[147] M. Iwaoka, S. Takemoto, and S. Tomoda *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, p. 10613, 2002.

[148] W. Nakanishi, S. Hayashi, and T. Arai *Chem. Comm.*, vol. 20, p. 2416, 2002.

[149] K. W. Klinkhammer and P. Pyykkö *Inorg. Chem.*, vol. 34, p. 4134, 1995.

[150] C. Bleiholder, D. B. Werz, H. Köppel, and R. Gleiter *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, p. 2666, 2006.

[151] C. Bleiholder, R. Gleiter, D. B. Werz, and H. Köppel *Inorg. Chem.*, vol. 46, p. 2249, 2007.

comme la résultante de la mise en commun d'un électron $3p$ de chaque soufre, autrement dit une liaison covalente simple soufre-soufre. Les soufres sont au degré d'oxydation $-$I, et chacun possède deux doublets d'électrons libres. Ces doublets sont responsables de la présence d'un angle dihèdre d'environ 90° entre les deux substituants[80][81] du disulfure [3] et possèdent une densité de charge suffisante pour interagir avec leur environnement. A l'état solide, l'assemblage des matériaux hybrides est contrôlé par des liaisons de type électrostatique entre les parties organiques cationiques et les parties inorganiques anioniques mais les structures expérimentales révèlent certaines caractéristiques structurales (interactions soufre-soufre ou soufre-halogène) encore inexpliquées et on constate que les ponts disulfures sont souvent en contact plus ou moins proche avec la densité électronique accessible dans leur environnement.

3.2.1 Les sels d'halogénures de cystamine

3.2.1.1 Synthèses

Les sels d'halogénures de cystamine sont synthétisés en solution, à pression ambiante, et à des températures comprises entre 25 et 50°C, selon l'un des schémas suivants :

$$\mathrm{Cys;2HCl} \ + \ 2\mathrm{HX} \ \xrightarrow{H_2O} \ \mathrm{Cys;2HX} \ + \ 2\mathrm{HCl}$$

$$\mathrm{Cys} \ + \ 2\mathrm{HX} \ \xrightarrow{H_2O} \ \mathrm{Cys;2HX}$$

Dans chaque cas, on solubilise les réactifs en milieu aqueux et on laisse la solution résultante à l'évaporation à 40 ou 50°C. Pour les bromures et iodures, des cristaux incolores ou jaunâtres apparaissent en quelques heures et sont de suffisamment bonne qualité pour en obtenir la structure cristallographique. La structure du chlorure de cystamine est celle archivée sour le code "CSD CYSAMC" de la Cambridge Structural Database[74].

3.2.1.2 Description Structurale

Le tableau 3.1 présente les principaux paramètres structuraux des sels considérés. Pour chaque sel, l'unité asymétrique est composée d'une molécule et de deux halogénures en position générale. Concernant les bromures

3. Pour minimiser l'interaction entre doublets, ils se placent perpendiculairement l'un à l'autre de sorte que le recouvrement soit le plus petit possible, les lobes de l'orbitale $3p$ de l'un étant aligné avec le plan nodal de l'orbitale $3p$ de l'autre

[80] I. Dediako-Amao, T. C. Sutherland, C. H. Li, R. Silerova, and H. B. Kraatz *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, p. 704, 2004.

[81] L. A. Neubert and M. Carmack *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 96, p. 943, 1974.

[74] B. Vedavathi and K. Vijayan *Curr. Sci.*, vol. 48, p. 1028, 1979.

et iodures de cystamine, on remarque que les structures sont similaires (figures 3.1 et 3.2) ; les molécules s'organisent en dimères, la distance entre les deux ponts disulfure étant inférieure à la somme des rayons de van der Waals du soufre[136] ($r_W(S) = 1.83$Å) [4] ; les groupements disulfure ne sont pas alignés mais présentent un angle S1–S2 $\cdots$ S proche de 160°. Les soufres participant à l'interaction intermoléculaire S $\cdots$ S sont aussi en interaction faible avec l'halogénure voisin, les distances de liaison étant légèrement inférieures à la somme du rayon de van der Waals du soufre[136] et des rayons ioniques des halogénures[138] (S2 $\cdots$ Br, 3,804 Å ; $r_{ionic}(Br^-) = 1,96$Å ; S2 $\cdots$ I, 3,898 Å ; $r_{ionic}(I^-) = 2,20$Å), l'angle C3–S2 $\cdots$ X quasiment égal à 180° indiquant que la liaison S $\cdots$ X se situe dans l'axe d'une liaison S–C. Le second soufre (S1) n'intervient dans aucune interaction soufre-soufre et/ou soufre-iode. Parallèlement à cela, on peut observer un comportement différent des deux substituants du pont disulfure. Le groupement H_3N–CH_2–CH_2 lié au soufre S1 présente un angle dihèdre d'approximativement 60°, valeur classiquement attendue et permettant l'établissement d'une liaison hydrogène N1–H $\cdots$ S1 intramoléculaire, alors que le second substituant H_3N–CH_2–CH_2, lié au soufre S2 qui est engagé dans des interactions faibles avec son environnement, présente un angle dihèdre proche de 180°, valeur brisant la forme hélicoïdale de la molécule de cystamine. Le groupement ammonium N2 se retrouve alors éloigné du soufre S2, ceci limitant l'existence de liaison hydrogène intramoléculaire.

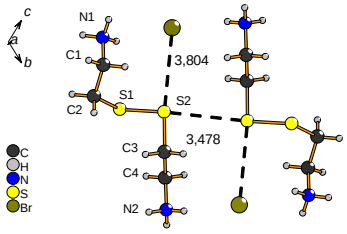


Figure 3.1 – Contacts S $\cdots$ S et S $\cdots$ Br dans le sel de bromure de cystamine

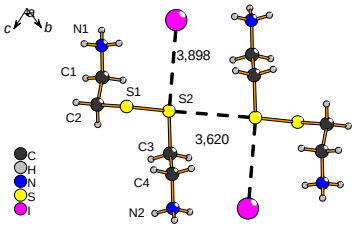


Figure 3.2 – Contacts S $\cdots$ S et S $\cdots$ I dans le sel d'iodure de cystamine

Considérons à présent le cas du chlorure de cystamine, composé commercialement accessible et seul décrit dans la littérature. Sa structure est sensiblement équivalente à celles des deux halogénures précédents, mises à part les distances d'interaction qui sont plus grandes que la somme des rayons de van der Waals et ioniques des constituants (S $\cdots$ S, 3,854 Å ; S $\cdots$ Cl, 3,871 Å ; $r_{ionic}(Cl^-) = 1,81$Å). La forte densité de charge des ions chlorures induit des

4. La notion de contact et de rayon de van der Waals sera toutefois rediscutée plus loin

[136] A. Bondi *J. Phys. Chem.*, vol. 68, p. 441, 1964.
[138] R. D. Shannon *Acta Cryst. Sect. A*, vol. 32, p. 751, 1976.

Tableau 3.1 – Paramètres structuraux et géométriques des sels d'halogénures de cystamine

Cystamine ; 2HX	X = Cl	X = Br	X = I
a, Å	18,15(1)	4,6972(4)	4,8464(5)
b, Å	4,98(1)	10,9578(1)	11,1410(2)
c, Å	20,88(1)	11,9141(1)	12,2014(2)
α	90	116,67(1)	67,11(1)
β	143,9(1)	90,69(1)	89,31(1)
γ	90	90,09(1)	89,81(1)
Groupe d'espace	$P2_1/c$	$P-1$	$P-1$
Distances, Å			
S · · · S	3,8537(7)	3,4781(1)	3,6203(7)
S · · · X	3,8705(9)	3,8043(1)	3,8976(5)
Angles, degrés			
S1–S2 · · · S	164,00	157,10	154,86
C3–S2 · · · X	174,96	174,47	173,84
Angles dihèdres, degrés			
S1–C2–C1–N1	61,06	60,85	-58,95
S2–C3–C4–N2	177,18	178,57	179,71
C2–S1–S2–C3	88,47	85,28	-80,99

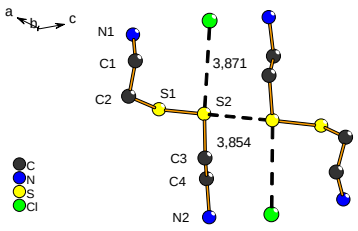


Figure 3.3 – Contacts S · · · S et S · · · Cl dans le sel de chlorure de cystamine

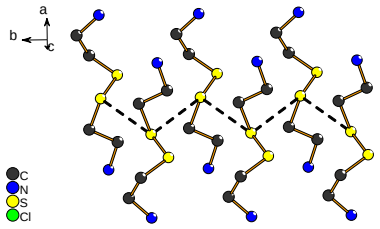


Figure 3.4 – Propagation unidimensionnelle des contacts S · · · S dans le sel de chlorure de cystamine (les hydrogènes sont absents de la structure)

liaisons de type coulombiennes plus fortes avec les groupements ammonium que dans les bromures et iodures de cystamine, ceci modifiant l'agencement cristallin de manière non prévisible. On constate que les molécules ne s'organisent pas en dimères mais que les interactions intermoléculaires se propagent selon l'axe b comme on peut le voir sur la figure 3.4. Malgré la distance relativement importante (probablement due au fait que chaque soufre interagit non plus avec un mais deux autres soufres), la présence de liaisons faibles se déduit de la modification de l'angle dihèdre S2–C3–C4–N2 du substituant du disulfure, proche de 180°, qui traduit l'interaction avec le chlorure voisin. On préfère noter de suite que la présence de cet angle dihèdre n'est une condition ni nécessaire ni suffisante pour que l'on puisse parler d'interaction ; il s'agit simplement de la résultante d'un certain type d'interactions, et c'est l'objectif de ce chapitre que d'en établir les origines. Quoiqu'il en soit, dans ce composé chloré, les interactions qui nous intéressent sont beaucoup plus faibles que dans les bromures et iodures de cystamine, ce qui rend la description délicate et trop subjective.

3.2.2 $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$

Le composé $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$ a déjà été présenté dans le chapitre précédent, et on a discuté de résultats de RMN du solide centrés autour de la transition de phase et du désordre sur les carbones. Nous rappelons que ce composé présente deux phases polymorphes, α et β, obtenues respectivement à température ambiante et à 150°C. Ces deux structures sont construites à partir de cystamine et de couches pérovskites $PbI_4{}^{2-}$, et la principale caractéristique les différenciant est l'orientation des groupements disulfure par rapport au plan des couches, comme on peut le voir sur les figures 3.5 et 3.6. A température ambiante, les groupements disulfure sont approximativement alignés selon l'axe a, alors qu'à plus haute température, les disulfures sont verticaux et alignés perpendiculairement au plan des couches pérovskites. Le tableau 3.2 récapitule les paramètres cristallographiques importants pour les deux phases.

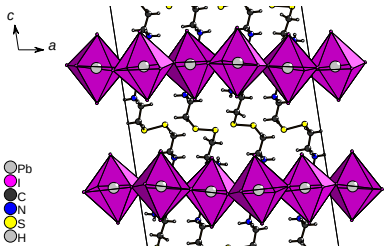


Figure 3.5 – Structure cristalline du sel α – $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$

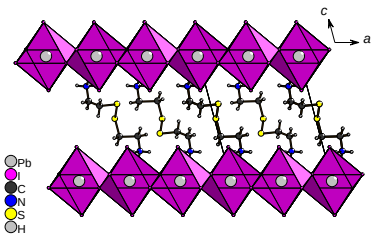


Figure 3.6 – Structure cristalline du sel β – $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$ - le désordre est masqué pour clarifier la figure

Tableau 3.2 – Paramètres structuraux et géométriques des composés α et β – $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$

$[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$	α, T amb	β, T=150°C
a, Å	17,7855(1)	9,1524(1)
b, Å	8,5500(4)	8,251(1)
c, Å	23,270(2)	11,686(2)
α	90	90
β	98,78(1)	104,87(1)
γ	90	90
Volume, Å^3	3497,1(2)	852,9(3)
Groupe d'espace	$P2_1/n$	$P2_1/a$
Distances, Å		
S · · · S	3,533(7)	-
S · · · S	3,715(6)	-
S · · · I	3,740(6)	3,310(4)
S · · · I	3,926(9)	3,604(8)
S · · · I	3,979(5)	3,961(2)
Angles, degrés		
S–S · · · S	168,64(2)	-
S–S · · · S	131,31(1)	-
C–S · · · I	133,47(6)	162,10(6)
C–S · · · I	-	158,80(4)
S–S · · · I	141,86(2)	150,97(5)
S–S · · · I	158,99(2)	-
Angles dihèdres, degrés		
S–C–C–N	-55,16(5)	178,51(5)
S–C–C–N	-72,65(0)	55,07(8)
S–C–C–N	60,34(3)	-
S–C–C–N	58,45(0)	-
C–S–S–C	-76,72(9)	82,65(9)
C–S–S–C	74,64(5)	-

3.2.2.1 Phase α - température ambiante

L'unité asymétrique est constituée de deux molécules indépendantes en position générale. Au sein de cette structure, on note la présence d'interactions S···S et S···I. Les molécules s'organisent en tétramères (figure 3.7) que l'on peut décrire plutôt comme deux dimères reliés par un centre d'inversion situé entre les atomes S4. Il y a donc deux types de distances S···S, une plus courte que la somme des rayons de van der Waals du soufre , S1···S2, 3,533(7)Å et une distance légèrement plus grande (quoiqu'inférieure à celle observée dans le chlorure de cystamine), S4···S4, 3,715(6)Å.

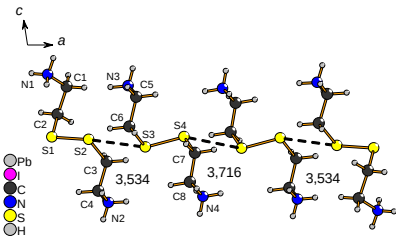


Figure 3.7 – Interactions soufre-soufre dans le sel $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$ (indiquées en pointillés noirs, avec la valeur des distances)

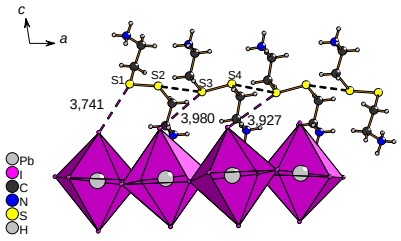


Figure 3.8 – Interactions soufre-iode dans le sel $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$ (indiquées en pointillés roses, avec la valeur des distances ; en pointillés noirs, les interactions soufre-soufre)

Les groupements disulfure ne sont pas alignés les uns avec les autres et forment des angles S1–S2···S3 et S3–S4···S4 égaux à 168,64(2)° et 131,31(1)° respectivement. Contrairement aux sels d'halogénures de cystamine, chaque soufre du composé $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$ interagit avec un atome de soufre ou un iodure apical de la couche inorganique (figure 3.8). Concernant les angles C2–S1···I, ils sont égaux à 133,47(6)°, valeur éloignée des 180° observés dans les halogénures de cystamine. Comme on peut le constater dans le tableau 3.2, des quatre substituants indépendants $H_3N–CH_2–CH_2$ des groupements disulfure, aucun ne présente d'angle dihèdre égal à 180° et chaque ammonium est donc un donneur de liaisons hydrogène intramoléculaires vis-à-vis d'un soufre adjacent.

3.2.2.2 Phase β - haute température

A haute température, la structure change et l'unité asymétrique est constituée d'un plomb en position particulière, de deux iodes et d'une demi-molécule en position générale. Le fragment S1–C2 est désordonné sur deux positions (S1A–C2A et S1B–C2B) de telle sorte qu'une seule géométrie de molécule est définie. Les groupements disulfure s'alignent perpendiculairement au plan des couches inorganiques (figure 3.6) et s'éloignent les uns des autres ; il n'y a plus aucune interaction S···S, mais des contacts S···I très

courts (3,310(4)Å, 3,604(8)Å) et un relativement long (3,961(2)Å). Les angles C2B–S1B · · · I et S1A–S1B · · · I sont respectivement égaux à 158,80(3)° et 150,97(7)° (figure 3.9).

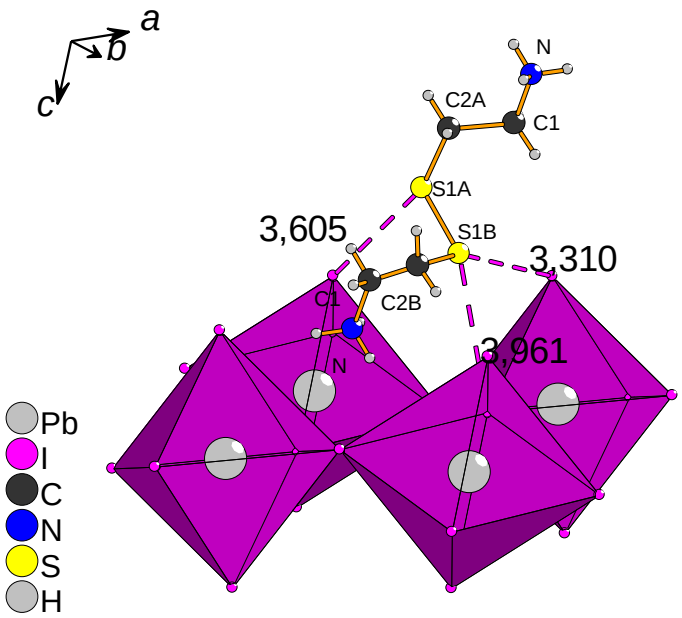


Figure 3.9 – Liaisons soufre-iode dans le sel $\beta - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$ - les interactions soufre-iode sont indiquées en pointillés roses, avec la valeur des distances

L'angle C2A–S1A · · · I vaut 162,10(6)°, et l'angle dihèdre du substituant S1A–C2A–C1–N est égal à 178,51°. Le second angle dihèdre est, quant à lui, proche de 60°.

3.2.3 D'autres structures

Dans les deux sections précédentes, nous avons présenté en détails des structures à base de cystamine au sein desquelles on constate des interactions intermoléculaires faibles mais significatives. Il existe toutefois beaucoup plus de structures, obtenues au cours de ces travaux de thèse, montrant des interactions faibles comme nous venons de les décrire et nous en listons ici quelques-unes. Les tableaux suivants en établissent un résumé.

Tableau 3.3 – Quelques liaisons S···S et S···X (X=Cl,Br,I) dans des sels d'halogénocuprates à base de cystamine possédant des liaisons Cu-S (sans précision, les données cristallographiques ont été collectées à température ambiante)

Anions	Distances S···S, Å	Angles S–S···S, degrés	Distances S···X, Å	Angles C–S···X, degrés	Angles S–S···X, degrés	Dihèdres N–C–C–S, degrés
$Cu_2Cl_4^{2-}$	-	-	3,850(2)	169,49(6)	-	172,08(7)
$Cu_4Br_8^{4-}$	-	-	3,567(1)	156,13(6)	-	176,44(1)
$Cu_2Br_6^{4-}$, 246 K	3,372(1)	166,26(1)	3,529(9)	173,53(9)	-	177,87(7)
	3,414(6)	145,44(3)	-	-	-	-
$Cu_2Br_6^{4-}$, 293 K	3,392(7)	165,93(8)	3,531(5)	173,36(9)	-	178,29(9)
	3,429(1)	145,36(1)	-	-	-	-
$Cu_2Br_4^{2-}$, 227 K	-	-	3,855(8)	172,64(8)	-	171,86(0)
$Cu_2Br_4^{2-}$, 293 K	-	-	3,881(4)	172,66(4)	-	172,68(4)
$Cu_3Br_5^{2-}$	-	-	3,677(8)	163,47(8)	-	-56,52(9)
	-	-	3,638(4)	-	146,59(5)	-56,52(9)
	-	-	-	-	-	179,70(1)
$Cu_4I_8^{4-}$	3,723(6)	143,18(9)	3,770(8)	171,46(1)	78,45(4)	58,18(2)
	-	-	3,783(1)	152,89(3)	84,39(1)	177,92(7)

Tableau 3.4 – Quelques liaisons S···S et S···X (X=Cl,Br,I) dans des sels d'halogénométallates à base de cystamine (sans précision, les données cristallographiques ont été collectées à température ambiante)

Anions	Distances S···S, Å	Angles S–S···S, degrés	Distances S···X, Å	Angles C–S···X, degrés	Angles S–S···X, degrés	Dihèdres N–C–C–S, degrés
$CuCl_4^{2-}$	3,622(7)	170,93(9)	3,520(2)	172,56(4)	-	167,36(3)
$Sb_2Cl_{10}^{4-}$	-	-	3,610(4)	79,61(7)	151,84(6)	-70,99(1)
	-	-	3,615(4)	80,48(2)	151,41(9)	68,76(6)
	-	-	3,640(9)	160,56(2)	94,34(5)	-179,76(1)
	-	-	3,643(2)	158,36(1)	94,78(4)	-179,64(5)
$Cu_2Br_4^{2-}$	-	-	3,570(6)	95,41(9)	138,15(0)	-177,83(4)
$SbBr_5^{2-}$	3,525(5)	103,68(8)	3,840(3)	76,25(4)	166,11(7)	177,03(6)
$PbBr_4^{2-}$	3,495(1)	167,25(2)	-	-	-	71,76(1)
	-	-	3,790(1)	131,49(6)	-	-55,11(8)
$Cu_2I_4^{2-}$	-	-	3,626(3)	91,48(6)	137,85(6)	-168,32(6)
SnI_4^{2-}	-	-	3,657(6)	164,80(6)	91,71(9)	-58,45(8)
	-	-	3,939(3)	152,52(3)	96,52(3)	70,12(9)
	-	-	3,988(4)	77,99(6)	157,02(6)	-58,45(8)
$Sn_5I_{22}^{12-}$	-	-	3,692(1)	162,89(2)	92,53(0)	-58,77(2)
	-	-	3,873(4)	81,36(7)	160,81(2)	-58,77(2)
	-	-	3,938(5)	164,25(1)	93,56(2)	-

Tableau 3.5 – Quelques liaisons S···S et S···X (X=Cl,Br,I) dans des sels d'halogénométallates à base de cystamine (sans précision, les données cristallographiques ont été collectées à température ambiante) - *suite*

Anions	Distances S···S, Å	Angles S–S···S, degrés	Distances S···X, Å	Angles C–S···X, degrés	Angles S–S···X, degrés	Dihèdres N–C–C–S, degrés
HgI_4^{2-}	-	-	3,738(6)	172,06(1)	83,01(9)	-61,23(9)
	-	-	3,859(7)	89,37(4)	166,97(8)	-64,90(9)
	-	-	3,887(5)	85,51(3)	158,08(7)	-61,23(9)
PbI_4^{2-}, 293 K	3,533(7)	168,64(2)	3,740(6)	133,47(6)	113,03(9)	-55,16(5)
	-	-	3,926(9)	139,53(2)	110,23(5)	-58,45(0)
PbI_4^{2-}, 423 K	-	-	3,604(9)	162,10(6)	90,95(9)	-178,51(5)
	-	-	3,961(2)	84,65(2)	150,97(7)	55,07(8)
PbI_5^{3-}, 293 K	-	-	3,903(7)	79,26(7)	162,02(7)	-59,40(2)
	-	-	3,906(5)	90,25(8)	153,22(5)	-57,55(5)
PbI_5^{3-}, 348 K	-	-	3,879(5)	83,03(0)	148,98(9)	-60,64(7)
	-	-	3,920(2)	84,72(1)	167,65(0)	-53,84(5)
$Pb_5I_{22}^{12-}$	-	-	3,685(3)	164,25(6)	92,82(0)	57,19(9)
	-	-	3,862(1)	82,02(7)	160,46(5)	-
	-	-	3,923(9)	160,05(2)	94,82(4)	-179,97(8)
BiI_5^{2-}, 293 K	-	-	3,715(6)	96,12(6)	158,19(1)	-66,62(7)
	-	-	3,907(6)	113,45(8)	130,39(8)	-72,01(9)

3.2.4 Analyse structurale statistique de la CSD

3.2.4.1 Interactions disulfure-soufre

Une analyse statistique de 778 structures contenant au total 1671 interactions *intermoléculaires* S–S · · · S a été effectuée sur la Cambridge Structural Database, CSD version 5.29 (Novembre 2007). Notons que le nombre de structures contenues dans cette base de données peut être inférieur à celui avancé en début de chapitre pour le mois de Janvier 2008 (432′734). La recherche a été effectuée en définissant deux fragments, premièrement le fragment R–S–S–R, R pouvant être n'importe quel atome, et deuxièmement le fragment S seul, sans aucune autre contrainte sur d'éventuels substituants. Deux contraintes ont été appliquées afin de pouvoir obtenir facilement les données désirées, un angle de liaison S–S · · · S compris entre 0 et 180° et une distance S · · · S inférieure à la somme des rayons de van der Waals du soufre (1,83 Å). L'application de ces deux contraintes a permis d'extraire sous format *.xy une liste des distances et angles associés afin de les traiter avec un tableur [5].

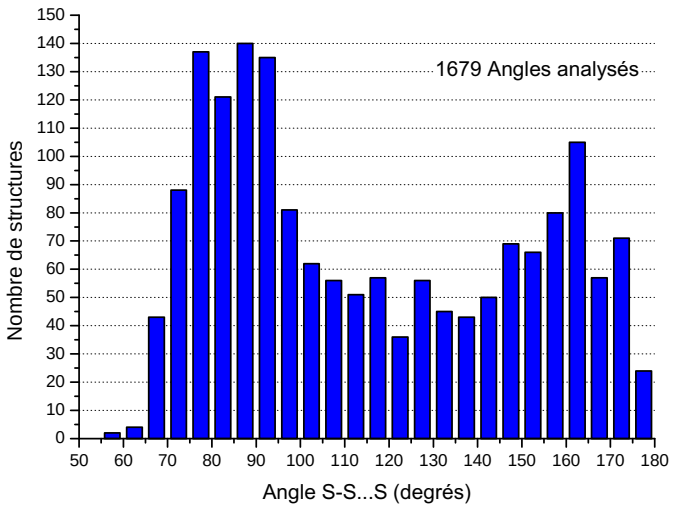


Figure 3.10 – Répartition angulaire des interactions S–S · · · S à partir des données structurales de la CSD, la distance S · · · S étant inférieure à la somme des rayons de van der Waals

De plus, nous avons ajouté nos données structurales à celles de la CSD (sauf celles concernant le composé $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbBr_4$, enregistré

5. Le CCDC propose également un logiciel de traitement statistique des résultats de recherches effectuées dans la CSD, VISTA®

dans la CSD sous la référence KEYHIG) pour obtenir un aperçu le plus juste possible, soit un total de 1679 interactions prises en compte.

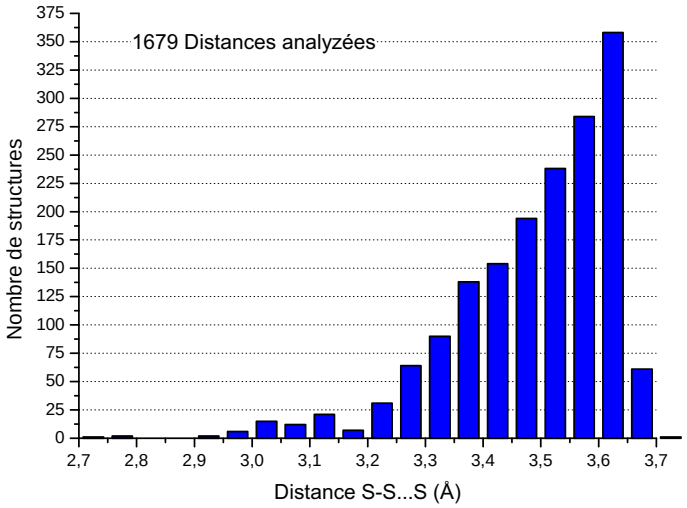


Figure 3.11 – Répartition des distances d'interactions S–S $\cdots$ S à partir des données structurales de la CSD, la distance S $\cdots$ S étant inférieure à la somme des rayons de van der Waals

Les figures 3.10 et 3.11 présentent les résultats de cette analyse sous forme d'histogrammes, un premier concernant la répartition des angles, le second la répartition des distances S–S $\cdots$ S. Il ne s'agit que d'une analyse simple faisant abstraction des différents substituants des soufres ainsi que de l'angle dihèdre du fragment disulfure ; cette analyse doit être la plus large possible.

3.2.4.2 Interactions disulfure-iode

Une seconde analyse statistique a été réalisée sur 79 structures contenant 187 interactions *intermoléculaires* S–S $\cdots$ I. Comme pour la précédente analyse, nous avons recherché parmi les structures de la CSD et nous y avons inclus aux résultats les interactions provenant de nos structures non-publiées. La recherche a été effectuée en suivant un protocole identique au précédent en imposant que les distances de contact S $\cdots$ I soient inférieures à la somme du rayon de van der Waals du soufre[136] (1,83 Å) et du rayon ionique de l'iode[138] (2,20 Å). Les résultats sont exposés sous forme d'histogrammes. La figure 3.12 présente la répartition des distances S $\cdots$ I, la figure 3.13 la répartition des angles S–S $\cdots$ I, et enfin la figure 3.14 la répartition des angles

[136] A. Bondi *J. Phys. Chem.*, vol. 68, p. 441, 1964.
[138] R. D. Shannon *Acta Cryst. Sect. A*, vol. 32, p. 751, 1976.

R–S · · · I où R est le substituant porté par le soufre en interaction faible avec l'iode.

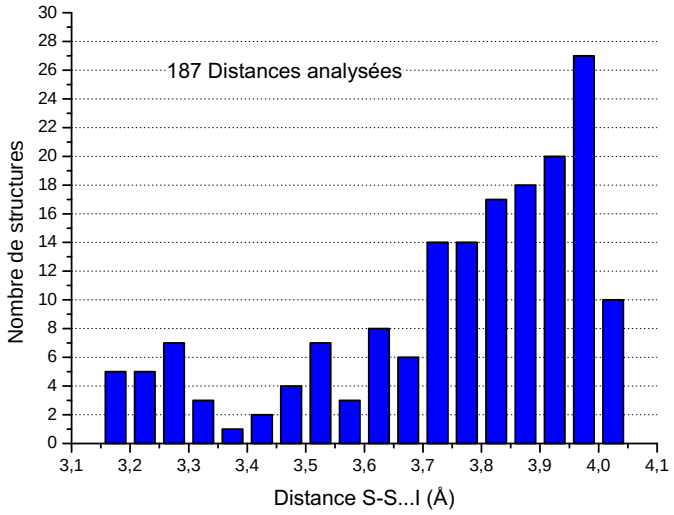


Figure 3.12 – Répartition des distances d'interactions S–S · · · I à partir des données structurales de la CSD, la distance S · · · I étant inférieure à la somme du rayon de van der Waals du soufre et du rayon ionique de l'iode

3.2.5 Récapitulatifs et discussions

Au vu des résultats précédents, il apparaît clair que dans chaque structure le groupement disulfure interagit avec son environnement. Si on considère le rayon de van der Waals du soufre[136] (1,83 Å) et les rayons ioniques des chlorures, bromures et iodures (respectivement 1,81 Å, 1,96 Å et 2,20 Å), nous avons les quatre distances de référence suivantes : S · · · S, 3,66 Å ; S · · · Cl, 3,64 Å ; S · · · Br, 3,79 Å ; S · · · I, 4,03 Å. Nous avons choisi, depuis le début de ce chapitre, d'utiliser les rayons ioniques des halogénures (selon Shannon et Prewitt[138]) et non leurs rayons de van der Waals étant donné que nous sommes en présence d'anions inorganiques et non d'halogénures d'alkyle, comme par exemple CH_3I. Certes, le pourcentage d'ionicité d'une liaison M–X diminue du chlore à l'iode mais il reste raisonnable de prendre en compte les rayons ioniques des halogénures afin d'estimer les différentes interactions possibles au sein de nos composés. Ces quatre distances de référence ont permis d'analyser nos structures afin de mettre en évidence les

[136] A. Bondi *J. Phys. Chem.*, vol. 68, p. 441, 1964.
[138] R. D. Shannon *Acta Cryst. Sect. A*, vol. 32, p. 751, 1976.

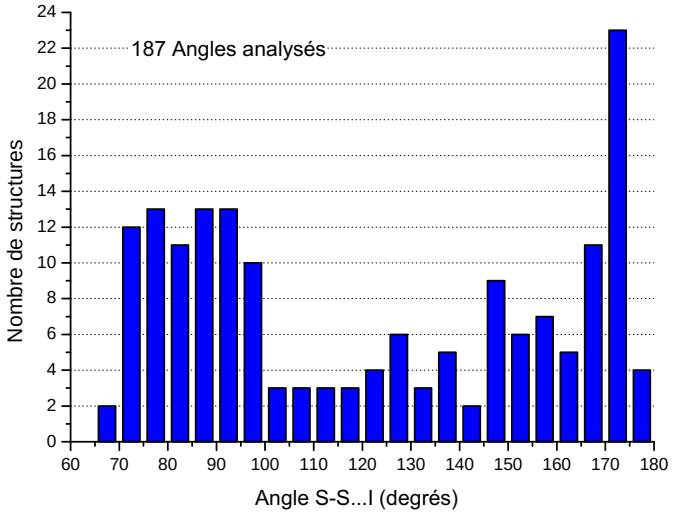


Figure 3.13 – Répartition angulaire des interactions S–S $\cdots$ I à partir des données structurales de la CSD, la distance S $\cdots$ I étant inférieure à la somme des rayons de van der Waals

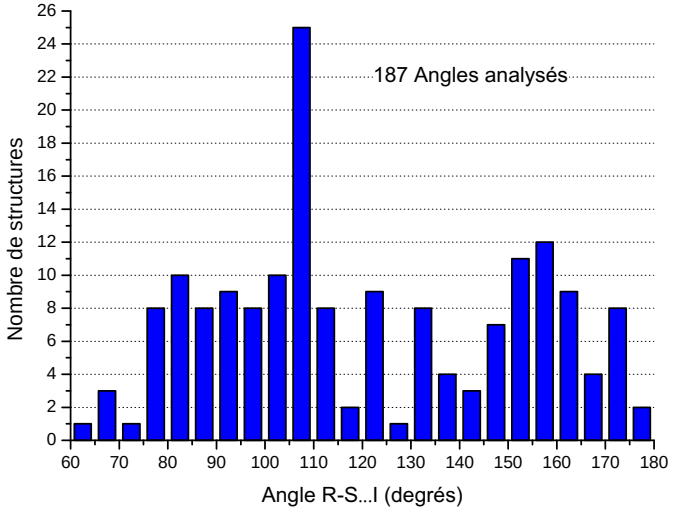


Figure 3.14 – Répartition angulaire d'interactions R–S $\cdots$ I à partir des données structurales de la CSD, la distance S $\cdots$ I étant inférieure à la somme des rayons de van der Waals

interactions qui nous intéressent, interactions qui peuvent être attractives et/ou répulsives, même si dans ce genre d'analyse il ne faut pas être trop strict avec ces valeurs. En effet, pour le chlorure de cystamine, les distances d'interaction observées sont plus grandes que les valeurs de référence présentées ici mais au vu de la structure, il apparaît raisonnable d'envisager la présence d'interaction.

Sans parler de rationnalisation (il est toujours délicat d'avancer ce genre de choses), nous pouvons néanmoins dégager certaines tendances observées ici. Comme on peut le remarquer dans les tableaux 3.1, 3.2, 3.3 et 3.4, ainsi que sur les figures 3.10 et 3.11 pour l'analyse de la CSD, les distances d'interactions S · · · S observées dans les structures sont comprises entre 3,372(1) et 3,853(7) Å, avec un angle S–S · · · S égal à approximativement 160° (figure 3.15). Lorsque l'on analyse les données structurales de la CSD, il est difficile de déterminer une distance d'interaction préférentielle, néanmoins on peut dégager deux tendances angulaires principales, l'angle d'interaction S–S · · · S étant compris soit entre 75 et 95°, ce qui représente la majorité des structures analysées, soit entre 160 et 165°.

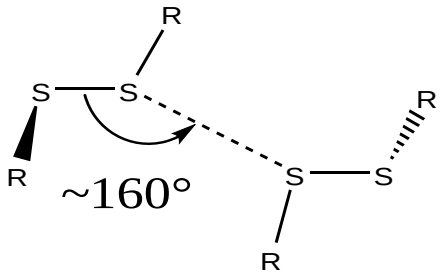


Figure 3.15 – Schéma d'une liaison S · · · S

Pour les interactions S · · · Cl, les distances sont comprises entre 3,520(2) et 3,850(2) Å ; pour S · · · Br, de 3,529(9) à 3,881(4) Å ; pour S · · · I, de 3,310(5) à 3,988(4) Å. Pour les angles, on peut distinguer deux sortes de géométries d'interaction différentes, et nous les avons schématisées dans la figure 3.16. L'interaction S · · · X se situe soit dans l'axe de la liaison C–S soit dans l'axe de la liaison S–S, les angles indiqués n'étant donnés qu'à titre indicatif. Si on regarde les résultats obtenus lors de l'analyse structurale de la CSD pour les interactions disulfure-iode, on retrouve ces deux types d'interaction, avec une prédominance de la géométrie pour laquelle le contact se réalise dans l'axe du pont disulfure.

Ces tendances mènent à la notion de directionnalité des interactions. En effet, pour ces deux types d'interaction (S–S · · · S–S et S–S · · · X), on constate que des géométries particulières reviennent souvent dans les structures et cela pose la question de leur directionnalité car les forces menant à l'auto-assemblage moléculaire apparaissant entre centres chalcogènes (ou ha-

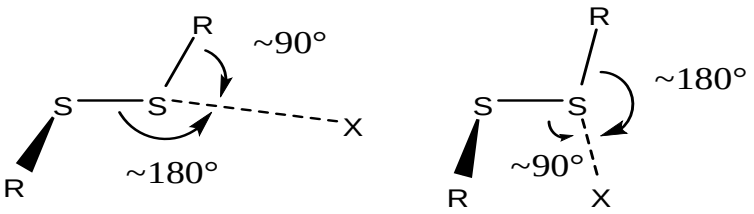


Figure 3.16 – Schémas de deux types de liaisons S···I

logènes) ne sont généralement pas décrites comme étant très directionnelles comparées aux liaisons hydrogène.

Pour deux composés, nous avons effectué des collections de données cristallographiques à des températures différentes afin d'étudier l'évolution des distances d'interaction. Ceci n'est bien entendu possible que si les composés ne présentent pas de transition de phase dans la plage de température accessible. Il s'avère que toutes les distances d'interaction augmentent avec la température, de 3,372(1) à 3,392(7) Å pour une interaction S···S par exemple pour le composé $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]_2Cu_2Br_6$[85]. On remarque également que les angles S–S···S et C–S···X diminuent avec la température alors que les angles dihèdre S–C–C–N des subsituants du disulfure augmentent avec la température, passant de 177,87(7)° à 178,29(9)° pour le même composé.

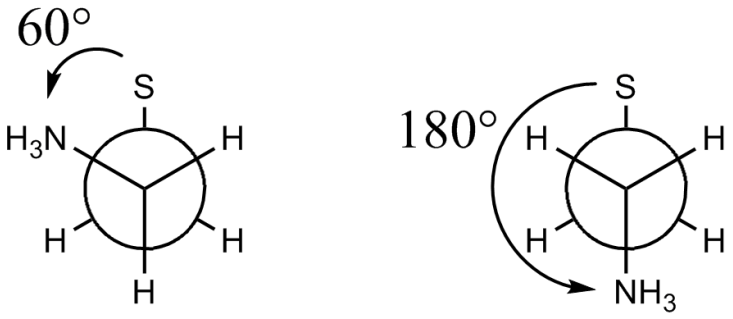


Figure 3.17 – Angle de torsion entre les atomes S et N dans deux types de conformations S–C–C–N

Les substituants $H_3NCH_2CH_2–$ des disulfures représentent un troisième

[85] N. Louvain, N. Mercier, and M. Kurmoo *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 10, p. 1654, 2008.

type d'interactions possibles, intramoléculaires cette fois. En effet, il peut s'établir des liaisons hydrogène entre l'un des soufres du disulfure et le groupement ammonium de la même molécule lorsque l'angle dihèdre S–C–C–N est proche de 60° (conformation décalée *gauche*). Au contraire, lorsque cet angle approche 180° (conformation décalée *anti*), la présence de liaisons hydrogène intramoléculaires n'est pas possible (figure 3.17) [6].

Ce dernier point est intéressant tant il souligne le fait que les groupements disulfure ne sont pas inertes vis-à-vis de leur voisinage électronique proche. Ils établissent des contacts évidents avec leur environnement, ce qui donne accès à des structures originales possédant des propriétés particulières, et finalement, les disulfures ne sont jamais isolés du reste de la structure. Ils établissent soit des interactions intermoléculaires avec d'autres entités, soit des liaisons hydrogène intramoléculaires avec l'un (ou les deux) des groupements ammonium adjacents. La présence de transformations de phase est sans aucun doute la particularité la plus remarquable que l'on peut attribuer aux groupements disulfure, comme au sein du sel $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$ où les ponts disulfure changent de conformation avec l'augmentation de la température et où les interactions S · · · S disparaissent au profit d'interactions S · · · I. La suite de l'exposé, qui a pour but l'étude des interactions non-covalentes S–S · · · S–S et S–S · · · I, rapporte les résultats de cette investigation théorique.

3.3 Investigation théorique : approches et modélisation

Dans le cadre de l'étude des interactions intermoléculaires disulfure-disulfure et disulfure-iodure, après une analyse structurale, une analyse théorique s'est avérée nécessaire, utilisant les techniques actuelles de chimie quantique. Plusieurs méthodes s'offraient à nous, et celle qui nous a semblé pertinente est celle publiée par R. Gleiter *et al.* en 2006, traitant des interactions chalcogène-chalcogène[150]. Cette étude est le résultat d'une collaboration avec Gilles Frison du Laboratoire des Mécanismes Réactionnels DCMR de l'école Polytechnique, et a fait l'objet d'un projet de 3000 heures de calcul au CINES (projet imol1909, supporté au niveau A).

3.3.1 Modélisation des systèmes

La première étape de toute investigation théorique est la définition du domaine d'étude. C'est une étape importante qui peut influencer en majeure

6. L'existence de ces deux conformations est à l'origine de la transition de phase du iodobismuthate III de cystamine

[150] C. Bleiholder, D. B. Werz, H. Köppel, and R. Gleiter *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, p. 2666, 2006.

partie les étapes suivantes. Dans le cas d'une analyse moléculaire, le domaine d'étude est la molécule elle-même. Si on travaille sur l'état solide, la théorie de Bloch permet de tenir compte de la périodicité et le domaine d'étude est le contenu de la maille (qui peut être constituée d'une ou plusieurs molécules). Le choix dépend donc des propriétés que l'on veut étudier dans le système donné, et également du temps de calcul accessible, de la précision désirée, etc.

Dans notre cas, on s'intéresse à des interactions intermoléculaires disulfure-disulfure et disulfure-iodure à l'intérieur d'édifices cristallins. En première approximation, on peut ne travailler que sur des dimères-modèle très simples qui ne mettront en jeu que les atomes qui nous intéressent, autrement dit les atomes de soufre et d'iode, et des substituants pour avoir un système chimiquement correct. Ceci n'est qu'un modèle, et les résultats obtenus ensuite ne seront à envisager que dans le cadre de ce modèle ; il s'agit néanmoins d'un modèle acceptable. En fonction des calculs effectués, il peut être possible d'augmenter la taille des systèmes, et donc de les améliorer.

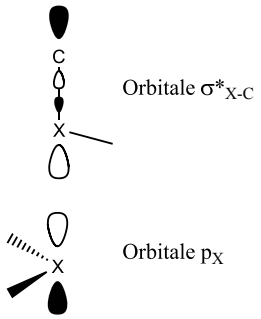


Figure 3.18 – Interaction de type $np - \sigma^*$ entre deux centres chalcogène

Les modèles utilisés pour l'étude des interactions disulfure-disulfure et disulfure-iodure sont présentés dans les figures 3.19 et 3.20. Le contact entre deux molécules à l'état solide est représenté par un dimère simple, l'un des monomères étant considérés comme donneur, l'autre comme accepteur de densité électronique. Cette définition des systèmes dérive de l'interprétation en termes d'interactions orbitalaires de type $np - \sigma^*$ (en considérant les orbitales frontières adéquates) des liaisons chalcogène-chalcogène, comme sur la figure 3.18[140]. Ce modèle permet, en modifiant l'un des substituants du monomère accepteur, d'évaluer, entre autres, la viabilité de l'interprétation

[140] R. E. Rosenfield, Jr., R. Parthasarathy, and J. D. Dunitz *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 99, p. 4860, 1977.

orbitalaire et d'étudier les origines des interactions. Les subtituants varient de CH_3 (effet inductif donneur) à CN (effet inductif électroattracteur) et $S - CH_3$ (intermédiaire).

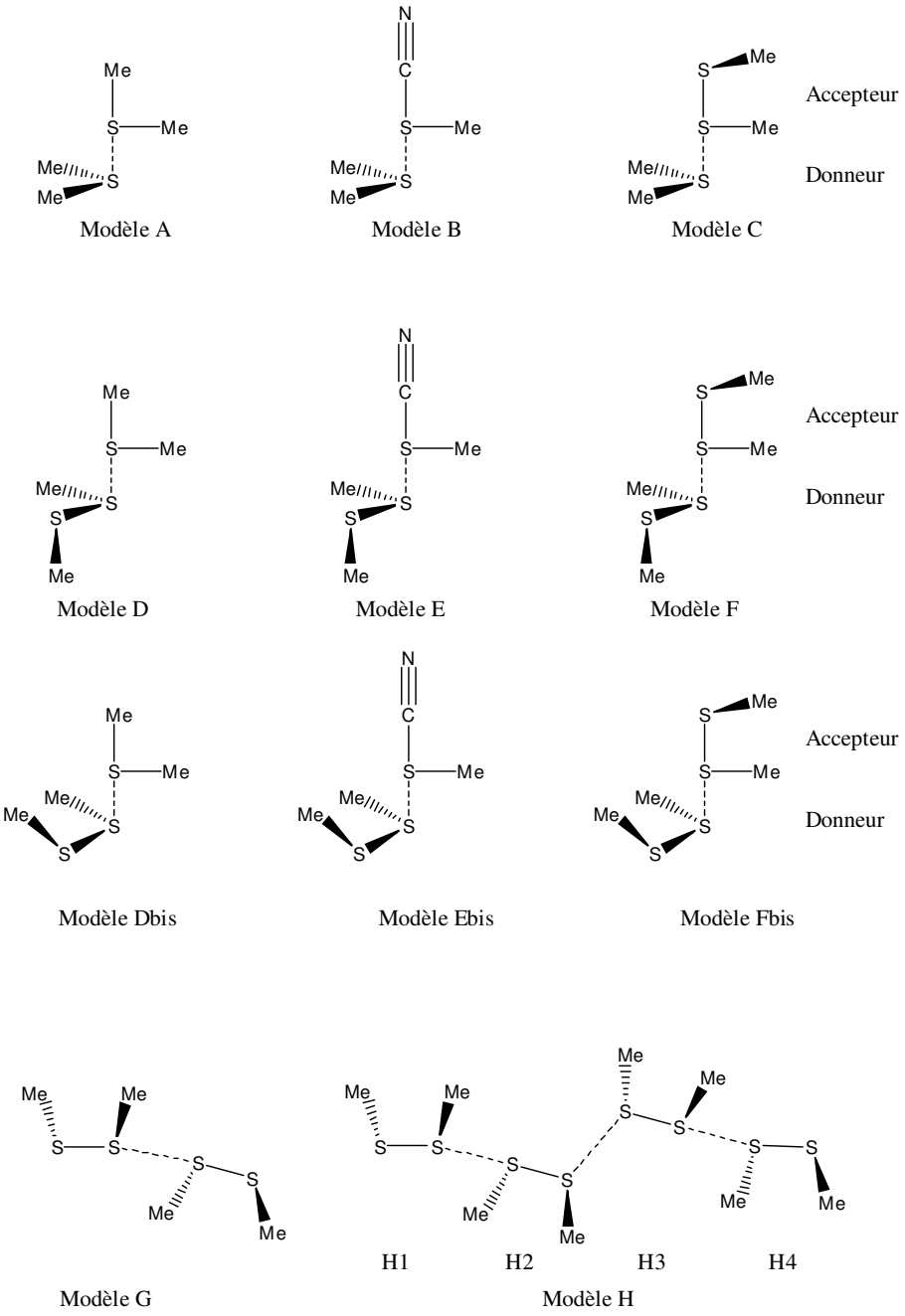


Figure 3.19 – Systèmes Dimères modèle, de A à H

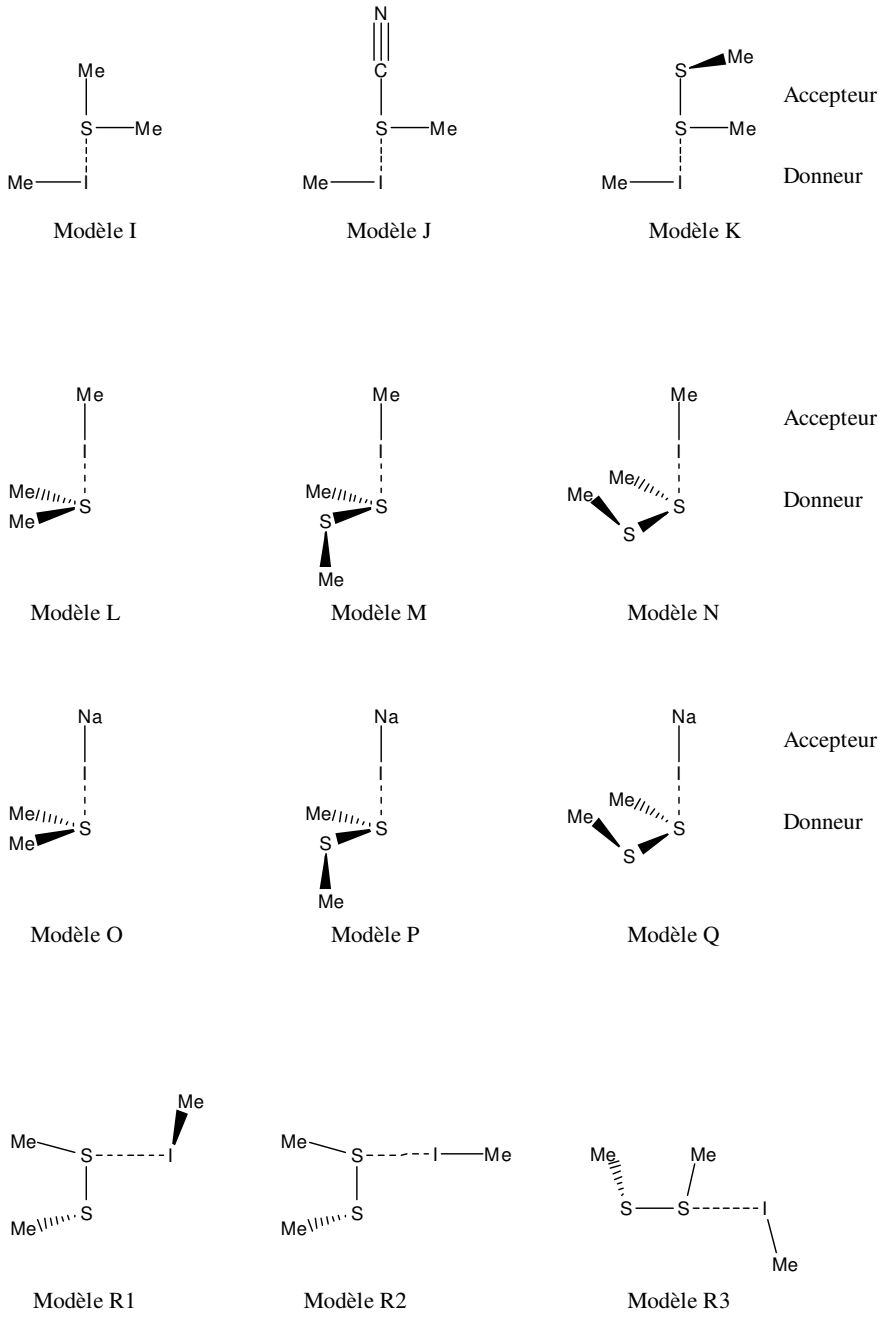


Figure 3.20 – Systèmes Dimères modèle, de I à R

La géométrie initiale des modèles A à Fbis est approximativement celle présentée sur les figures 3.19 et 3.20. Les modèles A et B sont identiques aux

modèles 4 et 6 des travaux de R. Gleiter[150] et nous ont servi de référence pour nos calculs. Les modèles G, H et R sont directement issus des données cristallographiques des phases α et β du composé $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$, le méthyle du CH_3I étant dirigé le long de la liaison Pb–I présente à l'état solide. Le modèle H est, contrairement aux autres modèles, un tétramère composé de monomères notés H1, H2, H3 et H4.

3.3.2 Descriptif des méthodes de calcul

3.3.2.1 Choix des méthodes

En ce qui concerne les calculs électroniques, nous nous sommes principalement placés dans le cadre d'un formalisme post-Hartree-Fock et d'une approche perturbative *ab-initio* Møller-Plesset MP2[152] afin d'estimer l'énergie d'interaction entre dimères. Dans l'approximation Born-Oppenheimer[153], cette énergie peut être déterminée de la manière suivante :

$$E_{int}(\vec{\boldsymbol{r}}, \vec{\zeta}, Q_A, Q_B) = E_{AB}(\vec{\boldsymbol{r}}, \vec{\zeta}, Q_A, Q_B) - E_A(Q_A) - E_B(Q_B) \qquad (3.1)$$

Cette équation définit l'énergie d'interaction E_{int} comme la différence entre l'énergie du dimère E_{AB} et l'énergie des monomères E_A et E_B pris séparément, les monomères ayant des coordonnées internes Q_A, Q_B identiques à celles du dimère. Les vecteurs $\vec{\boldsymbol{r}}$, $\vec{\zeta}$ représentent la distance et l'angle intermoléculaires et décrivent l'orientation relative des monomères. Bien entendu, cette définition tient compte des effets de distance, c'est-à-dire que si les monomères sont très éloignés l'un de l'autre, alors, dans l'équation 3.1, le terme $E_{AB}(\vec{\boldsymbol{r}}, \vec{\zeta})$ devient égal à $E_A(Q_A) + E_B(Q_B)$.

Les géométries des dimères ont été optimisées par les méthodes MP2[152] (au DCMR, coll. G. Frison) d'une part et DFT[154][155] d'autre part en tenant compte de la BSSE[156] à l'aide du logiciel Gaussian03[157], révisions C.02

[150] C. Bleiholder, D. B. Werz, H. Köppel, and R. Gleiter *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, p. 2666, 2006.

[152] C. Møller and M. S. Plesset *Phys. Rev.*, vol. 46, p. 618, 1934.

[153] M. Born and J. R. Oppenheimer *Ann. Phys.*, vol. 84, p. 457, 1927.

[154] P. Hohenberg and W. Kohn *Phys. Rev. B*, vol. 136, p. 864, 1964.

[155] W. Kohn and L. J. Sham *Phys. Rev. A*, vol. 140, p. 1133, 1965.

[156] P. Sanz, M. Y. nez, and O. Mó *J. Phys. Chem. A*, vol. 106, p. 4661, 2002.

[157] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannen-

(CCIPL), et D.02 (DCMR-Polytechnique, CINES), puis une analyse NBO (Natural Bond Orbitals)[158][159][160][161][162] a été effectuée pour estimer la contribution relative des liaisons hydrogène en comparaison avec les interactions disulfure-disulfure. L'analyse NBO, version 3.1 implémentée dans le logiciel Gaussian 03, est une analyse de population des orbitales du système étudié et est constituée de plusieurs étapes de calculs, dont une permet une décomposition selon la théorie de l'hybridation de L. Pauling des orbitales du système, vision toujours utile au chimiste.

En dernier lieu, une analyse précise de l'énergie d'interaction intermoléculaire a été réalisée dans le cadre du formalisme SAPT (Symmetry-Adapted Perturbation Theory)[163], grâce au logiciel SAPT2006[164] fourni par Krzysztof Szalewicz et installé au CCIPL par Florent Boucher. Cette dernière étape de la méthode permet une décomposition très fine de l'énergie d'interaction en différents termes selon l'expression suivante :

$$E_{int} = E_{elst} + E_{ind} + E_{disp} + E_{exch} \tag{3.2}$$

Ce découpage en termes électrostatiques (E_{elst}, liaison ionique), d'induction (E_{ind}, interaction dipolaire induite, i.e. déformation du nuage électronique d'une molécule non-chargée par le moment dipolaire permanent d'une autre molécule), de dispersion (E_{disp}, interaction dipôle instantané-dipôle induit, i.e. forces de van der Waals) et d'échange (E_{exch}, correction apportée pour tenir compte de l'anti-symétrisation de la fonction d'onde du dimère, fonction d'onde électronique devant respecter le principe de Pauli[165] afin de donner un sens physique au résultat) est un outil très puissant dans l'investigation nous conduisant aux origines des interactions disulfure-disulfure et disulfure-iodure.

---

berg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, "Gaussian 03, Revision D.02." Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.

[158] A. E. Reed, L. A. Curtiss, and F. Weinhold *Chem. Rev.*, vol. 88, p. 899, 1988.

[159] A. E. Reed and F. Weinhold *J. Chem. Phys.*, vol. 78, p. 4066, 1983.

[160] J. P. Foster and F. Weinhold *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 102, p. 7211, 1980.

[161] J. E. Carpenter. PhD thesis, University of Wisconsin, Madison, WI, 1987.

[162] J. E. Carpenter and F. Weinhold *J. Mol. Struc. THEOCHEM*, vol. 169, p. 41, 1988.

[163] B. Jeziorski, R. Moszynski, and K. Szalewicz *Chem. Rev.*, vol. 94, p. 1887, 1994.

[164] R. Bukowski, W. Cencek, P. Jankowski, B. Jeziorski, M. Jeziorska, S. A. Kucharski, V. F. Lotrich, A. J. Misquitta, R. Moszynski, K. Patkowski, R. Podeszwa, S. Rybak, K. Szalewicz, H. L. Williams, R. J. Wheatley, P. E. S. Wormer, , and P. S. Zuchowski, "Sapt2006 : An *ab initio* program for many-body symmetry-adapted perturbation theory calculations of intermolecular interaction energies."

[165] W. Pauli *Z. Physik*, vol. 43, p. 601, 1927.

3.3.2.2 Quelques rappels théoriques

Le but de ce paragraphe n'est pas de rappeler toute la chimie quantique mais simplement de donner un aperçu théorique des méthodes employées ici afin de mettre en évidence leurs particularités, et de montrer pourquoi leur choix est pertinent par rapport à nos attentes.

Les calculs de chimie quantique sont basés sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps d'un système constitué de N électrons (de coordonnées $\vec{r}$) et de M noyaux (de coordonnées $\vec{R}$) où la fonction d'onde $\psi(\vec{r_1}, \vec{r_2}, ..., \vec{r_N},\ \vec{R_1}, \vec{R_2}, ..., \vec{R_M})$ décrit l'état du système :

$$\widehat{H}\psi = E\psi \tag{3.3}$$

Si on considère le système de N électrons précédent comme se déplaçant dans un potentiel extérieur engendré par les M noyaux, on peut alors écrire l'hamiltonien du système comme la somme de termes correspondant d'une part à l'énergie cinétique $\widehat{T}$ (des noyaux et des électrons) et d'autre part à l'énergie potentielle $\widehat{V}$ (des interactions électron-électron, noyaux-noyaux et noyaux-électrons).

$$\widehat{H} = \widehat{T} + \widehat{V} \tag{3.4}$$

Dans l'approximation Born-Oppenheimer[153], où les noyaux sont considérés immobiles vis-à-vis des électrons, on ne tient pas compte de l'énergie cinétique des noyaux dans l'hamiltonien $\widehat{H}$ du système et le terme d'interaction noyaux-noyaux, se comportant comme un terme constant, n'interviendra que dans certaines étapes d'un calcul. En résumé, moyennant certaines approximations physiquement acceptables, on peut écrire l'hamiltonien d'un système polyélectronique de la manière suivante :

$$\widehat{H} = \widehat{T}_{élec} + \widehat{V}_{élec-élec} + \widehat{V}_{élec-noy} \tag{3.5}$$

$$\begin{cases} \widehat{T}_{élec} & \text{énergie cinétique des électrons} \\ \widehat{V}_{élec-élec} & \text{énergie d}'\text{attraction électrons} - \text{noyaux} \\ \widehat{V}_{élec-noy} & \text{énergie de répulsion électrons} - \text{électrons} \end{cases}$$

Tous les problèmes viennent du terme $\widehat{V}_{élec-élec}$. En effet, on peut décomposer l'équation 3.5 pour obtenir une somme de termes monoélectroniques mais il reste un terme que l'on ne peut décomposer, c'est le terme d'interaction électrons-électrons. Prenons l'exemple d'un système à 2 électrons :

[153] M. Born and J. R. Oppenheimer *Ann. Phys.*, vol. 84, p. 457, 1927.

$$\widehat{H} = \widehat{T}_{élec}(1) + \widehat{T}_{élec}(2) + \widehat{V}_{élec-élec}(1,2) + \widehat{V}_{élec-noy}(1) + \widehat{V}_{élec-noy}(2) \quad (3.6)$$

$$\widehat{H} = \widehat{H}(1) + \widehat{H}(2) + \widehat{V}_{élec-élec}(1,2) \quad (3.7)$$

Dans l'équation 3.7, on sait résoudre les hamiltoniens monoélectroniques $\widehat{H}(1)$ et $\widehat{H}(2)$ mais l'hamiltonien du système complet, $\widehat{H}$, contient le terme $\widehat{V}_{élec-élec}(1,2)$ qui rend la résolution de cette équation impossible, ce terme étant polyélectronique (on peut généraliser les équations 3.6 et 3.7 pour un système à N électrons). Pour un système polyélectronique, on ne peut pas définir de fonctions d'onde monoélectroniques ψ qui soient solution de l'équation de Schrödinger à cause du terme $\widehat{V}_{élec-élec}(1,2)$ qui cache des notions très importantes en mécanique quantique, l'échange et la corrélation électronique. Ces notions proviennent d'un des postulats de la mécanique quantique qui peut se résumer ainsi :

> *Les fermions sont des particules de spin demi-entier. La fonction d'onde totale d'un système de fermions est antisymétrique.*

Associé à l'indiscernabilité des électrons, ceci a pour conséquence ce que l'on peut exprimer en langage non-mathématique comme étant le principe d'exclusion de Pauli qui dit que deux électrons (des fermions) de même spin ne peuvent pas se trouver en un même point de l'espace (correction d'échange). La corrélation peut se traduire par le fait que deux électrons de spins opposés ne peuvent pas non plus se trouver en un même point de l'espace. Toute la difficulté des calculs de chimie quantique se situera donc dans la manière d'appréhender, de traiter, le problème de l'échange-corrélation.

3.3.2.3 MP2 vs DFT

Ici sont présentés de manière brève les fondements théoriques des méthodes employées, et les mathématiques ont été évités afin de ne pas perdre de vue le but réel de l'étude, qui n'est pas d'améliorer les concepts de chimie quantique mais de plutôt de les utiliser à bon escient.

3.3.2.3.1 Méthode post-Hartree-Fock perturbative

La principale méthode utilisée au cours de cette étude est la méthode post-Hartree-Fock perturbative de Møller et Plesset MP2[152]. Elle est basée sur la méthode Hartree-Fock[166][167][168] qui consiste à considérer chaque

[152] C. Møller and M. S. Plesset *Phys. Rev.*, vol. 46, p. 618, 1934.

[166] D. R. Hartree *Proc. Cambridge Phil. Soc. Math. Phys. Sci.*, vol. 24, p. 328, 1928.

[167] V. Fock *Z. Physik*, vol. 61, p. 126, 1930.

[168] J. C. Slater *Phys. Rev.*, vol. 34, p. 1293, 1929.

électron indépendamment des autres, mais soumis à un champ moyen dû aux autres électrons, ce qui revient à remplacer le terme $\widehat{V}_{élec-élec}(1,2)$ de l'équation 3.7 par une somme de répulsions moyennes. La méthode Hartree-Fock est une méthode variationnelle et la résolution des équations Hartree-Fock se fait de façon itérative au moyen de la méthode du champ autocohérent (SCF, pour Self-Consistent Field en anglais). On obtient donc des fonctions d'onde ψ qui sont des solutions approchées de l'hamiltonien du système, ce qui permet de s'approcher de l'énergie exacte du système par valeurs supérieures. A ce point, la différence entre l'énergie exacte du système électronique (à laquelle on n'a pas accès) et l'énergie du système calculée dans l'approximation Hartree-Fock (obtenue par la résolution variationnelle de l'équation de Schrödinger) est appelée énergie de corrélation. D'autres méthodes, dites post-Hartree-Fock, permettent de tenir compte de cette corrélation : les méthodes d'interaction de configuration, les méthodes MCSCF et CASSCF, les méthodes perturbatives de Møller-Plesset et enfin les méthodes Coupled-Cluster. Toutes sont basées sur l'estimation d'états excités du système électronique ce qui les rend très gourmandes en ressources informatiques (temps de calcul, espace disque, mémoire vive). Regardons d'un peu plus près la méthode Møller-Plesset (MP).

D'après la théorie des perturbations, l'hamiltonien exact du système peut être divisé de la manière suivante :

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \lambda\widehat{V} \tag{3.8}$$

L'hamiltonien d'ordre zéro $\widehat{H}_0$ est l'hamiltonien Hartree-Fock dont on sait calculer les fonctions d'onde, et $\lambda\widehat{V}$ est un potentiel de perturbation appliqué à $\widehat{H}_0$ avec la condition $\widehat{H}_0 \gg \lambda\widehat{V}$. Comme indiqué ci-dessus, les méthodes post-Hartree-Fock sont basées sur l'utilisation d'états excités du système pour tenir compte de la corrélation électronique. Selon l'ordre n de perturbation, on obtiendra des fonctions d'onde perturbées basées sur des monoexcitations (promotion d'un électron vers des états inoccupés), diexcitations, tri-, etc. et les calculs seront désignés MP2, MP3, MP4 ou MP5. En pratique, seules les méthodes MP2 et MP4 sont utilisées.

3.3.2.3.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Des calculs ont également été menés à l'aide de la méthode de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (en anglais DFT, pour Density Functional Theory) afin d'envisager une augmentation de la taille des systèmes modèle. En effet, les calculs DFT sont *a priori* moins consommateurs de ressources que les calculs MP2.

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn[154], développés dans les années soixante et traite le

[154] P. Hohenberg and W. Kohn *Phys. Rev. B*, vol. 136, p. 864, 1964.

problème de l'équation de Schrödinger différemment de Hartree-Fock. Une description détaillée n'est pas le but de ce paragraphe néanmoins un résumé comportera beaucoup d'approximations linguistiques qui ne rendront pas correctement compte de la réalité mathématique de la DFT. En bref, Hohenberg et Kohn ont légitimé l'utilisation de la densité électronique, grandeur observable (via la diffraction des rayons X), comme variable de base. L'énergie d'un système polyélectronique est défini, à une constante près, par sa densité électronique, et réciproquement. Si on connaît la densité électronique, on connaît l'énergie du système, le nombre d'électrons et toutes les propriétés de l'état fondamental (énergie cinétique, énergie potentielle et l'énergie totale). On dit alors que l'énergie est une fonctionnelle (une fonction de fonction) de la densité, et en DFT, la difficulté réside dans l'écriture de cette fonctionnelle dont l'expression analytique est inconnue. L'approche de Kohn et Sham est d'utiliser une fonctionnelle approchée afin d'obtenir la densité électronique du système[155].

$$F_{HK}[\rho_0] = E^T[\rho_0] + E^V[\rho_0] + E^J[\rho_0] + E^{XC}[\rho_0] \tag{3.9}$$

Les termes $E^T[\rho_0] + E^V[\rho_0] + E^J[\rho_0]$ correspondent respectivement à l'énergie cinétique (mouvement des électrons), à l'énergie potentielle (interaction électrons-noyaux et noyaux-noyaux) et à l'énergie coulombienne (interaction classique électrons-électrons) et sont calculables analytiquement. Le terme $E^{XC}[\rho_0]$ comprend l'énergie d'interaction d'échange provenant de l'indiscernabilité électronique et une partie de la corrélation. La différence avec Hartree-Fock, c'est qu'en DFT, les termes d'échange et de corrélation ne sont pas séparés (et le potentiel d'échange-corrélation est local) et on peut écrire l'hamiltonien de Kohn et Sham comme suit :

$$\widehat{H}_{HK} = \widehat{T}_{élec} + \widehat{V}_{élec-noy} + \widehat{V}_{noy-noy} + \widehat{V}_{éch-corr} \tag{3.10}$$

A partir de ce point, afin d'approcher la fonctionnelle $E^{XC}[\rho_0]$, différentes approximations ont été réalisées au cours du temps. Nous pouvons citer l'approximation de la densité locale (LDA) utilisée dans les calculs périodiques, les méthodes GEA/GGA (gradient de la densité traduisant son inhomogénéité spatiale), LYP, et d'autres qui sont dites hybrides, comme la fonctionnelle B3LYP, et qui incorporent des calculs Hartree-Fock pour estimer l'énergie d'échange électronique.

Notons ici pour conclure que les méthodes post-Hartree-Fock sont considérées comme supérieures aux méthodes DFT en ce qui concerne les résultat obtenus, étant donné que les hamiltoniens post-Hartree-Fock sont exacts (ce sont les solutions qui sont approchées) alors que les hamiltoniens DFT sont

[155] W. Kohn and L. J. Sham *Phys. Rev. A*, vol. 140, p. 1133, 1965.

approchés (et leurs solutions, elles, sont exactes). Il est souvent estimé qu'un calcul post-Hartree-Fock de type CCSD(T), si on pouvait disposer d'un ordinateur suffisamment puissant, donnerait un résultat exact. Néanmoins, à précision équivalente, les calculs DFT sont réalisables sur des machines grand public (ce qui fait la force de la DFT en comparaison aux autres modèles d'ailleurs) alors qu'un calcul MP2 devient très vite impossible à terminer sur un ordinateur "classique" et nécessite des capacités dont seuls les centres de calculs régionaux (CCIPL) et nationaux (CINES, IDRIS) peuvent se doter.

3.3.2.3.3 Pourquoi ces méthodes ?

Dans son article de 2006, R. Gleiter *et al.*[150] ont réalisé une calibration théorique ("a benchmarking" comme disent les anglosaxons) sur des dimères très simples de type $(NC)XH \cdots X(CH_3)_2$ avec X=S, Se et Te. Ils ont fait varier la distance chalcogène-chalcogène, tous les autres paramètres étant fixés, et ont calculé l'énergie de ces dimères en utilisant différentes méthodes électroniques, de Hartree-Fock à Coupled-Cluster en passant par MP2 et MP3, ainsi que différentes fonctions de base. Il en ressort que des calculs de type MP2, associés à des bases étendues (ce point sera discuté dans la partie suivante), sont capables de reproduire dans une mesure acceptable les résultats obtenus avec le plus haut niveau de théorie accessible, c'est-à-dire Coupled-Cluster CCSD(T). Notre choix s'est donc porté sur la méthode MP2 suite à la lecture de ces résultats. Néanmoins, la calibration de la méthode DFT est relativement mal décrite dans cette étude et cela nous a poussé à effectuer les calculs à la fois dans le formalisme post-Hartree-Fock ainsi qu'en DFT, dans l'optique d'obtenir des géométries optimisées proches dans les deux méthodes. L'avantage de la DFT, déjà cité auparavant, étant une faible consommation des ressources, une méthode d'optimisation DFT permettrait d'augmenter la taille des systèmes étudiés, et de tenir compte, pourquoi pas, de l'interaction intramoléculaire $S \cdots NH_3$ dont l'importance a été soulignée au cours de l'analyse structurale des interactions disulfure-disulfure. La DFT n'est cependant pas la méthode la plus adaptée *a priori* pour des approches type "supermolécule" où l'on étudie deux monomères en interaction faible l'un avec l'autre (autrement dit, sans liaison covalente entre les entités, ce qui est le cas de la présente étude) étant donné que les énergies de dispersion (en R^{-6}) n'y sont pas explicitement incluses[144].

3.3.2.4 Les fonctions de base employées

La calibration des méthodes précédemment citées est accompagnée d'une calibration des bases utilisées. Il faut noter que le choix des fonctions de base

[150] C. Bleiholder, D. B. Werz, H. Köppel, and R. Gleiter *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, p. 2666, 2006.

[144] P. Pyykkö *Chem. Rev.*, vol. 97, p. 597, 1997.

est crucial dans une étude théorique et est fonction des systèmes. Les bases utilisées ici ont été choisies pour les différentes étapes de notre étude, en accord avec les calibrations effectuées par R. Gleiter *et al.* sur des systèmes analogues à ceux qui nous intéressent, et les résultats obtenus avec ces bases s'approchent de la limite théorique que l'on obtiendrait en utilisant une base complète (i.e. infinie).

Nous avons listé les bases utilisées dans cette étude dans le tableau 3.6. Pour les calculs d'optimisation de géométrie et les simples points d'énergie, nous avons travaillé avec des bases de Pople du type $6-311G^*$, bases *triple zêta* à valence séparée. Ces bases comportent 6 fonctions gaussiennes pour décrire les orbitales de cœur, 3 fonctions pour décrire chaque orbitale de valence (une combinaison linéaire de 3 gaussiennes, et deux gaussiennes) et une fonction de polarisation. Pour le soufre et l'iode, des bases de Dunning ont été choisies, également des bases *triple zêta* à valence séparée ; elles ont été définies afin de tenir compte les effets de corrélation électronique. Pour l'iode, la base $SDB-cc-pVTZ$ n'inclut pas explicitement les électrons de cœur, ces derniers étant remplacés par un pseudo-potentiel décrivant les interactions entre électrons de cœur et électrons de valence. Ce potentiel (en anglais, ECP pour Effective Core Potential) permet de tenir compte des effets relativistes ressentis par les électrons proche du noyau. Cette base a été choisie parce que c'est celle qui a été utilisée pour le tellure dans l'étude de R. Gleiter.

Tableau 3.6 – Récapitulatifs des fonctions de bases employées dans les calculs d'optimisations, de simples points et de fréquences

Atomes	fonctions de base
Carbone	$6-311G^*$
Azote	$6-311G^*$
Hydrogène	$6-311G^*$
Soufre	$cc-pVTZ$
Iode	$SDB-cc-pVTZ$

Pour les calculs d'interaction intermoléculaire entre espèces à couches fermées possédant des paires d'électrons libres, il peut sembler délicat de ne pas avoir choisi de fonctions de base comportant des fonctions diffuses. Ces fonctions permettent de décrire correctement l'espace éloigné du noyau, ce qui peut s'avérer nécessaire lorsque les électrons sont susceptibles de se trouver à une distance élevée du noyau. Néanmoins, la calibration effectuée par R. Gleiter a permis de montrer que des fonctions de bases sans diffuse donnent des résultats tout à fait acceptables, l'avantage étant une réduction du temps de calcul.

Il est nécessaire de se rappeler que les fonctions de base utilisées sont des

fonctions gaussiennes (en anglais GTO pour Gaussian-Type Orbitals), et ces fonctions sont différentes des fonctions de Slater (en anglais STO, Slater-Type Orbitals) communément utilisées (ce sont les orbitales $1s$, $2s$, etc. que nous connaissons).

Toutes les fonctions de base utilisées ont été obtenues grâce au logiciel "Basis Set Exchange" et la base de données "EMSL Basis Set Library".

3.3.2.5 Problème de BSSE

Les énergies d'interaction citées dans la suite de cet exposé seront corrigées, sauf indication contraire, de l'erreur de la superposition des bases orbitalaires à laquelle on fera référence grâce à l'abréviation BSSE[156] (en anglais Basis Set Superposition Error). Cette erreur provient de l'emploi de bases minimales insuffisantes. On peut illustrer ce problème par une analogie simple. Soient deux vecteurs $\vec{A}$ et $\vec{B}$ distincts et non-coplanaires. Si maintenant nous définissons deux référentiels, possédant chacun deux vecteurs $\vec{x}_i$ et $\vec{y}_i$ formant la base de nos deux vecteurs, il se pose le problème de la description correcte de chacun des vecteurs $\vec{A}$ et $\vec{B}$ qui se déploient dans les trois directions de l'espace mais qui n'ont que deux vecteurs de base chacun, et non trois. Pour décrire correctement le vecteur $\vec{A}$, il faudra utiliser la base $(\vec{x}_A\,;\,\vec{y}_A)$ ainsi que la base $(\vec{x}_B\,;\,\vec{y}_B)$, une seule ne suffisant pas. Et idem pour le vecteur $\vec{B}$. Ce problème est typiquement un problème de BSSE que l'on peut régler facilement en définissant pour chaque vecteur $\vec{A}$ et $\vec{B}$ une base de trois vecteurs non-coplanaires $(\vec{x}_i\,;\,\vec{y}_i\,;\,\vec{z}_i)$.

Dans le cas de calculs de chimie théorique, contrairement à l'exemple précédent, il ne suffit pas d'avoir une base de type ($1s$, $2s$, $2p$) pour décrire un atome comme le carbone. En toute rigueur, il faudrait une base infinie contenant une infinité d'orbitales atomiques, ce qui n'est pas réalisable. Dans le cas d'interactions intermoléculaires, le problème de BSSE est inévitable mais peut être limité en utilisant des bases très étendues. L'inconvénient étant alors que le système étudié ne peut contenir qu'un nombre très limité d'atomes pour que le calcul soit réalisable. Un compromis est possible grâce à la méthode "counterpoise" implémentée dans Gaussian03. Cette méthode permet non pas de s'affranchir du problème de BSSE mais d'évaluer une énergie d'interaction corrigée de BSSE. Cette méthode a été utilisée pour les calculs d'optimisations de géométrie et les simples points d'énergie réalisés dans la présente étude.

3.3.3 Programme NBO 3.1

Le programme NBO version 3.1 est implémenté dans beaucoup de logiciels de chimie théorique, dont le logiciel Gaussian03 que nous avons utilisé pour cette étude. Ce programme va nous permettre de distinguer, pour

[156] P. Sanz, M. Y. nez, and O. Mó *J. Phys. Chem. A*, vol. 106, p. 4661, 2002.

chaque système, les interactions disulfure-disulfure, ou disulfure-iodure, des liaisons hydrogène.

3.3.3.1 Présentation rapide

Ce programme réalise une analyse de population des orbitales du système étudié, mais pas des orbitales moléculaires construites sur les fonctions de base initiales (qui sont des fonctions gaussiennes) mais sur des transformations de ces orbitales, transformations appelées NBO (en anglais Natural Bond Orbital). Ces NBO ont été conçues au départ comme des fonctions de base *pour chimistes* qui permettraient une analyse de population se rapprochant de la structure de Lewis, c'est-à-dire une analyse en termes de liaisons localisées et paires libres. En bref, l'analyse NBO réalise un diagramme d'orbitales moléculaires comme on pourrait le faire "à la main" grâce à la méthode des fragments de la théorie des orbitales moléculaires, la différence étant que l'analyse NBO tient compte de toutes les orbitales. Tout d'abord, le programme détermine la base des Natural Atomic Orbitals (NAO), qui s'apparentent aux orbitales de Slater ($1s$, $2s$, etc.). Puis ces NAO sont combinées linéairement pour obtenir la base des NBO, qui peuvent être regroupées en quatre catégories : les NBO liante (Bond NBO, BD), les NBO de cœur (Core NBO, CR), les paires libres (Lone pair NBO, LP) et les NBO de Rydberg (Rydberg NBO, RY). Pour chaque NBO stabilisante occupée, il existe une NBO déstabilisante antiliante.

L'analyse NBO se décompose en plusieurs étapes dont deux nous intéressent dans cette étude. La première est la Natural Population Analysis, au cours de laquelle est estimée la charge portée par chaque atome. On en déduit donc la charge q_i portée par chaque monomère, puis le transfert de charge du donneur vers l'accepteur. La seconde étape est une analyse au second ordre de la théorie des perturbations des interactions entre paires d'orbitales NBO, une liante et une antiliante. Comme on peut le remarquer sur la figure 3.21, une analyse au second ordre permet de calculer l'énergie de stabilisation $\Delta E^{(2)}_{\sigma\sigma^*}$ des interactions donneur-accepteur au sein de la base des orbitales NBO.

3.3.3.2 Les bases et méthodes utilisées

Les analyses NBO ont été réalisées en utilisant la méthode Hartree-Fock sur les géométries optimisées des dimères (exceptés les modèles Gexp et H) par la méthode MP2+BSSE. Les fonctions de base utilisées sont recensées dans le tableau 3.7.

Le transfert de charge du donneur vers l'accepteur est défini comme la charge q_1 portée par le monomère donneur (étant donné que les monomères étudiés sont neutres, la charge globale est nulle et $q_1 = -q_2$). Les termes énergétiques d'interaction au second ordre entre orbitales NBO ont été séparés

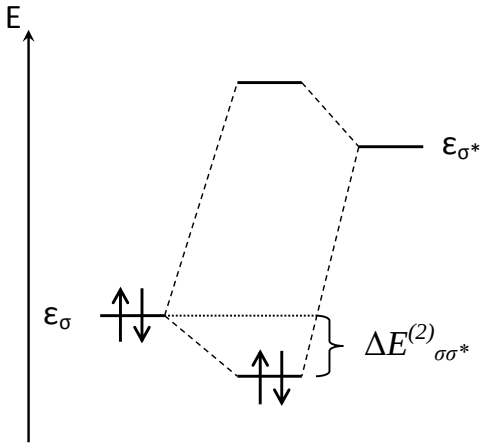


Figure 3.21 – Interaction donneur-accepteur au second ordre de la théorie des perturbations impliquant une orbitale NBO occupée σ et une orbitale NBO antiliante σ^*

Tableau 3.7 – Récapitulatifs des fonctions de bases employées dans l'analyse NBO

Atomes	fonctions de base
Carbone	aug − cc − pVTZ
Azote	aug − cc − pVTZ
Hydrogène	aug − cc − pVTZ
Soufre	aug − cc − pVTZ
Iode	SDB − aug − cc − pVTZ

en trois groupes : les interactions soufre-soufre (ou soufre-iodure) E_{S-X}, les liaisons hydrogène E_{Hbond} et les autres interactions E_{rest}, selon les équations suivantes :

$$E_{S-X} = \sum_{NBO} \Delta E^{(2)}{}_{S\rightarrow X} + \sum_{NBO} \Delta E^{(2)}{}_{X\rightarrow S} \tag{3.11}$$

$$E_{Hbond} = \sum_{NBO} \Delta E^{(2)}{}_{any\rightarrow C-H} + \sum_{NBO} \Delta E^{(2)}{}_{C-H\rightarrow any} \tag{3.12}$$

$$E_{rest} = \sum_{NBO} \Delta E^{(2)}{}_{any\rightarrow any} - E_{SS-X} - E_{Hbond} \tag{3.13}$$

Ces énergies d'interaction au second ordre de la théorie des perturbations, provenant de l'interaction entre une orbitale NBO occupée et une orbitale NBO vacante, ne peuvent pas être directement reliées aux énergies d'interaction définies par l'équation 3.1 et calculées pour chaque dimère modèle au niveau MP2. Les résultats de l'analyse NBO ne seront donc à prendre en compte que de manière qualitative, et on pourra en ressortir l'importance relative des liaisons disulfure-disulfure (ou disulfure-iodure) et hydrogène.

3.3.4 Programme SAPT2006

Le programme SAPT2006[164] est la suite logicielle, fournie par Krzysztof Szalewicz, qui a été utilisée dans cette étude pour estimer l'énergie d'interaction intermoléculaire dans nos systèmes modèle. Il a été installé au CCIPL par Florent Boucher, et une queue de calcul lui a été réservée le temps de l'étude [7].

3.3.4.1 Présentation (un peu moins) rapide

Le programme SAPT2006 est basé sur la version polyélectronique de la théorie SAPT[163] (pour Symmetry-Adapted Perturbation Theory). Ce programme est gratuit mais il ne fait pas parti du domaine public, les utilisateurs potentiels signant une licence afin d'accéder au téléchargement des

7. Un autre logiciel, CADPAC (Cambridge Analytic Derivatives Package), implémente une version assez similaire du code SAPT, appelée IMPT (Inter-Molecular Perturbation Theory), qui est également disponible gratuitement ; CADPAC est une suite logicielle qui a pris naissance dans les cendres de la suite HONDO qui fonctionnait avec ATMOL

[164] R. Bukowski, W. Cencek, P. Jankowski, B. Jeziorski, M. Jeziorska, S. A. Kucharski, V. F. Lotrich, A. J. Misquitta, R. Moszynski, K. Patkowski, R. Podeszwa, S. Rybak, K. Szalewicz, H. L. Williams, R. J. Wheatley, P. E. S. Wormer, , and P. S. Zuchowski, "Sapt2006 : An *ab initio* program for many-body symmetry-adapted perturbation theory calculations of intermolecular interaction energies."

[163] B. Jeziorski, R. Moszynski, and K. Szalewicz *Chem. Rev.*, vol. 94, p. 1887, 1994.

fichiers nécessaires. Etant un programme de recherche, il n'existe pas de support technique, ni de forum des utilisateurs. La documentation est toutefois très complète et les auteurs sont relativement disponibles pour répondre aux questions. La version SAPT2002 (utilisée dans l'étude de R. Gleiter) est toujours disponible.

Ce programme réalise une série de quatre étapes de calculs pour déterminer l'énergie d'interaction entre deux monomères à couches fermées. La première est la détermination des intégrales mono- et bi-électroniques, puis le calcul SCF (Self-Consistent Field, champ auto-cohérent) sur le dimère et sur chaque monomère. Pour cela, le logiciel SAPT2006 a besoin d'une interface SCF, et nous avons travaillé avec l'interface fournit et optimisée, ATMOL1024[169]. La deuxième étape est le calcul des orbitales moléculaires du système à l'aide du programme *tran*. La troisième étape du calcul fait appel au programme Coupled-Cluster (CC) pour calculer les fonctions d'onde selon la théorie CC et MBPT pour les deux monomères du système. Cette étape permet de tenir compte de la corrélation électronique à un niveau élevé de théorie. Enfin, la dernière étape est le calcul par le code SAPT des différentes composantes $E_{SAPT}^{(nj)}$ de l'énergie d'interaction.

Dans SAPT, l'hamiltonien du dimère est défini de la manière suivante :

$$\widehat{H} = \widehat{F} + \widehat{V} + \widehat{W} \tag{3.14}$$

L'hamiltonien $\widehat{F}$ est l'hamiltonien Hartree-Fock d'ordre zéro de la théorie des perturbations défini dans l'équation 3.8. L'opérateur $\widehat{V}$ est l'opérateur d'interaction intermoléculaire (première perturbation du système) et $\widehat{W}$ est la somme des corrections Møller-Plesset (deuxième perturbation). Dans la pratique, l'énergie d'interaction $\mathrm{E_{int}}$ est définie comme une suite de termes correctifs provenant de la résolution de $\widehat{H}$ selon une approche doubement perturbative.

$$E_{int}^{SAPT} = \sum_{n=0}^{\infty}\sum_{j=0}^{\infty} E_{SAPT}^{(nj)} \tag{3.15}$$

3.3.4.2 Les bases et méthodes utilisées

Les calculs SAPT ont été effectués sur les géométries optimisées par la méthode MP2+BSSE (exceptés les modèles Gexp et H) en utilisant pour tous les atomes les bases de Pople $6-311\mathrm{G}^{**}$, bases incluant des fonctions de polarisation pour tous les atomes. Le format des bases nécessaires dépend du choix de l'interface SCF choisie, et pour ATMOL, les fonctions de base

[169] V. R. Saunders and M. F. Guest, "Atmol program package, SERC Daresbury laboratory, Daresbury, UK."

sont identiques à celles du logiciel Gamess-UK. Des modifications sont toutefois nécessaires afin de définir un exposant zêta par fonction gaussienne (à l'origine, les exposants zêta ont été choisis identiques pour les fonctions S et P pour diminuer le nombre d'intégrales différentes à calculer) [8].

Différentes options sont disponibles dans un calcul SAPT. Notamment, il est possible de choisir entre deux approches distinctes : DCBS (Dimer-Centered Basis Set) et MCBS (Monomer-Centered Basis Set). Il s'agit donc de choisir si les calculs seront effectués ou non sur les bases du dimère (en tenant compte de la BSSE). Nous nous sommes placés dans le formalisme DCBS+scfcp pour cette étude, le mot-clé *scfcp* faisant appel à un algorithme de type "counterpoise" pour évaluer les effets de BSSE. Dans l'étude de R. Gleiter, peu de détails techniques sont fournis concernant l'utilisation de SAPT, et il est possible que nous ne nous soyons pas placés dans des conditions identiques (ce point sera rediscuté). Nous avons utilisé le plus haut niveau de théorie utilisable en routine, qui se trouve être à peu près équivalent à une étude au quatrième ordre de la théorie des perturbations, et qui détermine l'énergie d'interaction de la manière suivante :

$$\begin{aligned} E_{int}^{SAPT} = E_{elst}^{(10)} + E_{exch}^{(10)} + E_{ind,resp}^{(20)} + E_{exch-ind,resp}^{(20)} + \delta_{HF} + \\ + \epsilon_{elst}^{(1)}(3) + \epsilon_{exch}^{(1)}(2) + E_{disp}^{(20)} + \epsilon_{disp}^{(2)}(2) + E_{exch-disp}^{(20)} \end{aligned} \quad (3.16)$$

Dans l'équation 3.16, les exposants correspondent à l'ordre de la correction selon l'une ou l'autre des perturbations, et les indices traduisent l'origine de ces corrections. Le terme *elst* décrit l'interaction électrostatique classique (coulombienne). Le terme *ind* représente l'énergie d'interaction entre le moment multipolaire permanent d'un monomère et le moment multipolaire induit de l'autre, tandis que le terme *disp* peut être vu comme la corrélation électronique entre les moments multipolaires instantanés de chaque monomère. Quant aux termes *exch*, ils proviennent de l'antisymétrisation de la fonction d'onde du dimère pour qu'elle respecte la règle de Pauli (d'où le *Symmetry-Adapted*). L'indice *resp* signifie que le terme concerné a été corrigé au niveau CC.

Afin d'obtenir la décomposition de l'énergie d'interaction, il est nécessaire de réaliser les sommes suivantes à partir des données obtenues dans fichier de sortie d'un calcul SAPT :

8. Ces modifications dans l'écriture des exposants zêta et des coefficients de contraction a tout d'abord été validées en réécrivant les bases $6-311G^{**}$ du carbone, de l'azote, du soufre et de l'hydrogène pour le logiciel Gaussian03 ; deux optimisations de géométrie d'un même monomère ont été effectuées avec les deux écritures de base différentes, et la durée du calcul s'appuyant sur les bases modifiées a été multipliée par $1,010105$

$$E_{elst} = E_{elst}^{(10)} + E_{exch}^{(10)} + \epsilon_{elst}^{(1)}(3) \quad (3.17)$$

$$E_{ind} = E_{ind,resp}^{(20)} + E_{exch-ind,resp}^{(20)} \quad (3.18)$$

$$E_{disp} = E_{disp}^{(20)} + \epsilon_{disp}^{(2)}(2) + E_{exch-disp}^{(20)} \quad (3.19)$$

$$E_{exch} = \epsilon_{exch}^{(1)}(2) \quad (3.20)$$

D'après R. Gleiter *et al.*, cette décomposition énergétique est justifiée parce qu'elle permet d'utiliser une classification largement utilisée et provenant des travaux de London *et al.*[163] . La théorie SAPT étant similaire à l'approche de London (bien que supérieure), il est tout à fait acceptable de sommer les différentes contributions afin de les classer selon les quatre types d'interactions fondamentales (électrostatique, induction, dispersion et échange-corrélation).

3.4 Investigation théorique : résultats et discussion

Ce qui nous intéresse ici, par le biais de cette étude, ce n'est pas tant de confirmer la présence d'interactions à l'état solide que de sonder les origines possibles de ces interactions afin de comprendre un peu mieux la répartition de la densité électronique au sein de nos matériaux.

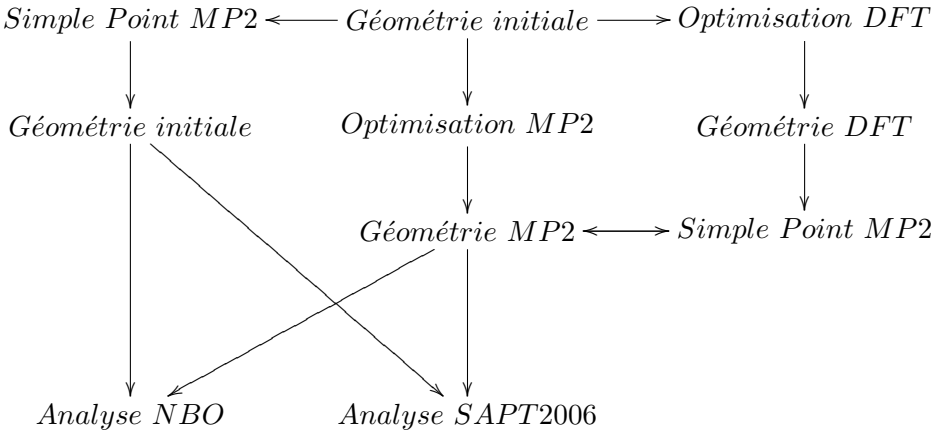


Figure 3.22 – Schéma de la méthode théorique employée au cours de notre étude

La méthode de calcul utilisée est résumée sur la figure 3.22. Nous présentons ici les résultats principaux de cette étude.

[163] B. Jeziorski, R. Moszynski, and K. Szalewicz *Chem. Rev.*, vol. 94, p. 1887, 1994.

3.4.1 Interactions S–S · · · S–S

3.4.1.1 Optimisations de géométrie et énergie d'interaction

Pour les systèmes modèle A-H, nous avons réalisé une optimisation de géométrie sans aucune contrainte. Les paramètres géométriques sont définis dans la figure 3.23 et le tableau 3.8 présentent les principaux résultats des calculs. L'énergie d'interaction E_{int} est calculée selon l'équation 3.1 de la page 122 sur la géométrie optimisée (modèle A à Gopt), et sur la géométrie cristalline (modèles Gexp et H).

Avant d'aller plus loin, il est nécessaire de noter que nos résultats concernant les modèles A et B sont strictement identiques à ceux publiés par R. Gleiter, les énergies E_{int} et les paramètres géométriques, ceci validant notre méthode d'optimisation.

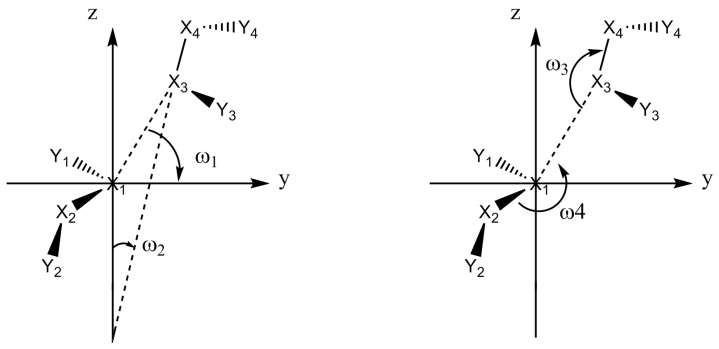


Figure 3.23 – Définition de cinq paramètres géométriques importants, la distance $r(\mathrm{X_1}, \mathrm{X_2})$, et les angles $\omega_1(\mathrm{y}, [\mathrm{X_1X_3}])$, $\omega_2(\mathrm{z}, [\mathrm{X_3X_4}])$, $\omega_3([\mathrm{X_1X_3}], [\mathrm{X_3X_4}])$ et $\omega_4([\mathrm{X_2X_1}], [\mathrm{X_1X_3}])$

Les distances d'équilibre des géométries optimisées sont toutes relativement proches de la somme des rayons de van der Waals du soufre (3,66 Å), légèrement plus longues ou plus courtes. Seuls les modèles D et Dbis montrent des résultats bien différents des autres, avec une distance d'équilibre beaucoup plus longue (4,63 et 4,44 Å respectivement). L'angle ω_1, défini dans la figure 3.23, est approximativement égal à 90° pour tous les modèles optimisés, i.e. les modèles A à Gopt, et il diminue lorsque l'effet attracteur du substituant X_4 augmente ; l'angle ω_2 est, quant à lui, relativement faible, sauf pour les modèles D, Dbis et Gopt où il est supérieur à 60°. Dans le cadre de l'hypothèse donneur-accepteur définie par la figure 3.18, page 119, la géométrie idéale pour avoir une interaction $p - \sigma^*$ serait obtenue pour $\omega_1 \approx 90°$ et $\omega_2 \approx 0°$, ceci indiquant que l'on peut raisonnablement envisager que l'origine de la liaison entre monomères est essentiellement due à une interaction orbitalaire de type $p - \sigma^*$. C'est la présence d'autres forces, comme les liaisons hydrogène, qui induira des déviations de cette géométrie.

Les calculs des modèles A, B et C montrent que le monomère Me-S-S-Me

Tableau 3.8 – Energie d'interaction E_{int} (kcal.mol^{-1}), distance intermoléculaire r d'équilibre (Å) et angles d'orientation (degrés)

Modèles	E_{int}	r	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4
A	$-2,792$	$4,03$	$113,9$	$19,7$	-	-
B	$-3,853$	$3,49$	$97,3$	$12,6$	-	-
C	$-3,123$	$3,69$	$104,5$	$25,7$	$13,1$	-
D	$-2,893$	$4,63$	$124,4$	$75,2$	-	$76,7$
E	$-3,702$	$3,57$	$99,3$	$21,6$	-	$85,4$
F	$-2,939$	$3,75$	$102,8$	$35,3$	$158,5$	$86,3$
Dbis	$-2,936$	$4,44$	$67,3$	$60,9$	-	$69,7$
Ebis	$-3,274$	$3,56$	$79,4$	$26,7$	-	$111,6$
Fbis	$-3,048$	$3,72$	$86,4$	$23,6$	$171,4$	$108,1$
Gopt	$-3,179$	$3,89$	$109,3$	$60,6$	$135,8$	$77,6$
Gexp	$-2,351$	$3,53$	$46,8$	$62,7$	$168,6$	$142,0$
H1-H2	$-2,264$	$3,53$	$46,8$	$62,7$	$168,6$	$142,0$
H2-H3	$-0,534$	$3,71$	$43,7$	$90,0$	$131,3$	$131,3$
H3-H4	$-2,264$	$3,53$	$46,8$	$62,7$	$168,6$	$142,0$

est un accepteur moyen, intermédiaire entre Me-S-Me et Me-S-CN, avec un distance S$\cdots$S intermédiaire (3,69 Å contre 4,03 et 3,49 Å respectivement). L'angle ω_1 du modèle C est également intermédiaire, ce qui est cohérent avec l'effet inductif qui devient de plus en plus attracteur de CH_3 (modèle A) à $S-CH_3$ (modèle C), puis de $S-CH_3$ (modèle C) à CN (modèle B). L'angle ω_2 du modèle C est plus grand que prévu, traduisant une légère déformation du système provenant du fait que le modèle de départ n'est pas symétrique.

Les calculs des modèles D, E et F, et de leurs équivalents Dbis, Ebis et Fbis, ont tous pour monomère donneur le Me-S-S-Me. D'un point de vue général, les distances intermoléculaires S$\cdots$S sont supérieures à celles des modèles A, B et C, ce qui signifierait que les interactions soient moins importantes, donc que Me-S-S-Me soit un moins bon donneur d'électrons que Me-S-Me. Avec un accepteur faible, cas des modèle D et Dbis, la géométrie de l'ensemble supramoléculaire ne peut plus être décrite dans le cadre d'une interaction orbitalaire $p-\sigma^*$ étant donnée que le minimum d'énergie ne présente pas de liaison S$\cdots$S significative et est dirigé par la présence de liaisons hydrogène (figure 3.24).

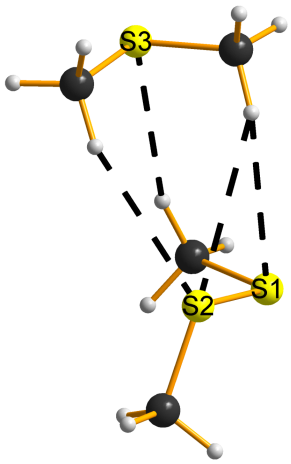


Figure 3.24 – Géométrie d'équilibre pour le système modèle D ; en pointillés noirs, les liaisons hydrogène

Les modèles E et F, avec Me-S-CN et Me-S-S-Me comme accepteurs respectifs, montrent une certaine déviation à la géométrie idéale d'une interaction de type $p-\sigma^*$ pure due à l'influence du second soufre du monomère donneur sur les groupements méthyles des monomères accepteurs. Cela se traduit par un angle ω_2 qui s'écarte sensiblement de zéro (modèle E, 21,6° ; modèle F, 35,3°). Ces déformations sont similaires à celles obtenues pour les modèles Ebis et Fbis mais des différences surviennent à cause de la présence du groupement méthyle du monomère donneur qui se trouve dirigé vers le

monomère accepteur (cf. figure 3.19). Du modèle E au modèle Ebis, l'énergie d'interaction diminue, ce qui s'explique par la diminution du nombre de liaisons hydrogène C–H · · · S. Il y a trois liaisons hydrogène dans le modèle E, et seulement deux dans le modèle Ebis, ce que l'on peut voir sur la figure 3.25.

Figure 3.25 – Géométrie d'équilibre pour les systèmes modèle E (à gauche) et Ebis (à droite) ; en pointillés jaunes, les interactions soufre-soufre, et en pointillés noirs, les liaisons hydrogène

Concernant le modèle Gopt, la géométrie obtenue est proche de celle des modèles F et Fbis, la distance r étant la plus longue obtenue (3,89 Å). Il est donc clair que l'alignement des ponts disulfure, signature de l'interaction SS · · · SS dans nos structures cristallines, n'est pas conservé lors de l'optimisation, et les angles sont également très éloignés des valeurs de départ. Si enfin on regarde les résultats des simples points d'énergie réalisés sur les géométries cristallines, on s'aperçoit que les énergies d'interaction calculées sont les plus faibles (-2,351 et -0,534 kcal.mol^{-1}). Ceci souligne le fait que le soufre est réellement un élément "frontière" dans la famille des chalcogènes, frontière entre la prédominance des interactions électrostatiques oxygène-oxygène et orbitalaires sélénium-sélénium. Optimisée, la structure du dimère modèle est dirigée par la présence de liaisons hydrogène, une liaison disulfure-disulfure étant toutefois présente. Dans le cristal, où la situation est toute autre, ne serait-ce que parce que tous les calculs sont effectués à l'état gazeux et à 0K, il apparaît que ce ne sont pas les liaisons hydrogène qui contrôlent l'interaction disulfure-disulfure.

3.4.1.2 Analyse NBO

Les principaux résultats de l'analyse NBO sont répertoriés dans le tableau 3.9, et dans les diagrammes des figures 3.26 et 3.27. L'analyse NBO a été effectuée, pour chaque modèle (exceptés les modèles Gexp et H), sur les géométries optimisées par la méthode MP2+BSSE.

D'un point de vue général, les résultats de l'analyse NBO corroborent ceux obtenus lors de la discussion sur les géométries optimisées. Si on considère les modèles A, B et C, on voit bien que l'influence de la substitution du monomère accepteur joue un rôle important dans l'origine de l'interaction

intermoléculaire. Pour le modèle A, les liaisons hydrogène sont prépondérantes alors que pour le modèle B, la contribution de l'interaction S$\cdots$S devient majoritaire. Les résultats du modèle C montrent que ce dernier est intermédiaire entre le A et le B. Ce premier constat est en accord avec les conclusions de R. Gleiter concernant les interactions soufre-soufre ; le soufre est vraiment un élément pivot dans la famille des chalcogènes. En effet, les interactions oxygène-oxygène sont majoritairement d'ordre électrostatique alors que les liaisons sélénium-sélénium, et tellure-tellure, sont principalement orbitalaires, de type $p - \sigma^*$. Les interactions soufre-soufre représentent une transition entre ces deux précédentes descriptions, la contribution principale dépendant essentiellement de la force de l'accepteur.

Tableau 3.9 – Décomposition des termes d'interaction énergétique pour les modèles A-H provenant de l'analyse NBO au second ordre de la théorie des perturbations en interaction soufre-soufre (E_{S-S}), liaisons hydrogène (E_{Hbond}) et autres (E_{rest}) - le terme E_{max} représente la valeur de la contribution la plus importante pour chaque modèle - les énergies sont en kcal.mol^{-1} et le transfert de charge (CT) en 10^{-3} électrons

Modèle	E_{S-S}	E_{Hbond}	E_{rest}	E_{max}	CT
A	0,12	4,19	0,00	0,69	-1,38
B	3,01	1,50	0,00	1,85	11,76
C	1,24	2,52	0,00	0,78	2,90
D	0,00	4,05	0,00	1,13	-0,84
E	2,17	1,12	0,05	1,38	9,18
F	0,91	1,32	0,23	0,32	3,54
Dbis	0,00	3,82	0,09	0,42	0,15
Ebis	1,96	0,93	0,00	1,21	7,04
Fbis	0,94	1,61	0,15	0,62	0,45
Gopt	0,33	1,91	0,17	0,22	3,76
Gexp	1,87	0,48	0,18	0,66	2,18
H1-H2	2,01	0,47	0,09	0,66	2,08
H2-H3	0,66	0,00	0,00	0,23	0,00
H3-H4	2,00	0,47	0,09	0,66	2,07

Si on regarde les deux principales contributions énergétiques de la figure 3.26, on s'aperçoit qu'entre chaque sous-groupe de modèles (A-C, D-F, Dbis-Fbis), l'évolution des différentes énergies est relativement constante. Au sein de chaque sous-groupe à présent, l'évolution est identique à celle du sous-groupe de modèles A, B et C. Lorsque la force de l'accepteur augmente, la contribution de l'interaction disulfure-disulfure augmente. Concernant les modèles D et Dbis pour lesquels aucune interaction S$\cdots$S ne se produit, on

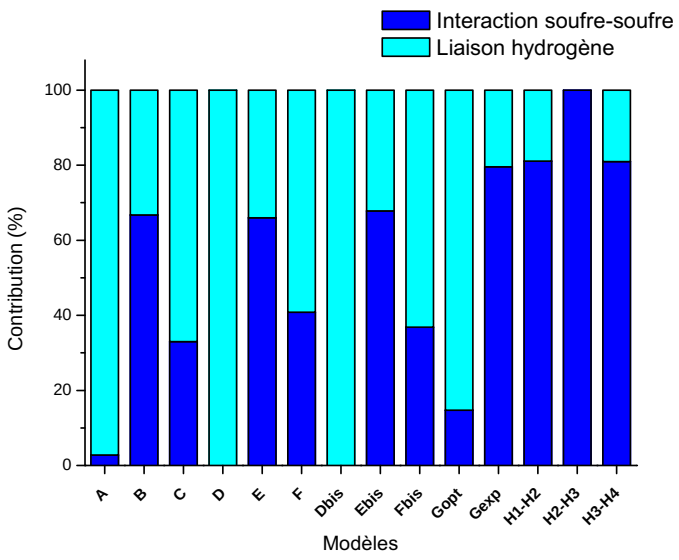


Figure 3.26 – Contributions relatives des interactions soufre-soufre et des liaisons hydrogène provenant de l'analyse NBO

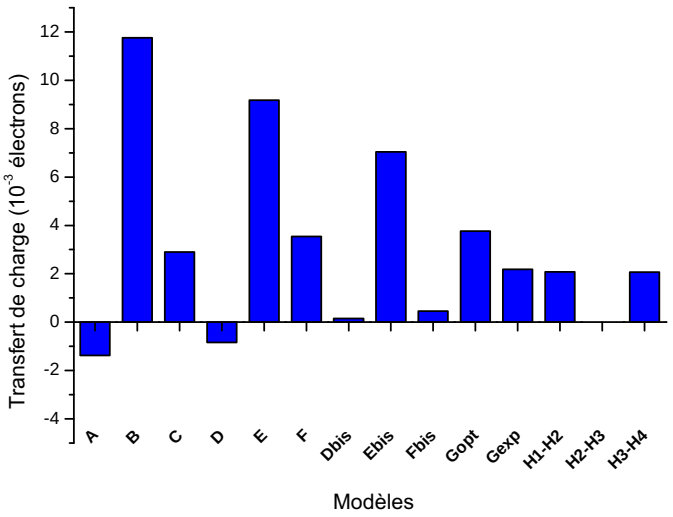


Figure 3.27 – Transfert de charge des groupements donneurs vers les accepteurs pour les systèmes modèle, provenant de l'analyse NBO

remarque que la contribution E_{S-S} est nulle. Concernant le modèle Gopt, il possède une contribution E_{Hbond} majoritaire, ce qui confirme l'analyse de la géométrie du minimum d'énergie. Par contre, pour le modèle Gexp, c'est le contraire, l'interaction disulfure-disulfure est majoritaire. Pour les modèles H, cette interaction est également majoritaire, et elle est même maximale entre les deux monomères H2 et H3. Au sein du cristal, l'interaction orbitalaire serait donc prépondérante entre deux ponts disulfures.

Les transferts de charge calculés par l'analyse de population des NAO montrent dans l'ensemble des résultats qui ne peuvent pas être directement reliés aux précédents. En effet, la décomposition énergétique montrent des contributions qui n'évoluent que très peu entre chaque sous-groupe, tandis qu'en termes de transfert de charge, on remarque que du sous-groupe des modèles A-C au sous-groupe des modèles Dbis-Fbis, le transfert de charge diminue globalement. Regardons en détails les modèles A, D et Dbis. Pour ces modèles, le transfert de charge diminue (en valeur absolue), traduisant une diminution de l'énergie E_{Hbond} qui passe de 4,19 à 4,05 puis 3,82 kcal.mol^{-1} respectivement, donc une diminution de la force des liaisons hydrogène. Ceci est cohérent avec les géométries obtenues étant donné que le modèle A est bâti sur trois liaisons hydrogène C–H $\cdots$ S et que pour les modèles D et Dbis, les monomères ne sont qu'en interaction très faible.

Si on considère les modèles B, E et Ebis, la diminution est très nette ($11,76.10^{-3}$ e^-, $9,18.10^{-3}$ e^-, $7,04.10^{-3}$ e^-, respectivement). Dans le même temps, la décomposition énergétique (figure 3.26) n'évolue pas pour ces modèles. Ceci souligne que du modèle B au modèle Ebis, les interactions intermoléculaires diminuent globalement ; l'énergie d'interaction soufre-soufre passe de 3,01 à 1,96 kcal.mol^{-1} tandis que l'énergie due aux liaisons hydrogène passe de 2,52 à 0,93 kcal.mol^{-1}. Cela peut s'expliquer principalement par le fait que le monomère Me-S-S-Me est *a priori* un donneur d'électrons moins important que Me-S-Me.

Pour les modèles C, F et Fbis, le transfert de charge augmente légèrement, puis devient quasiment nul. D'après la figure 3.26, la contribution E_{S-S} augmente légèrement du modèle C au modèle F, ceci augmentant le transfert de charge, puis est quasi-constante du modèle F au modèle Fbis, ce dernier point ne permettant de comprendre le comportement du transfert de charge. Il faut regarder la géométrie des modèles F et Fbis (figure 3.28) pour s'apercevoir que dans le premier, on rencontre trois liaisons hydrogène C–H $\cdots$ S, deux du donneur vers l'accepteur, et une seule de l'accepteur vers le donneur, alors qu'il n'y en a que deux dans le modèle Fbis et dont les forces s'annulent par symétrie, ceci induisant un transfert de charge nul pour ce dernier modèle.

A présent, si on regarde les modèles Gopt et Gexp, on remarque que le transfert de charge diminue légèrement du modèle Gopt au modèle Gexp, ce qui s'explique par la diminution des liaisons hydrogène, E_{Hbond} passant de 1,91 à 0,48 kcal.mol^{-1}. Les modèles H1-H2 et H3-H4 ont un comportement

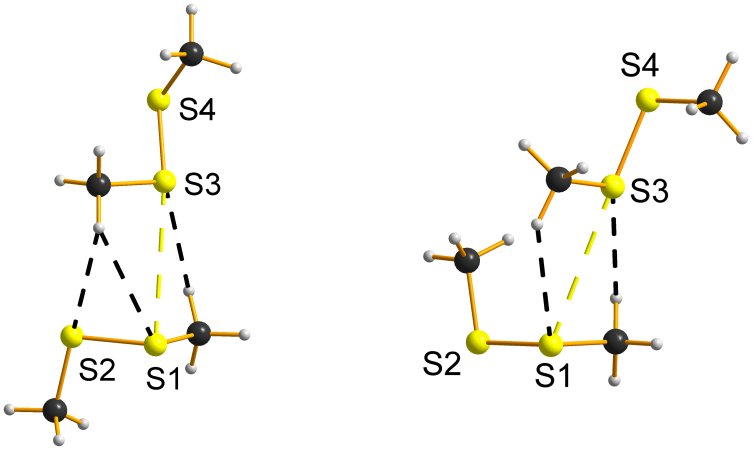


Figure 3.28 – Géométrie d'équilibre pour les systèmes modèle F (à gauche) et Fbis (à droite) ; en pointillés jaunes, les interactions soufre-soufre, et en pointillés noirs, les liaisons hydrogène

identique à celui du modèle Gexp (puisqu'ils sont identiques, c'est cohérent). Le transfert de charge nul pour le modèle H2-H3 est *a priori* artificiel et vient de la présence d'un centre d'inversion entre les monomères H2 et H3. On retrouve ici la tendance obtenue lors de la discussion sur la comparaisons géométrie optimisée/géométrie cristalline pour le modèle G. En effet, on a une inversion de l'origine des interactions, le modèle Gexp étant basé sur des interactions orbitalaires alors que le modèle Gopt est dirigé par des liaisons hydrogène.

3.4.1.3 Analyse SAPT

Les résultats de la décomposition énergétique obtenue par les calculs SAPT sont rassemblés dans le tableau 3.10 et présentés dans le diagramme de la figure 3.29. Les calculs ont été effectués sur les géométries optimisées par la méthode MP2+BSSE (excepté le modèle Gexp ; le modèle H n'a pas été étudié à cause du trop grand nombre d'atomes).

Avant d'aller plus loin et de discuter de ces résultats, il est important de mettre en évidence certaines différences dans les résultats de calculs présentés ici et ceux publiés par R. Gleiter. Comme on peut le voir sur le tableau 3.11, les valeurs de $E_{int,SAPT}^{6-311G**}$ sont équivalentes mais nous sur-estimons E_{elst} et sous-estimons E_{disp}. Etant donné la durée d'un calcul SAPT (il faut compter environ une semaine à une semaine et demie de calcul en continu), des tests pour évaluer l'origine de ces différences n'ont pas été réalisés. Les conditions de calculs, bases et options choisies, ne nous ont toujours pas été communiquées par R. Gleiter à ce jour. La différence peut raisonnablement venir d'un problème de fonctions de base. Les bases indiquées dans la publication ne

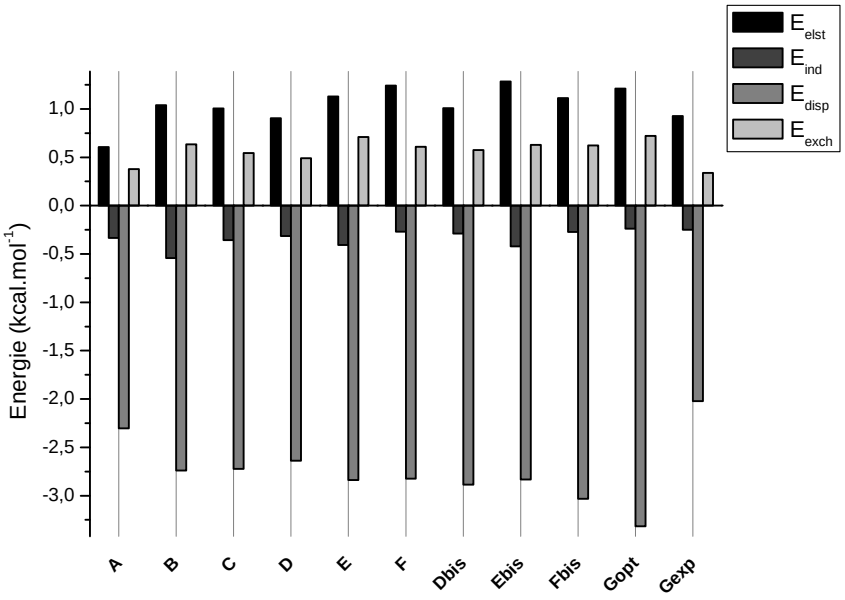


Figure 3.29 – Contributions des énergies électrostatiques (E_{elst}), d'induction (E_{ind}), de dispersion (E_{disp}) et d'échange-corrélation (E_{exch}) à l'énergie d'interaction E_{int}^{SAPT} calculées par le programme SAPT2006

Tableau 3.10 – Décomposition des termes d'interaction énergétique pour les modèles A-G provenant de l'analyse SAPT en énergie électrostatique (E_{elst}), d'induction (E_{ind}), de dispersion (E_{disp}) et d'échange-corrélation (E_{exch})

Modèle	E_{elst}	E_{ind}	E_{disp}	E_{exch}	$E_{int,SAPT}^{6-311G**}$
A	0.606	-0.334	-2.304	0.377	-1.951
B	1.038	-0.543	-2.740	0.633	-2.217
C	1.004	-0.356	-2.721	0.544	-1.931
D	0.904	-0.314	-2.639	0.492	-1.906
E	1.130	-0.407	-2.839	0.710	-1.852
F	1.242	-0.269	-2.823	0.607	-1.575
Dbis	1.009	-0.288	-2.885	0.576	-1.918
Ebis	1.285	-0.420	-2.831	0.629	-1.796
Fbis	1.113	-0.273	-3.033	0.624	-1.904
Gopt	1.209	-0.238	-3.317	0.720	-1.932
Gexp	0.928	-0.248	-2.021	0.339	-1.283

seraient pas celles réellement utilisées. Autre hypothèse, les calculs n'ont pas été réalisés dans le formalisme DCBS (ce qui est le cas de nos calculs) et pour le savoir, des calculs avec d'autres options devraient être effectués. Après discussion avec K. Szalewicz (l'un des concepteurs du programme), il s'avérerait que la cause des différences soient très probablement des bases différentes, et dans le cadre de cette hypothèse, les bases utilisées par R. Gleiter seraient moins étendues que celles employées ici. En résumé, nos résultats concernant les deux modèles A et B dont nous nous étions servi comme "référence" nous ont permis de mettre à jour des différences entre les résultats publiés et les nôtres, ce qui montre que les données fournies par R. Gleiter ne seraient pas suffisantes pour reproduire correctement leurs résultats. Toutefois, les différences étant identiques pour les deux modèles A et B (sur-estimation de E_{elst} et sous-estimation de E_{disp}), nos résultats sont tout de même exploitables.

Tableau 3.11 – Comparaison des résultats SAPT obtenus pour les modèles A et B avec ceux obtenus par R. Gleiter

Modèle	E_{elst}	E_{ind}	E_{disp}	E_{exch}	$E_{int,SAPT}^{6-311G**}$
A Louvain	0.606	-0.334	-2.304	0.377	-1.951
A Gleiter	0.430	-0.320	-2.120	0.390	-1.920
B Louvain	1.038	-0.543	-2.740	0.633	-2.217
B Gleiter	0.820	-0.530	-2.570	0.640	-2.210

Nous notons, en regardant la figure 3.29, que la force de dispersion E_{disp} est la contribution majeure à l'interaction intermoléculaire pour tous les systèmes étudiés, et elle est de nature liante puisque l'énergie est négative. La force d'induction, E_{ind}, est également de nature liante pour tous les systèmes mais à moindre échelle. Il est à noter également que la valeur absolue des forces de dispersion et d'induction augmente lorsque la force de l'accepteur augmente, du modèle A au modèle B, ou encore du modèle D au modèle E, ce qui est en accord avec la polarisabilité du soufre. Les énergies électrostatiques et d'échange sont répulsives par nature.

Ces résultats sont très intéressants, et dans l'ensemble, on retrouve les résultats obtenus précédemment. Par exemple, si on regarde les modèles A, B et C, les forces de dispersion et d'induction augmente de A à B, et celles du modèle C sont intermédiaires, ceci soulignant encore une fois le caractère accepteur moyen du Me-S-S-Me. Si on regarde à présent les modèles D, E et F, on remarque que le changement de groupement accepteur a un effet moins marqué que pour les modèles A, B et C. On se souvient que la géométrie du modèle D est dirigée par la présence de liaisons hydrogène et une interaction S · · · S très limitée. En comparant les modèles D et F, on s'aperçoit tout d'abord que le Me-S-S-Me est *a priori* un donneur faible, comme on a pu le conclure à partir des géométries et de l'analyse NBO, car l'énergie d'induction

diminuant légèrement entre les modèles E et F (tableau 3.10), et on retrouve un comportement similaire pour les modèles Dbis, Ebis et Fbis.

Si maintenant on regarde les modèles F et Fbis, la différence entre les deux étant un groupement méthyle qui pointe ou non vers la molécule voisine (figure 3.28, page 144), on s'aperçoit que l'énergie électrostatique ne varie quasiment pas d'un modèle à l'autre, et que l'énergie de dispersion augmente du modèle F au modèle Fbis, traduisant l'interaction S···S légèrement plus importante dans le modèle Fbis (3,72 Å contre 3,75 Å pour le modèle F).

Intéressons-nous enfin au modèle G, optimisé et expérimental. Pour le premier, la force de dispersion est la plus importante parmi nos systèmes, mettant en évidence une interaction intermoléculaire relativement importante, et une force d'induction plus faible signifiant que l'interaction n'est pas principalement d'origine orbitalaire (de type $\sigma^* - p$). Maintenant, pour le modèle Gexp, ce sont les résultats qui sont probablement les plus difficiles à interpréter et qui soulignent, une nouvelle fois, la nature "intermédiaire" de l'atome de soufre. Cela se traduit dans les résultats SAPT par des évolutions minimes des différentes énergies en fonction des modèles, évolutions pas aussi marquées que dans l'étude de R. Gleiter (où sont comparés les chalcogènes). Pour le modèle Gexp, la force de dispersion est beaucoup plus faible que celle des autres modèles, et l'énergie d'induction est identique à celle du modèle Gopt. Ce qu'il est possible de dire, c'est que pour ce modèle, l'interaction intermoléculaire est plus faible que pour les autres, et qu'il est difficile de la décrire en termes simples "interaction orbitalaire" ou "liaison hydrogène". Si on se réfère aux résultats de R. Gleiter, le modèle Gexp serait proche, d'après SAPT2006, d'un système modèle du $Me_2O \cdots OMe_2$ pour lequel les forces de dispersion sont faibles à cause de la faible polarisabilité de l'oxygène "accepteur". Ceci suggère que le pont disulfure "accepteur", dans le cristal, n'est pas aussi accepteur que le serait un atome de soufre mais se comporterait de manière similaire à un atome d'oxygène. Si on compare avec les résultats de l'analyse NBO, laquelle nous disait que l'interaction intermoléculaire au sein du modèle Gexp était principalement d'origine orbitalaire, on s'aperçoit que loin d'être contradictoire, les résultats SAPT nous rappellent juste que les calculs sont effectués sur les géométries cristallines non optimisées et ils peuvent contenir des erreurs ou artefacts dus au fait que la géométrie ne se situe pas sur un minimum d'énergie. Maintenant, la tendance observée dans les résultats SAPT pourrait effectivement conduire à conclure que, d'origine orbitalaire, l'interaction S···S dans le sel $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$ (puisque la géométrie initiale est tirée de ce composé) est difficile à décrire à cause des nombreuses autres interactions se produisant dans le cristal, interactions dont la géométrie porte la trace, et ce pourrait être l'origine du résultat SAPT concernant Gexp. Cela laisse sous-entendre qu'il faudrait augmenter la taille des systèmes modèle afin d'estimer les interactions S···S d'une meilleure manière.

3.4.1.4 Vers une augmentation de la taille des systèmes

Dans un but pluriel, les géométries des modèles A à Gopt ont été optimisées par la méthode DFT (fonctionnelle B3LYP) avec les mêmes bases que pour l'optimisation MP2. Nous avons également tenu compte de la BSSE (via la méthode "counterpoise"). Entre autres, l'optimisation DFT a *a priori* plusieurs avantages. En effet, un calcul MP2 est très gourmand en ressources informatiques, tant en mémoire vive (les calculs d'optimisation tournaient avec 32Gb de mémoire vive) qu'en espace disque, contrairement à un calcul DFT. L'utilisation de la DFT permettrait d'optimiser *à moindre coût* les géométries dans un premier temps, et dans un second temps, un simple point d'énergie au niveau MP2 serait réalisé sur les géométries optimisées en DFT pour, *in fine*, pouvoir augmenter la taille des modèles à étudier. Par exemple, lors de l'analyse structurale des interactions disulfure-disulfure, il a été mentionné plusieurs fois la présence d'interactions intramoléculaires dont les calculs n'ont pas tenu compte jusqu'à présent.

Nous présentons donc les résultats des simples points d'énergie MP2 effectués sur les géométries optimisées par la DFT des modèles A, B, C, D, E, F, et Fbis, les modèles Dbis, Ebis et Gopt n'étant pas convergés après plus de 2000 pas d'optimisation. Cette voie, dans l'état actuel des choses, n'est pas envisageable pour une discussion autre que qualitative. Comme on peut le voir dans le tableau 3.12 où l'on compare les résultats obtenus par l'optimisation MP2 des modèles d'une part, et par l'optimisation DFT suivie d'un simple point MP2 d'autre part, l'évolution des énergies d'interaction E_{int} (définie par l'équation 3.1) est relativement bien décrite par les géométries DFT mais si on regarde les modèles A, B et C, ou encore D, E et F, on s'aperçoit que l'ordre relatif des interactions obtenu par les optimisations MP2 n'est pas conservé par la géométrie DFT. Par exemple, alors que, d'après tout ce que nous avons déjà dit, F devrait avoir une énergie d'interaction intermédiaire entre celle de D et celle de E, elle est quasiment égale à celle du modèle D.

De plus, les optimisations DFT sont peu efficaces sur ces modèles, et souvent beaucoup plus longues que les géométries MP2 sur les mêmes modèles. A l'heure actuelle, cette voie n'est pas utilisée pour augmenter la taille des systèmes, et pour pouvoir l'envisager, il faudrait essayer d'autres fonctionnelles que la B3LYP. Une autre voie à envisager serait d'employer la méthode DFT-D[170], implémentée dans la suite logicielle Turbomole v5.10[171]. Il s'agit d'une modification des fonctionnelles DFT afin de tenir compte de la dispersion dans un calcul DFT.

[170] S. Grimme *J. Comput. Chem.*, vol. 25, p. 1463, 2004.

[171] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, and C. Kölmel *Chem. Phys. Lett.*, vol. 162, p. 165, 1989.

Tableau 3.12 – Comparaison des énergies d'interaction obtenues par une optimisation MP2 et par une optimisation DFT suivie d'un simple point MP2

Modèle	E_{int}(SPMP2)	E_{int}(MP2)
A	-2,646	-2,792
B	-3,542	-3,853
C	-2,727	-3,123
D	-2,031	-2,893
E	-3,011	-3,702
F	-2,037	-2,939
Dbis	-	-2,936
Ebis	-	-3,274
Fbis	-2,412	-3,048
Gopt	-	-3,179

3.4.2 Interactions S–S · · · I

3.4.2.1 Optimisations de géométrie et énergie d'interaction

Pour les modèles I à Q (définis sur la figure 3.20, page 121), nous avons réalisé une optimisation de géométrie sans aucune contrainte. Les paramètres géométriques sont définis dans la figure 3.23, page 137, et le tableau 3.13 présentent les principaux résultats des calculs.

Tableau 3.13 – Energie d'interaction E_{int} (kcal.mol^{-1}), distance intermoléculaire r d'équilibre (Å) et angles d'orientation (degrés)

Modèles	E_{int}	r	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4
J	$-2,47$	$3,92$	$68,5$	-	$173,5$	$68,5$
L	$-2,64$	$3,60$	$89,3$	$10,8$	$169,8$	-
M	$-2,17$	$3,67$	$87,4$	$11,4$	$171,1$	-
R1	$3,53$	$3,31$	-	-	$158,8$	-
R2	$-0,73$	$3,60$	-	-	$162,1$	-
R3	$-1,12$	$3,96$	-	-	$150,9$	-

La discussion concernant cette étude sera moins riche et moins fournie que la précédente, étant donné que sur les neuf modèles I à Q, seuls trois ont convergés, les modèles J, L et M. Dégager des tendances sera donc difficile.

Les distances d'équilibre des géométries optimisées sont toutes relativement proches de la somme des rayons de van der Waals du soufre et de l'iode (3,79 Å), plus courtes pour les modèles L et M, plus longues pour le modèle J. L'atome d'iode de l'iodure de méthyle CH_3I, utilisé pour modéliser la partie inorganique de nos hybrides, serait un mauvais donneur étant donné la distance SS · · · I (3,92 Å) dans le modèle J et les difficultés d'optimisation rencontrées.

On retrouve un résultat déjà obtenu, que le monomère Me-S-Me serait un meilleur donneur électronique que Me-S-S-Me. En effet, les distances, du modèle L à M, passent de 3,60 Å à 3,67 Å. Les angles ω_1 et ω_2 sont proches respectivement de 90° et 0°, ce qui traduit l'existence d'une interaction de type orbitalaire $p - \sigma^*$ entre une orbitale p du pont disulfure et la σ^* du CH_3I pour les modèles L et M.

Concernant les modèles cristallographiques non-optimisés R1, R2 et R3, il est intéressant de remarquer que l'énergie d'interaction du modèle R1 est positive, et donc répulsive, contrairement aux autres. On rappelle que dans la structure cristalline du sel $\beta-[(H_3N–CH_2–CH_2–S-)_2]PbI_4$ dont ces modèles R sont issus, la présence d'un désordre dynamique a été mise en évidence par une étude RMN. Les calculs confirment d'une certaine manière ces résultats puisque la présence d'une interaction répulsive induirait un changement, une

oscillation de la liaison vers une situation où l'interaction soit la moins répulsive possible, et ce sont probablement ces fluctuations qui sont à l'origine du désordre dynamique.

3.4.2.2 Analyse NBO

L'analyse NBO a été réalisée sur les géométries des modèles J, L, M, R1, R2 et R3. Les principaux résultats sont présentés dans le tableau 3.14 et les diagrammes 3.30 et 3.31.

Tableau 3.14 – Décomposition des termes d'interaction énergétique pour les modèles J, L, M et R provenant de l'analyse NBO au second ordre de la théorie des perturbations en interaction soufre-iode (E_{S-I}), liaisons hydrogène (E_{Hbond}) et autres (E_{rest}) - le terme E_{max} représente la valeur de la contribution la plus importante pour chaque modèle - les énergies sont en kcal.mol^{-1} et le transfert de charge (CT) en 10^{-3} électrons

Modèle	E_{S-I}	E_{Hbond}	E_{rest}	E_{max}	CT
J	2,06	0,76	0,12	0,87	5,83
L	5,52	0,46	0,06	3,43	9,59
M	4,28	0,24	0,00	2,52	5,68
R1	7,31	0,20	0,00	4,90	11,34
R2	3,42	0,08	0,00	0,92	0,51
R3	1,13	0,57	0,00	0,64	2,38

Ce que l'on peut voir, au premier abord, c'est que les interactions SS–I sont principalement d'origine orbitalaire, la présence de liaison hydrogène étant à chaque fois minoritaire. Ceci est cohérent avec la place de l'iode dans la classification périodique, les orbitales de valence de l'iode étant très étendues, l'iode étant polarisable, on s'attend à former des interactions orbitalaires, comme cela a déjà été souligné par R. Gleiter.

Les transferts de charge calculés par l'analyse de population des NAO montrent des résultats qui peuvent être reliés à ceux obtenus lors de l'étude des géométries optimisées. En effet, le transfert de charge augmente du modèle J au modèle L, ce qui confirme le faible caractère donneur du CH_3I, et il diminue du modèle L au modèle M, traduisant cette fois-ci le faible caractère donneur de Me-S-S-Me. Un transfert de charge élevé se produit dans le modèle R1 (11,34 kcal.mol^{-1}), ce qui peut être corrélé avec une interaction SS$\cdots$I très importante (7,31 kcal.mol^{-1}). Malheureusement, le manque de structures modèle convergées nous limite dans l'exploitation des résultats. Il apparaît toutefois que les interactions au sein du cristal soient principalement orbitalaires.

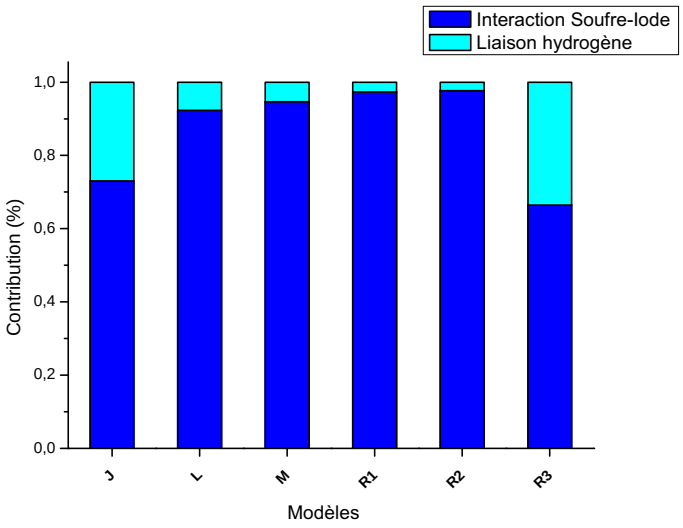


Figure 3.30 – Contributions relatives des interactions soufre-iode et des liaisons hydrogène provenant de l'analyse NBO

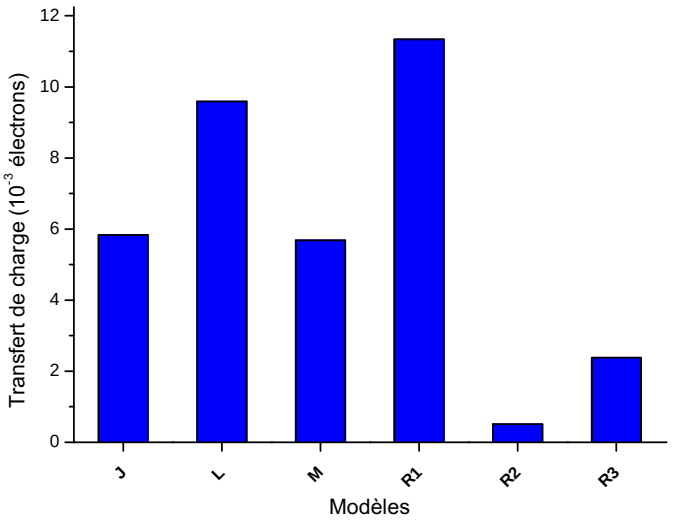


Figure 3.31 – Transfert de charge des groupements donneurs vers les accepteurs pour les systèmes modèle, provenant de l'analyse NBO

3.5 Conclusion

La présente étude, structurale et théorique, a montré l'existence d'interactions intermoléculaires au sein de structures à base de cystamine dont les ponts disulfure interagissent avec leur environnement. Une analyse structurale a mis en évidence certaines valeurs d'angle d'interaction intermoléculaire, S–S$\cdots$S et S–S$\cdots$I, respectivement égaux approximativement à 160° et 180° (figures 3.32 et 3.33). Pour les interactions S$\cdots$S, cet angle de 160° avait déjà été souligné dans la littérature[83].

Ces résultats expérimentaux ont été éprouvés lors d'une analyse théorique. Premièrement, les interactions SS$\cdots$SS sont *a priori*, dans le cristal, du type orbitalaire $p - \sigma^*$ d'après les calculs MP2 et l'analyse NBO, même si leur nature exacte est sûrement bien plus compliquée d'après les résultats de l'étude semiquantitative SAPT qui montrerait une interaction SS$\cdots$SS dont l'origine serait à mi-chemin entre l'interaction orbitalaire et la liaison hydrogène classique. Deuxièmement, l'étude des interactions SS$\cdots$I, bien qu'incomplète pour le moment, a permis d'établir qu'elles sont majoritairement orbitalaires (et ceci explique donc les valeurs des angles obtenues lors de l'analyse structurale), et que dans le cristal, elles sont relativement importantes, répulsives et/ou attractives, et conduisent à des structures désordonnées, comme cela peut être le cas de certains sels hybrides à base de cystamine. Dans $\beta - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$ par exemple, les groupements disulfure interagissent de manière aléatoire avec la densité électronique des différents atomes d'iode de leur environnement, ce qui a été montré par une étude RMN du solide.

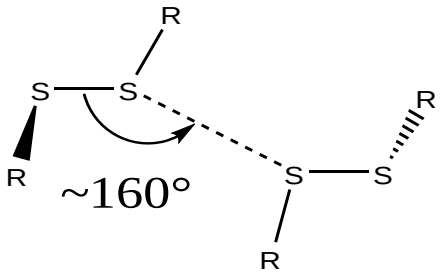


Figure 3.32 – Schéma d'une liaison S$\cdots$S

Cette étude laisse une porte ouverte en grand pour d'autres études théoriques. En effet, une grande partie du temps consacré à ces travaux a été accaparé par la validation des méthodes et la prise en main du logiciel SAPT2006, et il serait intéressant de pouvoir compléter ces résultats par

[83] S. Dahaoui, V. Pichon-Pesme, J. A. Howard, and C. Lecomte *J. Phys. Chem. A*, vol. 103, p. 6240, 1999.

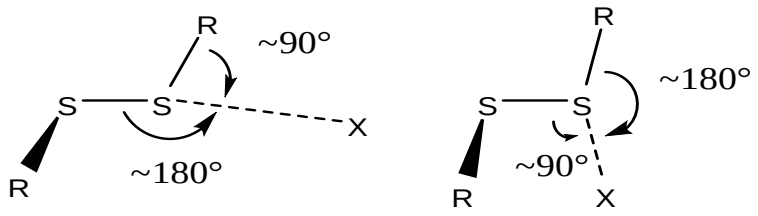


Figure 3.33 – Schémas de deux types de liaisons S · · · I

d'autres calculs, comme par exemple une analyse angulaire de l'énergie d'interaction SS · · · SS. Pour cela, il suffirait de définir une géométrie donnée, avec un angle S–S · · · S fixe, et de réaliser une série de calculs (MP2, NBO, SAPT).

De plus, d'autres calculs devront être entrepris concernant les interactions SS · · · I. D'autres méthodes pourront être employées, et quelques très récents exemples pourraient servir de point de départ[172][173].

Ce chapitre montre en tous cas que l'association de méthodes de chimie quantique à des outils "expérimentaux" tels que la diffraction sont un exemple de synergie analytique. De telles associations nous ont également servis, mais cette fois-ci dans un formalisme DFT appliqué à la chimie du solide, à étudier les propriétés électroniques de matériaux hybrides bidimensionnels à band-gap réduit.

[172] Z.-X. Wang, B.-S. Zheng, X.-Y. Yu, and P.-G. Yi *J. Mol. Struc. THEOCHEM*, vol. 857, p. 13, 2008.

[173] N. Hergué, P. Leriche, P. Blanchard, M. Allain, N. Gallego-Planas, P. Frère, and J. Roncali *New J. Chem.*, vol. 32, p. 932, 2008.

Chapitre 4

Matériaux hybrides à band gap réduit basés sur des cations bifonctionnels

Sommaire

4.1 Origines de l'étude 156
4.1.1 $[HO–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$ 156
4.1.2 Etude théorique de pérovskites hybrides 157
4.2 Solides semiconducteurs et modélisation théorique 159
4.2.1 Pourquoi réduire le band-gap ? 159
4.2.2 Modélisation théorique 161
4.3 Pérovskites hybrides à band gap réduit 164
4.3.1 Composés iodoplombates préliminaires 164
4.3.2 $[X–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$ $(X = Cl, Br)$ 172
4.3.3 $[NC–CH_2–CH_2–NH_3]_2MI_4$ $(M = Pb, Sn)$ 178
4.3.4 Discussion et stéréoactivité 182
4.3.5 $[HO–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$ 183
4.4 Iodobismuthates hybrides à band gap réduit 194
4.4.1 $[HO_2C–(C_6H_{10})–CH_2–NH_3]_2BiI_4$ 194
4.4.2 $[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ 198
4.4.3 Pérovskite hybride BiI_4^- 2D hypothétique 208
4.5 Conclusion et développements 216

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre introductif, les pérovskites hybrides bidimensionnelles, de formule générale $[R–NH_3]_2M^{II}I_4$, présentent un intérêt important en tant que semiconducteurs notamment par le fait de valeurs de mobilités élevées. Récemment, un nouveau composé hybride a été synthétisé, $[HO–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$, incorporant le cation

organique hydroxyéthylammonium. Sa structure révèle des caractéristiques géométriques intéressantes conduisant à un band-gap réduit. S'appuyant sur ce résultat, nous présentons ici l'étude cristallographique et théorique menée sur des halogénométallates hybrides incorporant des cations de type $X–CH_2–CH_2–NH_3$ (avec X=OH, Cl, Br, I, CN, $(CH_3)_2S$), l'objectif initial étant d'obtenir des composés à base d'iodostannates à band gap réduit.

4.1 Origines de l'étude : Rappels bibliographiques

L'utilisation de cations bifonctionnels de type $X–CH_2–CH_2–NH_3$ dans des halogénométallates a déjà été mise à profit dans le domaine des matériaux hybrides. Ainsi, la synthèse de nombreux composés incorporant différents cations ($X=-NH_3^+$, -Cl, $-CO_2H$, etc.)[174][175][176] a été décrite dans la littérature au cours des 30 dernières années. Leur insertion au sein d'un réseau halogénométallate a permis l'obtention de diverses conformations inorganiques, polymériques ou non, menant à des composés bidimensionnels, monodimensionnels ou encore des clusters.
Néanmoins, ces exemples ne présentent que rarement, dans le cas de groupements fonctionnels peu encombrants, des couches inorganiques de type pérovskites (enchaînenement d'octaèdres MI_6 liés par sommet dans deux directions de l'espace). En 1976, I. Lofving rapporte la structure d'un sel bidimensionnel de chloroplombate d'éthylènediammonium de formulation $[H_3N–CH_2–CH_2–NH_3]Pb_2Cl_6$ dont les couches inorganiques sont constituées de polyèdres de plomb octacoordinés liés par faces[177].
Il faut attendre le milieu des années 90 et le développement des études concernant les matériaux hybrides pour avoir la description par G. Papavassiliou d'un composé bidimensionnel de formule $[C_6H_5–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$[178] [179] dont la structure est une superposition de couches inorganiques SnI_4^{2-} de type pérovskites séparées par des enchaînements de deux couches de cations phénéthylammonium.

4.1.1 $[HO–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$

En 2004, N. Mercier décrit la structure d'une pérovskite hybride bidimensionnelle, incorporant le cation hydroxyéthylammonium, de formule

[174] D. Borchers and A. Weiss *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, vol. 90, p. 718, 1986.
[175] M. Geselle and H. Fuess *Acta Cryst. Sect. C : Cryst. Struc. Comm.*, vol. 51, p. 242, 1995.
[176] R. D. Willett, K. R. Maxcy, and B. Twamley *Inorg. Chem.*, vol. 41, p. 7024, 2002.
[177] I. Lofving *Acta Chem. Scand. serie A : Phys. and Inorg. Chem*, p. 715, 1976.
[178] G. C. Papavassiliou, J. B. Koutselas, and D. J. Lagouvardos *Z. Naturforsch.*, vol. 48.
[179] J. Calabrese, N. L. Jones, R. L. Harlow, N. Herron, D. Thorn, and Y. Wang *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 113, p. 2328, 1991.

$[HO–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$[29]. La synthèse de ce composé s'inscrit dans la lignée des recherches concernant les pérovskites hybrides à band gap réduit. Différents aspects structuraux, notamment un réseau dense de liaisons hydrogène entre les entités organiques et inorganiques, font de cette pérovskite hybride un composé à band gap réduit. En effet, la présence de liaisons hydrogène au sein de la partie organique, ces dernières étant dues au cation hydroxyéthlammonium qui interagit non seulement avec la couche pérovskite mais également avec les autres cations voisins, induit une diminution de l'interaction électrostatique entre le groupement ammonium et la couche PbI_4, diminuant du même coup la distorsion des plans pérovskites. Ces caractéristiques structurales intéressantes sont à l'origine de la diminution du band gap. Cet exemple démontre qu'il est possible, grâce à des cations bifonctionnels, d'influencer la géométrie des couches pérovskites et donc de pouvoir moduler les propriétés électroniques de ces matériaux.

4.1.2 Etude théorique de pérovskites hybrides à base de SnI_4

Une étude théorique de la structure électronique de pérovskites hybrides à base d'iodostannates est publiée en 2005 par J. D. Martin[180]. Il s'agit non seulement d'une étude des distortions structurales pouvant se produire au sein de la couche inorganique de ce type de composés, mais également d'une étude de l'influence du cation organique sur ces distorsions. Les auteurs couplent une analyse structurale fine d'une série de pérovskites hybrides du type $[R–NH_3]_2SnI_4$ avec une étude théorique basée sur des calculs de type Hückel étendu effectués sur 4 modèles de couches pérovskites différentes (présentées figure 4.1) provenant de la modélisation des paramètres cristallographiques expérimentaux.

Trois types de distorsion peuvent se produire au sein d'une pérovskite hybride : une distorsion dans le plan de la couche inorganique, une distorsion hors de ce plan et une double distorsion dans le plan et en-dehors du plan. La distorsion dans le plan de la couche se manifeste par la présence d'un angle Sn–I–Sn différent de 180° (figure 4.1 b). La distorsion hors du plan se traduit par le fait que les iodes équatoriaux ne se trouvent plus dans le plan (a, b) défini par les atomes d'étain (figure 4.1 c). Enfin, la distorsion dans le plan et en-dehors du plan est une combinaison des deux précédentes (figure 4.1 d). Notons qu'à ces distorsions structurales des couches pérovskites peut s'ajouter un quatrième type de distorsion géométrique (non pris en compte dans cette étude) : la distorsion de l'entité octaédrique de base. Les calculs de structures électroniques sont donc menés sur 4 couches pérovskites modèles, une première basée sur un réseau non distordu (figure 4.1 a), et trois autres basées chacune sur l'une des distorsions décrites.

[29] N. Mercier, S. Poiroux, A. Riou, and P. Batail *Inorg. Chem.*, vol. 43, p. 8361, 2004.
[180] J. L. Knutson, J. D. Martin, and D. B. Mitzi *Inorg. Chem.*, vol. 44, p. 4699, 2005.

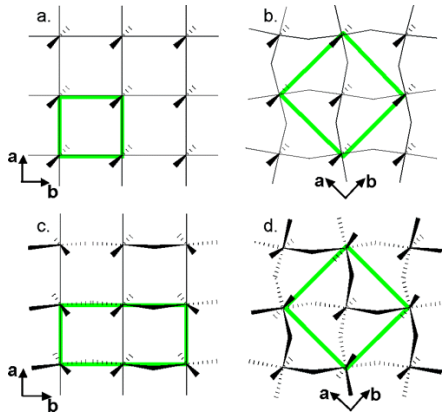


Figure 4.1 – Couches pérovskites 2D idéalisées montrant (a) un réseau non distordu, (b) un réseau distordu dans le plan, (c) un réseau distordu hors du plan et (d) un réseau distordu dans le plan et hors du plan (image reproduite avec la permission de l'auteur[180])

Cette analyse de la structure électronique en fonction de la géométrie de la couche permet de montrer quelles caractéristiques ont l'impact le plus important sur le band gap. Et en confrontant les résultats de ces calculs aux composés correspondants, c'est-à-dire présentant (ou non) un ou plusieurs types de distorsion, il est alors possible de déterminer quelle influence un cation organique donné a sur la structure électronique de la pérovskite hybride.

Premièrement, les paramètres dominant la structure de bandes de ces hybrides sont principalement l'angle Sn–I–Sn ainsi que l'angle entre le plan (a, b) et le plan des iodes équatoriaux, la distance Sn–I n'ayant qu'une influence secondaire. Lorsque l'on s'écarte de la géométrie idéale, le band gap associé augmente, résultant d'une interaction orbitalaire moindre entre les atomes de la couche. Deuxièmement, ce qui ressort également de cette étude, c'est qu'en fonction de la densité de charge et de l'encombrement stérique du groupement cationique, la couche va accomoder sa géométrie pour respecter les exigences structurales imposées par le cation notamment en termes électrostatiques et de liaisons hydrogène. Le groupement ammonium primaire est trop peu encombrant, et présente une densité de charge élevée, alors qu'un groupement ammonium quaternaire, beaucoup plus encombrant, présente une densité de charge peu imporante et ni l'un ni l'autre de ces groupements ne permettent d'obtenir une couche pérovskite non distordue puisqu'ils ne remplissent pas les critères exigés.

En conclusion, l'obtention d'une structure bidimensionnelle non distordue nécessite un cation organique possédant un groupement cationique stériquement non-encombrant ainsi qu'une densité de charge en accord avec celle du réseau inorganique. Ces structures sont rares, certaines d'entre elles sont décrites dans ce chapitre.

4.2 Solides semiconducteurs et modélisation théorique

4.2.1 Pourquoi réduire le band-gap ?

Un solide semiconducteur peut être décrit par un modèle de bandes d'énergie[181]dont la population électronique définit les propriétés. La dernière bande remplie est appelée bande de valence, et la première bande vacante est la bande de conduction (figure 4.2). L'énergie du haut de la bande de valence est appelée Energie de Fermi.

Si sont présents dans le solide des niveaux vacants provenant d'impuretés, des électrons de la bande de valence pourront y être promus (par la température, excitation lumineuse, champ électrique, etc.), laissant ainsi des trous dans la bande de valence. Ces solides sont appelés semiconducteurs de type-p. Ces niveaux accepteurs étant localisés (présents à l'état de traces dans un solide cristallisé), ils ne participent pas à la délocalisation électronique ni au recouvrement entre orbitales et donc peuvent être considérés comme constants en énergie si on compare différents solides semiconducteurs incorporant ces impuretés.

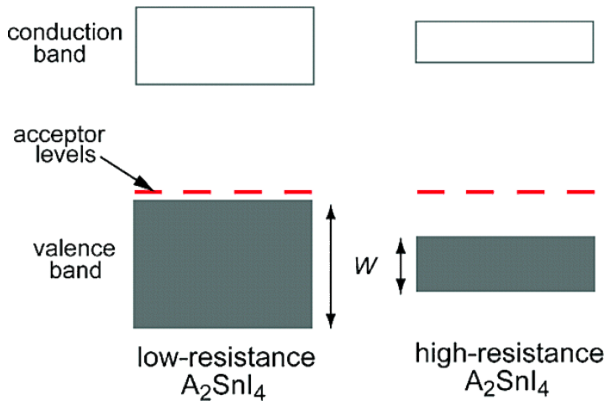


Figure 4.2 – Vue schématique d'un solide semiconducteur - W est la largeur de bande (image reproduite avec la permission de l'auteur[34])

Réduire le band-gap, cela revient à rapprocher le niveau de Fermi de ces niveaux accepteurs et donc augmenter le nombre de trous dans la bande de valence, trous responsables de la semiconduction. Encore faut-il que ces trous puissent se délocaliser.

La mobilité d'un porteur de charge en haut de bande de valence peut être écrite (en prenant un raccourci) :

[181] C. Kittel, *Introduction to solid state physics.* John Wiley ans Sons, Inc. New York, 1976.

$$\mu = \frac{A}{m^*} \tag{4.1}$$

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\mathrm{d}^2\epsilon/\mathrm{d}k^2} \tag{4.2}$$

μ est la mobilité (exprimée en $\mathrm{cm^2V^{-1}s^{-1}}$), A est une constante et m^* est la masse effective du porteur de charge considéré. Cette dernière grandeur n'est qu'une manière de représenter l'interaction du porteur de charge avec le réseau dans lequel il évolue. La grandeur $\mathrm{d}^2\epsilon/\mathrm{d}k^2$ représente la courbure de bande du niveau considéré. D'après les équations 4.1 et 4.2, la mobilité est inversement proportionnelle à la masse effective, qui elle est inversement proportionnelle à la courbure de bande. La mobilité sera donc d'autant plus grande que la courbure de bande sera grande. La courbure de bande, si on regarde le système d'un point de vue strictement orbitalaire[182], augmente lorsque le recouvrement orbitalaire augmente, et on rejoint ici la conclusion réalisée par J. D. Martin[180] : la distorsion doit être la moins importante possible pour obtenir des composés aux mobilités élevées. De plus, les systèmes à base d'étain (II) étant des conducteurs de type-p, un intérêt particulier sera apporté au sommet de la bande de valence où la dispersion de bande, ou la courbure de bande, devra être la plus grande possible.

Dernier point : la concentration en porteur de charge. Une étude récente a mis en évidence l'importance des niveaux accepteurs de la structure de bande de composés de type $[\mathrm{R–NH_3}]_2\mathrm{SnI_4}$ sur leurs propriétés électroniques[34]. Leur conclusion confirme la présence de niveaux accepteurs provenant d'impuretés $\mathrm{Sn^{IV}I_4}$ en faible quantité et leur concentration influence directement les propriétés de conduction électronique des matériaux. Les mesures de résistivité à température ambiante réalisées sur des monocristaux $[\mathrm{R–NH_3}]_2\mathrm{SnI_4}$ et $[\mathrm{R–NH_3}]_2\mathrm{SnI_4}$ dopés avec $\mathrm{Sn^{IV}I_4}$ montre que la résistivité à température ambiante est plus faible pour l'espèce dopée (1-4 Ω.cm) que pour l'espèce non-dopée (30-100 Ω.cm), la concentration en impuretés étant estimée à moins de 1%.

En conclusion, la réduction du band-gap est un critère primordial, la clé pour obtenir des matériaux semiconducteurs aux valeurs de mobilités élevées. Et un autre critère à considérer est le dopage des systèmes. Un matériau possédant une structure pérovskite idéale et un taux de dopage important pourrait permettre d'obtenir des mobilités supérieures à celles observées pour la pérovskite hybride tridimensionnelle $(\mathrm{CH_3NH_3})\mathrm{SnI_3}$ (50 $\mathrm{cm^2V^{-1}s^{-1}}$).

[182] C. Iung and E. Canadell, *Description orbitalaire de la structure électronique des solides*. Ediscience International, 1997.

[180] J. L. Knutson, J. D. Martin, and D. B. Mitzi *Inorg. Chem.*, vol. 44, p. 4699, 2005.

4.2.2 Modélisation théorique

La structure électronique des composés synthétisés au cours de ces travaux de thèse a été étudiée dans le cadre de la DFT[154] en utilisant la fonctionnelle PBE96 (GGA - Generalized Gradient Approximation)[183]. Comme nous l'avons vu dans le précédent chapitre, le principe de la DFT est la résolution des équations de Kohn et Sham[155]. L'apport de la DFT par rapport aux calculs Hückel étendus est qu'ici, on tient compte de la totalité des électrons du système étudié. Néanmoins, l'approche orbitalaire (ou la chimie quantique "avec les mains") reste un moyen d'analyser en première approximation les structures électroniques uni-, bi- ou tridimensionnelle largement répandu. Cette étude est le fruit d'une collaboration, doublée d'une formation (intensive !), avec Florent Boucher de l'Institut des Matériaux de Nantes, IMN Jean Rouxel.

Deux codes de calculs ont été utilisés au cours de ces travaux : le code VASP[184][185] basé sur la méthode PAW[186][187] (Projected Augmented Wave), et le code Wien2k[188] basé sur la méthode FLAPW[189][190][191][192] (Full-potential Linearized Augmented Plane Wave).

Ces deux codes sont basés sur des méthodes de type ondes planes pour résoudre les équations de Kohn et Sham[193][194]. Les ondes planes sont particulièrement adaptées à l'investigation de structures électroniques cristallines de par leur caractère délocalisé.

Les deux codes suivants fonctionnent de manière relativement similaire, et nous ne détaillerons pas le fonctionnement. Cependant, voici les grandes lignes du mécanisme (voir la figure 4.3). Tout d'abord, une densité électronique de départ ρ_0 est choisie (elle peut être construite de différentes

[154] P. Hohenberg and W. Kohn *Phys. Rev. B*, vol. 136, p. 864, 1964.

[183] J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, p. 3865, 1996.

[155] W. Kohn and L. J. Sham *Phys. Rev. A*, vol. 140, p. 1133, 1965.

[184] G. Kresse and J. Furthmüller *Comput. Mater. Sci.*, vol. 6, p. 15, 1996.

[185] G. Kresse and J. Furthmüller *Phys. Rev. B*, vol. 54, p. 11169, 1996.

[186] P. E. Blöchl *Phys. Rev. B*, vol. 50, p. 17953, 1994.

[187] G. Kresse and D. Joubert *Phys. Rev. B*, vol. 59, p. 1758, 1999.

[188] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvaniscka, and J. Luitz, *An augmented plane wave+local orbitals program for calculating crystal properties.* Techn. Universität Austria, 2001.

[189] D. Singh, *Planewaves, pseudopotentials and the* LAPW*-method.* Kluwer Academic Publishing, 1994.

[190] O. K. Andersen *Phys. Rev. B*, vol. 12, p. 3060, 1975.

[191] D. D. Koeling and G. O. Arbman *J. Phys. F*, vol. 5, p. 2041, 1975.

[192] K. S. P. Blaha and G. K. H. Madsen *Comput. Phys. Comm.*, vol. 147, p. 71, 2002.

[193] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos *Rev. Modern Phys.*, vol. 64, p. 1045, 1992.

[194] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of* (L)APW*-methods : an introduction.* Instituut voor Kern - en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium, 2002.

manières) et un hamiltonien est construit avec. Les valeurs propres de cet hamiltonien sont obtenues par résolution et il en résulte un jeu de fonctions propres ϕ_1 duquel est dérivé une nouvelle densité électronique ρ_1. *A priori*, ρ_0 et ρ_1 ne sont pas identiques. Le cycle continue et ρ_1 est utilisée[1] pour bâtir un nouvel hamiltonien, duquel seront extraites de nouvelles valeurs propres, puis de nouvelles fonctions propres ϕ_2, et donc une nouvelle densité ρ_2, etc. La procédure se répète jusqu'à la convergence et donc l'obtention d'une densité électronique *consistente* avec l'hamiltonien, nous conduisant à l'énergie totale du système.

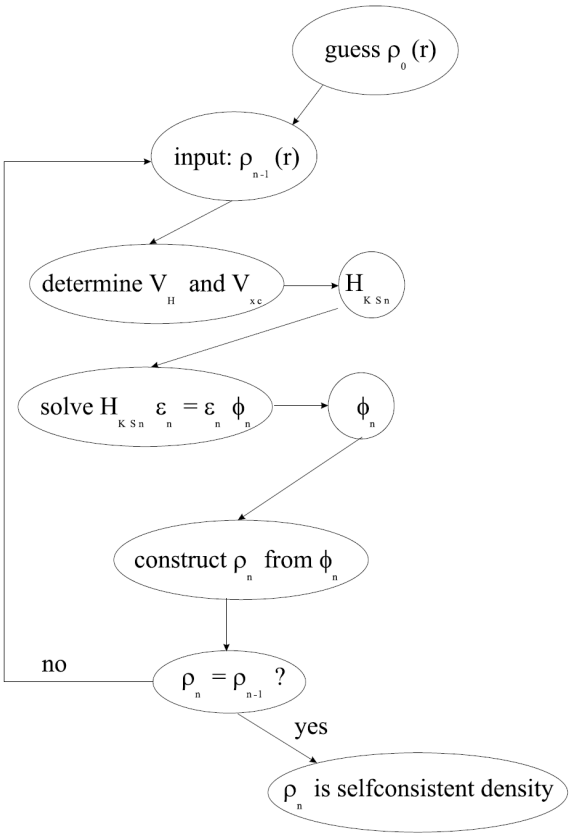


Figure 4.3 – Schéma de la n itération d'une procédure auto-cohérente dans la résolution des équations de Khon et Sham[194]

Le code VASP est utilisé en premier lieu pour optimiser les géométries cristallines (différents algorithmes d'optimisation sont disponibles, *stee-*

1. en réalité, ce n'est pas ρ_1 qui est utilisée mais une combinaison de ρ_{n-1} et de ρ_n

pest descent, conjugate gradient[195]) en minimisant les forces de Hellmann-Feynmann. Tout d'abord, il convient de choisir la grille de points-k à utiliser, points-k de l'espace réciproque où sera calculée la densité électronique et cela dépend surtout du volume et des paramètres de maille. Une fois la grille déterminée, il faut choisir la tailler de la base d'ondes planes. Ces étapes sont cruciales pour réaliser des calculs dans des intervalles de temps raisonnables, une grille de points-k trop dense et une base d'ondes planes trop étendue menant à des calculs longs (par exemple, il n'est pas rare que des calculs soient réalisés sur 4 à 8 processeurs sur une durée totale de 60 à 72 heures pour une maille contenant 100 atomes au total).

Le code Wien2k est utilisé ensuite pour analyser la structure électronique. Il permet une décomposition intéressante des densités d'états et de la structure de bande en termes d'orbitales atomiques. Le seul problème de ce code est qu'il est très gourmand en ressources informatiques lorsqu'il s'agit de structures contenant des carbones, des hydrogènes, de l'azote ou encore de l'oxygène. Bref, dans nos calculs de structures électroniques, la partie organique des hybrides est effacée. Seul l'atome d'azote de l'ammonium (ou tout autre atome porteur d'une charge postive) est conservé afin d'assurer la neutralité de l'ensemble. Néanmoins, il est remplacé par un atome de sodium qui va modéliser le transfert de charge vers la partie inorganique[30]. Bien sûr, ce n'est qu'un modèle, mais il semble tout à fait acceptable. De plus, une comparaison entre la DOS totale obtenue avec VASP (calcul où tous les atomes sont présents) et la DOS obtenue avec Wien2k permet de valider ou non ce modèle. Malheureusement, certaines orbitales (localisées) du sodium viennent gêner artificiellement les structures électroniques. Pour éviter ce genre de souci parasite, les orbitales du sodium "indésirables" sont tout simplement *retirées* de la base des fonctions propres du système juste avant les projections en termes d'orbitales atomiques. De cette manière, la densité électronique du système ne peut être projetée sur ces vecteurs de base qui n'interviennent plus dans la représentation finale, mais l'effet de transfert de charge est intact puisque le calcul d'auto-cohérence contenait toutes les orbitales nécessaires, et il apparaît que cette méthode est un substitut parfait à un calcul prohibitif où la totalité des atomes sont présents. Nous ne discuterons pas ici des cas où le remplacement du cation organique par un atome de sodium a conduit à des différences majeures entre DOS VASP et DOS Wien2k.

Cette méthode de calcul, optimisation VASP + structure électronique Wien2k, est une méthode de choix dans l'investigation théorique de structures cristallines. Elle va nous permettre d'étudier les propriétés électroniques

[195] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical Recipes - The art of scientific computing, 3rd ed.* Cambridge University Press, 2007.

[30] S. Sourisseau, N. Louvain, W. Bi, N. Mercier, D. Rondeau, F. Boucher, J.-Y. Buzaré, and C. Legein *Chem. Mater.*, vol. 19, p. 600, 2007.

de nos composés de type pérovskites hybrides, d'en estimer la dispersion de bande et l'origine des contributions atomiques. Bref, nous allons pouvoir scruter en détails la structure électronique et ainsi pouvoir déterminer avec précision l'influence des géométries cristallines sur les propriétés électroniques, et notamment le band-gap.

4.3 Pérovskites hybrides à band gap réduit

4.3.1 Composés iodoplombates préliminaires

Pendant son stage de Master Recherche 2ème année au sein du laboratoire, S. Sourisseau a complété l'étude d'une série de pérovskites hybrides PbI_4^{2-} comportant un cation du type X–CH_2–CH_2–NH_3 (avec X=Cl, Br, I)[30]. La présence d'un halogène sur la molécule organique se révèle d'une importance cruciale étant donné qu'un réseau de liaisons faibles va pouvoir se former et donner lieu à des interactions au sein de la couche organique.

4.3.1.1 Synthèse

Ces sels sont synthétisés en solution, à pression ambiante et à des températures comprises entre 25 et 50°C, selon le schéma suivant :

$$PbI_2 \ + \ 2\ XCH_2CH_2NH_3^+\ X^- \longrightarrow [XCH_2CH_2NH_3]_2PbI_4$$

Typiquement, les réactifs sont ajoutés en quantités stœchiométriques à 20 mL d'acétonitrile auxquels on ajoute 2-6 équivalents d'acide iodhydrique (les chloro- et bromoéthylammonium sont commerciaux ; le sel de iodure de iodoéthylammonium a été synthétisé à partir d'éthanolamine et d'acide iodhydrique concentré à 160°C en utilisant un Dean-Stark[196]). Le mélange est agité quelques minutes à température ambiante, donnant une solution jaune pâle translucide qui est laissée à l'évaporation. Des cristaux croissent dans la solution au bout de quelques heures sous formes de plaquettes rouges très fines ; ils sont filtrés puis lavés à l'acétate d'éthyle froid. Ils sont de qualité suffisante pour une étude structurale sur monocristal.

4.3.1.2 Description structurale

Dans cette partie, nous décrivons tout d'abord les structures de deux pérovskites hybrides synthétisées à partir des sels de chlorure de chloroéthylammonium et bromure de bromoéthylammonium, leur formule étant, respectivement, $[Cl–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$ et $[Br–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$. Elles sont intéressantes à plusieurs égards. Les principaux paramètres structuraux et électroniques sont regroupés dans le Tableau 4.1.

[196] E. Katchalski and D. B. Ishai *J. Org. Chem.*, vol. 15, p. 1067, 1950.

Concernant les deux derniers paramètres listés dans le tableau, distorsion in/out-of-plane et distorsion de l'octaèdre PbI_6, il s'agit de paramètres géométriques indiquant le degré de distorsion de la couche pérovskite. Les contributions "in-plane" et "out-of-plane" à la distorsion des angles de liaison sont déterminées par la projection des iodes équatoriaux dans le plan des atomes de plomb et la déviation de la liaison Pb–I axiale à la normale au plan défini par les atomes de plomb, respectivement[180].
La distorsion de l'octaèdre est définie par la formule suivante :

$$\frac{\sum_{i=1}^{6} |d_i - < d >|}{6}$$

Les termes d_i représentent les distances de liaisons Pb–I et $< d >$ la longueur de liaison moyenne.

Tableau 4.1 – Paramètres structuraux et électroniques de $[Cl–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$ et $[Br–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$

$[X–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$	X = Cl	X = Br
a, Å	6,4703(2)	6,4824(3)
b, Å	12,839(7)	12,9046(8)
c, Å	20,797(2)	21,141(2)
α, Å	90	90
β, Å	90	90
γ, Å	90	90
Groupe d'espace	*Pbnm*	*Pbnm*
$E_{exciton}$, eV	2,27	2,25
Angle Pb–I–Pb	177,38°	177,23°
d_{Pb-I} éq/ax, Å	3,226/3,203	3,236/3,186
Distorsions in/out-of-plane	2,61°/2,86°	2,76°/2,31°
Distorsion octaédrique	0,029	0,036

Les deux composés sont isostructuraux, comme on peut le remarquer sur les figures 4.4 et 4.5. Leur unité asymétrique est constituée d'un plomb et de trois iodes en position générale (un iode apical et deux iodes équatoriaux), ainsi que d'une molécule organique $X–CH_2–CH_2–NH_3$ en position générale également. Ces deux structures sont construites à partir de couches d'octaèdres PbI_6 liés par sommets alternées par deux couches de cations organiques.

[180] J. L. Knutson, J. D. Martin, and D. B. Mitzi *Inorg. Chem.*, vol. 44, p. 4699, 2005.

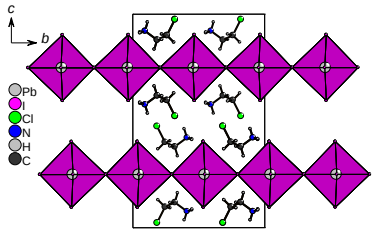


Figure 4.4 – Structure cristalline du sel $[Cl–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$

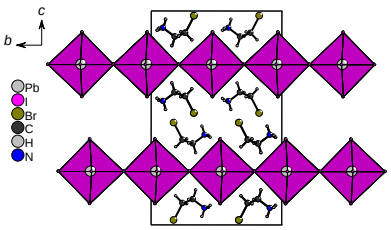


Figure 4.5 – Structure cristalline du sel $[Br–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$

Le degré de distorsion des plans pérovskites est très faible (figures 4.6 et 4.7) comme indiqué précédemment par les paramètres présentés dans le tableau 4.1. Cela peut s'expliquer par une analyse précise des liaisons faibles à l'interface organique/inorganique. Dans ce type de composés hybrides, il est bien connu que la partie ammonium de la molécule organique peut généralement intéragir de deux manières différentes avec les halogénures de la couche pérovskite[11][27] ; soit par liaisons hydrogène avec deux halogénures équatoriaux (pontants) et un halogénure axial (terminal), ou bien avec un halogénure équatorial et deux halogénures axiaux. Ces deux types de configuration, appelées respectivement "configuration halogène pontant" et "configuration halogène terminal", induisent une déformation structurale de la couche inorganique à cause de la forte densité de charge portée par un groupement ammonium, associée à un encombrement stérique limité. On peut considérer en première approximation que ces déformations peuvent être une distorsion en-dehors du plan (out-of-plane) dans le cas de la configuration "halogène pontant" ou une distorsion dans le plan pour une configuration "halogène terminal".

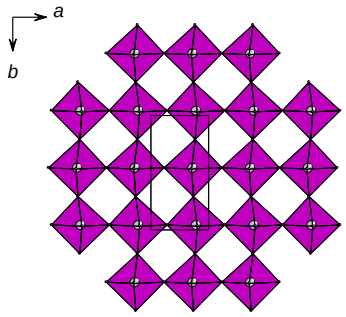


Figure 4.6 – Vue selon l'axe c de la couche pérovskite dans le sel $[Cl–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$

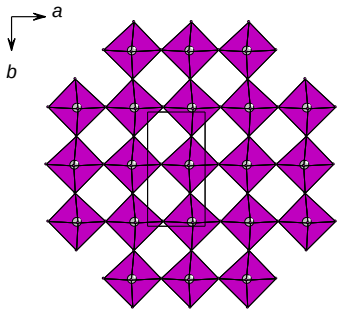


Figure 4.7 – Vue selon l'axe c de la couche pérovskite dans le sel $[Br–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$

[11] D. B. Mitzi *Prog. Inorg. Chem.*, vol. 48, p. 1, 1999.

[27] G. Chapuis, R. Kind, and H. Arend *Phys. Status Solidi A*, vol. 36, p. 285, 1976.

Dans les sels $[X–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$ (avec X=Cl, Br), les molécules organiques adoptent une conformation atypique (figure 4.8). Au lieu de pointer à l'intérieur de la couche inorganique, les groupements ammoniums sont dirigés vers l'extérieur, soit directement dans l'espace intercouche, réduisant les interactions faibles avec les iodures inorganiques. Deux des trois atomes d'hydrogène du groupement ammonium forment des liaisons hydrogène avec les iodures apicaux adjacents (X = Cl, N–H1 $\cdots$ I1, 2,75 Å, N–H2 $\cdots$ I1, 2,76 Å ; X = Br, N–H1 $\cdots$ I1, 2,79 Å, N–H2 $\cdots$ I1, 2,74 Å), le troisième hydrogène est, quant à lui, impliqué dans une liaison faible avec l'halogène organique d'une molécule voisine (X = Cl, N–H3 $\cdots$ Cl, 2,92 Å ; X = Br, N–H3 $\cdots$ Br, 2,98 Å) ainsi que dans une liaison intramoléculaire avec l'halogène de la même molécule (X = Cl, N–H3 $\cdots$ Cl, 2,78 Å ; X = Br, N–H3 $\cdots$ Br, 2,90 Å).

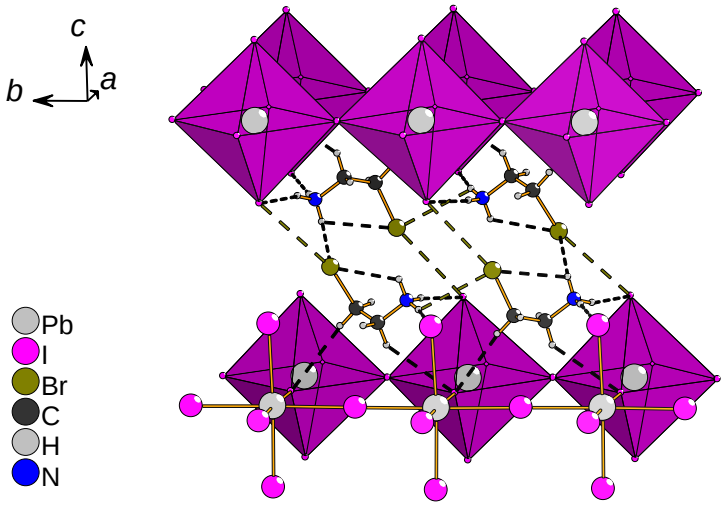


Figure 4.8 – Liaisons halogène (en vert) et hydrogène (en noir) dans le sel $[Br–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$

Alors que le groupement ammonium est localisé à l'extérieur du plan défini par les iodures apicaux, la chaîne éthyle de la molécule organique se situe légèrement à l'intérieur de ce plan. Les hydrogènes portés par les carbones sont probablement activés par l'effet inductif attracteur des deux substituants, conduisant à l'établissement de faibles liaisons hydrogène C–H $\cdots$ I vis-à-vis des iodes équatoriaux de la couche pérovskite dont on peut lister les distances pour X = Cl, C1–H4 $\cdots$ I2, 3,21(1) Å, C2–H6 $\cdots$ I2, 3,19(7) Å, et pour X = Br, C1–H4 $\cdots$ I2, 3,19(2) Å, C2–H6 $\cdots$ I2, 3,13(9) Å.

On observe également deux liaisons halogène. Une première se trouve entre le brome organique et l'iodure apical, la distance étant égale à 3,709(4) Å,

valeur inférieure à la somme des rayons de van der Waals (3,81 Å)[136] et inférieure à la somme du rayon de van der Waals du brome (1,85 Å)[136] et du rayon ionique de l'iode (2,20 Å)[138], avec un angle C2–Br$\cdots$I$_{ax}$ égal à 161,6(5)°. La deuxième liaison halogène, C2–Br$\cdots$H, se produit à approximativement 90° de l'axe de la liaison carbone-brome. Cela peut s'expliquer par la nature de la liaison halogène[197][143] qui est d'ordre électrostatique, et son origine provient de l'anisotropie de la densité électronique autour de l'halogène organique. Elle peut être représentée comme une éllipsoïde dont la longueur serait dirigée selon un axe perpendiculaire à la liaison C–X (on parle de "polar flattening"), une zone déficiente en électrons se situant juste dans l'alignement de cette même liaison[198]. Dans le cas de la structure [Cl–CH_2–CH_2–NH_3]$_2$$PbI_4$, ces interactions halogène sont plus faibles (C2–Cl$\cdots$I1, 3,797(2) Å, à comparer à la somme des rayons de van der Waals, 3,72 Å, et avec la somme du rayon de van der Waals du chlore et du rayon ionique de l'iode, 3,96 Å[136][138]) avec un angle C2–Cl$\cdots$I$_{ax}$ égal à 159,0(6)°.

Le composé [I–CH_2–CH_2–NH_3]$_2$$PbI_4$ présente un arrangement structural tout à fait différent des analogues chlorés et bromés. L'unité asymétrique comporte un plomb en position particulière (sur un centre d'inversion) et deux iodes en position générale, ainsi que d'une molécule I–CH_2–CH_2–NH_3 en position générale. Les principaux paramètres structuraux et électroniques sont regroupés dans le Tableau 4.2.

La couche pérovskite est très distordue, cumulant les deux distorsions dans le plan et en-dehors du plan (figures 4.9 et 4.10). Les paramètres de distorsion montrent que le degré de déviation à la géométrie idéale est important (Tableau 4.2). L'angle Pb–I–Pb est de 147,38°, la distorsion en-dehors du plan supérieure à 15°. La molécule organique n'a pas la même conformation que précédemment. Ici, le groupement ammonium pointe directement à l'intérieur de la couche inorganique et on observe trois liaisons hydrogène H$\cdots$I avec des iodures de la pérovskite, deux axiaux et un équatorial, ce qui correspond à une configuration "halogène terminal" en accord avec la distorsion observée (figure 4.11).

Une des raisons pouvant expliquer la conformation différente de la molécule est l'encombrement stérique de l'iode organique qui interdit une liaison hydrogène intramoléculaire, comme dans les deux cas précédents. De plus,

[136] A. Bondi *J. Phys. Chem.*, vol. 68, p. 441, 1964.

[138] R. D. Shannon *Acta Cryst. Sect. A*, vol. 32, p. 751, 1976.

[197] J. M. Dumas, L. Gomel, and M. Guerin, *Molecular interactions involving organic halides - The chemistry of functional groups, supplement D.* 1983, 1972.

[143] J. P. Lommerse, A. J. Stone, R. Taylor, and F. H. Allen *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, p. 3108, 1996.

[198] G. R. Desiraju and R. Parthasarathy *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 111, p. 8725, 1989.

[136] A. Bondi *J. Phys. Chem.*, vol. 68, p. 441, 1964.

[138] R. D. Shannon *Acta Cryst. Sect. A*, vol. 32, p. 751, 1976.

Tableau 4.2 – Paramètres structuraux et électroniques de $[I–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$

$[X–(CH_2)_2–NH_3]_2PbI_4$	X = I
a, Å	8,753(1)
b, Å	8,747(1)
c, Å	12,720(2)
α, Å	90
β, Å	97,63(1)
γ, Å	90
Groupe d'espace	$P2_1/a$
$E_{exciton}$, eV	2,46
Angle Pb–I–Pb	147,38°
d_{Pb-I} éq/ax, Å	3,223/3,177
Distorsions in/out-of-plane	11,42°/15,06°
Distorsion octaédrique	0,0204

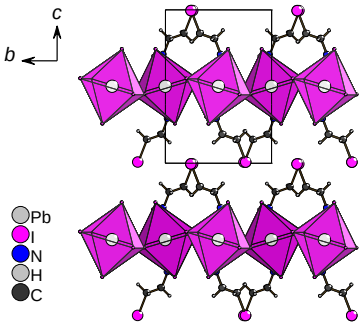


Figure 4.9 – Structure cristalline du sel $[I–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$

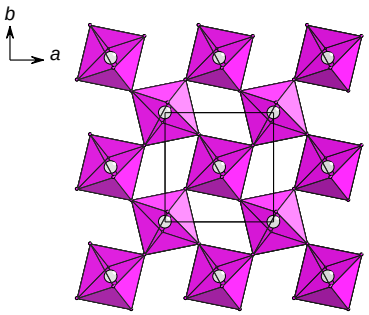


Figure 4.10 – Vue selon l'axe c de la couche pérovskite dans le sel $[I–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$

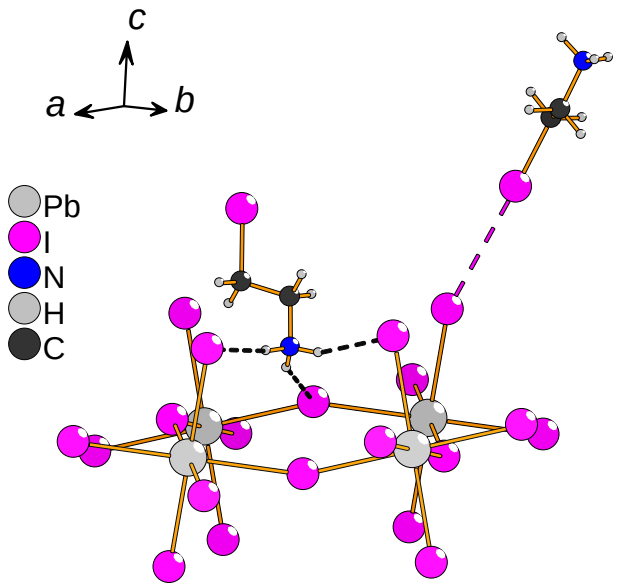


Figure 4.11 – Liaisons halogène (en rose) et hydrogène (en noir) dans le sel $[I–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$ et conformation du cation organique

il se forme une liaison halogène entre cet iode et l'iodure apical, la distance entre les deux atomes valant $C–I\cdots I_{ax}$, 3,89(1) Å(inférieure à la somme des rayons de van der Waals de l'iode, 4,0 Å), et l'angle $C–I\cdots I_{ax}$ égal à 177,6(3)°.

Ces caractéristiques nous conduisent à conclure que l'établissement de liaisons halogène relativement fortes associées à l'encombrement stérique important de l'iode organique sont à l'origine des distorsions observées dans le sel à base d'iodoéthylammonium $[I–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$. Au contraire, dans les composés $[Cl–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$ et $[Br–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$, l'absence de liaisons hydrogène $NH_3\cdots I_{éq}$, la position du fragment éthyle et la présence de faibles liaisons halogène permettent l'obtention de couches pérovskites non-distordues.

4.3.1.3 Structures électroniques

La structure électronique des composés $[X–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$ a été calculée par Florent Boucher à l'Institut des Matériaux de Nantes (IMN) via le Centre de Calcul Intensif des Pays de la Loire (CCIPL).

Sont présentées ici les résultats de calculs de structure électronique des structures pérovskites hybrides distordues et non-distordues à base de couches d'iodoplombates PbI_4^{2-}, respectivement $[I–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$ et $[Cl–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$. Ces calculs ont été effectués sur les géométries

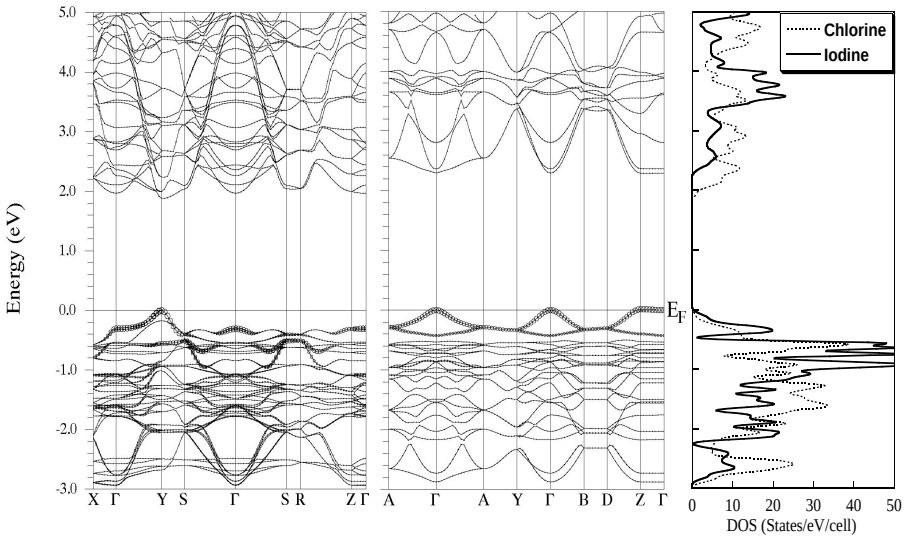


Figure 4.12 – De gauche à droite : structures de bandes des composés $[Cl–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$ (noté *Chlorine*) et $[I–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$ (noté *Iodine*) calculées par la méthode FLAPW et les densités d'états DOS correspondantes. La contribution des niveaux 6s du Pb dans la fonction d'onde est signalée par des cercles

optimisées des structures précédemment décrites (l'analyse des structures optimisées ne sera pas discutée) en utilisant la suite logicielle WIEN2K. Premièrement, l'évolution du band gap calculé pour chaque structure est en accord avec les résultats expérimentaux : $1,9$ eV pour la couche non-distordue (valeur observée $2,27$ eV) et $2,3$ eV pour la couche distordue (valeur observée $2,45$ eV). Deuxièmement, ces structures de bandes sont cohérentes par rapport aux structures cristallines bidimensionnelles des sels d'iodoplombates étudiés. La dispersion de bandes observées selon les directions $\vec{a^*}$ et $\vec{b^*}$ pour le composé $[Cl–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$, et selon $(\vec{a^*} + \vec{b^*})$ et $(\vec{a^*} - \vec{b^*})$ pour le composé $[I–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$, provient principalement des couches inorganiques ${PbI_4}^{2-}$ (figure 4.12). Etant donné la charge des couches pérovskites, le niveau de Fermi (E_F) se situe en haut de la bande de valence, ces sels présentant un caractère semi-conducteur. Dans chaque cas, la bande de conduction (BC) est formée par les niveaux $6p$ du Pb, les orbitales p_x et p_y présentant une forte dispersion dans la zone de Brillouin dûe à l'interaction antiliante avec les orbitales $5p$ de l'iode. La bande de valence (BV) est constituée principalement des états $5p$ de l'iode, l'interaction antiliante avec les $6s$ du Pb étant responsable de la dispersion en haut de bande. Plus cette interaction est importante, plus l'intégrale de recouvrement entre orbitales est importante, et plus la dispersion est élevée, augmentant l'énergie du dernier niveau occupé. Pour la couche distordue, ce recouvrement est moindre par rapport à la couche non-distordue (ceci étant cohérent avec la géométrie des

orbitales p), ce qui induit une dispersion plus faible du caractère $6s$ du Pb et une augmentation du band gap (figure 4.12). Cela a aussi pour conséquence d'augmenter la densité d'états DOS en haut de la BV et la masse effective du porteur de charge. On peut donc envisager une mobilité en porteurs de charge plus importante dans le cas de la pérovskite hybride non-distordue (car la masse effective en haut de bande de valence sera faible) par rapport à celle présentant de fortes distorsions.

Dans la suite de cet exposé, notre approche va se baser sur ces résultats d'obtention de pérovskites hybrides à band-gap réduit.

4.3.2 $[X–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$ $(X = Cl, Br)$

Ces composés bidimensionnels de type pérovskite hybride basés sur des couches d'iodoplombates PbI_4^{2-} sont dits préliminaires parce qu'ils peuvent être considérés comme des modèles structuraux des systèmes à base de SnI_4^{2-}.

Le sel d'iodure d'étain (II) a été employé afin d'obtenir des composés analogues de type pérovskite hybride construits à partir d'octaèdres SnI_4^{2-} liés par sommets au sein desquels la partie organique est un cation bifonctionnel identique à ceux utilisés précédemment, c'est-à-dire $X–CH_2–CH_2–NH_3$ (avec X=Cl, Br, I). Les composés à base d'iodostannates sont *a priori* de meilleurs candidats à la mobilité et, si leurs structures pouvaient s'approcher de la géométrie idéale et être similaires à celles des composés au plomb $[Cl–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$ ou $[Br–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$, il serait possible d'obtenir, d'après D. Knutson, des valeurs de mobilité beaucoup plus élevées que celles déjà obtenues pour des pérovskites hybrides à base d'étain.

4.3.2.1 Synthèse

Ces sels sont synthétisés en solution sous atmosphère inerte, à température et pression ambiante, selon le schéma suivant :

$$SnI_2 \; + \; 2 \; XCH_2CH_2NH_3^+ \; X^- \; \xrightarrow{HI} \; [XCH_2CH_2NH_3]_2SnI_4$$

Contrairement aux sels de plomb, les sels d'étain se manipulent sous atmosphère inerte afin d'éviter la présence d'air qui induirait une oxydation de l'étain (II) en étain (IV)[24]. Les manipulations sont réalisées en schlenk sur une double-rampe vide/argon ou vide/azote et les réactifs pesés en boîte à gants. Les réactifs sont solubilisés séparément dans 5 à 10 mL de solvant auxquels on ajoute 5 à 10 gouttes d'acide iodhydrique préalablement dégazé (environ $0,5$ mL). On ajoute, à la canule, la solution du sel organique sur la solution d'iodure d'étain, on laisse sous agitation quelques minutes, donnant une solution jaune pâle à ocre, puis on transfert la solution résultante dans un

[24] G. Verville *Can. J. Chem.*, vol. 55, p. 3425, 1977.

tricol auquel on applique un flux de gaz inerte afin de procéder à l'évaporation du solvant. Des cristaux croissent à la surface de la solution au bout de quelques minutes sous formes de fines plaquettes rouges ; ils sont filtrés puis lavés à l'acétate d'éthyle froid. Notons que la cinétique d'évaporation est l'un des paramètres importants de ces synthèses étant donné que l'étain(II) peut être facilement oxydé (E_0=0,154 V/ESH) par différentes espèces, dont le dioxygène (présent en faible quantité dans un système sous atmosphère inerte) et le diiode provenant de l'oxydation des iodures en solution. Les cristaux obtenus sont de qualité suffisante pour une étude structurale sur monocristal, sauf le composé à base d'iodoéthylammonium qui ne cristallise pas correctement et dont l'étude structurale n'as pas été effectuée.

4.3.2.2 Description structurale

La principale difficulté dans l'étude sur monocristal de ces composés a été surmontée non pas en les collant sur une fibre de verre mais en les plaçant dans une goutte de Paratone® sur une *cryoloop*. La collection de données a été effectuée sous un flux d'azote à température ambiante, et le centrage du cristal sur la tête goniométrique a été systématiquement vérifié en comparant la position des pics de diffraction avec leurs positions calculées à partir des paramètres de maille initiaux.

Les structures des composés $[X–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$ (X=Cl, Br) ont été résolues à température ambiante et à 243 K, respectivement. Les principaux paramètres d'affinement, ainsi que quelques paramètres expérimentaux, sont regroupés dans les tableaux 4.3 et 4.4 pour X=Cl et Br respectivement. La structure du composé $[Br–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$ présente un facteur de reliabilité relativement élevé, mais étant donné les similarités avec $[Cl–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$, nous avons considéré qu'elle avait sa place ici. Les distances de liaisons, surtout les liaisons intermoléculaires faibles, ne seront néanmoins pas discutées dans le détail.

Ces composés sont similaires aux sels d'iodoplombates correspondants décrits précédemment ; néanmoins, nous allons voir que, observées dans le détail, ces structures se démarquent des analogues au plomb.

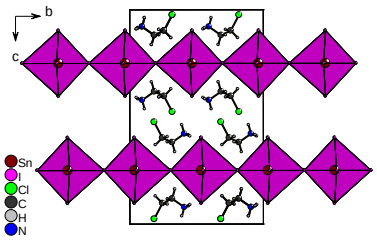


Figure 4.13 – Structure cristalline du sel $[Cl–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$

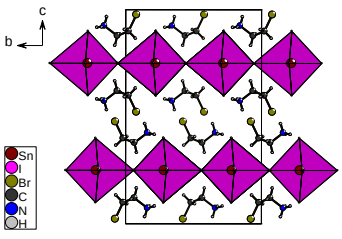


Figure 4.14 – Structure cristalline du sel $[Br–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$

Leur unité asymétrique est composée d'un atome d'étain et de deux

Tableau 4.3 – Données cristallographiques et paramètres expérimentaux de $[Cl–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$

$[Cl–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$			
orthorhombique,		***Pbnm***,	**293K**
a=	$6,4207(4)$ Å	α=	90°
b=	$12,8670(8)$ Å	β=	90°
c=	$20,6563(1)$ Å	γ=	90°
V=	$1706,52(2)$ Å^3	R1=	$0,0654$
2522 réf $> 2\sigma$(I),		66 paramètres	

Expérience	
Synthèse:	évaporation
Solvant:	acétonitrile
Temp. :	298K
Cristaux	
Forme:	plaquette
Couleur:	rouge

Tableau 4.4 – Données cristallographiques et paramètres expérimentaux de $[Br–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$

$[Br–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$			
orthorhombique,		***Pbnm***,	**243K**
a=	$6,3929(8)$ Å	α=	90°
b=	$13,0344(8)$ Å	β=	90°
c=	$20,542(2)$ Å	γ=	90°
V=	$1711,7(3)$ Å^3	R1=	$0,1429$
2438 réf $> 2\sigma$(I),		50 paramètres	

Expérience	
Synthèse:	évaporation
Solvant:	méthanol
Temp. :	298K
Cristaux	
Forme:	plaquette
Couleur:	rouge

atomes d'iode en position particulière sur un plan miroir (taux d'occupation fixé à 0,5), d'un atome d'iode en position générale ainsi que d'une molécule organique en position générale. Pour la structure $[Br–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$, les atomes de la molécule organique ont été affinés avec des facteurs de déplacement aomique isotropes afin de ne pas faire diverger l'affinement (d'où un nombre de paramètres affinés moindre pour cette résolution structurale). Les structures de ces composés $[X–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$ (X=Cl, Br) sont construites à partir de feuillets d'octaèdres SnI_6 liés par sommets entre lesquels se positionnent des doubles couches de cations organiques (figures 4.13 et 4.14).

A première vue, les structures sont identiques à celle des composés au plomb. Néanmoins, deux caractéristiques sont différentes : la géométrie de la couche apparaît distordue d'une manière peu commune, et le cation organique relie par liaisons hydrogène deux couches inorganiques consécutives.

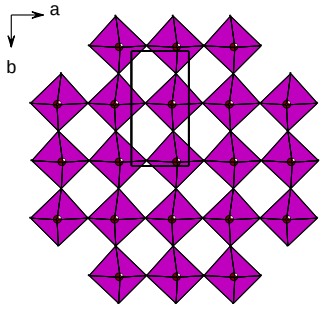


Figure 4.15 – Vue selon l'axe c de la couche pérovskite dans le sel $[Cl–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$

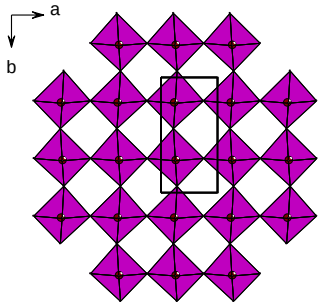


Figure 4.16 – Vue selon l'axe c de la couche pérovskite dans le sel $[Br–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$

Comme on peut le voir sur les figures 4.15 et 4.16, les feuillets inorganiques apparaissent peu distordus, et les angles Sn–I–Sn sont égaux à 174,93(5)° et 172,24(3)° pour les composés $[Cl–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$ et $[Br–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$ respectivement.

Néanmoins, si on regarde l'entité octaédrique SnI_6, on s'aperçoit qu'elle est très distordue (figures 4.17 et 4.18). Les longueurs de liaison $Sn–I_{ap}$ sont égales à 3,164 Å pour le sel de chloroéthylammonium, et à 3,091 Å dans le sel de bromoéthylammonium. Concernant les longueurs de liaison $Sn–I_{eq}$, elles sont comprises en moyenne entre 2,9 et 3,6 Å, des valeurs très différentes et peu courantes dans ce genre de couches. A notre connaissance, un seul autre exemple de feuillets pérovskite MI_4 (M=Sn, Pb) présentant le même type de distorsion a été décrit[36].

La partie organique s'organise également différemment. La conformation générale de la molécule est similaire, c'est-à-dire que la partie ammonium ne pointe pas directement dans la couche inorganique mais dans

[36] Z. Tang, J. Guan, and A. M. Guloy *J. Mater. Chem.*, vol. 11, p. 479, 2001.

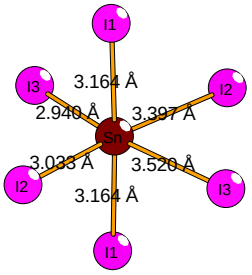


Figure 4.17 – Entité octaédrique SnI_6 dans le sel $[Cl–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$

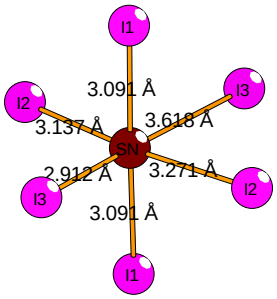


Figure 4.18 – Entité octaédrique SnI_6 dans le sel $[Br–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$

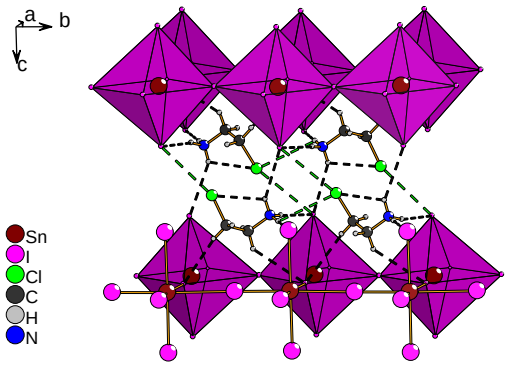


Figure 4.19 – Liaisons hydrogène (en noir) et halogène (en vert) dans le sel $[Cl–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$

l'espace intercouche, tandis que le fragment éthyle lui se retrouve dans la cavité formée par quatre octaèdres (figure 4.19). Dans les sels de plomb, les molécules organiques étaient liées entre elles par une liaison hydrogène N–H$\cdots$X (X=Cl, Br), les deux autres hydrogènes de chaque ammonium étant engagés dans des interactions avec les iodures inorganiques. Dans le cas de [Cl–CH_2–CH_2–NH_3]$_2SnI_4$, l'ammonium primaire réalise deux liaisons hydrogène avec des iodes apicaux de la couche adjacente (N–H1C$\cdots$I1, 2,7803(9) Å ; N–H1D$\cdots$I1, 2,7212(9) Å) et une troisième avec la couche qui le surplombe comme on peut le voir sur la figure 4.20 (N–H1E$\cdots$I1, 2,9928(8) Å). Une situation tout à fait similaire se produit dans la structure du composé [Br–CH_2–CH_2–NH_3]$_2SnI_4$.

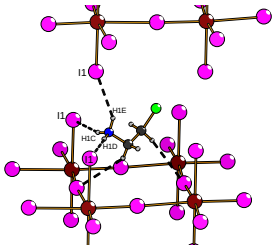


Figure 4.20 – Liaisons hydrogène dans le sel [Cl–CH_2–CH_2–NH_3]$_2SnI_4$

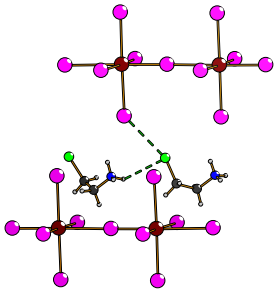


Figure 4.21 – Liaisons halogène dans le sel [Cl–CH_2–CH_2–NH_3]$_2SnI_4$

On retrouve cependant le réseau de liaisons halogène au sein de la partie organique et à l'interface organique/inorganique. Sur la figure 4.21, on peut voir les liaisons faibles C2–Cl$\cdots$I1 et N–H1C$\cdots$Cl au sein du composé [Cl–CH_2–CH_2–NH_3]$_2SnI_4$, respectivement égales à 3,798(4) Å et 3,352(4) Å. Ces liaisons sont tout de même faibles, et des distances plus courtes sont obtenues dans [Br–CH_2–CH_2–NH_3]$_2SnI_4$, notamment une distance C2–Br$\cdots$I1 inférieure à la somme des rayons de van der Waals (3,83 Å)[136].

Les interactions entre les parties organiques et inorganiques sont réduites, comme dans les sels de plomb. Seulement, la géométrie de la couche pérovskite se distord et la paire libre de l'étain (II) devient stéréoactive. Deux autres structures ont été obtenues à partir d'un cation bifonctionnel, le cyanoéthylammonium. Le groupement cyano va nous permettre d'observer l'impact des orbitales π liantes de la triple liaison (riches en densité électronique) sur la structure cristallographique et la géométrie octaédrique.

[136] A. Bondi *J. Phys. Chem.*, vol. 68, p. 441, 1964.

4.3.3 $[NC–CH_2–CH_2–NH_3]_2MI_4$ (M = Pb, Sn)

4.3.3.1 Synthèse

La synthèse des deux composés n'a pas été réalisée de la même manière. Le sel de plomb a été synthétisé par voie solvothermale dans le méthanol à 85°C en refroidissant lentement sur une nuit le mélange réactionnel constitué de quantités stœchiométriques de PbI_2 et de $NC(CH_2)_2NH_2$, et d'acide iodhydrique. La solubilité des réactifs n'est pas un problème, étant donné qu'en chauffant en milieu acide, le sel d'iodure de plomb se dissout dans le méthanol, et que l'amine de départ, la cyanoéthylamine, est un liquide huileux soluble dans le méthanol. Cependant, l'évaporation n'a pas été retenue, conduisant à des cristaux de qualité moyenne. En effet, un précipité rouge-orange apparaît immédiatement après l'ajout de cyanoéthylamine sur la solution d'iodure de plomb. Le même phénomène se produit dans le cas du sel d'iodure d'étain (II), travaillé sous atmosphère inerte, et pour obtenir des cristaux de qualité suffisante pour une étude sur monocristal, la concentration des réactifs (SnI_2, $NC(CH_2)_2NH_2$ en quantités stœchiométriques, et HI) a été choisie relativement faible en ajoutant 10 à 20 mL de solvant sur environ 3.10^{-4} mol de produits de départ, ceci dans le but de limiter la précipitation.

4.3.3.2 Description structurale

Tableau 4.5 – Données cristallographiques et paramètres expérimentaux de $[NC–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$

$[NC–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$				**Expérience**	
orthorhombique,		***Pnma***,	**293K**	Synthèse:	solvothermale
a=	8,6370(4) Å	α=	90°	Solvant:	méthanol
b=	20,346(2) Å	β=	90°	Temp. :	358K
c=	9,7847(5) Å	γ=	90°	**Cristaux**	
V=	1719,5(2) Å^3	R1=	0.0332	Forme:	plaquette
2514 réf $> 2\sigma$(I),		74 paramètres		Couleur:	rouge

Les structures $[NC–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$ et $[NC–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$ ont été résolues à température ambiante, et les principaux paramètres d'affinement, ainsi que quelques paramètres expérimentaux, sont regroupés dans les tableaux 4.5 et 4.6 respectivement.

Ces structures sont des isotypes et présentent des caractéristiques similaires. Leur unité asymétrique est constituée d'un atome de plomb (ou d'étain) et de deux atomes d'iode en position particulière, placés sur le plan

Tableau 4.6 – Données cristallographiques et paramètres expérimentaux de $[NC–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$

$[NC–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$			
orthorhombique,		***Pnma***,	**293K**
a=	8,5871(4) Å	α=	90°
b=	20,284(2) Å	β=	90°
c=	9,8356(7) Å	γ=	90°
V=	1713,1(2) Å^3	R1=	0.052
2532 réf $> 2\sigma$(I),		74 paramètres	

Expérience	
Synthèse:	évaporation
Solvant:	méthanol
Temp. :	298K
Cristaux	
Forme:	plaquette
Couleur:	rouge

miroir perpendiculaire à l'axe b, d'un atome d'iode (l'iode apical) en position générale et d'une molécule organique indépendante en position générale. Les deux structures sont construites à partir de feuillets pérovskites hybrides MI_4^{2-} (M = Pb, Sn) entre lesquels se placent deux couches de cations organiques (figures 4.22 et 4.23).

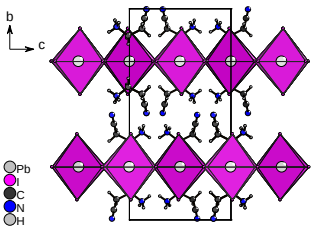


Figure 4.22 – Structure cristalline du sel $[NC–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$

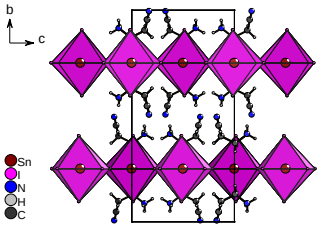


Figure 4.23 – Structure cristalline du sel $[NC–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$

La couche pérovskite $[NC–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$ apparaît distordue de manière similaire à ce que l'on a vu pour les sels $[X–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$ (X = Cl, Br), l'angle équatorial Sn–I–Sn est égal à 178,25(4)° (figure 4.24) et l'entité octaédrique présente des distances de liaisons Sn–I allant de 2,974 Å à 3,568 Å (figure 4.25). L'asymétrie de la géométrie octaédrique, trois paires de liaisons Sn–I, présentée ici est, à ce jour, l'une des plus importantes relevées dans des pérovskites hybrides à base d'iodostannates. Un autre exemple, une structure pérovskite incorporant le dication 2,2'-biimidazolium décrite par A. M. Guloy[36] présente une distorsion similaire. Le dication biimidazolium n'est pas un ammonium primaire et le cycle aromatique cationique pénètre la couche inorganique sous le plan formé par les iodes apicaux, pouvant induire une distorsion par encombrement stérique. Habituellement, ce type de déformation de l'entité octaédrique est observé dans des dérivés uni-

dimensionnels de pérovskites[199][200] .

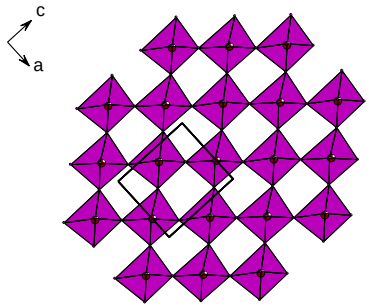


Figure 4.24 – Vue selon l'axe *c* de la couche pérovskite dans le sel $[NC–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$

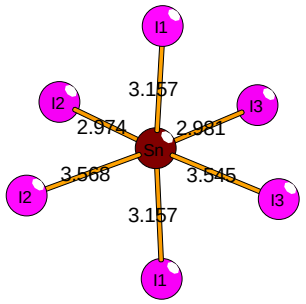


Figure 4.25 – Entité octaédrique SnI_6 du sel $[NC–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$

La couche pérovskite $[NC–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$ apparaît également distordue (figure 4.26), contrairement à ce que l'on a observé dans les sels $[X–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$. L'angle Pb–I–Pb est égal à 174,59(9)° et les distances de liaisons Pb–I sont comprises entre 3,164 et 3,370 Å.

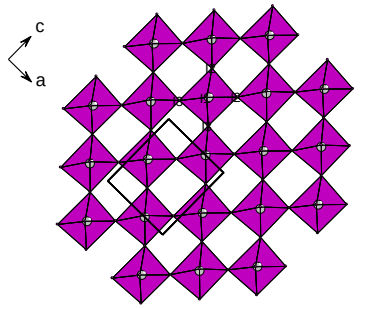


Figure 4.26 – Vue selon l'axe *c* de la couche pérovskite dans le sel $[NC–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$

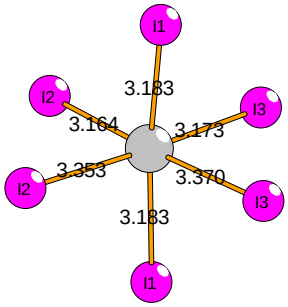


Figure 4.27 – Entité octaédrique SnI_6 du sel $[NC–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$

La conformation du cation cyanoéthylammonium est particulère. Sa pénétration à l'intérieur de la couche inorganique est beaucoup plus prononcée que dans les autres exemples vus jusqu'ici. Le carbone en α de l'ammonium pénètre d'approximativement 1 Å le plan défini par les atomes d'iode apicaux, valeur rarement relevée. Dans les sels $[NC–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$ et $[NC–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$, les cations s'organisent en dimère par le biais de liaisons hydrogène fortes ($N1–H1C\cdots N2$, de 2,0217(1) Å) comme on peut le voir sur la figure 4.28 pour le sel d'iodostannate. La distance entre les deux

[199] S. Wang, D. B. Mitzi, C. A. Field, and A. M. Guloy *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, p. 5297, 1995.

[200] J. Wang, Z. Tang, and A. M. Guloy *Chem. Comm.*, vol. 18, p. 1833, 1999.

atomes d'azote N1 et N2 est égale à 2,8568(1) Å, ce qui est plus court que la somme des rayons de van der Waals de l'azote (3,2 Å[136]). Cette situation définit des motifs $R_2^2(12)$[201] selon la notation d'Etter.

Une liaison hydrogène C2–H2B···N2 (2,8798(1) Å) connecte les dimères entre eux et ainsi se crée un réseau unidimensionnel de liaisons hydrogène selon la direction <10-1>, comme on peut le voir sur la figure 4.29. Cet arrangement structural laisse entendre qu'en solution, les molécules sont déjà pré-organisées, conduisant à un auto-assemblage très rapide de la pérovskite hybride, ce qui expliquerait la précipitation lors de la synthèse.

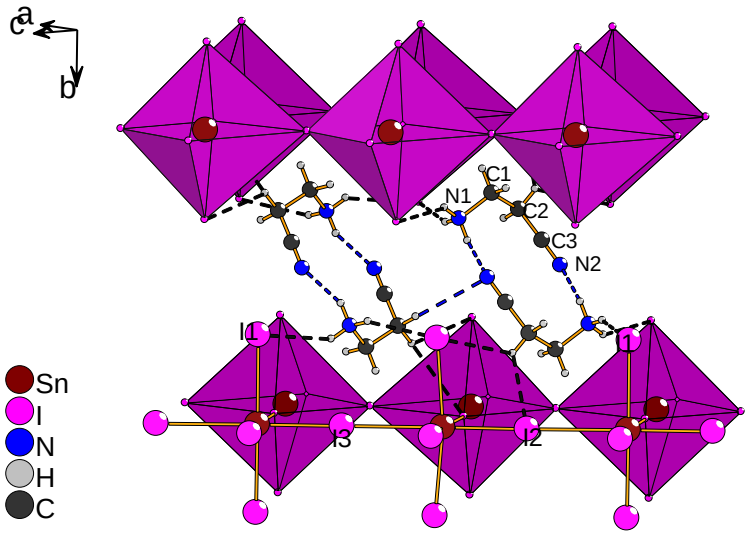


Figure 4.28 – Liaisons hydrogène (en noir et en bleu) dans le sel $[NC–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$

Ces liaisons intermoléculaires imposent la géométrie organique, et le groupement ammonium ne réalise que deux liaisons hydrogène avec les iodes apicaux de la couche pérovskite (pour M=Sn : N1–H1D···I1, 2,8771(6) Å, N1–H1E···I1, 2,8426(7) Å - pour M = Pb : N1–H1D···I1, 2,9722(5) Å, N1–H1E···I1, 2,9116(8) Å), étant donné qu'il est éloigné de la couche pérovskite, contrairement au carbone C2 qui réalise deux liaisons hydrogène faibles C2–H2A···I1 et C2–H2A···I2 (figure 4.28) d'approximativement 3,20 Å dans chaque structure.

Les interactions à l'interface organique/inorganique sont fortement diminuées dans les sels $[NC–CH_2–CH_2–NH_3]_2MI_4$ (avec M=Sn, Pb). Néanmoins, les couches pérovskites sont distordues d'une manière inhabituelle.

[136] A. Bondi *J. Phys. Chem.*, vol. 68, p. 441, 1964.

[201] M. C. Etter and J. C. MacDonald *Acta Cryst. Sect. B*, vol. 46, p. 256, 1990.

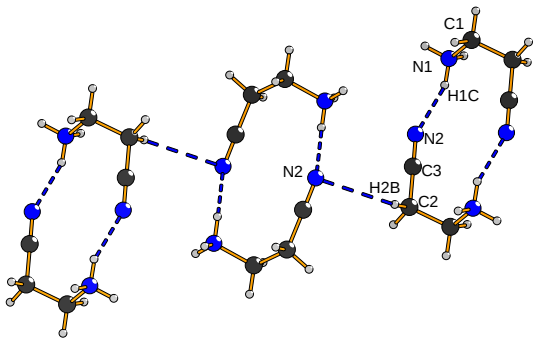


Figure 4.29 – Liaisons hydrogène (en bleu) intermoléculaires dans le sel $[NC–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$ - réseau étendu selon la direction <10-1>

4.3.4 Discussion et stéréoactivité

La stratégie consistant à utiliser les cations bifonctionnels chloro-, bromo- et cyanoéthylammonium au sein de pérovskites hybrides n'a pas permis d'obtenir des matériaux aux couches non-distordues, paramètre nécessaire à la réduction du band-gap. Au contraire, la distorsion des couches est allée jusqu'ici crescendo.

Une manière de le comprendre serait de regarder les critères de base d'obtention de la pérovskite hybride. Pour obtenir un feuillet pérovskite hybride, le cation organique doit pouvoir, en projection le long de la normale, tenir dans la cavité formée par quatre octaèdres adjacents[11] (figure 4.30).

Le tableau 4.7 compare les surfaces de deux cavités que l'on peut définir à partir des octaèdres (figure 4.30), l'aire A_I définie par quatre iodes équatoriaux, et l'aire A_M définie par quatre atomes de plomb (ou d'étain). Si on part du constat que le cation $X–CH_2–CH_2–NH_3$ s'accorde parfaitement avec la surface A_I de la cavité nécessaire à une couche PbI_4 idéale, et si on compare cette surface avec celle obtenue pour une couche pérovskite PbI_4 classique, on peut voir que l'accroissement de surface impliqué est de 1,5 $Å^2$. Si à présent, on considère une couche pérovskite SnI_4 classique[202][203] et les couches SnI_4 obtenues avec nos cations bifonctionnels, l'augmentation de la surface est d'approximativement 3 $Å^2$. Cette différence est faible mais significative.

Le réseau de liaisons faibles à l'interface organique/inorganique dans $[Cl–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$ et $[Br–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$ diminuant l'impact

[11] D. B. Mitzi *Prog. Inorg. Chem.*, vol. 48, p. 1, 1999.

[202] D. B. Mitzi, C. D. Dimitrakopoulos, and L. Kosbar *Chem. Mater.*, vol. 13, p. 3728, 2001.

[203] Z. Xu, D. B. Mitzi, C. D. Dimitrakopoulos, and K. R. Maxcy *Inorg. Chem.*, vol. 42, p. 2031, 2003.

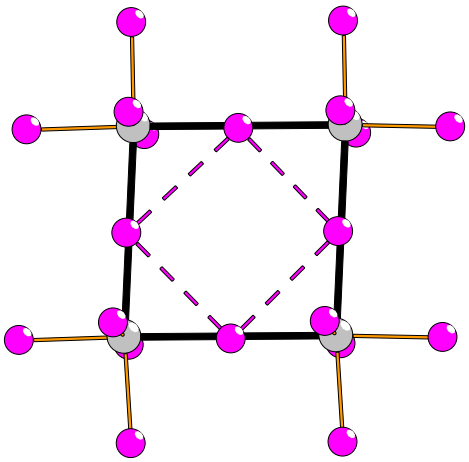


Figure 4.30 – Vue schématique d'une pérovskite 2D - en pointillés rose, l'aire A_I de la cavité définie par les iodes équatoriaux ; en traits pleins noirs, l'aire A_M définie par les métaux

de la partie organique sur la couche inorganique, cette dernière présente des distorsions in/out-of-plane très faibles (tableau 4.8). Cependant, la surface étant trop importante pour la couche SnI_4, celle-ci se distord de manière originale en réarrangeant la géométrie de l'entité octaédrique SnI_6. Au lieu d'avoir deux liaisons Sn–I apicales identiques, et quatre liaisons Sn–I équatoriales relativement proches, la symétrie locale de l'octaèdre diminue et on a alors un octaèdre avec quatre liaisons Sn–I équatoriales très différentes : deux très courtes (2,9 Å) et deux très longues (3,6 Å), tandis que l'arrangement global de la couche est relativement régulier puisque l'angle Sn–I–Sn est proche de 180°.

Ces résultats sont très intéressants et ce caractère très prononcé de la stéréoactivité de la paire libre $5s^2$ de Sn^{II} en comparaison avec celle de Pb^{II} nous empêche d'obtenir les géométries idéales escomptées. La stratégie initiale avec laquelle on pensait réduire les liaisons hydrogène entre les parties organiques et inorganiques de nos hybrides pour obtenir des feuillets pérovskites SnI_4 idéalement non-distordus se confronte au problème de la stéréoactivité. D'autres cations ont alors été essayés, des cations bifontionnels qui pourraient mieux s'accorder avec la couche pérovskite. Nous présentons à présent une structure obtenue à partir d'un de ces cations.

4.3.5 $[HO–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$

Le dernier cation bifonctionnel employé est l'hydroxyéthylammonium. Il s'agit du cation qui a initié cette étude, et qui la clôt également. On présente ici l'étude structurale ainsi que l'analyse de sa structure électronique.

Tableau 4.7 – Comparaison des aires A_I et A_M et longueurs d'onde excitonique pour une série de pérovskites hybrides $[R–NH_3]_2SnI_4$ - les deux derniers sont des exemples de pérovskites hybrides choisis dans la littérature[202][203]

	Aire A_I, Å^2	Aire A_M, Å^2	exciton, eV
$[I–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$	19,268(9)	38,282(6)	2,46
$[Cl–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$	20,768(0)	41,611(8)	2,27
$[Cl–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$	20,653(8)	41,433(4)	2,02
$[Br–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$	20,913(2)	41,865(2)	2,25
$[Br–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$	20,832(2)	41,677(2)	2.19
$[NC–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$	21,124(3)	42,584(5)	2,32
$[NC–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$	21,105(4)	42,619(3)	2,17
$[Cl(C_6H_4)CH_2CH_2NH_3]_2SnI_4$	18,269(6)	38,243(0)	2,12
$[Br(C_6H_4)CH_2CH_2NH_3]_2SnI_4$	18,122(6)	36,676(3)	2,23

Tableau 4.8 – Paramètres structuraux et électroniques d'une série de pérovskites hybrides $[R–NH_3]_2SnI_4$ - les valeurs présentées sont des moyennes

$X–CH_2–CH_2–NH_3$	X = -Cl	X = -Br	X = -CN
$E_{exciton}$, eV	2,02	2,17	2,18
Angle Sn–I–Sn	174,3°	172,7°	175,8°
Distorsions in/out-of-plane	5,63°/2,29°	7,29°/1,70°	4,14°/4,35°
d_{Sn-I} éq/ax, Å	3,222/3,164	3,234/3,091	3,267/3,157
Distorsion octaédrique	0,1703	0,172	0,217

Contrairement aux cations bifonctionnels précédents, il permet d'obtenir une couche pérovskite très peu distordue, et fait de cette structure un vaste sujet d'étude.

4.3.5.1 Synthèse

La synthèse de ce composé a été réalisée à température ambiante, sous atmosphère inerte selon le schéma suivant :

$$SnI_2 \ + \ 2\ HO-CH_2CH_2NH_2 \xrightarrow{HI} [HOCH_2CH_2NH_3]_2SnI_4$$

Les réactifs sont tout d'abord solubilisés séparément dans le méthanol, puis quelques gouttes d'acide iodhydrique sont ajoutées sur chaque solution pour, d'une part, aider à solubiliser le sel d'étain (II) et, d'autre part, protoner l'amine avant de l'ajouter, à la canule sur la solution jaune pâle de SnI_2. La solution résultante est agitée quelques minutes (entre 5 et 15 min) puis, sous flux d'azote, on évapore le solvant. Au bout d'une trentaine de minutes, des cristaux rouges sombres suffisamment gros apparaissent à la surface de la solution. Ils sont filtrés à la canule puis lavés à l'acétate d'éthyle froid, et ont permis de résoudre la structure cristalline du sel $[HO–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$.

4.3.5.2 Description structurale

Tableau 4.9 – Données cristallographiques et paramètres expérimentaux de $[HO–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$

$[HO–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$				**Expérience**	
monoclinique,		***P*2$_1$/*a***,	**293K**	Synthèse:	évaporation
a=	8,9319(7) Å	α=	90°	Solvant:	méthanol
b=	9,0378(4) Å	β=	100,3(3)°	Temp. :	298K
c=	10,2015(5) Å	γ=	90°	**Cristaux**	
V=	810,1(8) Å^3	R1=	0,029	Forme:	plaquette
2360 réf $> 2\sigma$(I),		63 paramètres		Couleur:	rouge

La structure du sel $[HO–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$ a été résolue à température ambiante et les principaux paramètres d'affinement sont réunis dans le tableau 4.9. L'unité asymétrique est composée d'un atome d'étain en position particulière sur un centre d'inversion (taux d'occupation fixé à 0,5), de deux iodes en position générale, ainsi que d'une molécule de 2-hydroxy-éthylammonium en position générale. La structure cristalline est constituée

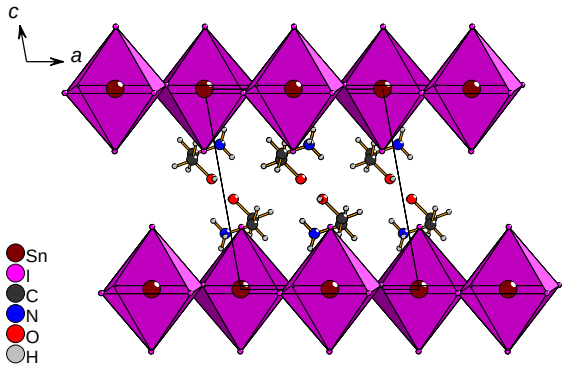


Figure 4.31 – Vue générale selon l'axe *b* du sel $[HO–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$

de feuillets inorganiques d'entités octaédriques SnI_6 liées par sommet alternés par des couches de cations organiques (figure 4.31). Elle est isotype de la structure obtenue pour le composé $[HO–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$, mais présente des caractéristiques propres.

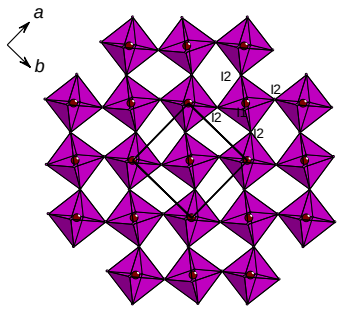


Figure 4.32 – Vue selon l'axe *c* de la couche pérovskite dans le sel $[HO–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$

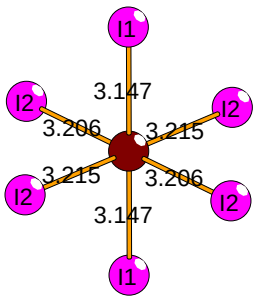


Figure 4.33 – Octaèdre SnI_6 et distances Sn–I

Les feuillets inorganiques apparaissent peu distordus, l'angle Sn–I–Sn étant égal à 163,327(1)° (figure 4.32). Cet angle, paramètre important comme indiqué par J. D. Martin *et al.*, est l'un des plus élevés parmi les pérovskites hybrides à base d'étain (mises à part les structures précédentes où la distorsion octaédrique est élevée et donc rédibitoire). Comme on peut le voir sur la figure 4.33, l'entité octaédrique SnI_6 est relativement régulière, montrant une faible stéréoactivité de la paire libre $5s^2$ de Sn^{II}. Les couches présentent une faible distorsion en-dehors du plan (out-of-plane) due au fait que les iodes équatoriaux et les atomes d'étain ne sont pas exactement coplanaires.

Enfin, comme on peut le remarquer sur la figure 4.34, les couches inorganiques sont en contact par le biais de faibles interactions inter-feuillets $I\cdots I$, d=4,3025(5) Å. Ces contacts sont plus courts que la somme des rayons

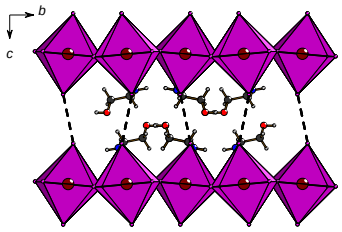


Figure 4.34 – Contacts I···I interfeuillets (en pointillés noirs) dans le sel $[HO–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$

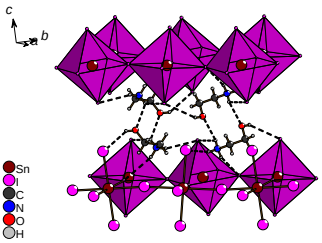


Figure 4.35 – Réseau de liaisons hydrogène (en pointillés noirs) dans le sel $[HO–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$

ioniques de l'iode (4,40 Å) et leur présence peut s'expliquer grâce au réseau étendu de liaisons hydrogène au sein de la partie organique, et à l'interface organique/inorganique.

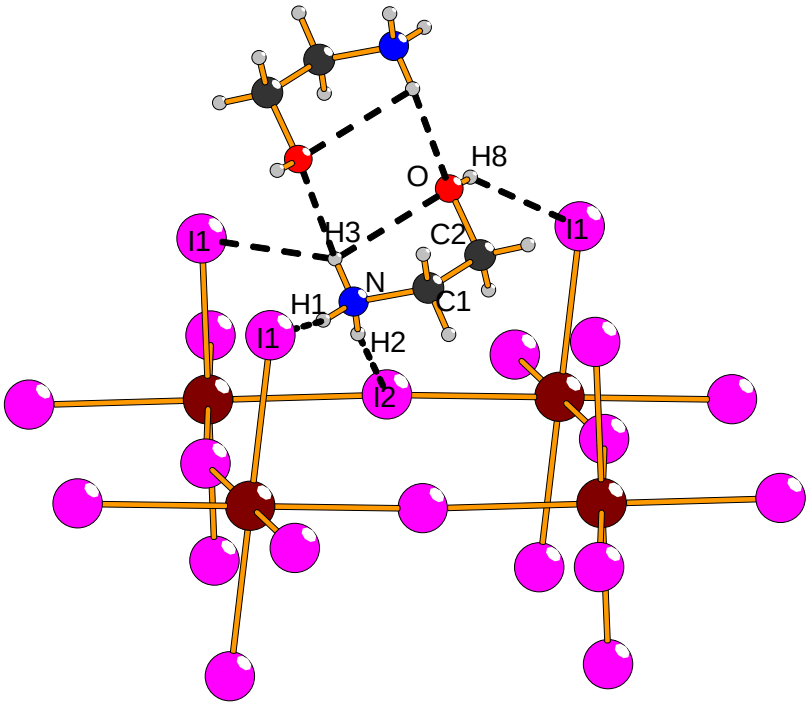


Figure 4.36 – Liaisons hydrogène (en pointillés noirs) entre deux cations ammoniums adjacents, et à l'interface organique/inorganique pour le sel $[HO–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$

Comme on peut le voir sur les figures 4.35 et 4.36, la conformation du cation 2-hydroxyéthylammonium est similaire à celles des cations précédents, et alors que le fragment $CH_2CH_2NH_3$ est approximativement coplanaire des iodes apicaux de la couche pérovskite, le groupement hydroxyle est dirigé

vers l'interieur de la couche organique. La principale raison de cette géométrie inhabituelle est la présence de liaisons hydrogène entre molécules organiques (figure 4.36) qui définissent un motif $R_2{}^2(10)$ selon la notation d'Etter (N–H3$\cdots$O, 2,36(4) Å, liaison intermoléculaire). Le groupement ammonium réalise deux liaisons hydrogène principales avec les iodures inorganiques (N–H1$\cdots$I1, 2,77(7) Å ; N–H2$\cdots$I2, 2,99(8) Å) tandis que le troisième hydrogène, H3, est engagé dans l'interaction hydrogène intermoléculaire N–H3$\cdots$O ainsi que dans une liaison hydrogène intramoléculaire (N–H3$\cdots$O, 2,47(6) Å). Dans une moindre mesure, l'hydrogène H3 n'est que faiblement lié à l'iode I1 (N–H3$\cdots$I1, 3,07(4) Å), et enfin, l'hydrogène H8, porté par l'oxygène du groupement hydroxyle, interagit avec un iode apical de la couche pérovskite (O–H8$\cdots$I1, 2,97(6) Å).

Au final, ce réseau de liaisons hydrogène affaiblit les interactions électrostatiques à l'interface organique/inorganique, ce qui permet d'obtenir une couche pérovksite peu distordue ainsi que de rapprocher les couches les unes des autres. Contrairement aux sels basés sur les cations X–CH_2–CH_2–NH_3 (avec X=Cl, Br), le 2-hydroxyéthylammonium s'insère parfaitement dans la cavité définie par les iodes équatoriaux de quatre octaèdres SnI_6 formant un quadrilatère (A_I=19,913(1) $Å^2$) et n'induit pas de distorsion notable de la géométrie octaédrique. Ces caractéristiques particulières, couche peu distordue et contacts I$\cdots$I, font de ce composé l'une des pérovskites hybrides à base d'étain possédant à ce jour l'un des band-gap le plus faible (1,90 eV, déterminé par spectroscopie d'absorption électronique). Nous avons donc un candidat de choix parmi les pérovskites hybrides à band-gap réduit pour une étude de structure électronique.

4.3.5.3 Optimisation de géométrie

La structure cristalline *expérimentale*, obtenue par diffraction des rayons et résolution structurale, du composé $[HO–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$ a été optimisée à l'aide du code VASP. La détermination de la grille de points-k puis de l'énergie cinétique limitant la taille de la base d'ondes planes (E_{cutoff}, ENCUT-tag) nous a mené à choisir un E_{cutoff} de 500 eV et une grille de points-k [3 3 3] (figures 4.37 et 4.38). Les pseudopotentiels suivants ont été utilisés pour décrire les configurations électroniques des électrons de valence : Sn ($4d^{10}$ $5s^2$ $5p^3$), I ($5s^2$ $5p^5$), C ($2s^2$ $2p^2$), N ($2s^2$ $2p^3$), O ($2s^2$ $2p^4$), H ($1s^1$). Les coordonnées atomiques ont été ajustées en gardant les paramètres de maille fixes et en minimisant les forces de Hellmann-Feynman.

La géométrie optimisée est très proche de la géométrie de départ, ceci validant l'emploi de la méthode DFT/GGA-PBE96 associée à une base d'ondes planes pour décrire nos structures. Les différentes longueurs de liaisons et les différences entre distances expérimentales et distances optimisées sont rassemblées dans le tableau 4.10. Les déviations à la géométrie expérimentale sont faibles sauf pour les liaisons C–H et N–H, ces dernières étant 15% plus

Tableau 4.10 – Comparaison des longueurs de liaisons optimisées et expérimentales du sel $[HO–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$ (op. sym. #1 1/2-x, 1/2+y, -z)

Liaison	expérimentale (Å)	optimisée (Å)	% exp
Sn–I1	3,1472	3,1788	+1,00%
Sn–I2	3,2064	3,2002	-0,19%
Sn–I2#1	3,2148	3,2448	+3,00%
N–C1	1,4859	1,5075	+0,01%
N–H1	0,8898	1,0411	+17,00%
N–H2	0,8897	1,0383	+16,70%
N–H3	0,8903	1,0990	+23,44%
C1–C2	1,4804	1,5080	+1,86%
C1–H4	0,9696	1,0969	+13,13%
C1–H5	0,9694	1,0951	+12,97%
C2–O	1,4093	1,4455	+2,57%
C2–H6	0,9696	1,0979	+13,23%
C2–H7	0,9701	1,0994	+13,33%
O–H8	0,8198	0,9801	+19,55%
Angle	expérimental (deg.)	optimisé (deg.)	% exp
C2–O–H8	109,445	104,771	-4,27%

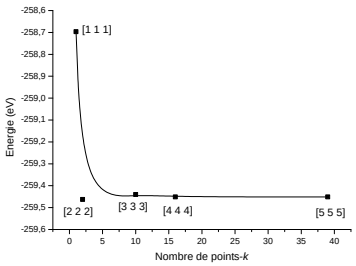


Figure 4.37 – Convergence de l'énergie totale en fonction de la grille de points-k utilisée (E_{cutoff}=300 eV)

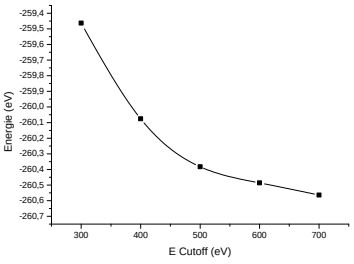


Figure 4.38 – Convergence de l'énergie totale en fonction de E_{cutoff} choisie (grille de points-k [3 3 3])

longues dans la géométrie optimisée. Le seul atome ayant posé problème lors de l'optimisation est l'atome d'hydrogène H8, celui porté par l'atome d'oxygène. Comme on peut le voir dans le tableau 4.10, l'angle C2–O–H8 varie de 109,4° à 104,7° et la figure 4.39 indique les différences après optimisation. La liaison O–H8 $\cdots$ I1 n'a plus lieu, et l'hydrogène ne pointe dans aucune direction particulière. Il pourrait sembler néanmoins trop proche du groupement ammonium adjacent.

Les liaisons hydrogène changent légèrement. La formation des dimères organiques est amoindrie (N–H3 $\cdots$ O, 2,715 Å contre 2,36(4) Å dans la structure expérimentale) au profit de liaisons hydrogène N–H $\cdots$ I plus courtes de 8% en moyenne.

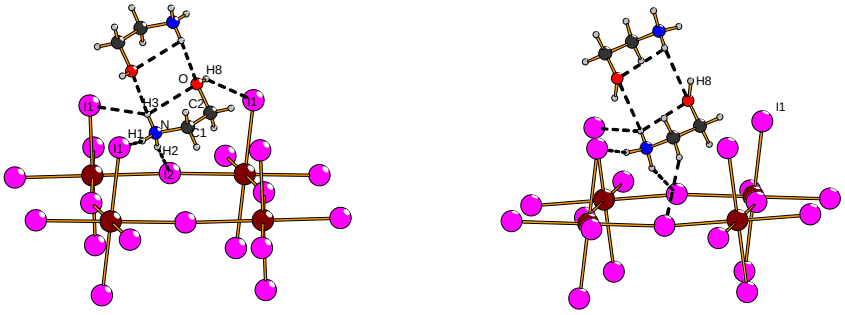


Figure 4.39 – Liaisons hydrogène expérimentales (à gauche) et optimisées (à droite) dans le sel $[HO–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$

Enfin, les distances I $\cdots$ I inter-feuillets observées dans la structure expérimentale augmentent de 3,5%, sans pour autant être négligeable. Globalement, l'optimisation est satisfaisante si on tient compte du fait que les liaisons hydrogène sont souvent décrites pauvrement par la diffraction des rayons X.

4.3.5.4 Structure électronique

Les calculs de structure électronique ont été réalisés à partir de la géométrie optimisée par le code VASP. Le groupement ammonium a été arbitrairement remplacé par un atome de sodium pour modéliser le transfert de charge suivant, $[HO–CH_2–CH_2–NH_3^+]_2/SnI_4^{2-}$, et les orbitales $3p$ du sodium ont été retirées de la base après le calcul SCF afin de clarifier les structures de dispersion. Un critère $R_{MT} \times K_{max} = 7$ a été choisi pour définir la taille de base d'ondes planes, et les valeurs suivantes de rayons R_{MT} ont été utilisées, 2,7 Å pour l'étain, 2,5 Å pour l'iode et 2,3 Å pour le sodium (ce sont d'ailleurs ces valeurs qui seront utilisées par défaut dans la suite de l'exposé).

La figure 4.40 montre la comparaison entre courbes de DOS totale calculées par le code VASP (maille complète) et le code Wien2k (partie inorganique+sodium). Elles sont relativement similaires. On remarquera uni-

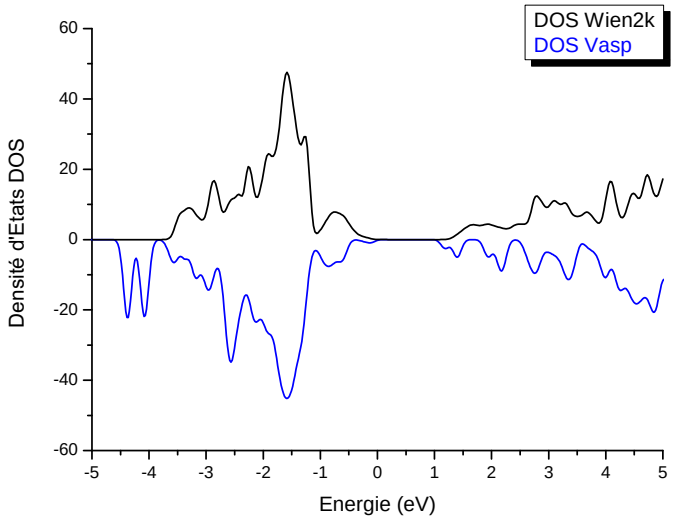


Figure 4.40 – Comparaison des DOS totales obtenues par les codes VASP (en bleu) et Wien2k (en noir) obtenues pour le composé $[HO–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$

quement la présence des états localisés de la partie organique dans le calcul VASP.

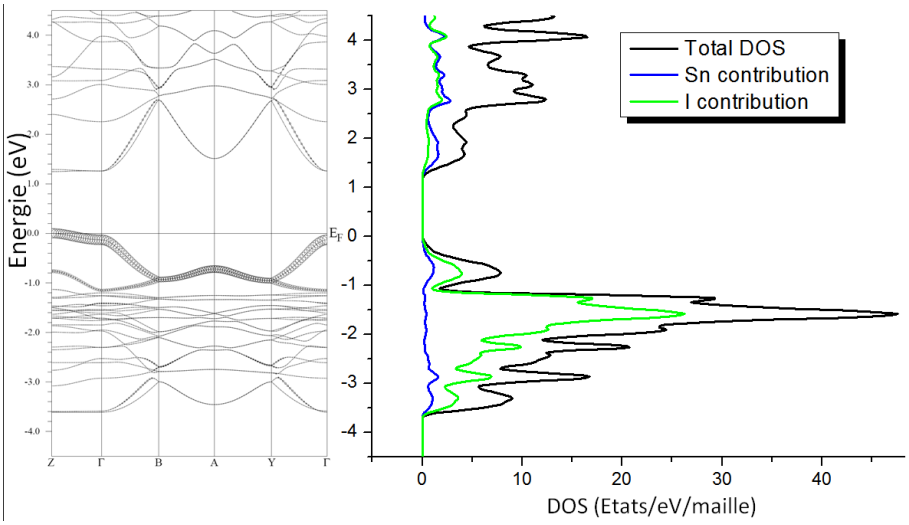


Figure 4.41 – A gauche, dispersion de bandes (la contribution de l'orbitale 5*s* de l'étain à la fonction d'onde est représentée par des cercles) et à droite, densités d'états (totale et partielles) dans le sel de $[HO–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$

Les principaux résultats sont présentés sur la figure 4.41. Le band-gap observé, 1,3 eV est inférieur au band-gap obtenu à partir du spectre d'absorption électronique, 1,9 eV. Cette différence entre DFT et expérience est un problème réccurent de la théorie de l'état fondamental (on rappelle que dans le calcul, la structure est dans son état fondamental)[204]. La dispersion observée dans la structure de bandes est en accord avec la nature bidimensionnelle des feuillets pérovskites, et on retrouve globalement les mêmes caractéristiques que ce qui a déjà été obtenu par J. D. Martin[180], G. Papavassiliou[39], ou encore pour les analogues à base de plomb précédents[30]. Etant donné la charge du feuillet pérovskite, le niveau de Fermi se trouve en haut de la bande de valence. La bande de conduction est principalement constituée des orbitales $5p$ de l'étain, et la bande de valence des états $5p$ de l'iode. La dispersion en haut de BV est due à l'interaction antiliante entre les niveaux $5s$ de l'étain et les $5p$ de l'iode.

Ce qu'il y a de remarquable dans cette structure de bandes, c'est la dispersion observée entre Z et Γ (se référer au Bradley and Cracknell pour les notations[205]). Cette direction est perpendiculaire au plan des feuillets inorganiques et la dispersion observée y est totalement inattendue, la contribution des niveaux $5s$ étant indiquée sous forme de cercles.

Si on regarde la contribution de l'orbitale $5p_z$ de l'iode apical à la structure de bandes (figure 4.42), on s'aperçoit qu'il disperse peu dans toute la zone de Brillouin, et c'est en bon accord avec la géométrie des couches pour lesquelles un iode apical est un iode terminal et ne participe *a priori* pas à la délocalisation électronique. Cependant, il apparaît que les niveaux p_z de cet iode interviennent de manière importante dans la structure de dispersion entre les points Z et Γ, indiquant un contact I···I inter-feuillets non-négligeable repoussant un peu plus vers les hautes énergies le sommet de la BV, réduisant donc le band-gap et augmentant la dispersion dans le plan des feuillets pérovskites. De plus, cette direction étant perpendiculaire à celui de la dispersion, cela ouvrirait un "chemin de conduction" faisant de ce matériau un semiconducteur pseudo-3D.

[204] Y. H. Chang, C. H. Park, and K. Matsuishi *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 42, p. 889, 2004.

[180] J. L. Knutson, J. D. Martin, and D. B. Mitzi *Inorg. Chem.*, vol. 44, p. 4699, 2005.

[39] G. C. Papavassiliou, I. B. Koutselas, A. Terzis, and M.-H. Whangbo *Solid St. Comm.*, vol. 91, p. 695, 1994.

[30] S. Sourisseau, N. Louvain, W. Bi, N. Mercier, D. Rondeau, F. Boucher, J.-Y. Buzaré, and C. Legein *Chem. Mater.*, vol. 19, p. 600, 2007.

[205] C. J. Bradley and A. P. Cracknell, *The mathematical theory of symmetry in solids - representation theory for point groups and space groups.* Clarendon Press, Oxford, 1972.

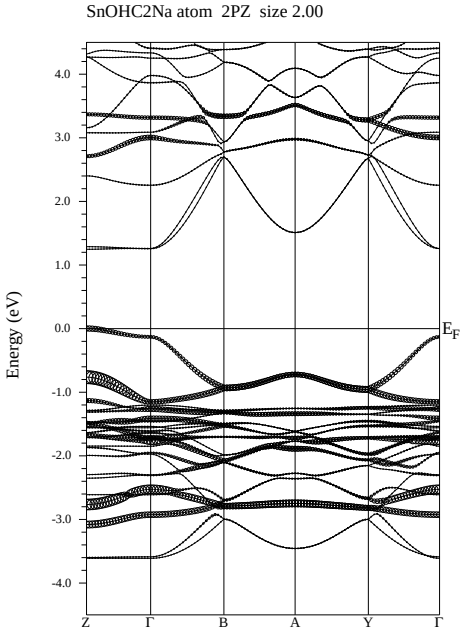


Figure 4.42 – Dispersion de bandes dans le sel de $[HO–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$, la contribution de l'orbitale p_z de l'iode apical est représentée par des cercles

4.4 Iodobismuthates hybrides à band gap réduit

Nous nous sommes intéressés à cette autre famille de composés à band-gap réduit que sont les iodobismuthates hybrides organiques-inorganiques. Alors que les pérovskites hybrides sont largement étudiées, les halogénobismuthates hybrides montrent également des propriétés intéressantes, et parmi eux, les iodobismuthates sont les plus prometteurs grâce aux propriétés semiconductrices potentielles du réseau inorganique ainsi que grâce aux nombreux arrangements structuraux différents accessibles. En effet, les entités octaédriques BiI_6, montrant différents degrés de distorsion, peuvent former des clusters (0D), des chaînes (1D) ou des couches (2D) de réseaux inorganiques d'octaèdres liés par sommets, arêtes ou faces. Ici, nous présentons l'étude structurale et théorique réalisée afin d'évaluer l'influence de la connectivité des octaèdres sur le band-gap d'une part et d'estimer l'effet de l'augmentation de la dimensionnalité dans ces systèmes.

4.4.1 $[HO_2C–(C_6H_{10})–CH_2–NH_3]_2BiI_4$

La synthèse de ce composé a été réalisée au cours du stage post-doctoral de Wenha Bi au laboratoire (2005-2006).

4.4.1.1 Synthèse

Ce composé a été synthétisé en solution à pression ambiante et à une température (imprécise) comprise entre 50 et 100°C. Les réactifs, BiI_3 et $H_2N–CH_2–(C_6H_{10})–CO_2H$, sont dissous en quantités stœchiométriques dans 30 mL d'un mélange éthanol/eau (rapport 2/1), puis 0,3 mL d'acide iodhydrique sont ajoutés au goutte à goutte. La solution est placée sous agitation à une température de l'ordre de 70°C pendant 4 heures puis laissée à l'évaporation. Des cristaux prismatiques rouges sont collectés au bout de 48 heures et ont permis de déterminer la structure cristalline du sel $[HO_2C–(C_6H_{10})–CH_2–NH_3]_2BiI_4$.

4.4.1.2 Description structurale

La structure du sel $[HO_2C–(C_6H_{10})–CH_2–NH_3]_2BiI_4$ a été résolue à température ambiante et les principaux paramètres d'affinement sont rassemblés dans le tableau 4.11. L'unité asymétrique est constituée d'un bismuth, de quatre iodes ainsi que d'une molécule de trans-4-carboxy-(cyclohexane)-méthylammonium en position générale, la charge négative portée par l'entité BiI_4 étant contre-balancée par la charge positive du cation organique. La structure est composée de chaînes monodimensionnelles d'octaèdres BiI_6 liés par arêtes dirigées selon l'axe a (figure 4.43). Ces chaînes sont stabilisées par les cations $HO_2C–(C_6H_{10})–CH_2–NH_3^+$ qui forment des pseudo-dications

Tableau 4.11 – Données cristallographiques et paramètres expérimentaux de $[HO_2C–(C_6H_{10})–CH_2–NH_3]_2BiI_4$

$[HO_2C–(C_6H_{10})–CH_2–NH_3]_2BiI_4$			
triclinique, $P-1$,		**293K**	
a=	8.1071(16) Å	α=	68.97(3)°
b=	9.871(2) Å	β=	83.37(3)°
c=	12.271(3) Å	γ=	83.48(3)°
V=	907.7(4) Å^3	R1=	0.0413
3634 réf $> 2\sigma$(I),		147 paramètres	

Expérience	
Synthèse:	évaporation
Solvant:	éthanol/eau
Temp. :	343K
Cristaux	
Forme:	prisme
Couleur:	rouge

par la présence de liaisons hydrogène entre deux groupements carboxyliques, comme on peut le voir sur la figure 4.44.

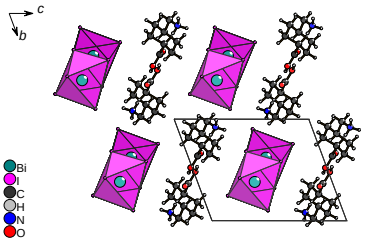


Figure 4.43 – Structure cristalline du sel $[HO_2C–(C_6H_{10})–CH_2–NH_3]_2BiI_4$

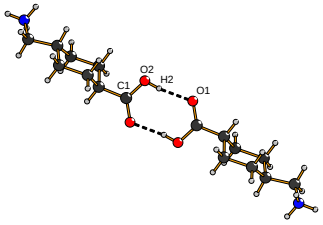


Figure 4.44 – Pseudo-dication de $HO_2C–(C_6H_{10})–CH_2–NH_3^+$ formé par liaisons hydrogène

L'anion iodobismuthate unidimensionnel BiI_4^- dérive directement de la structure bidimensionnelle de BiI_3 par excision, tout comme les pérovskites hybrides dérivent de la structure de la pérovskite 3D classique ; on peut le remarquer clairement sur les figures 4.45 et 4.46.

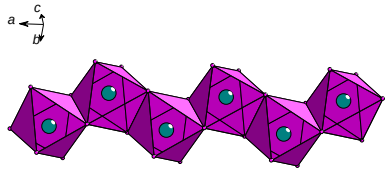


Figure 4.45 – Chaîne BiI_4^- du sel $[HO_2C–(C_6H_{10})–CH_2–NH_3]_2BiI_4$

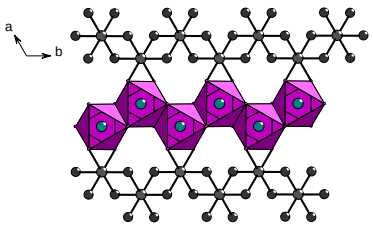


Figure 4.46 – Feuillet BiI_3

4.4.1.3 Structure électronique

Les calculs ont été effectués par Florent Boucher à Nantes et la figure 4.47 en présentent les résultats principaux.

Les calculs ont été réalisés dans les mêmes considérations que les composés à base d'étain. La géométrie cristalline a tout d'abord été optimisée grâce au code VASP, puis cette géométrie a servi de point de départ pour les calculs de dispersion de bandes et de densités d'états (code Wien2k). Pour cette dernière étape, le sodium a été utilisé afin de modéliser la partie organique du composé hybride (en lieu et place de l'ammonium) et simuler le transfert de charge suivant, $HO_2C–(C_6H_{10})–CH_2–NH_3^+/BiI_4^-$. Vu la stœchiométrie et la charge des constituants de la chaîne anionique, Bi^{3+} ($6s^2 6p^0$) et I^- ($5s^2 5p^6$), le niveau de fermi E_F se trouve au sommet d'une bande totalement remplie, la bande de valence (BV). Un band-gap direct de 2,5 eV est calculé entre le sommet de BV et le bas de la bande de conduction (BC) au point F (0 1/2 0). La dispersion de bandes, figure 4.47, a été calculée selon les lignes de haute symétrie ; la DOS totale correspondante ainsi que les DOS partielles pour les atomes de bismuth et d'iode sont données à droite de la structure de bandes.

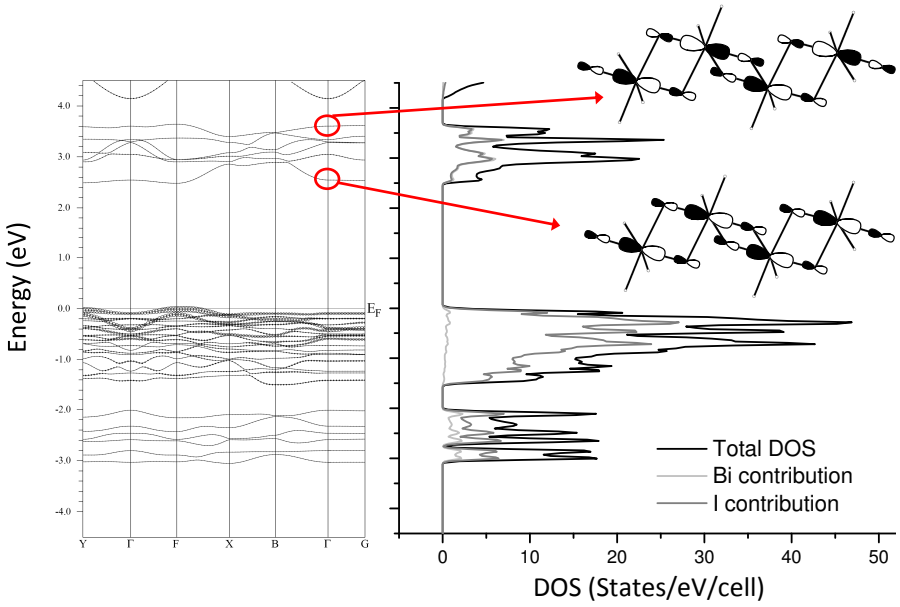


Figure 4.47 – De gauche à droite : dispersion de bandes (la contribution de l'orbitale 6*s* du bismuth à la fonction d'onde est représentée par des cercles) et densités d'états (totale et partielles) du composé $[HO_2C–(C_6H_{10})–CH_2–NH_3]_2BiI_4$ - en haut à droite : schémas orbitalaires des interactions σ^* à Γ en haut et bas de bande de conduction

La caractéristique principale de cette structure de bandes est la faible

dispersion des bandes. Concernant la BV, qui provient principalement des états $5p$ de l'iode, la participation des états $6s$ du bismuth est représentée par des cercles sur la figure 4.47. Si on se réfère aux études déjà effectuées sur les composés précédents, le haut de BV est issu de l'interaction antiliante σ^* entre les états $5p$ de l'iode et la paire libre $6s$ du bismuth. Cependant, la dispersion, importante dans le cas de composés bidimensionnels, n'est ici que très faible car cette interaction σ^* est perturbée par la géométrie déformée de l'octaèdre BiI_6 comme on peut le voir sur la figure 4.48. Ce phénomène, la stéréoactivité de la paire libre, est visible sur la figure 4.49 qui montre la surface d'isodensité du dernier état occupé calculée au point F (0 1/2 0). La paire libre y apparaît déformée, non-sphérique, et ceci est en accord avec les distorsions observées dans la structure cristalline. Une étude théorique en collaboration avec Gilles Frison a été lancée sur la stéréoactivité de la paire libre, en complément de résultats déjà obtenus.

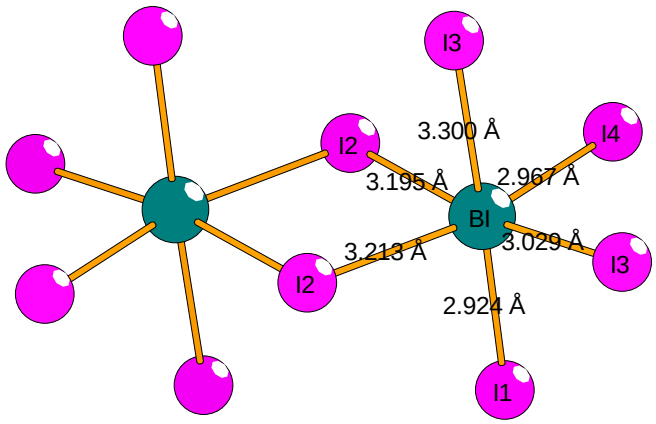


Figure 4.48 – Vue d'un octaèdre de la chaîne BiI_4^-

Concernant la BC, construite à partir des niveaux $6p$ du bismuth, la largeur de bande est relativement faible (1,2 eV) comparée à la bande d'énergie bâtie sur les états $5p$ de l'étain (plus de 3 eV) observée précédemment. L'interaction antiliante σ^* avec les niveaux $5p$ de l'iode est représentée dans le coin supérieur droit de la figure 4.47, et est présente dans toute la BC, ceci étant une autre différence notable avec les composés à base d'étain ou de plomb pour lesquels la contribution des états $5p$ de l'iode n'est significative qu'en haut de la BC. La largeur de bande s'explique principalement grâce aux interactions π et π^* provenant de l'arrangement géométrique des chaînes anioniques, formées d'octaèdres liés par arêtes. Ces interactions étant faibles, autrement dit le recouvrement orbitalaire étant faible, la largeur de bande ne peut qu'être faible.

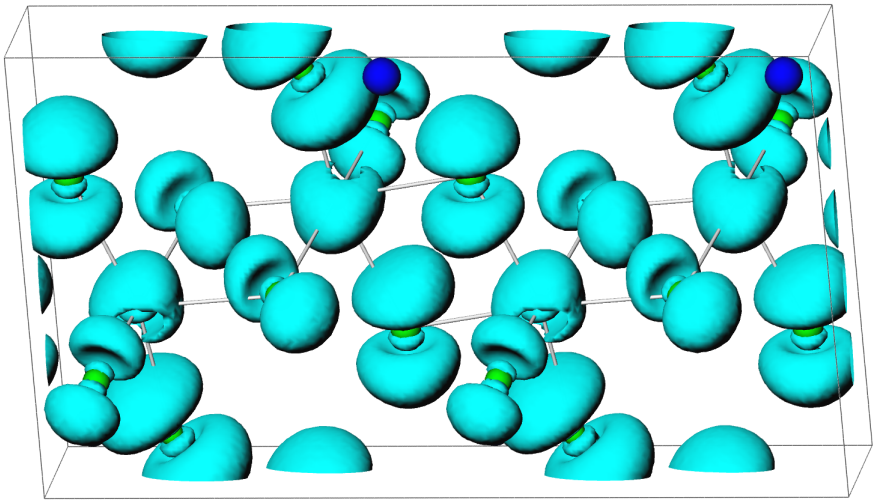


Figure 4.49 – Surface d'isodensité correspondant au dernier état occupé du composé $[HO_2C–(C_6H_{10})–CH_2–NH_3]_2BiI_4$ montrant la stéréoactivité de la paire libre du Bi - Les atomes d'iode sont représentés en vert, les atomes de bismuth en bleu clair et le sodium en bleu foncé

4.4.1.4 Rapide comparaison avec BiI_3

Avant de passer à l'analyse de la structure électronique d'une chaîne BiI_5, regardons la structure de bandes du solide BiI_3 duquel dérive la chaîne BiI_4. La structure BiI_3 consiste en un empilement de feuillets neutres constitués d'entités octaédriques BiI_6 liées par arêtes. Il s'agit d'une structure lamellaire dont la maille est hexagonale. Les figures 4.50 et 4.51 montrent les structures de bandes dans lesquelles sont indiquées les contributions des niveaux $6s$ du bismuth et $5p$ de l'iode, respectivement. On retrouve des caractéristiques similaires aux dispersions de bandes de $[HO_2C–(C_6H_{10})–CH_2–NH_3]_2BiI_4$, notamment la contribution homogène des niveaux $5p$ de l'iode sur toute la bande de conduction due aux interactions antiliantes entre les niveaux $6p$ du bismuth et $5p$ de l'iode. Ici, le caractère 2D de la structure BiI_3 entraîne une dispersion plus importante au sein de la BC, ceci conduisant à une largeur de bande légèrement supérieure (1,4 eV contre 1,2 eV) à la précédente.

4.4.2 $[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$

La synthèse et la structure de ce sel de pentaiodobismuthate de diméthyl(2-éthylammonium)sulfonium ont déjà été décrites dans un chapitre précédent, alors nous ne ferons ici que les brefs rappels nécessaires.

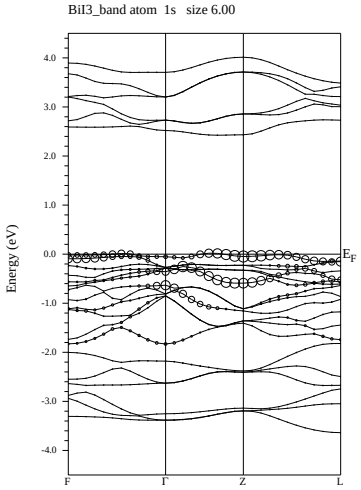


Figure 4.50 – Structure de bandes du solide BiI_3 - la contribution des états 6*s* du bismuth est marquée par des cercles

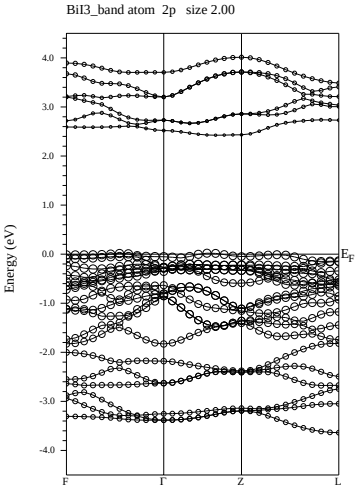


Figure 4.51 – Structure de bandes du solide BiI_3 - la contribution des états 5*p* de l'iode est marquée par des cercles

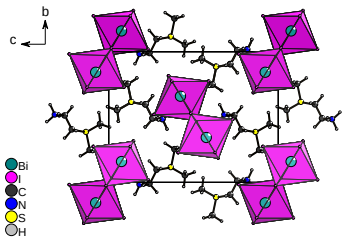


Figure 4.52 – Vue générale selon l'axe *a* de la structure de $[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$

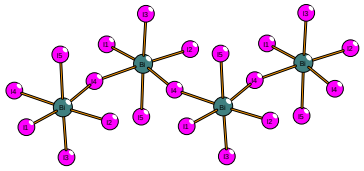


Figure 4.53 – Vue d'une chaîne BiI_5^{2-} de $[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$

4.4.2.1 Synthèse, structure : en bref

Le sel $[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ est synthétisé par voie solvothermale à 85°C en partant de deux équivalents de BiI_3 pour un équivalent de chlorure de cystamine solubilisés dans du méthanol, l'acide iodhydrique étant ajouté en excès. Le dication diméthyl(2-éthylammonium)sulfonium, formé *in situ*, contre-balance la charge portée par la partie anionique, des chaînes zig-zag BiI_5^{2-} d'octaèdres liés par sommets (figures 4.52 et 4.53). Autre caractéristique importante de ce composé, la présence de contacts $I\cdots I$ plus courts que la somme des rayons ioniques de l'iode ($r_{ionic}(I)$=2,20 Å), ajoutant une pseudo-dimension à ce composé, le faisant passer de 1D à pseudo-2D.

4.4.2.2 Optimisation de géométrie

> **Attention** : les calculs ont été effectués à partir des données cristallographiques obtenues d'un cristal différent de celui à partir duquel l'étude structurale en fonction de la température a été réalisée. La numérotation des atomes est identique, les paramètres de maille sont (légèrement) différents, et donc les principales distances interatomiques également. Dans la suite de l'exposé, nous ne ferons donc pas référence à la structure discutée précédemment pour le même composé.

La structure cristalline *expérimentale*, obtenue par diffraction des rayons et résolution structurale, du composé $[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ a été optimisée à l'aide du code VASP (DFT/GGA-fonctionnelle PBE96). La procédure décrite dans la section 4.2 a été suivie afin de déterminer la grille de points-k puis l'énergie cinétique limitant la taille de la base d'ondes planes (E_{cutoff}, ENCUT-tag) pour obtenir une énergie totale convergée. Un E_{cutoff} de 500 eV et une grille de points-k [3 3 3] ont été choisis suite aux résultats préliminaires obtenus (figures 4.54 et 4.55). Les pseudopotentiels suivants ont été utilisés pour décrire les configurations électroniques des électrons de valence : Bi ($5d^{10}\ 6s^2\ 6p^3$), I ($5s^2\ 5p^5$), C ($2s^2\ 2p^2$), N ($2s^2\ 2p^3$), S ($3s^2\ 3p^4$), H ($1s^1$). Les coordonnées atomiques ont été ajustées en gardant les paramètres de maille fixes et en minimisant les forces de Hellmann-Feynman.

La géométrie optimisée est très proche de la géométrie de départ, ceci validant l'emploi de la méthode DFT/GGA-PBE96 associée à une base d'ondes planes pour décrire nos structures. Les différentes longueurs de liaisons et les différences entre distances expérimentales et distances optimisées sont rassemblées dans le tableau 4.12. Les déviations à la géométrie expérimentale sont faibles sauf pour les liaisons C–H et N–H, ces dernières étant 14% plus longues dans la géométrie optimisée. Ce fait est tout à fait acceptable étant donné la très faile précision sur les positions des hydrogènes (qui ne sont pas déterminés par Fourier-Difference mais sont placés arbitrairement au cours de l'affinement structural) et la tendance générale de la diffraction des rayons

Tableau 4.12 – Comparaison des longueurs de liaisons optimisées et expérimentales du composé $[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ (op. sym. #1 -1/2+x, 1-y, 3-z)

Liaison	expérimentale (Å)	optimisée (Å)	% exp
Bi–I1	2,9495	2,9853	+1,21%
Bi–I2	2,9719	3,0043	+1,09%
Bi–I3	3,0484	3,1017	+1,75%
Bi–I4	3,2066	3,2137	+0,22%
Bi–I5	3,0584	3,0860	+0,90%
Bi–I4#1	3,2408	3,2373	-0,11%
N–C1	1,4674	1,4926	+1,71%
N–H1C	0,8892	1,0492	+17,99%
N–H1D	0,8905	1,0485	+17,74%
N–H1E	0,8899	1,0353	+16,34%
C1–C2	1,4517	1,5174	+4,52%
C1–H1A	0,9697	1,0988	+13,31%
C1–H1B	0,9691	1,0971	+13,21%
C2–S1	1,8187	1,8210	+0,12%
C2–H2A	0,9691	1,1013	+13,64%
C2–H2B	0,9692	1,1008	+13,58%
S–C3	1,8480	1,7963	-2,79%
C3–H3A	0,9602	1,0971	+14,26%
C3–H3B	0,9619	1,0987	+14,22%
C3–H3C	0,9565	1,0977	+14,76%
S–C4	1,8098	1,7932	-0,69%
C4–H4A	0,9587	1,0976	+14,48%
C4–H4B	0,9582	1,0975	+14,53%
C4–H4C	0,9625	1,0975	+14,02%

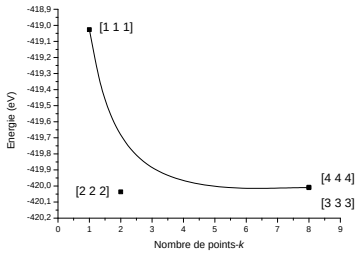


Figure 4.54 – Convergence de l'énergie totale en fonction de la grille de points-k utilisée (E_{cutoff}=300 eV)

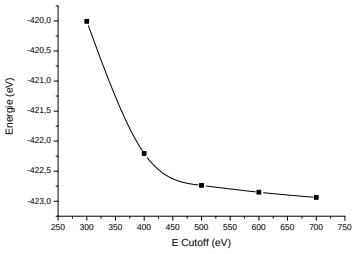


Figure 4.55 – Convergence de l'énergie totale en fonction de E_{cutoff} choisie (grille de points-k [3 3 3])

X à sous-estimer les longueurs de liaisons. Concernant les liaisons hydrogène au sein de la structure, elles sont plus courtes de 4% en moyenne après relaxation, et les distances I $\cdots$ I inter-chaînes sont identiques à 1% près ($d_{I1\cdots I3}$ = 3,90 Å et $d_{I3\cdots I5}$ = 3,94 Å pour la géométrie optimisée, $d_{I1\cdots I3}$ = 3,94 Å et $d_{I3\cdots I5}$ = 3,97 Å pour la géométrie cristalline).

4.4.2.3 Structure électronique

Les calculs de structure électronique ont été effectués sur la géométrie optimisée par le code VASP. Comme pour les calculs précédents, les cations organiques ont été modélisés en les remplaçant par du sodium pour simuler le transfert de charge suivant, $(H_3C)_2$–S^+–CH_2–CH_2–$NH_3{}^+/BiI_5{}^{2-}$, et les orbitales $3p$ du sodium ont été retirées de la base après le calcul SCF afin de clarifier les structures de dispersion et les DOS car ces orbitales apparaissent souvent en bas de BC et gênent artificiellement l'exploitation des résultats. Avant d'aller plus loin, il convient donc de vérifier que les DOS obtenues par le code Wien2k (partie inorganique + sodium) et le code VASP (maille complète) sont similaires. La figure 4.56 montre la comparaison entre les DOS obtenues par les deux méthodes de calcul, et elles sont semblables. Le band-gap calculé par le code VASP est légèrement inférieur à celui du code Wien2k, cette différence provenant de la présence d'états très localisés dans le code VASP, états issus de la présence de la partie organique qui n'interviennent donc pas dans la structure de dispersion.

Les principaux résultats de calculs sont regroupés dans la figure 4.57. Le composé $[(H_3C)_2$–S–CH_2–CH_2–$NH_3]BiI_5$ est monodimensionnel, tout comme le composé $[HO_2C$–(C_6H_{10})–CH_2–$NH_3]_2BiI_4$ mais on peut déjà attribuer au mode de connexion des octaèdres (octaèdres liés par sommet ou par arêtes, respectivement) une réduction notable du band-gap de 2,5 eV à 2,0 eV. Cette tendance est en accord avec les spectres d'absorption électronique des composés (figure 4.58) qui nous montrent une réduction de 2,34 eV à 2,06 eV [2].

2. La DFT sous-estime généralement le band-gap, ceci provenant du fait que le calcul

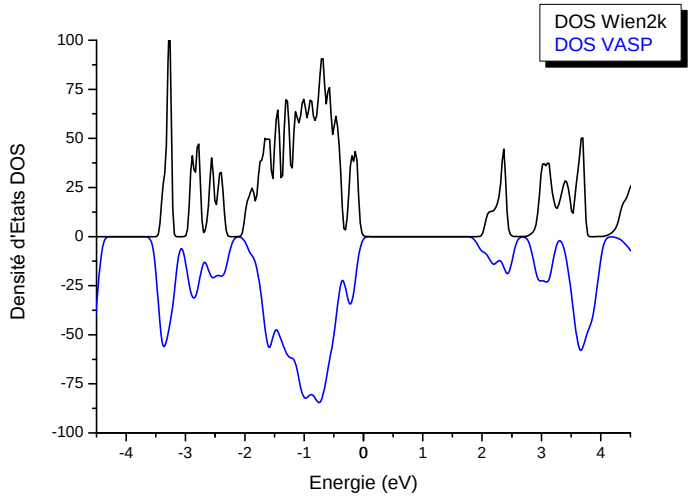


Figure 4.56 – Comparaison des DOS totales obtenues par les codes VASP (en bleu) et Wien2k (en noir) obtenues pour le composé $[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$

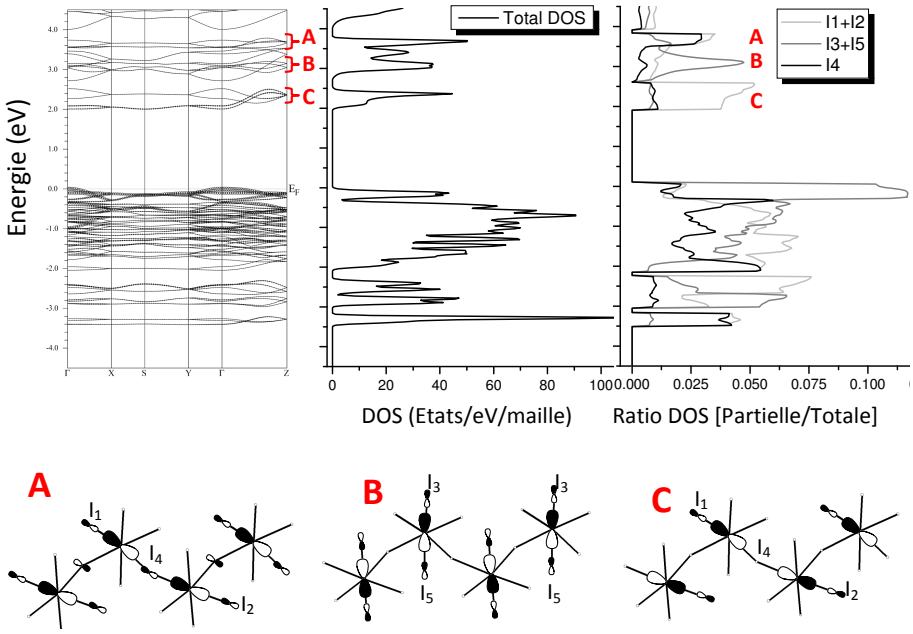


Figure 4.57 – De gauche à droite, en haut : structure de dispersion de bandes (la contributions des états 6*s* du Bi sont représentés par des cercles), DOS totale et ratio DOS partielle/totale des contributions I1+I2, I3+I5 et I4 pour le composé $[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$; en bas : schémas d'interaction orbitalaire σ^* des trois groupes de bandes (A, B et C) de la bande de conduction

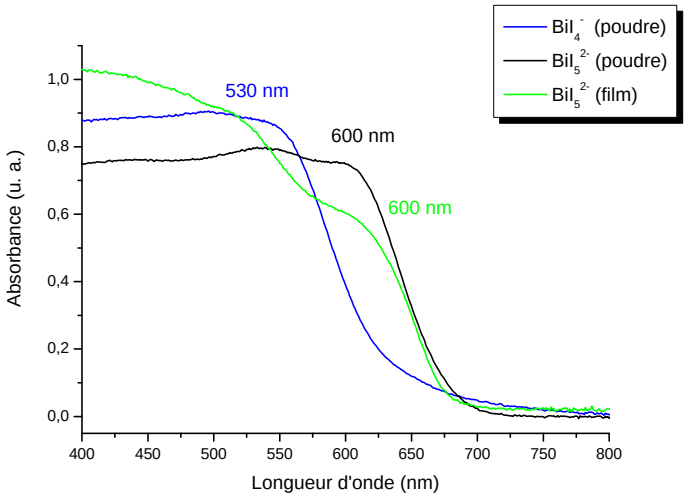


Figure 4.58 – Spectres d'absorption électronique des composés $[HO_2C–(C_6H_{10})–CH_2–NH_3]_2BiI_4$ et $[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$; pour ce dernier, les spectres ont été enregistrés sur poudre et sous forme de film mince

Néanmoins, ce n'est pas la seule cause de la réduction.

La structure de bandes de la BC présente une faible dispersion mais la largeur de bande (1,8 eV) est supérieure à celle observée pour le composé précédent (1,2 eV). Les bandes de la BC proviennent principalement des états 6*p* du bismuth, et la dispersion est due aux interactions antiliantes avec les états 5*p* de l'iode. Les différentes contributions de ces états sont mises en évidence par les courbes de ratio DOS (figure 4.57, à droite), et des schémas orbitalaires les illustrent de manière qualitative : le haut de BC (noté A) est issu de l'interaction la plus antiliante qui implique les iodes équatoriaux de la chaîne anionique (les iodes terminaux I1, I2 et l'iode pontant I4), les états intermédiaires (B) correspondent aux interactions σ^* avec les iodes apicaux I3 et I5, tandis que le bas de BC (C) provient de l'interaction σ^* avec les iodes I1 et I2 terminaux. Ces différentes interactions expliquent en partie la réduction du band-gap.

La bande de valence est quant à elle issue principalement des niveaux 5*p* de l'iode, et contrairement au composé $[HO_2C–(C_6H_{10})–CH_2–NH_3]_2BiI_4$, la largeur de bande est plus importante notamment grâce, en haut de BV, aux interactions antiliantes σ^* avec les niveaux 6*s* du bismuth. D'après les graphes de ratio des différentes contributions des iodes à la DOS (figure 4.57,

est effectué à l'état fondamental. Ici, le band-gap du sel $[HO_2C–(C_6H_{10})–CH_2–NH_3]_2BiI_4$ est sur-estimé par rapport à la valeur expérimentale ce qui peut avoir différentes origines, notamment les conditions d'enregistrement des spectres UV-vis

à droite), il apparaît que ce sont principalement les iodes apicaux I3 et I5 qui participent à ces interactions, augmentant l'énergie du niveau de Fermi, et donc contribuant à la réduction du band-gap.

4.4.2.4 Estimation des interactions I···I

Les calculs précédents, étant réalisés sur des structures modèle où la partie organique est remplacée par un sodium, ne prennent pas en compte les interactions faibles présentes dans la structure. Néanmoins, l'un des caractères particuliers de la structure du composé $[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ est la présence de contacts I···I interchaînes relativement forts (figure 4.59). Afin d'estimer leur importance dans la réduction du band-gap, nous avons mené une série de calculs sur des structures modèle où les paramètres de maille ont été augmentés pour écarter les chaînes les unes des autres et ainsi évaluer l'influence de ces distances interchaînes sur la structure électronique.

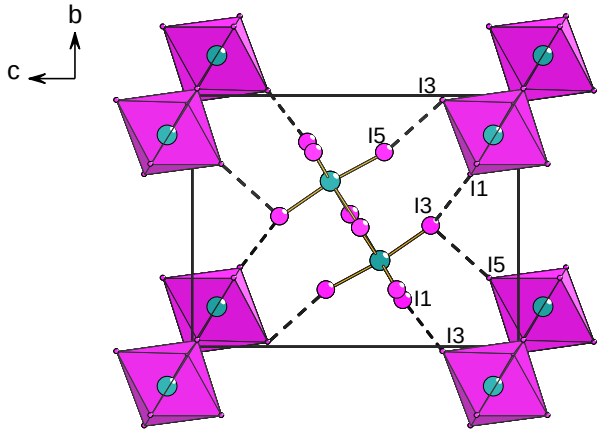


Figure 4.59 – Vue selon l'axe *a* des chaînes BiI_5^{2-} - les contacts interchaînes sont indiqués en pointillés noirs

Tableau 4.13 – Paramètres de maille des structures modèle Na_2BiI_5

Na_2BiI_5	initial	+2,5%	+5%
a (Å)	8,4750	8,4750	8,4750
b (Å)	12,6140	12,9293	13,2447
c (Å)	16,3850	16,7946	17,2042
$d_{I1\cdots I3}$ (Å)	3,90	4,11	4,33
$d_{I3\cdots I5}$ (Å)	3,94	4,19	4,45

Le composé $[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique non-centrosymétrique $P2_1cn$. Les différents paramètres sont rappelés dans le tableau 4.13. Les chaînes BiI_5^{2-} étant dirigées selon l'axe a, le paramètre a de la maille reste inchangé, tandis que les paramètres b et c sont augmentés de 2,5% et 5% pour augmenter la maille dans les directions perpendiculaires aux chaînes. Les proportions internes et distances Bi–I sont conservées afin de respecter la géométrie de chaque chaîne, et le tout résulte dans une augmentation de la distance interchaîne. Les principales distances de contact sont rassemblées dans le tableau 4.13. Ces trois structures modèle ne sont, toutefois, que des modèles et elles ne seront utilisées que pour étudier l'influence des contacts sur l'allure générale de la structure électronique.

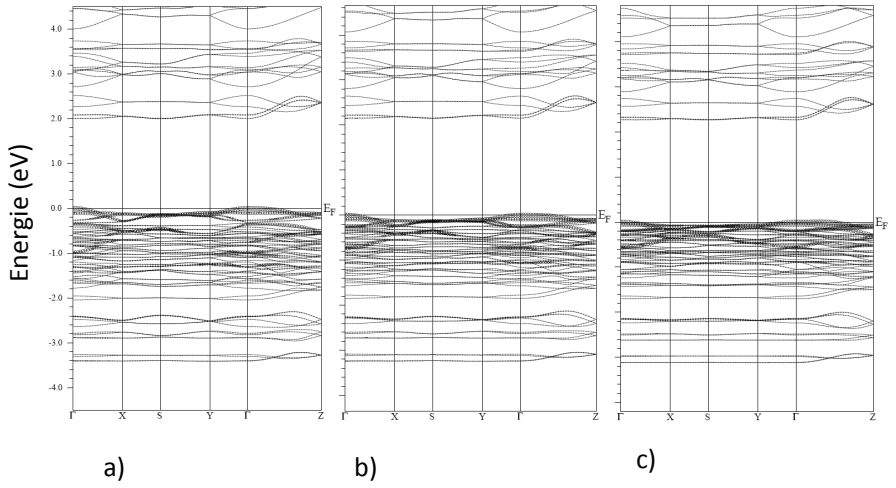


Figure 4.60 – Structures de bandes du composé $[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ correspondant aux différentes mailles - a : maille initiale, b : maille +2,5%, c : maille +5% - le bas de la BV a été choisi comme référence, et la contribution des états 6*s* du bismuth est représentée par des cercles

Les résultats de cette étude sont présentés dans les figures 4.60, 4.61 et 4.62. Tout d'abord, étant donné que la géométrie des chaînes BiI_5^{2-} ne varie pas en fonction de la taille de maille choisie (initiale, +2,5%, +5%), il paraît cohérent d'avoir des structures de dispersion de bandes similaires (figure 4.60). Les interactions σ entre les états 5*p* de l'iode et 6*p* du bismuth au bas de la BV (-3,4 eV) ne sont donc *a priori* que peu influencés par l'augmentation des distances interchaînes. Le bas de la BV a donc été choisi comme référence en énergie afin de pouvoir comparer les résultats de calculs.

Ce que l'on peut observer sur les structures de dispersion, c'est tout d'abord une diminution notable de la largeur de bande de la BV. Pour la

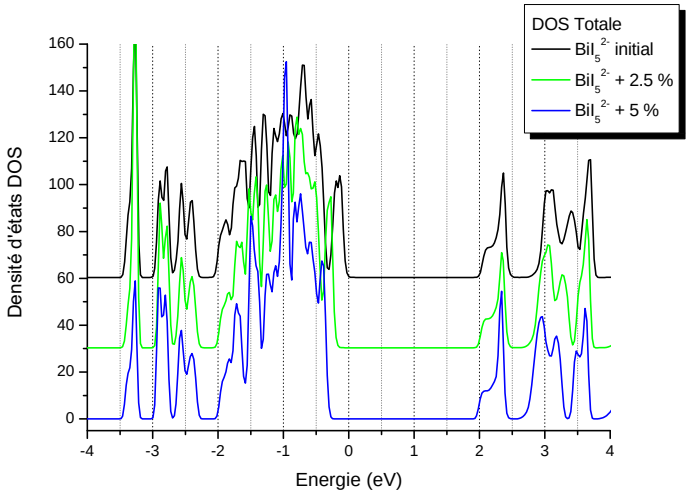


Figure 4.61 – DOS totale pour les trois structures, BiI_5 initial, BiI_5 +2,5% et BiI_5 +5% - le décalage suivant l'axe des ordonnées est artificiel et n'est là que pour clarifier la figure

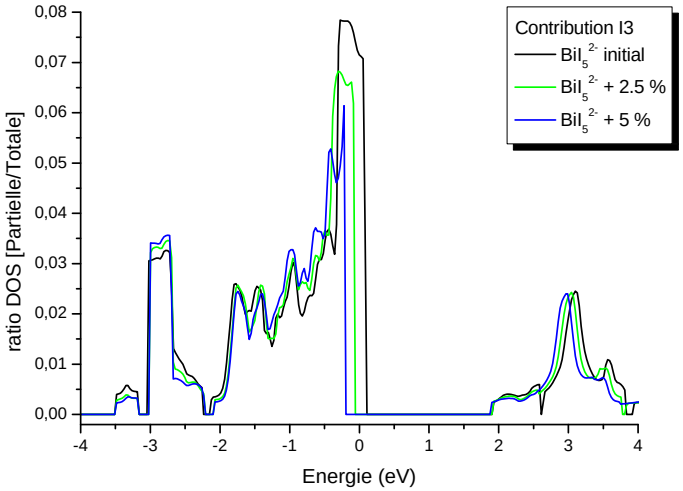


Figure 4.62 – Ratio DOS Partielle/Totale de la contribution de l'iode I3 pour les trois structures, BiI_5 initial, BiI_5 +2,5% et BiI_5 +5% - le bas de la BV a été choisi comme référence

structure initiale, elle est égale à 3,4 eV, et devient égale à 3,1 eV environ pour la structure +5% (figure 4.60 c), ce qui revient à conclure que le band-gap est augmenté de 0,3 eV dans la structure +5% par rapport à la structure initiale. Les DOS calculées pour chaque structure confirme également cette tendance. La figure 4.61 compare les différentes DOS. L'allure générale de la DOS totale ne varie que très peu d'une structure à l'autre sauf en haut de la bande de valence. Une augmentation du band-gap de l'ordre de 0,3 eV est également visible lorsque l'on passe de la structure initiale à la structure +5%. Enfin, la figure 4.62 montre les ratios DOS Partielle/Dos Totale pour l'iode I3. Cet iode est un iode apical, et c'est celui qui est le plus sensible à la distance interchaînes étant donné qu'il est en contact avec I1 et I5. Lorsque cette distance augmente, la contribution de l'iode I3 au sommet de la BV diminue alors qu'elle reste similaire sur toute la fenêtre énergétique étudiée.

Nous pouvons conclure de cette étude théorique que ces contacts $I \cdots I$ interchaînes jouent un rôle important dans la diminution du band-gap du composé hybride $[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ et que le dication diméthyl(2-éthylammonium)sulfonium a un impact significatif sur la structure puisqu'il permet l'établissement de liaisons faibles entre les chaînes anioniques. En modifiant le cation organique au sein de ces matériaux hybrides à base d'iodobismuthates, il serait donc possible de pouvoir ajuster le band-gap, et les propriétés électroniques, de ces composés.

4.4.3 Pérovskite hybride BiI_4^- 2D hypothétique

Dans cette dernière partie, il a été entrepris une étude *anticipative*[3] de l'impact sur la structure électronique de l'augmentation de dimensionnalité 1D→2D pour des enchaînements d'octaèdres BiI_6 liés par sommets dans des matériaux hybrides. De telles structures bidimensionnelles construites à partir d'entités BiI_6 sont rares puisqu'à notre connaissance, il n'existe qu'un seul exemple d'iodobismuthate de type pérovskite hybride bidimensionnel organique/inorganique, et sa structure inorganique déficitaire en Bi^{III} a pour formule $Bi_{2/3}I_4^{2-}$. Ce composé incorpore des cations quaterthiophènes pour stabiliser les feuillets anioniques.

Réussir à stabiliser une couche BiI_4^- bidimensionnelle, composée d'octaèdres liés par sommet, est un challenge synthétique puisque cela nécessiterait le design d'une molécule organique complexe. En effet, comme on peut le voir sur la figure 4.63, pour avoir formation d'une couche pérovskite hybride A_2MX_4 (A étant un monocation, M=Sn, Pb, Cu, etc. et X=Cl, Br, I), chaque cavité créée par quatre octaèdres adjacents doit être stabilisée par deux charges positives réparties de part et d'autre du plan de la couche. Dans le cas d'une couche pérovskite BiI_4^-, la partie anionique ne porte qu'une seule charge négative et donc la présence d'un seul cation or-

3. Le terme "anticipation" est préféré ici à celui de "prédiction"

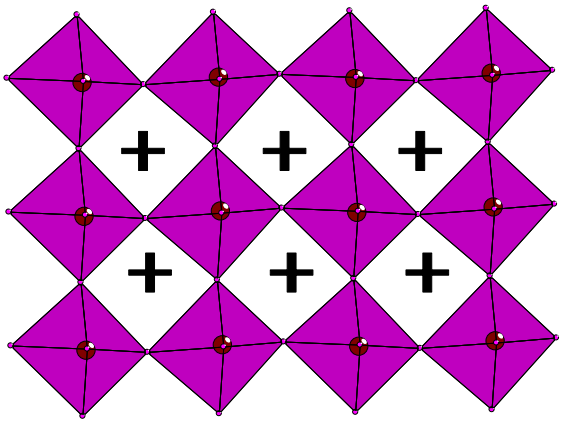


Figure 4.63 – Vue de dessus d'une couche pérovskite hybride 2D - les croix noires symbolisent les cavités où se placent habituellement les cations pour stabiliser l'ensemble

ganique est requise. Tout se passe comme s'il ne fallait occuper qu'une seule cavité sur deux, ce qui va à l'encontre de la formation même de la structure pérovskite, et c'est d'ailleurs la raison pour laquelle la seule structure connue à ce jour est déficitaire en bismuth.

Afin de réaliser cette étude, la première étape a été de construire les modèles structuraux des couches BiI_4^- hypothétiques. Deux modèles ont été bâtis de deux manières différentes pour s'affranchir d'éventuels problèmes d'interprétation et d'alimenter la discussion.

4.4.3.1 Premier modèle BiI_4^-

Le premier modèle a été construit en se basant sur la structure du composé $[Cl–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$ et en remplaçant les atomes de plomb par des atomes de bismuth. Afin d'obtenir un modèle cohérent, il a fallu tenir compte du fait que le rayon ionique effectif de Pb^{II} (1,19 Å) est plus grand que celui de Bi^{III} (1,03 Å). Pour cela, nous avons diminué les paramètres de maille de manière homothétique d'un facteur 0,9584. Ce facteur provient du rapport entre la longueur de liaison Bi–I moyenne dans une structure 1D iodobismuthate typique et la longueur de liaison Pb–I moyenne dans le composé initial. Les résultats obtenus après modification des paramètres de maille ont été validés par la méthode des valences de Brown (BVS en anglais, pour Bond Valence Sum) et sont présentés dans le tableau 4.14.

La couche pérovskite obtenue après ajustement des paramètres de maille est présentée sur la figure 4.64, et est faiblement distordue.

Tableau 4.14 – Paramètres de maille et résultats des calculs de valence de Brown pour le premier modèle BiI_4^-

Paramètres de maille ($Pbnm$)			
a (Å)		6,2011	
b (Å)		12,3049	
c (Å)		19,9318	
	d_{Bi-I} (Å)	s	BVS
Bi	3,130	0,432645	2,95
	3,072	0,506069	
	3,125	0,438531	
	3,041	0,550297	
	3,069	0,510189	
	3,069	0,510189	
I1	3,130	0,432645	0,94
	3,072	0,506069	
I2	3,125	0,438531	0,99
	3,041	0,550297	

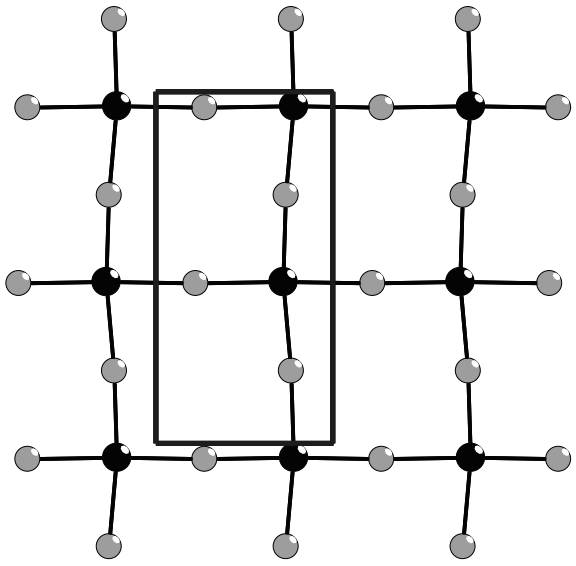


Figure 4.64 – Vue de dessus de la couche pérovskite hybride 2D du premier modèle - en noir, les atomes de bismuth, et en gris, les atomes d'iode

4.4.3.2 Second modèle BiI_4^-

Le second modèle structural est issu de la structure de la couche $Bi_{2/3}I_4^{2-}$ déficitaire en bismuth. Plusieurs ajustements ont dû être effectués afin de pouvoir utiliser cette structure comme modèle. Premièrement, plusieurs atomes sont désordonnés, dont les iodes équatoriaux comme on peut le voir sur la figure 4.65. Pour s'affranchir de ce désordre qui aurait posé problème lors des calculs avec le code Wien2k, les paramètres a et b ont été doublés et les positions redondantes des atomes désordonnés ont été retirées "à la main". Les plans de type pérovskite, parallèles au plan *ab*, sont ainsi artificiellement ordonnés. Deuxièmement, le composé cristallise dans une maille monoclinique et la structure a été résolue dans le groupe d'espace $C2/m$, groupe d'espace qui n'est pas implémenté dans le code Wien2k. Il a donc fallu choisir un groupe d'espace moins symétrique ($P2/m$) et donc changer l'origine de la maille. Troisièment, pour limiter les temps de calcul, il n'a été conservé au sein de la maille que deux plans pérovskites, et non trois comme dans la structure initiale, ceci divisant par deux le volume de maille. Cette dernière opération est rendue possible grâce au traitement "artificiel" du désordre précédemment effectué. Enfin, un dernier ajustement s'est avéré nécessaire. En effet, la structure initiale est déficitaire en bismuth contrairement à la structure modèle, et ces lacunes modifient l'environnement géométrique de chaque entité octaédrique BiI_6. Afin de tenir compte de ces effets et obtenir des distances Bi–I correctes, nous avons augmenté de 1% les paramètres a et b, et diminué de 5% le paramètre c perpendiculaire au plan des couches. Les données structurales du modèle ont été validées par la méthode des valences de Brown (figure 4.15) et l'allure générale des couches est présenté sur la figure 4.66.

La couche pérovskite obtenue après ajustement des paramètres de maille est présentée sur la figure 4.66, et présente une distorsion dans le plan, c'est-à-dire que l'angle Bi–I–Bi (158,23°) s'éloigne de la valeur idéale de 180°.

4.4.3.3 Modélisation du transfert de charge

Pour chacune des deux structures modèle, un dernier problème provient de la partie organique. Il s'agit du nombre de charge positive à ajouter. Pour modéliser correctement la couche pérovskite hypothétique BiI_4^-, il faut avoir une seule charge positive par atome de bismuth, or dans les deux modèles, il y a une de trop. Comme pour les calculs DFT effectués jusqu'ici, nous avons utilisé du sodium pour modéliser le transfert de charge entre les parties organique et inorganique. En conservant deux atomes de sodium par bismuth, trop de charge est transférée vers la couche anionique. Ce problème a été réglé en retirant du calcul l'électron sur-numéraire, ceci revenant à considérer chaque sodium comme portant une demi-charge positive.

Tableau 4.15 – Paramètres de maille et résultats des calculs de valence de Brown pour le second modèle BiI_4^-

Paramètres de maille ($P2/m$)			
a (Å)	12,2069		
b (Å)	12,0715		
c (Å)	18,8632		
β (deg.)	92,24		
	d_{Bi-I} (Å)	s	BVS
Bi	3,077	0,499276	2,96
	3,077	0,499276	
	3,108	0,459646	
	3,108	0,459646	
	3,058	0,525869	
	3,058	0,525869	
I1	3,077	0,499276	0,99
	3,077	0,499276	
I2	3,108	0,459646	0,92
	3,108	0,459646	

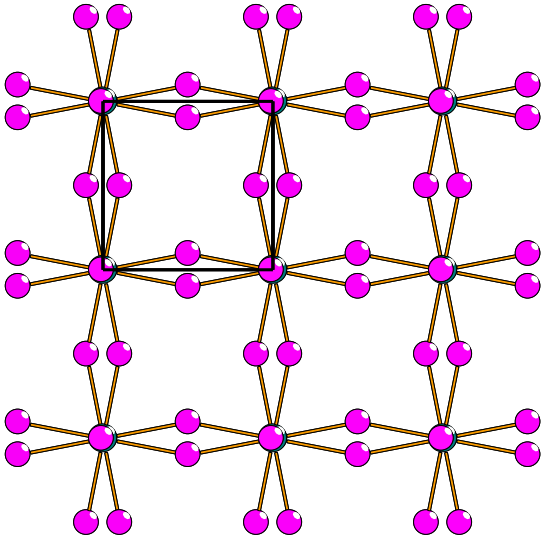


Figure 4.65 – Vue selon l'axe c de la couche pérovskite hybride 2D déficitaire $Bi_{2/3}I_4{}^{2-}$ - la partie organique est masquée pour clarifier la figure

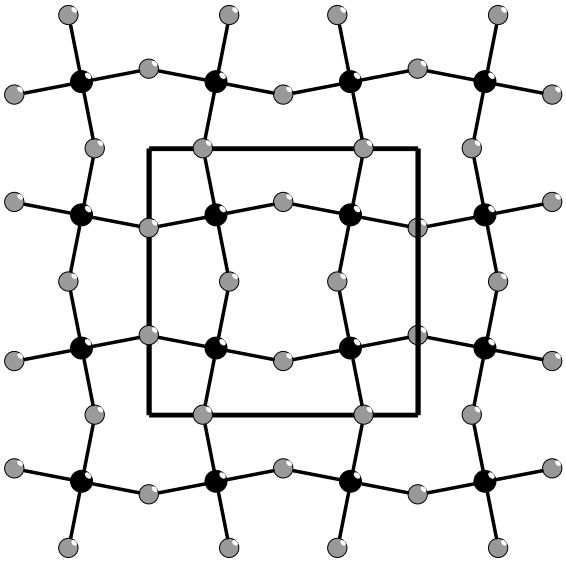


Figure 4.66 – Vue de dessus de la couche pérovskite hybride 2D du second modèle - en noir, les atomes de bismuth, et en gris, les atomes d'iode

4.4.3.4 Résultats et discussion

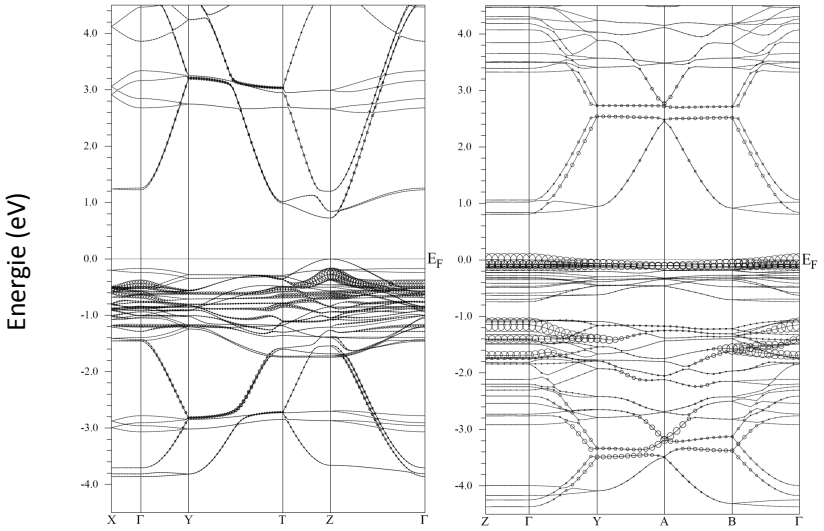


Figure 4.67 – De gauche à droite : structures de dispersion de bandes pour le premier et le deuxième modèle BiI_4^-, respectivement - la contribution des états 6*s* du bismuth est représentée par des cercles

Les structures de bandes des composés BiI_4^- modèles sont présentées sur la figure 4.67. D'un point de vue général, les band-gaps électroniques sont réduits d'un facteur 2 par rapport au composé $[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$, et la largeur de bandes de la BV a été augmenté de 0,4 eV (premier modèle BiI_4^-) à 1 eV (deuxième modèle BiI_4^-). Pour les deux structures, on retrouve les caractéristiques principales des couches pérovskites, principalement les interactions des états 5*p* de l'iode avec les états 6*p* du bismuth, liantes (bas de la BV) et antiliantes (BC).

Avant de discuter certains points plus en détails, il est nécessaire de signaler qu'en tenant compte de la dispersion de bandes des BC, l'obtention de couches BiI_4^- semble être une éventualité très prometteuse. Un band-gap réduit bien plus faible que celui observé pour le solide BiI_3 associé à une dispersion importante des niveaux de la BC (caractéristique importante dans le cas de semi-conducteur de type p) sont des atouts pouvant très probablement mener vers des composés possédant des concentrations en porteur de charge élevées (band-gap réduit) et des valeurs de mobilité importantes (dispersion de bandes).

Pour les deux modèles, on retrouve en haut de BV l'interaction σ^* Bi-6*s*/I-5*p* sous la forme d'états localisés pour le deuxième modèle, ceci étant dû à la distorsion de la couche, et sous la forme d'états plus dispersés pour le premier modèle qui possède une couche pérovskite non-distordue, ceci

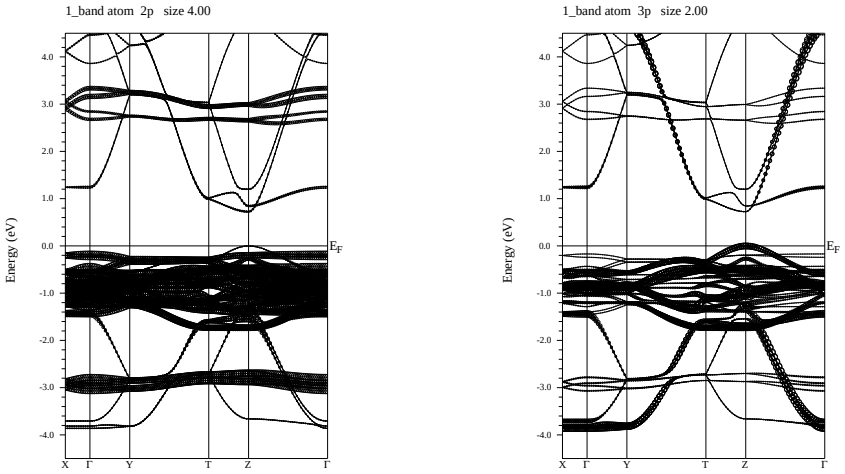


Figure 4.68 – Structures de dispersion du premier modèle BiI_4^- - les niveaux $5p$ de l'iode apical (à gauche) et d'un iode équatorial (à droite) sont mis en évidence

étant cohérent avec l'analyse des structures électroniques des pérovskites à base d'iodoplombates[30]. Un problème cependant peut être observé pour le premier modèle structural BiI_4^-. En effet, le dernier niveau occupé de la structure de dispersion de bandes ne correspond pas aux interactions σ^* Bi-$6s$/I-$5p$ comme on aurait pu l'attendre, mais provient d'interactions *artificielles* antiliantes entre niveaux $5p$ des iodes équatoriaux. La figure 4.68 montre que l'on a bien la présence des niveaux $5p$ de l'iode dans la BV mais que l'iode apical ne contribue pas du tout en haut de la BV, contrairement à l'un des iodes équatoriaux. Ces interactions sont dépendantes de la géométrie de notre modèle et c'est en cela qu'elles sont dites *artificielles*. Ce problème souligne l'importance de l'étape de la modélisation dans un calcul théorique. Tout modèle peut être critiqué, et c'est pour ça qu'il convient de toujours multiplier les modèles afin d'obtenir un résultat qui puisse alimenter la discussion. Un seul modèle sur les deux que nous avions choisis au départ aurait contenu trop d'approximations difficiles à justifier, tandis que l'association des deux nous permet, avec la réserve nécessaire, de conclure que de telles couches pérovskites hybrides présenteraient des propriétés intéressantes et que la synthèse d'un cation adéquat, qui posséderait une charge positive délocalisable par exemple, se doit d'être envisagée.

[30] S. Sourisseau, N. Louvain, W. Bi, N. Mercier, D. Rondeau, F. Boucher, J.-Y. Buzaré, and C. Legein *Chem. Mater.*, vol. 19, p. 600, 2007.

4.5 Conclusion et développements

Cette investigation des systèmes pérovskites hybrides SnI_4^{2-} incorporant des cations bifonctionnels X–CH_2–CH_2–NH_3 (X=Cl, Br, CN, OH) a permis de montrer qu'il est possible d'obtenir, en réduisant les interactions à l'interface organique/inorganique et en utilisant des cations peu encombrants, une structure peu distordue présentant des caractéristiques intéressantes en termes de réduction du band-gap. En effet, $[HO–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$ présente l'un des band-gap les plus faibles obtenus à notre connaissance sur une structure pérovskite hybride à base d'étain (1,9 eV) et sa structure électronique a révélé un caractère pseudo-tridimensionnel qui permettrait d'obtenir des valeurs de mobilité plus élevées que celles obtenues jusqu'à maintenant.

L'étude théorique de réseaux iodobismuthates a montré l'intérêt que présente cette famille de composés, surtout ceux dont les octaèdres sont partagés par les sommets. L'impact de l'utilisation d'un dication dyssymétrique ammonium/sulfonium sur les propriétés électroniques de ces hybrides est important étant donné qu'il permet de moduler le band-gap. Enfin, une attention particulière devra être apportée à la synthèse de couche pérovskites BiI_4^- en utilisant des cations organiques dont la charge positive serait délocalisable.

Ces travaux laissent une voie ouverte aux études ultérieures dont l'objectif serait de quantifier par des mesures de mobilité sur films minces (transistor à effet de champ) les propriétés électroniques décrites dans la présente étude structurale et théorique. De plus, d'autres voies devront être envisagées afin d'augmenter la dimensionnalité des systèmes hybrides, et de doper les matériaux, dopage qui l'une des clés de l'obtention de valeurs de mobilités accrues[34].

Récemment, une structure hybride tridimensionnelle tout à fait originale, $[H_3N(CH_2)_2SS(CH_2)_2N_3]_3Pb_5I_{16}$[206], a été obtenue au laboratoire et bien que l'analogue à base d'étain soit *a priori* beaucoup plus compliqué à synthétiser, des essais devront être tentés (notamment en tubes de quartz scellés sous argon) afin de pouvoir étudier l'impact de la géométrie trimensionnelle sur la structure et les propriétés électroniques.

Des résultats récents concernant des halogénométallates incorporant le dication méthylviologène, accepteur électronique photoréductible, ont été publiés, traitant d'un transfert de charge entre la partie inorganique et la partie organique, le méthylviologène allant oxyder le réseau anionique[115]. L'effort de synthèse a été dirigé vers ces systèmes, une préférence ayant été attribuée aux réseaux iodométallates. Dans ce cadre, deux structures ont été obtenues

[34] Y. Takahashi, R. Obara, K. Nakagawa, M. Nakano, J.-Y. Tokita, and T. Inabe *Chem. Mater.*, vol. 19, p. 6312, 2007.

[206] N. Louvain and N. Mercier, "doi :10.1016/j.solidstatesciences.2007.12.034," *Solid State Sc.*, vol. 00, p. 00, 2008.

[115] G. Xu, G.-C. Guo, M.-S. Wang, Z.-J. Zhang, W.-T. Chen, and J.-S. Huang *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 46, p. 3249, 2007.

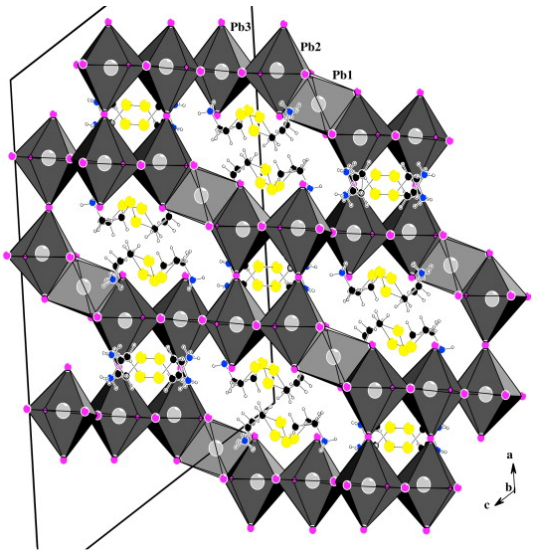


Figure 4.69 – Vue générale du composé $[H_3N(CH_2)_2SS(CH_2)_2N_3]_3Pb_5I_{16}$

à base d'iodobismuthates, $(C_{12}H_{14}N_2)_4Bi_2I_9 \cdot I_3$ et $(C_{12}H_{14}N_2)_2BiI_5$. La première est constituée de clusters $Bi_2I_9^{3-}$ et d'ions I_3^-, la seconde de chaînes linéaires (similaires à une structure 1D de type <110>) BiI_5^{2-}. Des études physiques sont en cours, et d'autres systèmes, notamment à base d'étain sont également au cœur du cyclone. Pour ces derniers, nous avons vu que la géométrie de la couche est un paramètre important, l'autre étant le taux d'impuretés. S'il était possible de contrôler ce taux d'impuretés via un stimuli extérieur tel que la lumière dans un matériau filmogène, nous aurions à porter de main un candidat sérieux dans la course à la mobilité.

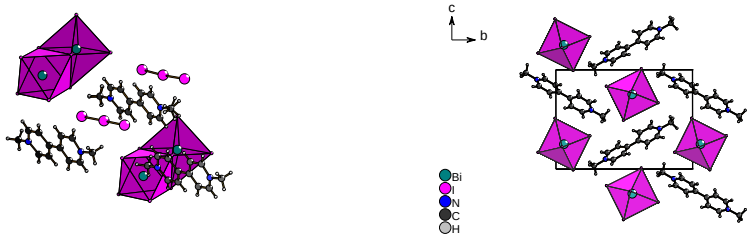


Figure 4.70 – Structures à base méthylviologène - à gauche, $(C_{12}H_{14}N_2)_4Bi_2I_9 \cdot I_3$ et à droite, $(C_{12}H_{14}N_2)_2BiI_5$

Conclusion

Tout au long de ces trois années, nous avons tenté de mettre à profit l'utilisation de différents outils (diffraction des rayons X, analyse thermique, mesures physiques, synthèse organique et inorganique, et méthodes de chimie quantique) dans une seule et même direction : l'étude des relations structures/propriétés dans des matériaux hybrides organique/inorganique de type pérovskites et dérivés.

Au cours du chapitre 2, nous avons présenté des matériaux aux propriétés optiques non linéaires modulables, voire commutables (switch optique) dans le cas de $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]BiI_5$ qui, à l'état massif comme sous forme de film mince cristallisé, passent d'une structure non-centrosymétrique à une structure centrosymétrique. Les interactions faibles $SS\cdots SS$ et $SS\cdots I$ ont également été mises en avant, et leur présence a soulevé beaucoup de questions, notamment leur influence sur les transitions. Il semblerait que les interactions $SS\cdots I$ soient en majeure partie responsables, non pas des transitions en elle-mêmes, mais de la stabilisation des phases obtenues à haute température.

Le chapitre 3 rassemble une analyse structurale et une analyse théorique ayant permis de montrer que la vision communément acceptée de l'interaction intermoléculaire de type orbitalaire $p - \sigma^*$ est tout à fait adaptée pour décrire les interactions $SS\cdots I$, mais l'est beaucoup moins *a priori* pour décrire les interactions $SS\cdots SS$. Ces dernières, d'après l'analyse SAPT, auraient un caractère orbitalaire non-négligeable mais faible. Faut-il envisager une interaction orbitalaire du type $3p-3p$? ce serait une interaction de deux orbitales à quatre électrons qui serait déstabilisante et qui pourrait expliquer la géométrie d'interaction au sein du cristal étant donné que les groupements disulfure chercheraient, chacun de leur côté, à modifier leur environnement pour limiter cette interaction.

Enfin, le chapitre 4 est celui où nous avons étudié des pérovskites hybrides bidimensionnelles à band-gap réduit pour leurs propriétés semiconductrices en utilisant une approche semblable à celle développée au chapitre 3, c'est-à-dire qu'ont été réalisées successivement une analyse structu-

rale puis une analyse théorique afin de comprendre la répartition électronique au sein du composé. Nous avons pu montrer qu'il est possible de synthétiser des couches SnI_4^{2-} faiblement distordues grâce au cation 2-hydroxyéthylammonium qui, par la présence du groupement hydroxyle, limite les interactions à l'interface organique/inorganique au sein du matériau. De plus, la structure électronique montre un composé de nature pseudo-tridimensionnelle par la présence, outre la délocalisation bidimensionnelle, d'un chemin de conduction perpendiculaire aux plans des feuillets pérovskites apportant une possibilité de délocalisation des charges accrue, ceci induisant probablement une diminution du band-gap significative. Ce chapitre s'est terminé par une étude concernant des halogénométallates monodimensionnels de type BiI_5^{2-} dérivés de pérovskites hybrides et nous avons estimé l'influence du cation diméthyl(2-éthylammonium)sulfonium sur les propriétés électroniques du composé $\alpha - [(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ et il en ressort que ce dication dissymétrique permet de faire se communiquer les rubans BiI_5^{2-} les uns avec les autres, faisant passer la dimensionnalité de 1D à pseudo-2D, ce qui a un effet sur la réduction du band-gap. Une couche hypothétique BiI_4^- permettrait une réduction du band-gap importante, ceci résultant de l'étude sur deux feuillets BiI_4^- hypothétiques, si et seulement si nous étions capables de synthétiser un cation ou dication possédant une charge délocaliseable sur deux positions qui stabiliserait cette couche inorganique.

En résumé, ces travaux de thèse ont permis d'examiner en détails les structures de différents composés et d'explorer leurs propriétés associées à l'aide de méthodes mixtes "cristallographiques/chimie quantique". La compréhension de l'origine des phénomènes se produisant au sein de nos matériaux est l'un des défis à relever pour le chimiste car c'est en les comprenant et en les appréhendant dans leur globalité que les réactifs pourront être savamment mélanger pour cristalliser un matériau dont les propriétés seront bien plus que la somme des propriétés initiales de chacun des réactifs. En cela, les méthodes utilisées pendant cette thèse répondent exactement aux questions posées et nous ont donné l'opportunité de faire un pas de plus vers la compréhension.

Bibliographie

[1] V. Coué, R. Dessapt, M. Bujoli-Dœuff, M. Evain, and S. Jobic *Inorg. Chem.*, vol. 46, p. 2824, 2007.

[2] G. Ferey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, and I. Margiolaki *Science*, vol. 309, p. 5743, 2005.

[3] L. Desigaux, M. B. Belkacem, P. Richard, J. Cellier, P. Léone, L. Cario, F. Leroux, C. Taviot-Guého, and B. Pitard *Nano Lett.*, vol. 6, p. 199, 2005.

[4] M. Fourmigué and P. Batail *Chem. Rev.*, vol. 104, p. 5379, 2004.

[5] T. Devic, M. Evain, Y. Moëlo, E. Canadell, P. Auban-Senzier, M. Fourmigué, and P. Batail *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, p. 3295, 2003.

[6] R. Clément and A. Léaustic, *Magnetism : molecules to materials* II. Wiley-VCH, 2001.

[7] U. Bentrup, M. Feist, and E. Kemnitz *Prog. Solid St. Chem*, vol. 27, p. 75, 1999.

[8] B. Liu, L. Xu, G.-C. Guo, and J.-S. Huang *J. Sol. Stat. Chem.*, vol. 179, p. 1611, 2006.

[9] A. M. Goforth, L. Peterson, Jr., M. D. Smith, and H.-C. Zur Loye *J. Sol. Stat. Chem.*, vol. 178, p. 3553, 2005.

[10] M. A. Tershansy, A. M. Goforth, M. D. Smith, and H.-C. Zur Loye *J. Chem. Cryst.*, vol. 38, p. 453, 2007.

[11] D. B. Mitzi *Prog. Inorg. Chem.*, vol. 48, p. 1, 1999.

[12] D. Dumora, R. VonderMühll, and J. Ravez *Mater. Res. Bull.*, vol. 6, p. 561, 1971.

[13] Y. Li, G. Zheng, C. Lin, and J. Lin *Solid State Sc.*, vol. 9, p. 855, 2007.

[14] D. B. Mitzi *Chem. Mater.*, vol. 8, p. 791, 1996.

[15] J. Calabrese, N. L. Jones, R. L. Harlow, N. Herron, D. L. Thorn, and Y. Wang *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 113, p. 2328, 1991.

[16] Z. Tang, J. Guan, and A. M. Guloy *J. Mater. Chem.*, vol. 11, p. 479, 2001.

[17] R. Willett, H. Place, and M. Middleton *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 110, p. 8639, 1988.

[18] X.-H. Zhu, N. Mercier, A. Riou, P. Blanchard, and P. Frère *Chem. Comm.*, vol. 18, p. 2160, 2002.

[19] N. Mercier *Cryst. Eng. Comm.*, vol. 7, p. 429, 2005.

[20] D. B. Mitzi, C. A. Feild, W. T. A. Harrison, and A. M. Guloy *Nature*, vol. 369, p. 467, 1994.

[21] M. Abdi, F. Zouari, and A. B. Salah *Solid State Sc.*, vol. 6, p. 739, 2004.

[22] A. B. Corradi, A. M. Ferrari, G. C. Pellacani, A. Saccani, F. Sandrolini, and P. Sgarabotto *Inorg. Chem.*, vol. 38, p. 716, 1999.

[23] N. Louvain, W. Bi, N. Mercier, J.-Y. Buzaré, C. Legein, and G. Corbel *Dalton Trans.*, vol. 9, p. 965, 2007.

[24] G. Verville *Can. J. Chem.*, vol. 55, p. 3425, 1977.

[25] I. Pabst, H. Fuess, and J. W. Bats *Acta Cryst. Sect. C : Cryst. Struc. Comm.*, vol. 43, p. 413, 1987.

[26] S. S. Nagapetyan, Y. I. Dolzhenko, E. R. Arakelova, V. M. Koshkin, Y. T. Struchkov, and V. E. Shklover *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol. 33, p. 1614, 1988.

[27] G. Chapuis, R. Kind, and H. Arend *Phys. Status Solidi A*, vol. 36, p. 285, 1976.

[28] G. Heger, D. Mullen, and K. Knorr *Phys. Status Solidi A*, vol. 31, p. 455, 1975.

[29] N. Mercier, S. Poiroux, A. Riou, and P. Batail *Inorg. Chem.*, vol. 43, p. 8361, 2004.

[30] S. Sourisseau, N. Louvain, W. Bi, N. Mercier, D. Rondeau, F. Boucher, J.-Y. Buzaré, and C. Legein *Chem. Mater.*, vol. 19, p. 600, 2007.

[31] S. Sourisseau, N. Louvain, W. Bi, N. Mercier, D. Rondeau, J.-Y. Buzaré, and C. Legein *Inorg. Chem.*, vol. 46, p. 6148, 2007.

[32] H. Arend, W. Huber, F. H. Mischgofsky, and G. K. Richter-van Leeuwen *J. Cryst. Growth*, vol. 43, p. 213, 1978.

[33] K. Chondroudis and D. B. Mitzi *Chem. Mater.*, vol. 11, p. 3028, 1999.

[34] Y. Takahashi, R. Obara, K. Nakagawa, M. Nakano, J.-Y. Tokita, and T. Inabe *Chem. Mater.*, vol. 19, p. 6312, 2007.

[35] Y. Li, C. Lin, G. Zheng, and J. Lin *J. Sol. Stat. Chem.*, vol. 180, p. 173, 2007.

[36] Z. Tang, J. Guan, and A. M. Guloy *J. Mater. Chem.*, vol. 11, p. 479, 2001.

[37] T. Devic, *Interface organique-inorganique et coordination dans des solides cristallins construits à partir de tétrathiafulvalènes fonctionnalisés par des groupements iodo, amidopyridine, amido-2,2'-bipyridine.* PhD thesis, Université d'Angers, France, 2003.

[38] A. Dolbecq, P. Mialane, L. Lisnard, J. Marrot, and F. Sécheresse *Chem. Eur. J.*, vol. 9, p. 2917, 2003.

[39] G. C. Papavassiliou, I. B. Koutselas, A. Terzis, and M.-H. Whangbo *Solid St. Comm.*, vol. 91, p. 695, 1994.

[40] A. M. Goforth, M. D. Smith, L. Peterson, Jr., and H.-C. Zur Loye *Inorg. Chem.*, vol. 43, p. 7042, 2004.

[41] D. B. Mitzi and P. Brock *Inorg. Chem.*, vol. 40, p. 2096, 2001.

[42] D. G. Billing and A. Lemmerer *Cryst. Eng. Comm.*, vol. 9, p. 236, 2007.

[43] G. C. Papavassiliou, G. A. Mousdis, C. P. Raptopoulou, and A. Terzis *Z. Naturforsch. B : Chem. Sci.*, vol. 54, p. 1405, 1999.

[44] X.-H. Zhu, N. Mercier, M. Allain, P. Frere, P. Blanchard, J. Roncali, and A. Riou *J. Sol. Stat. Chem.*, vol. 177, p. 1067, 2004.

[45] N. Mercier, A.-L. Barres, M. Giffard, I. Rau, F. Kajzar, and B. Sahraoui *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 45, p. 2100, 2006.

[46] D. G. Billing and A. Lemmerer *Cryst. Eng. Comm.*, vol. 8, p. 686, 2006.

[47] G. A. Mousdis, V. Gionis, G. C. Papavassiliou, C. P. Raptopoulou, and A. Terzis *J. Mater. Chem.*, vol. 8, p. 2259, 1998.

[48] B. Zarychta and J. Zaleski *Z. Naturforsch. B : Chem. Sci.*, vol. 61, p. 1101, 2006.

[49] M. Bujak, B. Zarychta, and J. Zaleski *Z. Naturforsch. B : Chem. Sci.*, vol. 59, p. 298, 2004.

[50] M. Bujak and J. Zaleski *Acta Cryst. Sect. C : Cryst. Struc. Comm.*, vol. 54, p. 1773, 1998.

[51] G. A. Mousdis, G. C. Papavassiliou, A. Terzis, and C. P. Raptopoulou *Z. Naturforsch. B : Chem. Sci.*, vol. 53, p. 927, 1998.

[52] W. Bi, N. Louvain, N. Mercier, J. Luc, I. Rau, F. Kajzar, and B. Sahraoui *Adv. Mater.*, vol. 20, p. 1013, 2008.

[53] D. B. Mitzi *J. Mater. Chem.*, vol. 14, p. 2355, 2004.

[54] M. Okubo, M. Enomoto, and N. Kojima *Synth. Metals*, vol. 125, p. 461, 2005.

[55] C. Bellitto, P. Filaci, and S. Patrizio *Inorg. Chem.*, vol. 26, p. 191, 1987.

[56] C. R. Kagan, D. B. Mitzi, and C. D. Dimitrakopouolos *Science*, vol. 286, p. 945, 1999.

[57] D. B. Mitzi, K. Chondroudis, and C. R. Kagan *IBM J. Res. Dev.*, vol. 45, p. 29, 2001.

[58] G. C. Papavassiliou *Prog. Solid St. Chem*, vol. 25, p. 125, 1997.

[59] D. B. Mitzi, C. A. Field, Z. Schlesinger, and R. B. Laibowitz *J. Sol. Stat. Chem.*, vol. 114, p. 159, 1995.

[60] P. T. Herwig and K. Müllen *Adv. Mater.*, vol. 11, p. 480, 1999.

[61] Z. Bao, A. Dodabalapur, and A. J. Lovinger *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, p. 4108, 1996.

[62] L. J. Jongh and A. R. Miedema *Adv. Phys.*, vol. 23, p. 1, 1974.

[63] P. Rabu and M. Drillon *Adv. Eng. Mater.*, vol. 5, p. 189, 2003.

[64] J. J. M. Steijger, E. Frikkee, L. J. Jongh, and W. J. Huiskamp *Physica B*, vol. 123, p. 271, 1984.

[65] W. E. Estes, D. B. Losee, and W. E. Hatfield *J. Chem. Phys.*, vol. 72, p. 630, 1980.

[66] N. Achiwa, T. Matsuyama, and T. Yoshinari *Phase Transitions*, vol. 28, p. 79, 1990.

[67] S. Flandrois, N. B. Chanh, R. Duplessix, T. Maris, and P. Négrier *Phys. Status Solidi A*, vol. 149, p. 697, 1995.

[68] T. Ishihara, J. Takahashi, and T. Goto *Solid St. Comm.*, vol. 69, p. 933, 1989.

[69] T. Ishihara *J. Lumin.*, vol. 60, p. 269, 1994.

[70] D. B. Mitzi and K. Liang *Chem. Mater.*, vol. 9, p. 2990, 1997.

[71] T. Gebauer and G. Schmid *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 625, p. 1124, 1999.

[72] R. D. Willett, J. A. Hangen, J. Lebsack, and J. Money *Inorg. Chem.*, vol. 13, p. 2510, 1974.

[73] I. S. Alferiev, J. M. Connolly, and R. J. Levy *J. Organomet. Chem.*, vol. 690, p. 2543, 2005.

[74] B. Vedavathi and K. Vijayan *Curr. Sci.*, vol. 48, p. 1028, 1979.

[75] R. Steudel *Angew. Chem.*, vol. 87, p. 683, 1975.

[76] R. Steudel *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 14, p. 655, 1975.

[77] J. Webb, R. W. Stickland, and F. S. Richardson *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 95, p. 4775, 1973.

[78] G. Gottarelli and B. Samori, *The chemistry of ethers, crown ethers, hydroxyl groups, and their sulfur analogues.* Wiley-New York, 1980.

[79] R. Steudel, Y. Drizdova, K. Miaskiewick, R. H. Hertwig, and W. Koch *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 119, p. 1990, 1997.

[80] I. Dediako-Amao, T. C. Sutherland, C. H. Li, R. Silerova, and H. B. Kraatz *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, p. 704, 2004.

[81] L. A. Neubert and M. Carmack *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 96, p. 943, 1974.

[82] "IUPAC tentative rules for the nomenclature of organic chemistry, section E, fundamental stereochemistry," *J. Org. Chem.*, vol. 35, p. 2849, 1970.

[83] S. Dahaoui, V. Pichon-Pesme, J. A. Howard, and C. Lecomte *J. Phys. Chem. A*, vol. 103, p. 6240, 1999.

[84] W. Bi, N. Louvain, N. Mercier, J. Luc, and B. Sahraoui *Cryst. Eng. Comm.*, vol. 9, p. 298, 2007.

[85] N. Louvain, N. Mercier, and M. Kurmoo *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 10, p. 1654, 2008.

[86] L. Marrucci *Liq. Cryst. Today*, vol. 11, p. 1, 2002.

[87] V. G. Dimitriev, G. G. Gurzadyan, and D. N. Nikogosyan, *Handbook of nonlinear optical crystals (*S*pringer series in optical sciences), 3rd ed.* Springer, 1999.

[88] D. Pureur *Opt. Lett.*, vol. 23, p. 588, 1998.

[89] S. Boomadevi, H. P. Mittal, and R. Dhansekaran *J. Cryst. Growth*, vol. 261, p. 55, 2004.

[90] B. Ruiz, B. J. Coe, V. Gramlich, M. Jazbinsek, and P. Günter *Cryst. Eng. Comm.*, vol. 9, p. 772, 2007.

[91] K. D. Singer, M. G. Kuzyk, and J. E. Sohn *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 4, p. 968, 1987.

[92] A. M. Guloy, Z. Tang, P. B. Miranda, and V. I. Srdanov *Adv. Mater.*, vol. 13, p. 833, 2001.

[93] E. Cariati, D. Roberto, R. Ugo, P. C. Ford, S. Galli, and A. Sironi *Inorg. Chem.*, vol. 44, p. 4077, 2005.

[94] E. Cariati, R. Macchi, D. Roberto, R. Ugo, S. Galli, N. Casati, P. Macchi, A. Sironi, L. Bogani, A. Caneschi, and D. Gatteschi *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, p. 9410, 2007.

[95] B. J. Coe *Chem. Eur. J.*, vol. 5, p. 2464, 1999.

[96] I. Asselberghs, K. Clays, A. Persoons, M. Ward, and J. McCleverty *J. Mater. Chem.*, vol. 14, p. 2831, 2004.

[97] I. Asselberghs, G. Hennrich, J. McCleverty, L. Boubekeur-Lecaque, B. J. Coe, and K. Clays, "Organic materials for molecular switching," in *Proceedings of* SPIE - T*he International Society for Optical Engineering*, 2008.

[98] M. Sliwa, S. Létard, I. Malfant, M. Nierlich, P. G. Lacroix, T. Asahi, H. Masuhara, P. Yu, and K. Nakatani *Chem. Mater.*, vol. 17, p. 4727, 2005.

[99] R. Loucif-Saibi, K. Nakatani, J. A. Delaire, M. Dumont, and Z. Sekkat *Chem. Mater.*, vol. 5, p. 229, 1993.

[100] S. L. Gilat, S. H. Kawai, and J. M. Lehn *Chem. Eur. J.*, vol. 1, p. 275, 1995.

[101] N. Louvain, N. Mercier, J. Luc, and B. Sahraoui *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 23, p. 3592, 2008.

[102] S. K. Kurtz and T. T. Perry *J. Appl. Phys.*, vol. 39, p. 3798, 1968.

[103] J. Zyss, D. S. Chemla, and J. F. Nicoud *J. Chem. Phys.*, vol. 74, p. 4800, 1981.

[104] M. Guillaume, E. Botek, B. Champagne, F. Castet, and L. Ducasse *J. Chem. Phys.*, vol. 121, p. 7390, 2004.

[105] W. N. Herman and L. M. Hayden *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 12, p. 416, 1995.

[106] F. Kazjar, J. Messier, and C. Rosilio *J. Appl. Phys.*, vol. 60, p. 3040, 1986.

[107] X. H. Wang, D. P. West, N. B. McKeown, and T. A. King *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 15, p. 1895, 1998.

[108] D. B. Mitzi *Chem. Mater.*, vol. 13, p. 3283, 2001.

[109] T. Kodzasa, T. Kawasaki, H. Ushijima, H. Matsuda, Y. Nakao, and T. Kamata *Nonlinear Opt.*, vol. 22, p. 357, 1999.

[110] T. Kodzasa, H. Ushijiwa, and T. Kamata *J. Natl. Inst. Mater. Chem. Res.*, vol. 8, p. 131, 2000.

[111] C. Bosshard, U. Gubler, P. Kaatz, W. Mazerant, and U. Meier *Phys. Rev. B*, vol. 61, p. 10688, 2000.

[112] U. Gubler and C. Bosshard *Phys. Rev. B*, vol. 61, p. 10702, 2000.

[113] R. Fikentscher and F. Miksovsky *U.S. Patent*, p. 3793370, 1974.

[114] H. Paulsson, M. Berggrund, A. Fisher, and L. Kloo *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 12, p. 2352, 2003.

[115] G. Xu, G.-C. Guo, M.-S. Wang, Z.-J. Zhang, W.-T. Chen, and J.-S. Huang *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 46, p. 3249, 2007.

[116] J.-J. Hou, C.-H. Guo, and X.-M. Zhang *Inorg. Chim. Acta*, vol. 359, p. 3991, 2006.

[117] R. D. Willett, J. R. Jeitler, and B. Twamley *Inorg. Chem.*, vol. 40, p. 6502, 2001.

[118] C. Stirling, *The Chemistry of Sulphonium Group, Part 1-2.* Wiley-Chichester, 1981.

[119] A. Wiegrefe, T. Brinkmann, and H. Uzar *J. Phys. Org. Chem.*, vol. 14, p. 205, 2001.

[120] J.-X. Chen, Y. Zhang, Z.-G. Ren, and J.-P. Lang *J. Mol. Struc.*, vol. 784, p. 24, 2006.

[121] M. C. Aragoni, M. Arca, F. Demartin, F. A. Devillanova, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis, and G. Verani *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, p. 4538, 2002.

[122] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. L. Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, and G. Hoatson *Magn. Reson. Chem.*, vol. 40, p. 70, 2002.

[123] J. Wachtveitl, T. Nägele, B. Puell, W. Zinth, M. Krüger, S. Rudolph-Böhner, D. Oesterhelt, and L. Moroder *J. Photochem. Photobiol. A : Chemistry*, vol. 105, p. 283, 1997.

[124] M. Giraud, A. Léaustic, R. Guillot, P. Yu, P. G. Lacroix, K. Nakatani, R. Pansu, and F. Maurel *J. Mater. Chem.*, vol. 17, p. 4414, 2007.

[125] J. W. Steed and J. L. Atwood, *Supramolecular chemistry.* Wiley-Chichester, 2000.

[126] P. Atkins and J. de Paula, *Physical chemistry, 8th ed.* Oxford University Press, 2008.

[127] G. N. Lewis *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 38, p. 762, 1916.

[128] L. Pauling *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 53, p. 1367, 1931.

[129] W. Heitler and F. London *Z. Physik*, vol. 44, p. 455, 1927.

[130] F. London *Z. Physik*, vol. 46, p. 455, 1928.

[131] IUPAC, "Compendium of chemical terminology, 2nd ed," 1997.

[132] T. S. Moore and T. F. Winmill *J. Chem. Soc., Trans.*, vol. 101, p. 1635, 1912.

[133] W. M. Latimer and W. H. Rodebush *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 42, p. 1419, 1920.

[134] M. L. Huggins, *No hard copy of this document remains !* PhD thesis, Chemical Laboratory of the University of California, Berkeley, CA, 1919.

[135] C. Kasper *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 53, p. 2424, 1931.

[136] A. Bondi *J. Phys. Chem.*, vol. 68, p. 441, 1964.

[137] L. Pauling *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 51, p. 1010, 1929.

[138] R. D. Shannon *Acta Cryst. Sect. A*, vol. 32, p. 751, 1976.

[139] B. A. Katz and A. Kossiakoff *J. Biol. Chem.*, vol. 261, p. 15480, 1986.

[140] R. E. Rosenfield, Jr., R. Parthasarathy, and J. D. Dunitz *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 99, p. 4860, 1977.

[141] M. Esseffar, R. Herrero, E. Quintanilla, J. Z. Dávalos, P. Jiménez, J.-L. M. Abboud, M. Y. nez, and O. Mó *Chem. Eur. J.*, vol. 13, p. 1796, 2007.

[142] F. H. Allen, C. M. Bird, R. S. Rowland, and P. R. Raithby *Acta Cryst. Sect. B*, vol. 53, p. 696, 1997.

[143] J. P. Lommerse, A. J. Stone, R. Taylor, and F. H. Allen *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, p. 3108, 1996.

[144] P. Pyykkö *Chem. Rev.*, vol. 97, p. 597, 1997.

[145] C. Réthoré, A. Madalan, M. Fourmigué, E. Canadell, E. B. Lopes, M. Almeida, R. Clérac, and N. Avarvari *New J. Chem.*, vol. 31, p. 1468, 2007.

[146] J. G. Angyan, R. A. Poirier, A. Kucsman, and I. G. Csizmadia *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 109, p. 2237, 1987.

[147] M. Iwaoka, S. Takemoto, and S. Tomoda *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, p. 10613, 2002.

[148] W. Nakanishi, S. Hayashi, and T. Arai *Chem. Comm.*, vol. 20, p. 2416, 2002.

[149] K. W. Klinkhammer and P. Pyykkö *Inorg. Chem.*, vol. 34, p. 4134, 1995.

[150] C. Bleiholder, D. B. Werz, H. Köppel, and R. Gleiter *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, p. 2666, 2006.

[151] C. Bleiholder, R. Gleiter, D. B. Werz, and H. Köppel *Inorg. Chem.*, vol. 46, p. 2249, 2007.

[152] C. Møller and M. S. Plesset *Phys. Rev.*, vol. 46, p. 618, 1934.

[153] M. Born and J. R. Oppenheimer *Ann. Phys.*, vol. 84, p. 457, 1927.

[154] P. Hohenberg and W. Kohn *Phys. Rev. B*, vol. 136, p. 864, 1964.

[155] W. Kohn and L. J. Sham *Phys. Rev. A*, vol. 140, p. 1133, 1965.

[156] P. Sanz, M. Y. nez, and O. Mó *J. Phys. Chem. A*, vol. 106, p. 4661, 2002.

[157] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D.

Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, "Gaussian 03, Revision D.02." Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.

[158] A. E. Reed, L. A. Curtiss, and F. Weinhold *Chem. Rev.*, vol. 88, p. 899, 1988.

[159] A. E. Reed and F. Weinhold *J. Chem. Phys.*, vol. 78, p. 4066, 1983.

[160] J. P. Foster and F. Weinhold *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 102, p. 7211, 1980.

[161] J. E. Carpenter. PhD thesis, University of Wisconsin, Madison, WI, 1987.

[162] J. E. Carpenter and F. Weinhold *J. Mol. Struc. THEOCHEM*, vol. 169, p. 41, 1988.

[163] B. Jeziorski, R. Moszynski, and K. Szalewicz *Chem. Rev.*, vol. 94, p. 1887, 1994.

[164] R. Bukowski, W. Cencek, P. Jankowski, B. Jeziorski, M. Jeziorska, S. A. Kucharski, V. F. Lotrich, A. J. Misquitta, R. Moszynski, K. Patkowski, R. Podeszwa, S. Rybak, K. Szalewicz, H. L. Williams, R. J. Wheatley, P. E. S. Wormer, , and P. S. Zuchowski, "Sapt2006 : An *ab initio* program for many-body symmetry-adapted perturbation theory calculations of intermolecular interaction energies."

[165] W. Pauli *Z. Physik*, vol. 43, p. 601, 1927.

[166] D. R. Hartree *Proc. Cambridge Phil. Soc. Math. Phys. Sci.*, vol. 24, p. 328, 1928.

[167] V. Fock *Z. Physik*, vol. 61, p. 126, 1930.

[168] J. C. Slater *Phys. Rev.*, vol. 34, p. 1293, 1929.

[169] V. R. Saunders and M. F. Guest, "Atmol program package, SERC Daresbury laboratory, Daresbury, UK."

[170] S. Grimme *J. Comput. Chem.*, vol. 25, p. 1463, 2004.

[171] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, and C. Kölmel *Chem. Phys. Lett.*, vol. 162, p. 165, 1989.

[172] Z.-X. Wang, B.-S. Zheng, X.-Y. Yu, and P.-G. Yi *J. Mol. Struc. THEOCHEM*, vol. 857, p. 13, 2008.

[173] N. Hergué, P. Leriche, P. Blanchard, M. Allain, N. Gallego-Planas, P. Frère, and J. Roncali *New J. Chem.*, vol. 32, p. 932, 2008.

[174] D. Borchers and A. Weiss *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, vol. 90, p. 718, 1986.

[175] M. Geselle and H. Fuess *Acta Cryst. Sect. C : Cryst. Struc. Comm.*, vol. 51, p. 242, 1995.

[176] R. D. Willett, K. R. Maxcy, and B. Twamley *Inorg. Chem.*, vol. 41, p. 7024, 2002.

[177] I. Lofving *Acta Chem. Scand. serie A : Phys. and Inorg. Chem*, p. 715, 1976.

[178] G. C. Papavassiliou, J. B. Koutselas, and D. J. Lagouvardos *Z. Naturforsch.*, vol. 48.

[179] J. Calabrese, N. L. Jones, R. L. Harlow, N. Herron, D. Thorn, and Y. Wang *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 113, p. 2328, 1991.

[180] J. L. Knutson, J. D. Martin, and D. B. Mitzi *Inorg. Chem.*, vol. 44, p. 4699, 2005.

[181] C. Kittel, *Introduction to solid state physics.* John Wiley ans Sons, Inc. New York, 1976.

[182] C. Iung and E. Canadell, *Description orbitalaire de la structure électronique des solides.* Ediscience International, 1997.

[183] J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, p. 3865, 1996.

[184] G. Kresse and J. Furthmüller *Comput. Mater. Sci.*, vol. 6, p. 15, 1996.

[185] G. Kresse and J. Furthmüller *Phys. Rev. B*, vol. 54, p. 11169, 1996.

[186] P. E. Blöchl *Phys. Rev. B*, vol. 50, p. 17953, 1994.

[187] G. Kresse and D. Joubert *Phys. Rev. B*, vol. 59, p. 1758, 1999.

[188] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvaniscka, and J. Luitz, *An augmented plane wave+local orbitals program for calculating crystal properties.* Techn. Universität Austria, 2001.

[189] D. Singh, *Planewaves, pseudopotentials and the* LAPW*-method.* Kluwer Academic Publishing, 1994.

[190] O. K. Andersen *Phys. Rev. B*, vol. 12, p. 3060, 1975.

[191] D. D. Koeling and G. O. Arbman *J. Phys. F*, vol. 5, p. 2041, 1975.

[192] K. S. P. Blaha and G. K. H. Madsen *Comput. Phys. Comm.*, vol. 147, p. 71, 2002.

[193] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos *Rev. Modern Phys.*, vol. 64, p. 1045, 1992.

[194] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of* (L)APW*-methods : an introduction.* Instituut voor Kern - en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium, 2002.

[195] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical Recipes - The art of scientific computing, 3rd ed.* Cambridge University Press, 2007.

[196] E. Katchalski and D. B. Ishai *J. Org. Chem.*, vol. 15, p. 1067, 1950.

[197] J. M. Dumas, L. Gomel, and M. Guerin, *Molecular interactions involving organic halides - The chemistry of functional groups, supplement D.* 1983, 1972.

[198] G. R. Desiraju and R. Parthasarathy *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 111, p. 8725, 1989.

[199] S. Wang, D. B. Mitzi, C. A. Field, and A. M. Guloy *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, p. 5297, 1995.

[200] J. Wang, Z. Tang, and A. M. Guloy *Chem. Comm.*, vol. 18, p. 1833, 1999.

[201] M. C. Etter and J. C. MacDonald *Acta Cryst. Sect. B*, vol. 46, p. 256, 1990.

[202] D. B. Mitzi, C. D. Dimitrakopoulos, and L. Kosbar *Chem. Mater.*, vol. 13, p. 3728, 2001.

[203] Z. Xu, D. B. Mitzi, C. D. Dimitrakopoulos, and K. R. Maxcy *Inorg. Chem.*, vol. 42, p. 2031, 2003.

[204] Y. H. Chang, C. H. Park, and K. Matsuishi *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 42, p. 889, 2004.

[205] C. J. Bradley and A. P. Cracknell, *The mathematical theory of symmetry in solids - representation theory for point groups and space groups.* Clarendon Press, Oxford, 1972.

[206] N. Louvain and N. Mercier, "doi :10.1016/j.solidstatesciences.2007.12.034," *Solid State Sc.*, vol. 00, p. 00, 2008.

Annexe A

Partie expérimentale

Sommaire

A.1 Appareillages 233
A.1.1 Diffraction des rayons X sur poudre 233
A.1.2 Analyses thermiques 234
A.1.3 Mesures optiques 234
A.2 Synthèses solvothermales 234
A.2.1 Mode opératoire 234
A.2.2 Caractérisation 237
A.3 Synthèses par évaporation 243
A.3.1 Mode opératoire 243
A.3.2 Caractérisation 245
A.4 Synthèses sous atmosphère inerte 247
A.4.1 Mode opératoire 247
A.4.2 Caractérisation 249

A.1 Appareillages

A.1.1 Diffraction des rayons X sur poudre

Les diagrammes de diffraction sur poudre [1] ont été enregistrés sur un diffractomètre Bruker D8 Advance (radiation Cu $K_{\alpha 1,2}$) équipé d'un détecteur linéaire "ultra-rapide" Vantec et d'une chambre en température TTK-450 Anton-Paar.

1. le terme "spectre", bien que souvent utilisé par abus de langage, fait référence à la variation de l'énergie au cours du temps - en diffraction de laboratoire, la longueur d'onde incidente est fixe, il convient donc de parler de diagramme, et non de spectre

A.1.2 Analyses thermiques

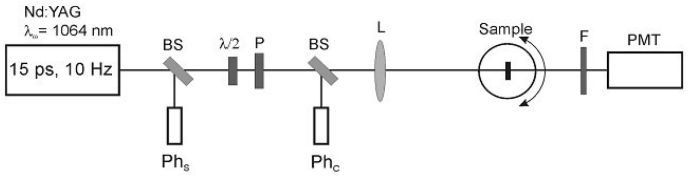
Les analyses thermiques ATG (Analyse Thermo-Gravimétrique) et DSC (Differential Scanning Calorimetry) ont été réalisées à l'aide des appareils TA-TGA-2050 et TA-DSC-2010, sous atmosphère d'azote, et en utilisant communément des rampes de consigne de 10°C/min.

A.1.3 Mesures optiques

Les propriétés optiques non linéaires (GSH et GTH) ont été étudiées à la longueur d'onde 1064ñm, générée par un laser de type Q-switch Nd :YAG (modèle Continuum Leopard D-10) avec une impulsion de 15 ps et une puissance moyenne de 1,0 mJ par impulsion avec une fréquence de répétition de 10 Hz. L'énergie du faisceau fondamental est changée au moyen d'une lame demi-onde et d'un polariseur Glan. Le faisceau est focalisé sur l'échantillon au moyen d'une lentille de distance focale 250 mm. Les mesures GSH et GTH en fonction de la température ont effectuées à angle fixe avec l'axe perpendiculaire à la direction de propagation du faisceau, avec des rampes de consigne de température égales à 0,3 $K.min^{-1}$.

Les cristaux de l'échantillon et de la référence utilisée sont broyés et tamisés de manière à avoir une taille de grain homogène comprise entre 125 et 250 μm, puis sont placés entre deux lames de microscope. La même quantité d'échantillon est utilisée afin d'obtenir des résultats comparables.

Les intensités GSH et GTH ont été détectées grâce à un photomultiplicateur Hamamastu R 1828-01 et intégrées puis analysées par le programme LabView.



Experimental setup of SHG and THG: BS: beam splitter, λ/2: half wave plate, P: Glan polarizer, L: convergent lens (250 mm), F: selective spectral filter (532 nm for SHG and 355 nm for THG), Phs: synchronization photodiode, Phc: control photodiode, PMT: photomultiplier.

Figure A.1 – Montage expérimental de Génération de Seconde et Troisième Harmonique

A.2 Synthèses solvothermales

A.2.1 Mode opératoire

Les synthèses solvothermales sont réalisés au moyen de bombes Téflon® de 25 mL de volume interne, et d'autoclaves en acier PARR. Les solvants

sont utilisés sans préparation préalable. L'acide iodhydrique (stabilisé avec de l'acide hypophosphorique) utilisé est conservé à 4°C. Une fois le mélange réactionnel préparé (réactifs, solvant(s) et acide), les autoclaves sont placés dans une étuve programmable pour suivre un cycle de montée/paler/descente en température.

Les rendements présentés sont calculés à partir de la quantité initiale du sel d'ahlogénure métallique et représente une moyenne de plusieurs expériences (trois au minimum).

Récapitulatifs expérimentaux des synthèses solvothermales

$\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$	PbI_2	184,4 mg	4.10^{-4} mol	acétonitrile	4 mL
	Cystamine ;2HCl	90,08 mg	4.10^{-4} mol	HI	1 mL
	Cycle	2/10/160 hrs - 100°C		rendement	20-30%
$\alpha - [(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$	BiI_3	353,8 mg	6.10^{-4} mol	méthanol	4 mL
	Cystamine ;2HCl	67,56 mg	3.10^{-4} mol	HI	3,96 mL
	Cycle	2/2/12 hrs - 85°C		rendement	71%
($[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiBr_5$, $[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]SbI_5$, $[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]SbBr_5$: mode op. identique avec $BiBr_3$, SbI_3 ou $SbBr_3$, et HI ou Hbr)					
$\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$	PbI_2	146,3 mg	$3{,}17.10^{-3}$ mol	éthanol	4 mL
	Cystamine ;2HCl	71,41 mg	$3{,}17.10^{-3}$ mol	acétonitrile	4 mL
				HI	1 mL
	Cycle	2/3/50 hrs - 80°C		rendement	50%
$[NC–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$	PbI_2	138,3 mg	3.10^{-4} mol	méthanol	4 mL
	Aminopropionitrile	43,8 μL	6.10^{-4} mol	HI	0,5 mL
	Cycle	2/2/12 hrs - 85°C		rendement	80%
$(C_{12}H_{14}N_2)_4Bi_2I_9 \cdot I_3$	BiI_3	176,9 mg	3.10^{-4} mol	DMSO	2 mL
	Méthylviologène ;2HCl	77,15 mg	3.10^{-4} mol	HI	0,5 mL
	Cycle	1/3/15 hrs - 150°C		rendement	-

A.2.2 Caractérisation

A.2.2.1 $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$

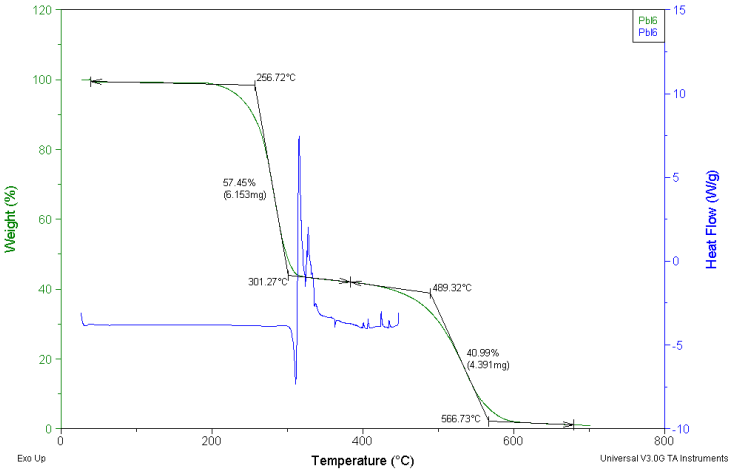


Figure A.2 – Diagramme ATG (en vert) -DSC (en bleu)

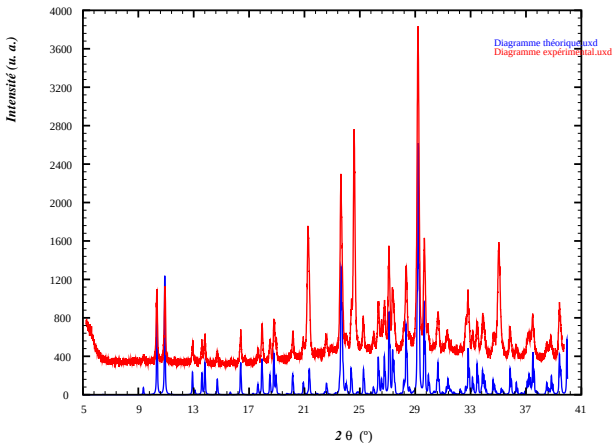


Figure A.3 – Diffraction des rayons X sur poudre à 293 K - diagramme théorique (en bleu) et expérimental (en rouge)

A.2.2.2 $\alpha - [(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$

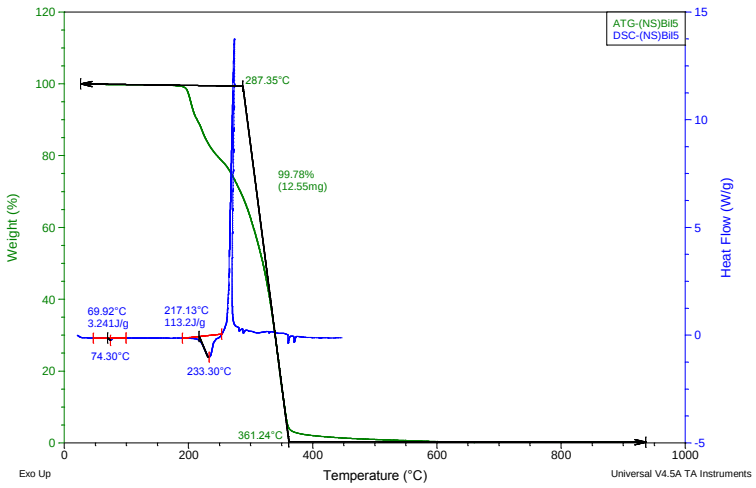


Figure A.4 – Diagramme ATG (en vert) -DSC (en bleu)

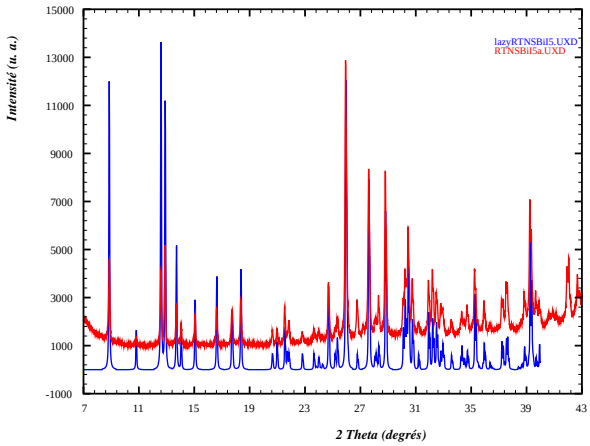


Figure A.5 – Diffraction des rayons X sur poudre à 298 K - diagramme théorique (en bleu) et expérimental (en rouge)

A.2.2.3 $\beta - [(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$

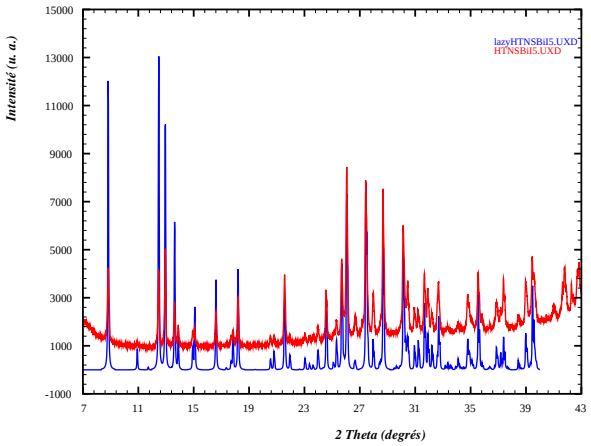


Figure A.6 – Diffraction des rayons X sur poudre à 358 K - diagramme théorique (en bleu) et expérimental (en rouge)

A.2.2.4 $[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]SbI_5$

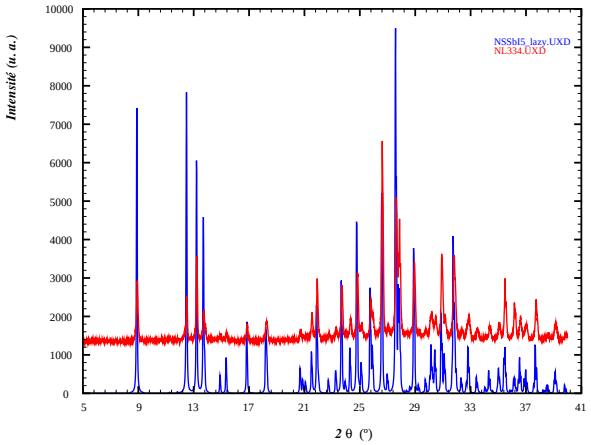


Figure A.7 – Diffraction des rayons X sur poudre à 293 K - diagramme théorique (en bleu) et expérimental (en rouge)

A.2.2.5 $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$

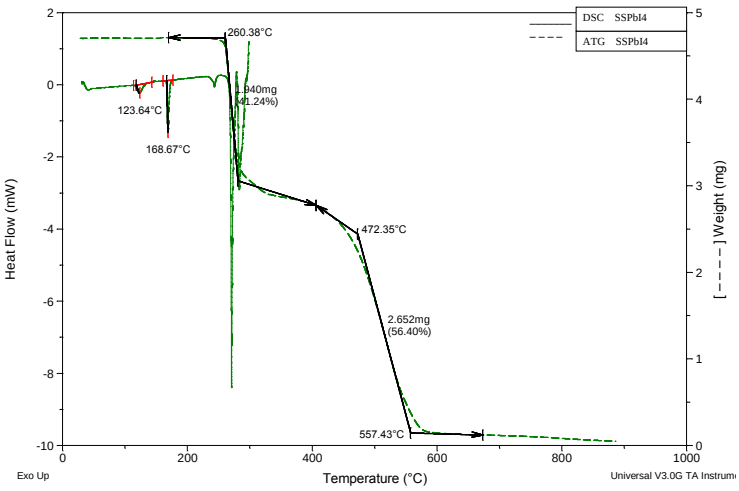


Figure A.8 – Diagramme ATG (en pointillés) -DSC (en traits pleins)

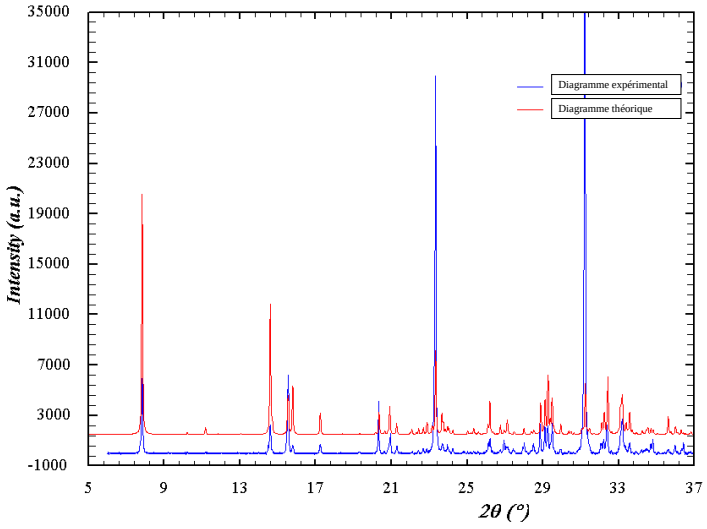


Figure A.9 – Diffraction des rayons X sur poudre à 293 K - diagramme théorique (en bleu) et expérimental (en rouge)

A.2.2.6 $\beta - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$

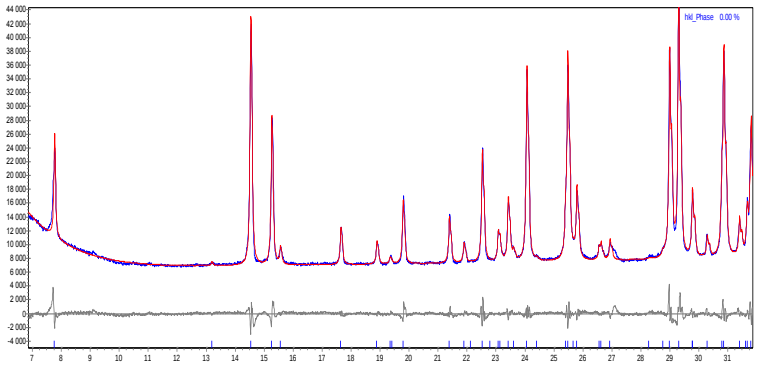


Figure A.10 – Diffraction des rayons X sur poudre à 323 K (après chauffage de l'échantillon à 433 K) - Affinement de profil du diagramme expérimental

A.2.2.7 $[NC–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$

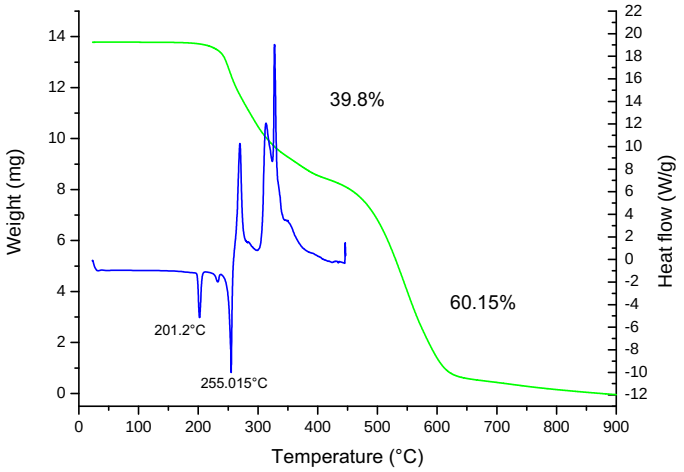


Figure A.11 – Diagramme ATG (en vert) -DSC (en bleu)

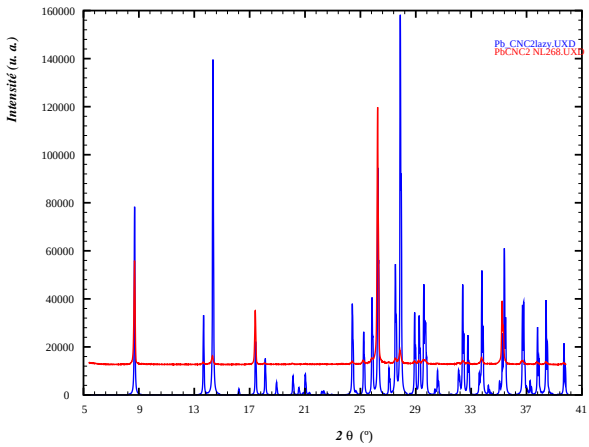


Figure A.12 – Diffraction des rayons X sur poudre à 293 K - diagramme théorique (en bleu) et expérimental (en rouge) - orientation préférentielle $0k0$

A.3 Synthèses par évaporation

A.3.1 Mode opératoire

Les synthèses par évaporation sont réalisés en plaçant les réactifs dans un erlenmeyer et en les solubilisant dans un solvant donné, sous agitation et chauffage. L'erlenmeyer est couvert d'un verre de montre. Ensuite, les solutions peuvent être filtrées à chaud selon les cas avant d'être placées sous une sorbonne pour évaporation. Dans le cas d'évaporation plus lente, l'erlenmeyer sera recouvert de parafilm percé d'un ou plusieurs trous.

Les rendements présentés sont calculés à partir de la quantité initiale du sel d'halogénure métallique et représente une moyenne de plusieurs expériences (trois au minimum).

Récapitulatifs expérimentaux des synthèses par évaporation

$[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]BiI_5$	BiI_3	241,8 mg	$4{,}1.10^{-4}$ mol	acétonitrile	30 mL
	Cystamine ;2HCl	90,7 mg	$4{,}0.10^{-4}$ mol	H_2O	5-10 mL
				HI	0,5 mL
		4 hrs à 50-70°C		rendement	41%
$[HO_2C–(C_6H_{10})–CH_2–NH_3]_2BiI_4$	BiI_3	120,0 mg	$2{,}03.10^{-4}$ mol	éthanol	15 mL
	acide trans-4-(aminométhyl)-			H_2O	10 mL
	cyclohexane carboxylique	47,8 mg	3.10^{-4} mol	HI	0,25 mL
		1 hrs à 60-80°C		rendement	-

A.3.2 Caractérisation

A.3.2.1 $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]BiI_5$

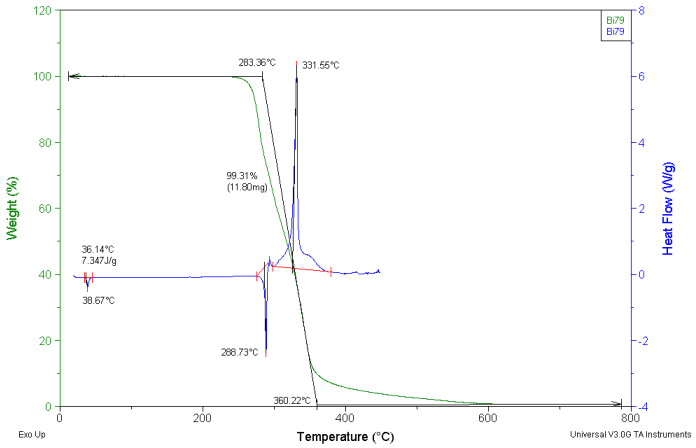


Figure A.13 – Diagramme ATG (en vert) -DSC (en bleu)

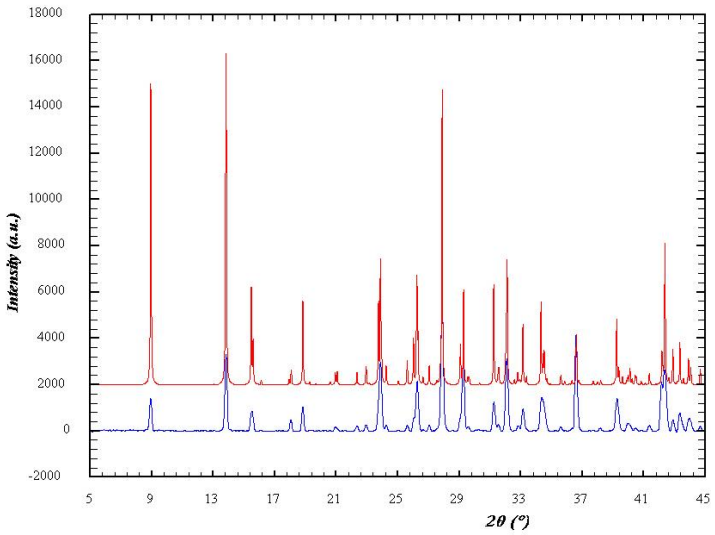


Figure A.14 – Diffraction des rayons X sur poudre à 293 K - diagramme théorique (en bleu) et expérimental (en rouge)

A.3.2.2 $[HO_2C–(C_6H_{10})–CH_2–NH_3]_2BiI_4$

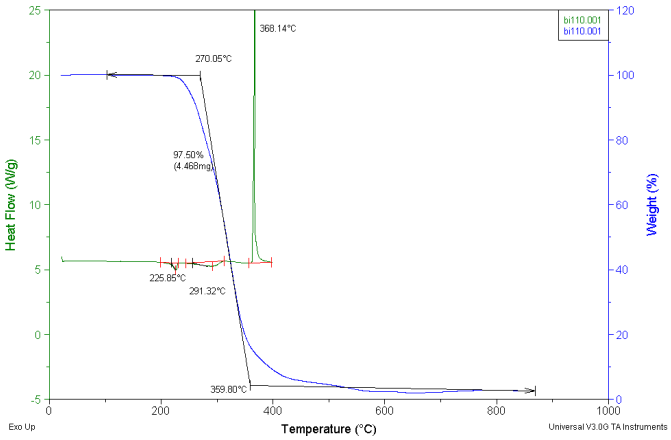


Figure A.15 – Diagramme ATG (en bleu) -DSC (en vert)

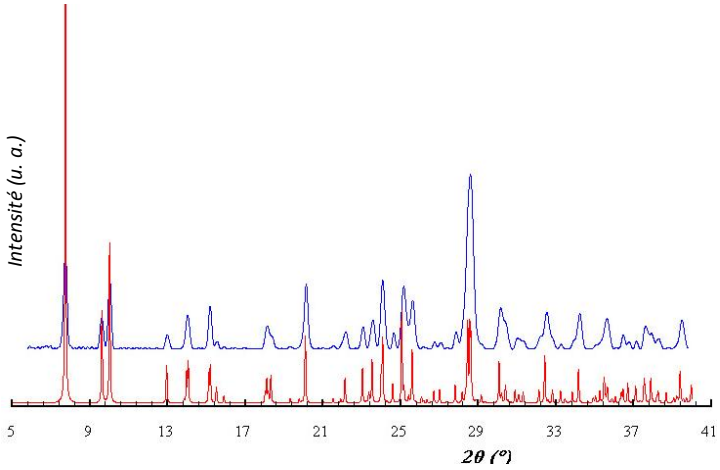


Figure A.16 – Diffraction des rayons X sur poudre à 293 K - diagramme théorique (en rouge) et expérimental (en bleu)

A.4 Synthèses sous atmosphère inerte

A.4.1 Mode opératoire

Les synthèses sous atomsphère inerte d'azote ou d'argon ont été réalisées en schlenk sur une double rampe vide/(Ar ou N_2). Les solvants employés sont tous de grade "HPLC", distillés et dégazés au minimum trois fois (trois cycles vide/(Ar ou N_2)) avant d'être utilisés. L'acide iodhydrique commercial, stabilisé avec de l'acide hypophosphorique, est placé intégralement dans un schlenk, dégazé trois fois avant chaque utilisation et conservé tel quel à 4°C. L'hydroxyéthylamine est distillée avant utilisation et conservée en boîte à gants.

Les réactifs sont introduits séparément dans des schlenks en boîte à gants et connectés ensuite à la double rampe. Le solvant est ensuite ajouté sur chaque réactif au moyen d'une canule, puis l'acide est enfin ajouté. Une fois les réactifs solubilisés, on transfert à la canule sans attendre la solution de sel d'ammonium sur la solution (incolore à jaune pâle selon les solvants) acidifiée d'iodure d'étain (II). La solution résultante peut être chauffée modérément afin de redissoudre d'éventuels précipités, et selon les cas, la solution sera refroidie jusqu'à l'ambiante ou bien elle sera transférée à nouveau du schlenk vers un tricol où sera appliqué un flux de gaz inerte pour évaporer le solvant.

Les rendements présentés sont calculés à partir de la quantité initiale du sel d'halogénure métallique et représente une moyenne de plusieurs expériences (trois au minimum).

Récapitulatifs expérimentaux des synthèses en schlenk

$[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]SnI_4$	SnI_2	111,8 mg	3.10^{-4} mol	éthanol	5 mL
	Cystamine ;2HCl	40,5 mg	$1{,}8.10^{-4}$ mol	HI	1 mL
		30 min à 60°C		rendement	35%
				cristallisation au refroidissement	
$[Cl–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$	SnI_2	111,8 mg	3.10^{-4} mol	méthanol	5 mL
	2-chloroéthylamine ;HCl	139,2 mg	6.10^{-4} mol	HI	0,5 mL
		15 min à 25°C		rendement	60-65%
$[Br–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$	SnI_2	111,8 mg	3.10^{-4} mol	méthanol	5 mL
	2-bromooéthylamine ;HCl	122,9 mg	6.10^{-4} mol	HI	0,5 mL
		15 min à 25°C		rendement	40%
$[NC–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$	SnI_2	111,8 mg	3.10^{-4} mol	méthanol	10 mL
	Aminopropionitrile	43,8 μL	6.10^{-4} mol	HI	1 mL
		15 min à 40°C		rendement	70-75%
				cristallisation au refroidissement	
$[HO–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$	SnI_2	223,6 mg	6.10^{-4} mol	éthanol	5 mL
	hydroxyéthylamine	72,5 μL	12.10^{-4} mol	HI	1 mL
		15 min à 25°C		rendement	45-50%

A.4.2 Caractérisation

A.4.2.1 $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]SnI_4$

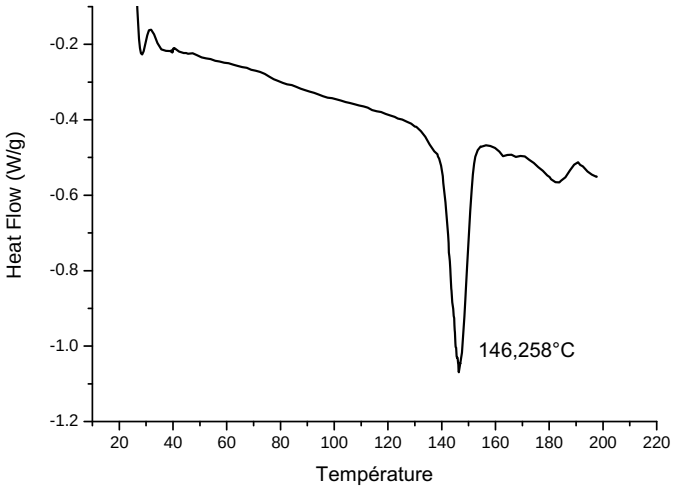


Figure A.17 – Diagramme DSC

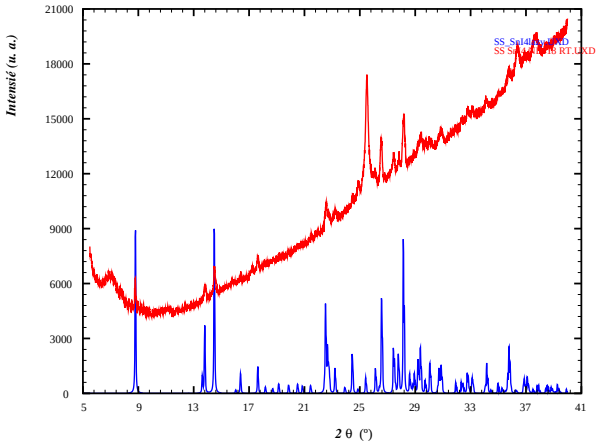


Figure A.18 – Diffraction des rayons X sur poudre à 293 K - diagramme théorique (en bleu) et expérimental (en rouge)

A.4.2.2 $[Cl–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$

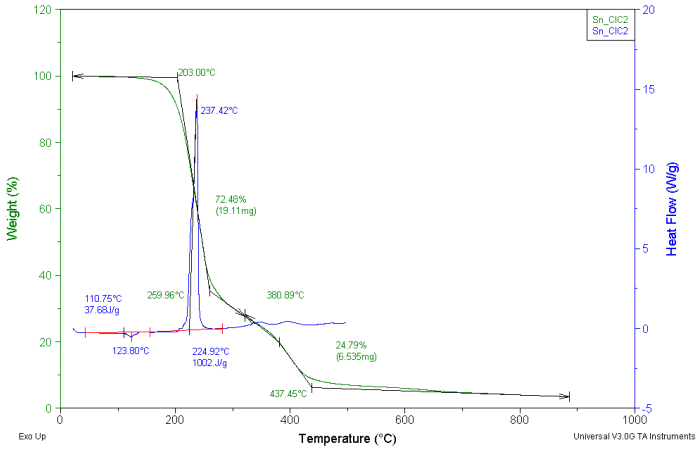


Figure A.19 – Diagramme ATG (en vert) -DSC (en bleu)

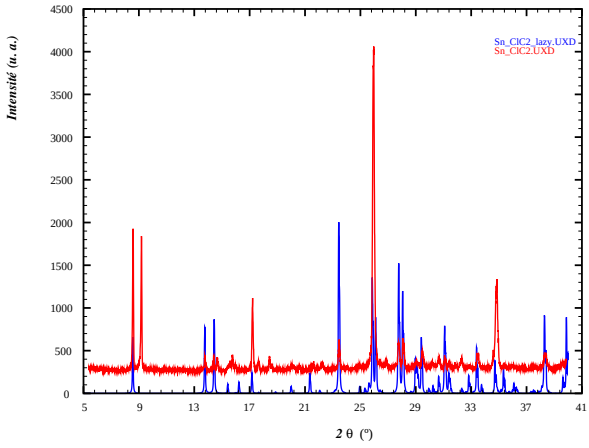


Figure A.20 – Diffraction des rayons X sur poudre à 293 K - diagramme théorique (en bleu) et expérimental (en rouge)

A.4.2.3 $[Br–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$

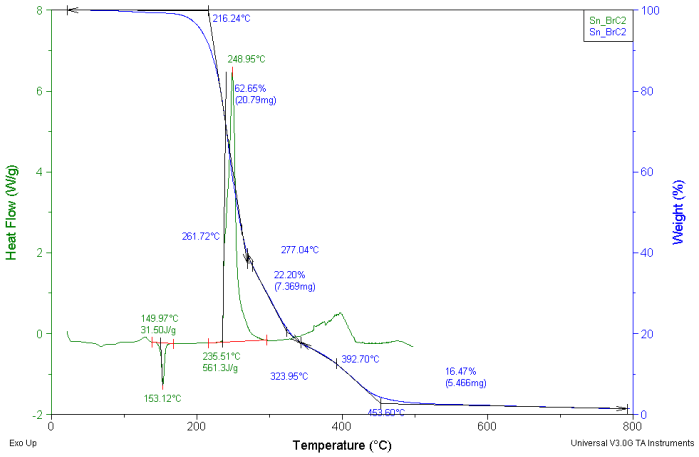


Figure A.21 – Diagramme ATG (en vert) -DSC (en bleu)

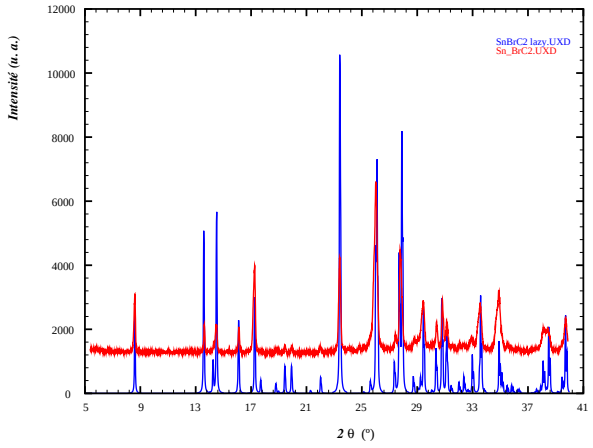


Figure A.22 – Diffraction des rayons X sur poudre à 293 K - diagramme théorique (en bleu) et expérimental (en rouge)

A.4.2.4 $[NC–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$

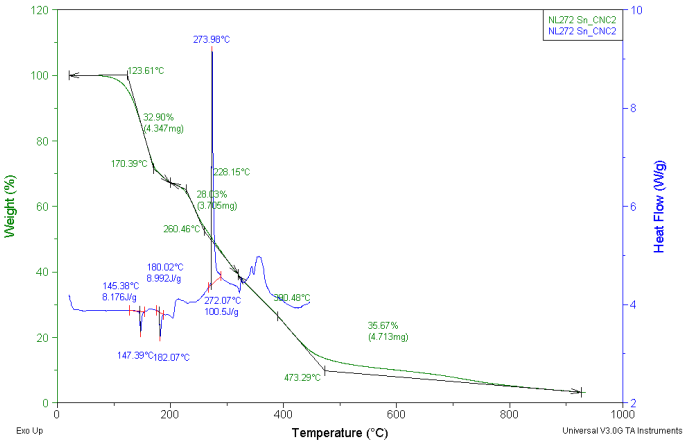


Figure A.23 – Diagramme ATG (en vert) -DSC (en bleu)

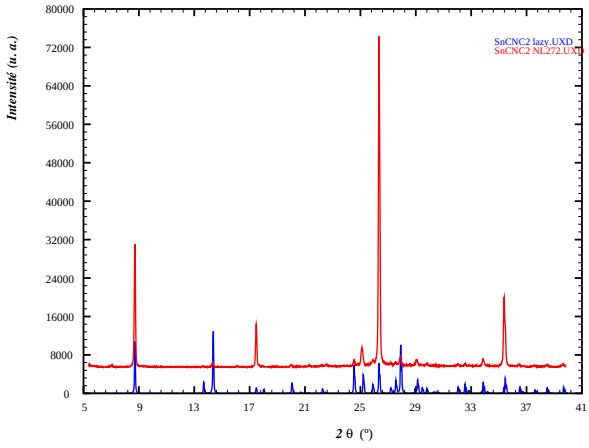


Figure A.24 – Diffraction des rayons X sur poudre à 293 K - diagramme théorique (en bleu) et expérimental (en rouge) - orientation préférentielle selon $0k0$

A.4.2.5 $[HO–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$

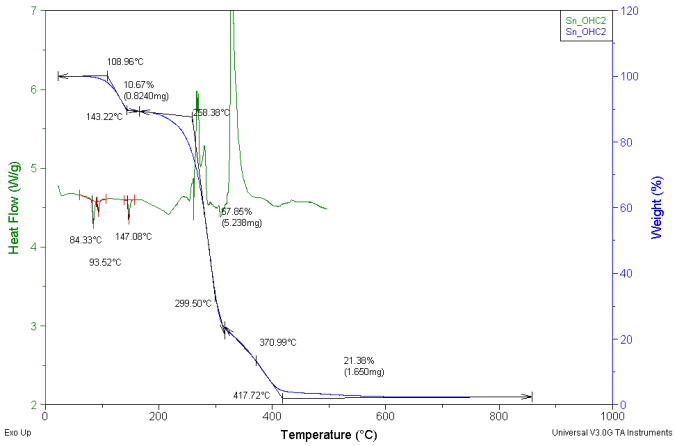


Figure A.25 – Diagramme ATG (en vert) -DSC (en bleu)

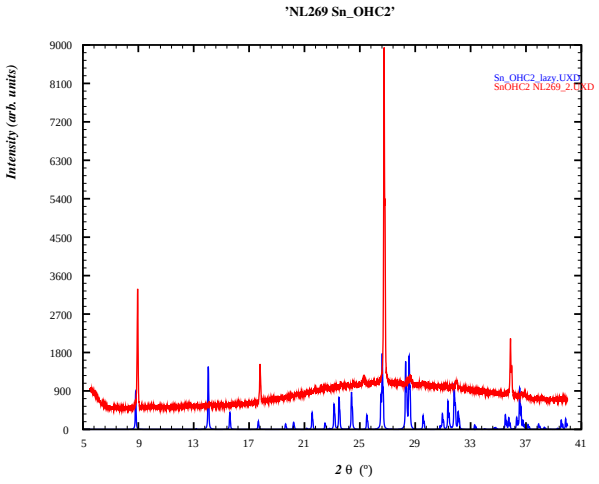


Figure A.26 – Diffraction des rayons X sur poudre à 293 K - diagramme théorique (en bleu) et expérimental (en rouge) - orientation préférentielle selon $00l$

Annexe B

Données théoriques

Sommaire

B.1 Energies et paramètres Optimisés 255
B.1.1 Energies calculées par la méthode MP2 255
B.1.2 Energies calculées par la méthode MP2 sur les géométries optimisées par DFT 258
B.1.3 Paramètres géométriques optimisés par MP2 260
B.1.4 Paramètres géométriques optimisés par DFT 265
B.1.5 Paramètres non-optimisés par DFT 269
B.1.6 Paramètres cristallographiques 271
B.2 Résultats SAPT détaillés 275

B.1 Liste des géométries optimisées des modèles A-Gopt, J, L et M, et des géométries expérimentales G, H et R, et les énergies correspondantes

B.1.1 Energies calculées par la méthode MP2

	Energie totale des systèmes (kcal.mol^{-1})					Résultats		
		DCBS		MCBS		(kcal.mol^{-1} - E_{int} en u. a.)		
Modèle	Dimère	Monomère 1	Monomère 2	Monomère 1	Monomère 2	δ(BSSE)	E_{tot}	E_{int}
A	-954.477999	-477.236755	-477.236795	-477.236160	-477.236170	0.001220	-954.476779	-2.79
B	-1007.332670	-530.089572	-477.236957	-530.088951	-477.236173	0.001406	-1007.331264	-3.85
C	-1352.201830	-874.959994	-477.236859	-874.959380	-477.236168	0.001305	-1352.200525	-3.12
D	-1352.201562	-477.236848	-874.960103	-477.236174	-874.959389	0.001388	-1352.200174	-2.89
E	-1352.201608	-477.236854	-874.960075	-477.236148	-874.959374	0.001407	-1352.200201	-2.93
F	-1405.055613	-530.089581	-874.960132	-530.088968	-874.959376	0.001369	-1405.054243	-3.70
Dbis	-1405.054932	-530.089632	-874.960083	-530.088966	-874.959369	0.001379	-1405.053553	-3.27
Ebis	-1749.924762	-874.959995	-874.960083	-874.959388	-874.959384	0.001306	-1749.923456	-2.93
Fbis	-1749.925006	-874.960103	-874.960047	-874.959389	-874.959351	0.001409	-1749.923597	-3.04
Gopt	-1749.925414	-874.960218	-874.960131	-874.959345	-874.959385	0.001619	-1749.923796	-3.17
Gexp	-1749.820897	-874.908055	-874.909094	-874.907569	-874.908632	0.000948	-1749.819948	-2.35
H1-H2/H3-H4	-3499.643389	-1749.821269	-1749.821269	-1749.820897	-1749.820897	0.000745	-3499.642644	-0.53
H1/H2-H3-H4	-3499.643389	-874.909103	-2624.730678	-874.908632	-2624.730169	0.000979	-3499.642410	-2.26
H1/H2/H3/H4	-3499.643389	-874.909103	-874.908409	-874.908632	-874.907569	0.002621	-3499.640768	-5.25
		-874.908409	-874.909102	-874.907570	-874.908632			
H1/H2-H3/H4	-3499.643389	-1749.818262	-1749.818020	-1749.817319	-1749.817000	0.001964	-3499.641425	-4.46

...continué...

J	-581.186832	-51.093502	-530.089392	-51.092978	-530.088977	0.000940	-581.185892	-2.47
L	-528.334436	-477.236734	-51.093498	-477.236176	-51.092968	0.001088	-528.333348	-2.64
M	-926.056819	-51.093476	-874.959878	-51.092975	-874.959400	0.000978	-926.055840	-2.17
R1	-926.042567	-874.955714	-51.092486	-874.955099	-51.091785	0.001316	-926.041251	3.53
R2	-926.048989	-874.955543	-51.092271	-874.955103	-51.091785	0.000926	-926.048063	-0.74
R3	-926.049359	-874.955391	-51.092175	-874.955103	-51.091785	0.000679	-926.048680	-1.12

B.1.2 Energies calculées par la méthode MP2 sur les géométries optimisées par DFT

	Energie totale des systèmes (kcal.mol^{-1})					Résultats		
		DCBS		MCBS		(kcal.mol^{-1} - E_{int} en u. a.)		
Modèle	Dimère	Monomère 1	Monomère 2	Monomère 1	Monomère 2	δ(BSSE)	E_{tot}	E_{int}
A	-954.477235	-477.236518	-477.236500	-477.236001	-477.236003	0.001013	-954.476221	-2.65
B	-1007.330667	-477.236603	-530.088418	-477.236008	-530.087988	0.001026	-1007.329641	-3.54
C	-1352.200170	-477.236497	-874.959327	-477.236009	-874.958886	0.000929	-1352.199241	-2.73
D	-1352.198814	-874.959196	-477.236381	-874.958887	-477.236000	0.000691	-1352.198123	-2.03
E	-1405.052417	-874.959325	-530.088293	-874.958866	-530.087982	0.000770	-1405.051647	-3.01
F	-1749.921679	-874.959232	-874.959202	-874.958894	-874.958898	0.000641	-1749.921038	-2.04
Dbis								
Ebis								
Fbis	-1749.922434	-874.959284	-874.959306	-874.958844	-874.958884	0.000863	-1749.921571	-2.41
Gopt								

B.1.3 Paramètres géométriques optimisés par MP2

modèle A

S	3.720177	5.172339	2.430407
S	1.852543	1.599716	2.575816
C	3.391884	4.804050	0.690515
H	4.326407	4.734911	0.129797
H	2.880304	3.841347	0.665723
H	2.749550	5.569825	0.250620
C	4.550080	6.767754	2.233294
H	3.884460	7.493013	1.760887
H	4.814665	7.123334	3.230039
H	5.460363	6.658379	1.640300
C	0.947379	2.658530	3.731221
H	1.483840	3.594651	3.894894
H	-0.021831	2.875042	3.279434
H	0.789955	2.141633	4.680197
C	3.373859	1.381472	3.531509
H	4.034116	0.740209	2.945672
H	3.863137	2.342451	3.698924
H	3.159526	0.894644	4.485228

modèle B

C	-1.425580	1.709150	-0.002582
S	-1.205105	-0.099941	-0.000254
C	-2.843013	-0.547962	0.000930
C	2.289716	-0.672638	-1.373054
S	2.234754	0.505344	-0.001229
C	2.289752	-0.666242	1.376063
H	-1.958393	2.019864	0.894510
H	-0.413156	2.111822	-0.003529
H	-1.959114	2.017461	-0.900076
H	1.425628	-1.339248	-1.343172
H	2.263992	-0.095602	-2.298394
H	3.213639	-1.253125	-1.339980
H	2.264129	-0.084904	2.298710
H	1.425625	-1.332936	1.349342
H	3.213644	-1.246924	1.345629
N	-3.973661	-0.888100	0.001792

modèle C

C	0.776341	-1.488359	-1.060316
S	0.774642	-0.037376	0.034245
S	-2.878664	-0.121072	-0.496213
C	-2.846020	-0.708079	1.214846
C	-2.637458	1.644508	-0.186092
H	1.027003	-2.383347	-0.491282
H	-0.240377	-1.560877	-1.451833
H	1.480040	-1.349615	-1.881568
H	-1.685656	1.816803	0.319566
H	-2.623638	2.145310	-1.155159
H	-3.459789	2.043983	0.410982
H	-2.990769	-1.789229	1.190090
H	-1.881769	-0.484949	1.675128
H	-3.655161	-0.254184	1.790702
S	2.683972	-0.042602	0.776179
C	3.600164	0.867991	-0.503353
H	4.629752	0.947845	-0.145265
H	3.587621	0.325317	-1.448892
H	3.175392	1.863376	-0.630361

modèle D

C	-2.393769	-0.509728	-1.301855
S	-2.830358	-0.180717	0.423626
C	-2.411029	1.578560	0.485020
C	0.901881	-1.545764	1.227884
S	1.616474	-1.183961	-0.405284
H	-1.332023	-0.326016	-1.475018
H	-2.607609	-1.562064	-1.494500
H	-2.997296	0.105324	-1.972595
H	-3.017780	2.141610	-0.227221
H	-2.631625	1.928628	1.494596
H	-1.350287	1.727899	0.275379
H	-0.110211	-1.146365	1.290867
H	0.874700	-2.635811	1.307393
H	1.532558	-1.142509	2.020744
S	1.576149	0.860526	-0.466954
C	3.138595	1.309803	0.347178
H	3.204410	2.399903	0.303550
H	3.137577	0.988001	1.388766
H	3.977836	0.867048	-0.188331

modèle E

C	-1.749574	-1.278317	1.041867
S	-1.938188	0.309445	0.166377
C	-3.486506	0.054125	-0.479327
N	-4.562382	-0.097629	-0.941491
S	1.550524	0.732484	0.809439
C	1.376395	2.068943	-0.410328
H	-1.759081	-2.100245	0.328197
H	-0.778100	-1.219013	1.532000
H	-2.541073	-1.389511	1.781046
H	0.543765	1.853338	-1.079240
H	1.168997	2.977340	0.161002
H	2.300585	2.196709	-0.974108
S	1.803600	-0.916831	-0.376047
C	3.606298	-0.958083	-0.610638
H	3.814505	-1.852780	-1.202733
H	3.943495	-0.076248	-1.155432
H	4.108435	-1.027810	0.353625

modèle F

C	-1.169282	-1.386742	0.878941
S	-1.521029	0.253871	0.179467
S	-3.233986	-0.085342	-0.890331
C	-4.527585	0.130737	0.369048
S	2.130862	0.790189	0.841725
C	1.768134	2.011082	-0.454902
H	-1.017711	-2.109363	0.077647
H	-0.249940	-1.275769	1.457940
H	-1.980395	-1.704975	1.534573
H	0.908610	1.681723	-1.037338
H	1.528612	2.942542	0.064620
H	2.638412	2.164116	-1.093628
H	-5.482920	0.010170	-0.148195
H	-4.440217	-0.627336	1.147813
H	-4.465196	1.128930	0.801539
S	2.443897	-0.917916	-0.240190
C	4.220007	-0.821142	-0.618131
H	4.466491	-1.736761	-1.161754
H	4.433238	0.042598	-1.248173
H	4.797476	-0.772320	0.304485

modèle Dbis

C	-2.033288	-1.668732	-0.314087
S	-2.592483	-0.264780	0.680614
C	-2.924850	0.901089	-0.662278
C	3.514590	-0.683266	0.275776
S	1.738895	-0.908141	-0.044243
S	1.177148	0.945710	-0.702660
C	0.766023	1.801259	0.848429
H	-1.175282	-1.384068	-0.925416
H	-1.733216	-2.457892	0.376582
H	-2.842369	-2.035561	-0.949255
H	-3.700244	0.513154	-1.326199
H	-3.277895	1.828900	-0.209251
H	-2.011584	1.097424	-1.227668
H	3.673509	0.043489	1.072718
H	3.893351	-1.658307	0.592808
H	4.022643	-0.367928	-0.635002
H	0.426699	2.800523	0.562252
H	-0.035682	1.267338	1.357294
H	1.647647	1.887842	1.484103

modèle Ebis

C	-1.898328	-0.443834	1.651208
S	-1.797425	0.140402	-0.072749
C	-3.428913	-0.057448	-0.497308
N	-4.557372	-0.186167	-0.819768
S	1.615273	0.857530	0.631859
S	2.849916	-0.637731	-0.022611
C	1.390097	1.867504	-0.862365
H	-2.220550	-1.483539	1.674271
H	-0.884560	-0.350215	2.040152
H	-2.579418	0.188534	2.218052
H	0.879391	1.298764	-1.639833
H	0.767634	2.715781	-0.567202
H	2.357496	2.221250	-1.217516
C	1.683444	-1.833174	-0.740597
H	2.292316	-2.664886	-1.104337
H	0.990038	-2.191422	0.019720
H	1.137242	-1.392604	-1.574536

modèle Fbis

C	-1.260795	-0.849079	1.575717
S	-1.353238	0.028669	-0.013699
S	-3.221865	-0.475234	-0.684519
C	-4.272157	0.773934	0.116837
S	2.194754	0.936763	0.669328
C	1.722874	1.904433	-0.794911
H	-1.388253	-1.920052	1.418549
H	-0.265214	-0.640623	1.973343
H	-2.016601	-0.473652	2.266074
H	1.141284	1.294444	-1.485937
H	1.101291	2.725839	-0.429857
H	2.614890	2.298757	-1.280993
H	-5.289323	0.592838	-0.239785
H	-4.244901	0.665201	1.201304
H	-3.951880	1.774024	-0.173859
S	3.388845	-0.517806	-0.135106
C	2.185484	-1.787317	-0.632491
H	2.766489	-2.584745	-1.103197
H	1.665303	-2.178663	0.241366
H	1.469257	-1.384518	-1.348141

modèle Gopt

S	1.867990	0.558124	-1.117270
S	-2.014926	0.389640	-0.940934
S	1.553371	-0.614137	0.529855
S	-3.396002	-0.181595	0.456752
C	-1.520832	-1.198283	-1.674287
H	-0.810886	-0.955634	-2.468037
H	-1.026855	-1.827619	-0.933621
H	-2.393764	-1.701766	-2.089284
C	-2.350753	-0.585481	1.888784
H	-3.034068	-0.864108	2.695359
H	-1.691954	-1.424051	1.662824
H	-1.764099	0.284351	2.182467
C	3.184985	-0.598649	1.333456
H	3.448390	0.411041	1.649138
H	3.099163	-1.243722	2.211689
H	3.940841	-0.995566	0.656648
C	1.458347	2.214755	-0.492109
H	2.145401	2.507975	0.302045
H	1.569255	2.896013	-1.339797
H	0.427420	2.226278	-0.140071

B.1.4 Paramètres géométriques optimisés par DFT

modèle A

S	-0.171178	0.008874	0.022268
S	4.210970	0.059032	0.033772
C	0.369264	1.746136	-0.021712
C	0.379968	-0.441698	1.697409
H	0.087546	2.146188	-0.996545
H	-0.129277	2.331822	0.753541
H	1.451799	1.826850	0.092594
H	0.102941	-1.484411	1.857822
H	1.462738	-0.345501	1.796561
H	-0.116919	0.171771	2.451965
C	3.646351	-1.015690	-1.320323
C	6.011311	-0.124671	-0.147797
H	2.555957	-0.993176	-1.308366
H	4.000021	-0.649788	-2.286585
H	3.981729	-2.044412	-1.172274
H	6.479792	0.489588	0.622082
H	6.319031	-1.162440	-0.003434
H	6.347323	0.224060	-1.126565

modèle B

S	-2.261808	0.468460	0.001502
S	1.423508	-0.108006	0.004922
C	-2.396946	-0.695000	1.393512
C	-2.398907	-0.695906	-1.389578
H	-2.338866	-0.109584	2.311697
H	-3.354552	-1.218524	1.371753
H	-1.579750	-1.418686	1.385889
H	-2.343123	-0.110990	-2.308224
H	-1.581190	-1.419024	-1.383216
H	-3.356093	-1.220107	-1.365600
C	3.079338	-0.482040	0.005617
C	1.522437	1.722996	-0.006114
H	0.485336	2.055675	-0.006497
H	2.028309	2.069678	-0.904943
H	2.031085	2.080302	0.886958
N	4.198385	-0.783227	0.006406

modèle C

S	-0.110224	-0.015506	0.029709
S	4.183569	-0.154492	0.186256
C	0.361807	1.738529	-0.080994
C	0.268579	-0.323951	1.782569
H	0.171236	2.059819	-1.105719
H	-0.240321	2.349585	0.594530
H	1.421683	1.877219	0.140236
H	0.020891	-1.366132	1.987626
H	1.328203	-0.166304	1.992073
H	-0.334854	0.313298	2.432283
C	3.680661	-1.072956	-1.313205
H	2.588545	-1.095843	-1.290792
H	4.017917	-0.554112	-2.209749
H	4.064546	-2.092969	-1.300769
S	6.237892	0.001784	0.012392
C	6.851944	-1.543575	0.775935
H	7.942387	-1.473193	0.770431
H	6.501876	-1.629727	1.803892
H	6.550299	-2.418826	0.200819

modèle D

S	0.754888	-0.390487	1.383531
S	5.009104	0.176001	-0.166923
C	1.442227	1.264721	1.749629
H	2.340796	1.356708	1.134667
H	0.739396	2.054211	1.483417
H	1.713653	1.340905	2.801852
C	4.378045	-1.514182	-0.401824
C	5.572475	0.531164	-1.859507
H	3.968882	-1.842153	0.554124
H	3.580715	-1.537518	-1.147242
H	5.178199	-2.196229	-0.696500
H	5.985363	1.540613	-1.858338
H	6.353882	-0.165871	-2.169154
H	4.743786	0.491608	-2.569535
S	-0.829013	-0.572795	2.699859
C	-2.229292	0.179605	1.793340
H	-3.109985	0.042874	2.425639
H	-2.071489	1.245667	1.630899
H	-2.387102	-0.326467	0.841677

modèle E

S	0.469447	0.439397	0.254035
S	4.164490	0.265464	-1.094878
C	0.761918	2.192380	0.690439
H	0.897037	2.721604	-0.255687
H	-0.093761	2.615124	1.216081
H	1.663819	2.292930	1.292339
C	3.885904	-1.524502	-0.809179
H	2.870541	-1.592022	-0.420291
H	3.964530	-2.074197	-1.744863
H	4.591948	-1.905268	-0.074138
S	0.360587	-0.513091	2.086975
C	-1.411959	-0.396639	2.524530
H	-1.530045	-0.953001	3.457398
H	-1.713268	0.637825	2.687264
H	-2.029359	-0.852951	1.752023
C	5.755287	0.220218	-1.680963
N	6.841157	0.234451	-2.085516

modèle F

S	0.239119	0.232718	0.454079
S	4.713017	0.657047	-0.254261
C	0.917226	1.754883	1.210949
H	1.323649	2.347583	0.388168
H	0.138083	2.328028	1.713097
H	1.718740	1.513050	1.907242
C	4.155435	-1.015565	-0.741754
H	3.100141	-1.071429	-0.464445
H	4.251277	-1.167341	-1.816721
H	4.715412	-1.777935	-0.201645
S	-0.351516	-0.901412	2.078790
S	6.732309	0.654094	-0.697500
C	-2.060667	-0.331651	2.398236
H	-2.441430	-0.955305	3.210658
H	-2.079616	0.711493	2.713190
H	-2.683426	-0.470253	1.515377
C	6.787626	1.176071	-2.450511
H	7.845890	1.251792	-2.712155
H	6.313456	0.440550	-3.100143
H	6.315047	2.149438	-2.576680

modèle Fbis

S	-0.010014	-0.018547	0.018559
S	4.541118	0.181653	-0.260417
C	0.552444	1.714616	0.192244
H	0.582750	2.127711	-0.818963
H	-0.154967	2.284748	0.792945
H	1.550048	1.768420	0.627247
C	3.946564	-0.968973	-1.552581
H	2.862048	-1.020942	-1.430480
H	4.178366	-0.599016	-2.551254
H	4.376244	-1.959581	-1.408896
S	-0.222347	-0.657722	1.973502
S	6.599436	0.097130	-0.427422
C	1.444003	-1.268570	2.418603
H	1.365339	-1.632603	3.445969
H	1.740709	-2.090520	1.768434
H	2.186657	-0.472714	2.378468
C	6.982017	1.362567	-1.692560
H	8.071713	1.399543	-1.764938
H	6.571088	1.090454	-2.664505
H	6.608462	2.338596	-1.385269

B.1.5 Paramètres non-optimisés par DFT

Sont listés ci-après les paramètres obtenus lors du dernier cycle d'optimisation réalisé (au minimum 2000 pas d'optimisation ont été effectués).

modèle Dbis

S	-0.107404	-0.000658	0.046777
S	4.554776	-0.035290	-0.068137
C	0.693660	1.644991	-0.001055
H	0.666367	1.964064	-1.045941
H	0.134754	2.356018	0.606046
H	1.731550	1.594759	0.326603
C	3.918578	-1.011497	-1.464465
C	6.286318	0.164863	-0.586999
H	2.859022	-1.187668	-1.275399
H	4.021785	-0.467498	-2.405713
H	4.429817	-1.973484	-1.539001
H	6.790618	0.745503	0.186253
H	6.784788	-0.802213	-0.679615
H	6.356299	0.705686	-1.532992
S	-0.233760	-0.424932	2.066293
C	1.362165	-1.236037	2.445097
H	1.321074	-1.499646	3.504894
H	1.482840	-2.143615	1.854768
H	2.203193	-0.564577	2.276891

modèle Ebis

S	0.644496	0.073273	-0.135449
S	4.629465	-0.100028	-0.596725
C	0.351404	1.828045	0.289138
H	0.553635	2.398983	-0.620158
H	-0.685278	1.978078	0.587216
H	1.024635	2.164566	1.076938
C	4.080668	-1.186465	-1.968676
H	2.994778	-1.206852	-1.897172
H	4.383189	-0.769471	-2.926987
H	4.480534	-2.190050	-1.839252
S	0.093300	-0.950075	1.574114
C	1.599083	-0.918353	2.612599
H	1.362251	-1.509701	3.500360
H	2.440712	-1.371708	2.091577
H	1.849651	0.096304	2.920794
C	6.307539	-0.176813	-0.831736
N	7.460120	-0.201620	-0.956295

modèle Gopt

C	-2.188118	10.655765	-10.721810
H	-2.019224	11.732371	-10.735812
H	-3.244294	10.453647	-10.913733
H	-1.914021	10.242736	-9.752067
S	-1.262650	9.819227	-12.060103
S	0.717022	10.046846	-11.508493
C	1.181281	11.663028	-12.230163
H	0.630639	12.480021	-11.764190
H	2.247246	11.791082	-12.026743
H	1.017398	11.664188	-13.307039
C	-3.525965	6.305032	-12.111818
H	-3.418094	5.259237	-11.824307
H	-2.555153	6.801380	-12.046181
H	-3.900233	6.379383	-13.132040
S	-4.627872	7.202191	-10.959476
S	-6.485269	6.360026	-11.297839
C	-6.512501	4.917165	-10.172831
H	-5.762566	4.178564	-10.455550
H	-7.505456	4.472041	-10.272911
H	-6.360805	5.231223	-9.140843

B.1.6 Paramètres cristallographiques

modèle Gexp

C	1.811469	1.833910	0.122219
H	2.564210	2.248501	-0.326493
H	1.001944	2.250888	-0.214262
H	1.887300	2.022391	1.172754
S	1.778580	0.078853	-0.298485
S	3.380435	-0.654905	0.664184
C	4.777896	-0.079365	-0.326729
H	4.837734	0.882364	-0.233680
H	5.587785	-0.461264	0.045602
H	4.741155	-0.318421	-1.369035
C	-1.626451	-1.607085	-0.686672
H	-2.301855	-2.117093	-0.212378
H	-0.758535	-1.947123	-0.420258
H	-1.749903	-1.765771	-1.737614
S	-1.752459	0.145493	-0.180178
S	-3.747783	0.513718	-0.340042
C	-4.415308	-0.283213	1.137597
H	-4.198936	-1.227113	1.105268
H	-5.382526	-0.202552	1.122922
H	-4.054377	0.119156	2.061030

modèle H

C	-5.980680	5.219770	-10.091220
H	-5.310960	4.635810	-10.477580
H	-6.802700	4.710200	-10.008430
H	-5.659324	5.508404	-9.112281
S	-6.268240	6.598040	-11.223380
S	-4.429740	7.462440	-11.346650
C	-3.526810	6.327000	-12.459950
H	-3.667960	5.416420	-12.156380
H	-2.578110	6.515950	-12.395550
H	-3.822451	6.397766	-13.485859
C	-2.396680	10.793520	-10.702950
H	-2.135660	11.670750	-11.022610
H	-3.358540	10.715710	-10.808740
H	-2.155243	10.717302	-9.663335
S	-1.596740	9.540090	-11.726330
S	0.337230	9.688860	-11.207970
C	0.883380	11.209050	-12.018400
H	0.441690	11.955460	-11.588350
H	1.836370	11.304810	-11.866620
H	0.702527	11.267806	-13.071367
C	2.668570	5.890950	-10.978920
H	3.110260	5.144540	-11.408970
H	1.715590	5.795190	-11.130700
H	2.849423	5.832194	-9.925953
S	3.214720	7.411140	-11.789340
S	5.148690	7.559910	-11.270990
C	5.948630	6.306480	-12.294370
H	5.687610	5.429250	-11.974700
H	6.910500	6.384280	-12.188580
H	5.707192	6.382706	-13.333984
C	7.078760	10.773000	-10.537370
H	7.219910	11.683580	-10.840940
H	6.130070	10.584050	-10.601760
H	7.374399	10.702234	-9.511461
S	7.981690	9.637560	-11.650670
S	9.820190	10.501960	-11.773940
C	9.532630	11.880230	-12.906090
H	8.862910	12.464190	-12.519740
H	10.354660	12.389810	-12.988880
H	9.211274	11.591596	-13.885029

modèle R1

S	9.373600	-1.359760	16.946480
S	9.578300	0.169970	18.274730
I	12.539630	-0.653150	19.504380
C	12.385072	-0.219350	21.553265
H	13.093959	-0.808208	22.096980
H	12.586074	0.819221	21.714101
H	11.396432	-0.448032	21.892669
C	9.787610	-0.666417	15.360204
H	9.935257	-1.456038	14.653381
H	8.990379	-0.034790	15.027983
H	10.686064	-0.091639	15.445700
C	8.025989	1.026971	18.118912
H	7.921444	1.724674	18.923388
H	8.000022	1.551206	17.186493

modèle R2

S	9.373600	-1.359760	16.946480
S	9.578300	0.169970	18.274730
I	7.963430	-3.472350	19.504380
C	7.808872	-3.906150	21.553265
H	8.622139	-4.536535	21.846710
H	7.843008	-2.995602	22.114190
H	6.882717	-4.407344	21.742850
C	8.025989	1.026971	18.118912
H	7.925523	1.731131	18.918265
H	7.996337	1.543800	17.182477
H	7.222977	0.321147	18.162326
C	9.787610	-0.666417	15.360204
H	9.941320	-1.456224	14.654882
H	8.987711	-0.039679	15.025150
H	10.682669	-0.086565	15.447032

modèle R3

S	9.373600	-1.359760	16.946480
S	9.578300	0.169970	18.274730
I	9.552950	1.564880	21.981970
C	11.346112	0.545957	22.377401
H	11.144009	-0.306286	22.992004
H	11.784716	0.225048	21.455694
H	12.023269	1.199944	22.885987
C	8.025989	1.026971	18.118912
H	7.925523	1.731131	18.918265
H	7.996337	1.543800	17.182477
H	7.222977	0.321147	18.162326
C	9.787610	-0.666417	15.360204
H	9.941320	-1.456224	14.654882
H	8.987711	-0.039679	15.025150
H	10.682669	-0.086565	15.447032

B.2 Résultats SAPT détaillés

Résultats détaillés de l'analyse SAPT - énergies données en kcal.mol^{-1}

Modèle	A	B	C	D	E	F
E_{int}^{HF}	-0.18064112	-0.27228936	0.16723098	0.12332363	0.21188624	0.65395231
$E_{elst}^{(10)}$	-3.19456712	-5.35223013	-3.94354117	-2.91483420	-3.93029042	-2.99064533
$E_{exch}^{(10)}$	3.65521363	6.20140647	4.88673242	3.71195012	4.98334419	4.25698931
$E_{exch}^{(10)}S^2$	3.65119335	6.16571557	4.87040968	3.70709258	4.96075199	4.24255304
$E_{exch}^{(10)} - S^2$	0.00402028	0.03569090	0.01632274	0.00485754	0.02259219	0.01443627
$E_{ind}^{(20)}$	-1.03571966	-3.74077400	-2.14648818	-1.00898440	-2.67181880	-1.81873662
$E_{ind,resp}^{(20)}$	-1.31555175	-4.77951308	-2.70473933	-1.26483414	-3.31402485	-2.24034352
$E_{ex-ind}^{(20)}$	0.76742790	3.27353368	1.83800561	0.75225065	2.30661537	1.58016175
$E_{ex-ind,r}^{(20)}$	0.98182133	4.23673581	2.34845768	0.95085138	2.90658869	1.97120569
$SAPTSCF^a$	0.19235474	0.38193602	0.63470868	0.54038216	0.68785034	1.02776911
$SAPTSCF_{resp}^b$	0.12691608	0.30639906	0.58690961	0.48313315	0.64561760	0.99720615
δ_{int}^{HF}	-0.37299586	-0.65422539	-0.46747770	-0.41705853	-0.47596410	-0.37381680
$\delta_{int,r}^{HF}$	-0.30755720	-0.57868843	-0.41967863	-0.35980952	-0.43373136	-0.34325384
$E_{elst}^{(12)}$	0.10646620	0.11545522	0.06848273	0.07814870	0.08604589	0.00636641
$E_{elst}^{(13)}$	0.03853071	0.07334692	-0.00740437	0.02915374	-0.00929678	-0.03120053
$\epsilon_{elst}^{(1)}(k)$	0.14499691	0.18880214	0.06107836	0.10730245	0.07674911	-0.02483412
$E_{elst,resp}^{(12)}$	0.07424941	0.08448524	-0.01741339	0.02339231	-0.02218313	-0.10936861
$E_{elst,resp}^{(13)}$	0.11743578	0.13870060	0.14332472	0.13319761	0.14405488	0.13861055
$\epsilon_{elst,r}^{(1)}(k)$	0.19168518	0.22318584	0.12591133	0.15658992	0.12187175	0.02924193
$\epsilon_{exch}^{(1)}(CCSD)$	0.37683251	0.63281818	0.54358457	0.49159751	0.71043793	0.60730959

...continué...

Modèle	A	B	C	D	E	F
${}^tE_{ind}^{(22)}$	-0.13802842	-0.53814415	-0.35467451	-0.15617030	-0.46429973	-0.35652262
${}^tE_{ex-ind}^{(22)}$	0.10301324	0.47703073	0.30795502	0.11740255	0.40721733	0.31369270
$E_{disp}^{(20)}$	-2.60659326	-3.39772974	-3.24678201	-2.92291315	-3.43322141	-3.33025605
$E_{disp}^{(21)}$	0.28049380	0.56549716	0.48027619	0.32946458	0.69011190	0.59733439
$E_{disp}^{(22)}$	-0.27566182	-0.41686798	-0.40046069	-0.34341690	-0.50309919	-0.48000685
$\epsilon_{disp}^{(2)}(k)$	0.00483198	0.14862917	0.07981550	-0.01395231	0.18701271	0.11732755
$E_{disp}^{(2)}(k)$	-2.60176128	-3.24910057	-3.16696651	-2.93686546	-3.24620870	-3.21292851
$E_{exch-disp}^{(20)}$	0.29754542	0.50951314	0.44549273	0.29811656	0.40726394	0.39014531
$SAPT_{corr}$	-1.81740161	-1.97908054	-2.16353033	-2.07861670	-2.10884011	-2.28313764
$SAPT_{corr,resp}$	-1.77071335	-1.94469684	-2.09869737	-2.02932923	-2.06371747	-2.22906159
$SCF + SAPT_{corr}$	-1.99804273	-2.25136990	-1.99629935	-1.95529307	-1.89695388	-1.62918534
$SCF + SAPT_{corr,resp}$	-1.95135446	-2.21698620	-1.93146639	-1.90600559	-1.85183123	-1.57510929

Résultats détaillés de l'analyse SAPT - énergies données en kcal.mol^{-1}

Modèle	Dbis	Ebis	Fbis	Gopt	Gexp
E_{int}^{HF}	0.34998886	0.32350634	0.45292384	0.65217018	0.25384493
$E_{elst}^{(10)}$	-2.88297218	-4.08939686	-3.53726204	-3.38068548	-2.79481269
$E_{exch}^{(10)}$	3.86075032	5.27147303	4.62131184	4.59579222	3.61126165
$E_{exch}^{(10)}S^2$	3.85451286	5.24307138	4.60381709	4.58312943	3.59426073
$E_{exch}^{(10)} - S^2$	0.00623746	0.02840165	0.01749475	0.01266279	0.01700092
$E_{ind}^{(20)}$	-1.11352508	-3.06016366	-2.07346243	-1.93781089	-2.05069812
$E_{ind,resp}^{(20)}$	-1.39490426	-3.86020816	-2.57782451	-2.39464389	-2.49777499
$E_{ex-ind}^{(20)}$	0.86708131	2.69734234	1.83109911	1.72280093	1.82252334
$E_{ex-ind,r}^{(20)}$	1.10668558	3.44021172	2.30513949	2.15705609	2.24957119
$SAPTSCF^a$	0.73133437	0.81925485	0.84168649	1.00009678	0.58827418
$SAPTSCF_{resp}^b$	0.68955946	0.76207973	0.81136478	0.97751894	0.56824516
δ_{int}^{HF}	-0.38134551	-0.49574851	-0.38876265	-0.34792660	-0.33442925
$\delta_{int,r}^{HF}$	-0.33957060	-0.43857339	-0.35844095	-0.32534876	-0.31440023
$E_{elst}^{(12)}$	0.03105125	0.03975538	0.04888041	0.01659364	0.12120232
$E_{elst}^{(13)}$	0.00021155	0.06326869	-0.01963915	-0.02227312	-0.01011928
$\epsilon_{elst}^{(1)}(k)$	0.03126280	0.10302407	0.02924126	-0.00567948	0.11108304
$E_{elst,resp}^{(12)}$	-0.04630170	-0.00996658	-0.05740041	-0.09454121	0.08409805
$E_{elst,resp}^{(13)}$	0.12636939	0.14926276	0.15194079	0.15002510	0.08855873
$\epsilon_{elst,r}^{(1)}(k)$	0.08006768	0.13929618	0.09454039	0.05548389	0.17265678
$\epsilon_{exch}^{(1)}(CCSD)$	0.57612942	0.62930240	0.62363958	0.71977534	0.33914491

...continué...

Modèle	Dbis	Ebis	Fbis	Gopt	Gexp
${}^{t}E_{ind}^{(22)}$	-0.19119764	-0.51901186	-0.40712881	-0.43180788	-0.28342091
${}^{t}E_{ex-ind}^{(22)}$	0.15169190	0.46254259	0.36406229	0.38896549	0.25525739
$E_{disp}^{(20)}$	-3.26765676	-3.43315936	-3.57026643	-3.88826652	-2.43486719
$E_{disp}^{(21)}$	0.44518407	0.64018242	0.59573167	0.69244456	0.44734942
$E_{disp}^{(22)}$	-0.40106594	-0.48554161	-0.50185518	-0.57738725	-0.34588383
$\epsilon_{disp}^{(2)}(k)$	0.04411813	0.15464080	0.09387649	0.11505731	0.10146559
$E_{disp}^{(2)}(k)$	-3.22353863	-3.27851856	-3.47638994	-3.77320921	-2.33340160
$E_{exch-disp}^{(20)}$	0.33841530	0.44720943	0.44388346	0.45645372	0.31253845
$SAPT_{corr}$	-2.31723685	-2.15545192	-2.42269216	-2.64550203	-1.59879873
$SAPT_{corr,resp}$	-2.26843197	-2.11917981	-2.35739303	-2.58433866	-1.53722499
$SCF + SAPT_{corr}$	-1.96724799	-1.83194559	-1.96976832	-1.99333185	-1.34495379
$SCF + SAPT_{corr,resp}$	-1.91844311	-1.79567348	-1.90446920	-1.93216848	-1.28338005

Annexe C

Données cristallographiques

Sommaire

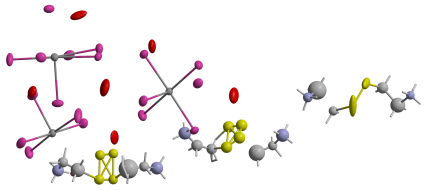
C.1 $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$ 283
C.2 $\beta - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$ 290
C.3 $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]BiI_5$ 294
C.4 $\beta - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]BiI_5$ 297
C.5 $\alpha - [(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ 299
C.6 $\beta - [(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$ 302
C.7 $[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiBr_5$ 305
C.8 $[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]SbI_5$ 308
C.9 $[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]SbBr_5$ 311
C.10 $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$ 314
C.11 $\beta - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$ 318
C.12 $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]SnI_4$ 321
C.13 $[Cl–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$ 324
C.14 $[Br–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$ 327
C.15 $[NC–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$ 330
C.16 $[NC–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$ 333
C.17 $[HO–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$ 336
C.18 $[HO_2C–(C_6H_{10})–CH_2–NH_3]_2BiI_4$ 339
C.19 $(C_{12}H_{14}N_2)_2BiI_5$ 343
C.20 $(C_{12}H_{14}N_2)_4Bi_2I_9 \cdot I_3$ 346

L'ensemble des structures cristallines présentées dans l'exposé de ces travaux ont été déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal. Les données ont été enregistrées sur un diffractomètre Kappa-CCD Bruker-Nonius équipé d'un tube avec anticathode au molybdène et un monochromateur de graphite (radiation Mo K_α, $\lambda = 0{,}71073$ Å). Des enregistrements

complémentaires ont également pu être réalisés sur un diffractomètre à détecteur bidimensionnel de type "Image-Plate" Stoe-IPDS. Les enregistrements à basse température ont été effectués sur le diffractomètre Bruker en utilisant la fonction *Enable Low Kappa Limitations* du logiciel "EvalCCD" afin de limiter les problèmes de contraction de la tête goniométrique. Les données ont été corrigées de l'absorption à l'aide des programme SADABS (Bruker), Gaussian ou FACEIT (Stoe-IPDS).

La résolution structurale a été réalisée à l'aide de la suite logicielle WingX implémentant les programmes SHELXL97, CRYSTALS et JANA2006. De manière générale, la résolution est réalisée par les méthodes directes ou de Patterson suivant les cas, ceci permettant de localiser les atomes les plus lourds, et les autres atomes étant localisés par Fourier-Différence. Dans la mesure du possible, les atomes ont été affinés avec des facteurs de déplacement atomique anisotropes et les hydrogènes ont tous été placés de manière contrainte (commande HFIX sous SHELXL97).

C.1 $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$



Empirical formula	C4 H14 I6 N2 O2 Pb S2
Formula weight	1154.91
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 A
Crystal system, space group	Orthorhombic, P n a 21
Unit cell dimensions	a = 30.166(9) A alpha = 90 deg.
	b = 27.418(3) A beta = 90 deg.
	c = 8.9962(12) A gamma = 90 deg.
Volume	7441(2) A^3
Z, Calculated density	12, 3.093 Mg/m^3
Absorption coefficient	14.434 mm^-1
F(000)	6000
Crystal size	0.442 x 0.174 x 0.137 mm
Theta range for data collection	1.00 to 28.00 deg.
Limiting indices	-37<=h<=39, -25<=k<=36, -11<=l<=11
Reflections collected / unique	56403 / 15498 [R(int) = 0.0391]
Completeness to theta = 28.00	95.9%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.486 and 0.425
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	15484 / 1 / 376
Goodness-of-fit on F^2	1.028
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0453, wR2 = 0.0683
R indices (all data)	R1 = 0.1135, wR2 = 0.0844
Absolute structure parameter	0.490(12)
Extinction coefficient	0.000015(2)

Largest diff. peak and hole 1.296 and -1.267 e.Aˆ-3

Atomic coordinates (x 10^{-4}) and equivalent isotropic displacement parameters (A^2 x 10^3). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Pb(1)	-0.2285(0)	0.3727(0)	0.7956(1)	0.0335(3)
Pb(2)	0.1048(0)	0.3719(0)	0.7920(1)	0.0346(3)
Pb(3)	-0.0624(0)	0.1281(0)	0.8035(1)	0.0316(3)
I(1)	-0.1296(1)	0.4147(1)	0.8138(3)	0.0544(5)
I(2)	-0.2100(1)	0.2957(1)	1.0479(2)	0.0477(5)
I(3)	-0.1969(1)	0.2958(1)	0.5511(2)	0.0469(5)
I(4)	-0.2539(1)	0.4571(1)	0.5464(2)	0.0493(5)
I(5)	-0.2572(1)	0.4532(1)	1.0449(2)	0.0452(5)
I(6)	-0.3274(0)	0.3367(1)	0.7489(3)	0.0408(4)
I(7)	0.0366(1)	0.0861(1)	0.7902(3)	0.0613(6)
I(8)	-0.0912(1)	0.0457(1)	1.0498(2)	0.0476(5)
I(9)	-0.0894(1)	0.0458(1)	0.5516(2)	0.0501(6)
I(10)	-0.0403(1)	0.2074(1)	0.5558(2)	0.0537(5)
I(11)	-0.0338(1)	0.2024(1)	1.0536(2)	0.0497(5)
I(12A)	-0.1620(1)	0.1637(1)	0.8514(4)	0.0397(7)
I(12B)	-0.1609(2)	0.1646(2)	0.7679(4)	0.0466(10)
I(13)	0.2039(1)	0.4133(1)	0.7793(3)	0.0657(7)
I(14)	0.1324(1)	0.2926(1)	1.0335(2)	0.0545(6)
I(15)	0.1267(1)	0.2970(1)	0.5348(2)	0.0534(6)
I(16)	0.0754(1)	0.4528(1)	0.5445(2)	0.0438(5)
I(17)	0.0800(1)	0.4560(1)	1.0408(2)	0.0553(6)
I(18)	0.0052(1)	0.3366(1)	0.8197(3)	0.0733(7)
N(1)	-0.1538(7)	0.4644(7)	1.264(2)	0.082(7)
C(1)	-0.1460(6)	0.4216(6)	1.330(2)	0.051(5)
C(2)	-0.1189(12)	0.3973(13)	1.372(4)	0.197(15)
S(1A)	-0.0734(3)	0.3927(3)	1.1763(11)	0.0477(16)
S(2A)	-0.0308(4)	0.4074(3)	1.3498(11)	0.0518(17)
C(3)	-0.0168(8)	0.3375(8)	1.386(3)	0.105(8)
C(4)	0.0159(7)	0.3191(8)	1.311(2)	0.055(6)
N(2)	0.0521(7)	0.3507(7)	1.282(2)	0.072(8)
N(3)	-0.3860(8)	0.6530(8)	0.811(2)	0.089(8)
C(5)	-0.3452(7)	0.6800(7)	0.807(2)	0.045(6)
C(6)	-0.3088(9)	0.6673(10)	0.864(3)	0.138(10)
S(3A)	-0.2613(3)	0.6042(3)	0.6733(10)	0.067(2)
S(4A)	-0.2996(3)	0.5935(3)	0.8590(11)	0.071(2)
C(7)	-0.2086(6)	0.6180(7)	0.8068(19)	0.059(5)
C(8)	-0.1878(7)	0.5810(7)	0.826(2)	0.069(6)
N(4)	-0.1803(6)	0.5323(7)	0.797(2)	0.083(7)
N(5)	-0.7179(4)	0.6535(5)	0.8373(16)	0.038(4)
C(9)	-0.6747(10)	0.6808(11)	0.815(3)	0.115(12)
C(10)	-0.6509(6)	0.6498(7)	0.679(2)	0.066(6)
S(5)	-0.6321(2)	0.5965(3)	0.7342(12)	0.117(3)
S(6)	-0.5963(3)	0.6005(3)	0.9029(9)	0.123(4)
C(11)	-0.5401(5)	0.6134(5)	0.8508(18)	0.045(4)
C(12)	-0.5227(12)	0.5620(13)	0.737(4)	0.181(16)
N(6)	-0.5135(4)	0.5319(5)	0.8680(15)	0.049(4)
O(1)	-0.2714(5)	0.2183(6)	0.7692(19)	0.069(6)

	x	y	z	U(eq)
O(2)	-0.1058(7)	0.2801(7)	0.809(3)	0.118(10)
O(3)	-0.1872(6)	0.0362(5)	0.7922(18)	0.075(6)
O(4)	-0.0196(5)	0.4632(6)	0.7914(19)	0.066(6)
O(5)	-0.3526(5)	0.4645(6)	0.790(2)	0.088(8)
O(6)	0.0616(6)	0.2164(5)	0.7748(16)	0.055(5)
S(3B)	-0.2641(6)	0.5955(6)	0.9076(18)	0.067(2)
S(4B)	-0.2988(6)	0.6026(6)	0.7095(19)	0.071(2)
S(1B)	-0.0601(3)	0.4235(4)	1.3498(11)	0.0477(16)
S(2B)	-0.0438(4)	0.3806(4)	1.1820(11)	0.0518(17)

Bond lengths [Å] and angles [deg]

Pb1 I2	3.150(2)	H1C N1 H1E . . .	109.50
Pb1 I6 . .	3.172(2)	H1D N1 H1E . . .	109.50
Pb1 I3 . .	3.191(2)	C2 C1 N1 . . .	143.(3)
Pb1 I1 . .	3.200(2)	C2 C1 H1A . . .	101.10
Pb1 I5 . .	3.263(2)	N1 C1 H1A . . .	101.10
Pb1 I4 . .	3.311(2)	C2 C1 H1B . . .	101.10
Pb2 I15 . .	3.164(2)	N1 C1 H1B . . .	101.10
Pb2 I18 . .	3.169(2)	H1A C1 H1B . . .	104.50
Pb2 I14 . .	3.184(2)	C1 C2 S1B . . .	115.(3)
Pb2 I13 . .	3.198(2)	C1 C2 S1A . . .	102.(3)
Pb2 I16 . .	3.265(2)	S1B C2 S1A . . .	51.2(9)
Pb2 I17 . .	3.300(2)	C1 C2 H2A2 . . .	108.60
Pb3 I12B . .	3.152(5)	S1B C2 H2A2 . . .	108.60
Pb3 I11 . .	3.156(2)	S1A C2 H2A2 . . .	66.20
Pb3 I10 . .	3.184(2)	C1 C2 H2B2 . . .	108.60
Pb3 I12A . .	3.189(4)	S1B C2 H2B2 . . .	108.60
Pb3 I7 . .	3.201(2)	S1A C2 H2B2 . . .	148.40
Pb3 I8 . .	3.282(2)	H2A2 C2 H2B2 . .	107.60
Pb3 I9 . .	3.301(2)	C1 C2 H2A1 . . .	123.80
I12A I12B . .	0.752(4)	S1B C2 H2A1 . . .	121.70
N1 C1 . .	1.34(2)	S1A C2 H2A1 . . .	113.00
N1 H1C . .	0.8900	H2A2 C2 H2A1 . .	55.40
N1 H1D . .	0.8900	H2B2 C2 H2A1 . .	52.20
N1 H1E . .	0.8900	C1 C2 H2B1 . . .	99.60
C1 C2 . .	1.12(3)	S1B C2 H2B1 . . .	57.90
C1 H1A . .	0.9700	S1A C2 H2B1 . . .	108.70
C1 H1B . .	0.9700	H2A2 C2 H2B1 . .	151.80
C2 S1B . .	1.93(4)	H2B2 C2 H2B1 . .	61.20
C2 S1A . .	2.23(4)	H2A1 C2 H2B1 . .	107.90
C2 H2A2 . .	0.9700	S2A S1A C2 . . .	77.1(10)
C2 H2B2 . .	0.9700	C3 S2A S1A . . .	94.0(9)
C2 H2A1 . .	0.9700	C4 C3 S2A . . .	116.6(18)
C2 H2B1 . .	0.9700	C4 C3 H3A . . .	108.10
S1A S2A . .	2.063(14)	S2A C3 H3A . . .	108.10
S2A C3 . .	1.99(2)	C4 C3 H3B . . .	108.10
C3 C4 . .	1.30(3)	S2A C3 H3B . . .	108.10
C3 H3A . .	0.9700	H3A C3 H3B . . .	107.30
C3 H3B . .	0.9700	C3 C4 N2 . . .	116.(2)
C4 N2 . .	1.42(3)	C3 C4 H4A . . .	108.20
C4 H4A . .	0.9700	N2 C4 H4A . . .	108.20
C4 H4B . .	0.9700	C3 C4 H4B . . .	108.20

N2 H2C . .	0.8900	N2 C4 H4B . . .	108.20
N2 H2D . .	0.8900	H4A C4 H4B . . .	107.40
N2 H2E . .	0.8900	C4 N2 H2C . . .	109.50
N3 C5 . .	1.44(3)	C4 N2 H2D . . .	109.50
N3 H3C . .	0.8900	H2C N2 H2D . . .	109.50
N3 H3D . .	0.8900	C4 N2 H2E . . .	109.50
N3 H3E . .	0.8900	H2C N2 H2E . . .	109.50
C5 C6 . .	1.26(3)	H2D N2 H2E . . .	109.50
C5 H5A . .	0.9700	C5 N3 H3C . . .	109.50
C5 H5B . .	0.9700	C5 N3 H3D . . .	109.50
C6 S4A . .	2.04(3)	H3C N3 H3D . . .	109.50
C6 S4B . .	2.27(3)	C5 N3 H3E . . .	109.50
C6 H6A . .	0.9700	H3C N3 H3E . . .	109.50
C6 H6B . .	0.9700	H3D N3 H3E . . .	109.50
S3A C7 . .	2.03(2)	C6 C5 N3 . . .	126.(2)
S3A S4A . .	2.053(13)	C6 C5 H5A . . .	105.80
C7 C8 . .	1.20(2)	N3 C5 H5A . . .	105.80
C7 S3B . .	2.00(2)	C6 C5 H5B . . .	105.80
C7 H7A2 . .	0.9700	N3 C5 H5B . . .	105.80
C7 H7B2 . .	0.9700	H5A C5 H5B . . .	106.20
C7 H7A1 . .	0.9700	C5 C6 S4A . . .	113.(2)
C7 H7B1 . .	0.9700	C5 C6 S4B . . .	94.9(19)
C8 N4 . .	1.38(2)	S4A C6 S4B . . .	36.5(7)
C8 H8A . .	0.9700	C5 C6 H6A . . .	109.00
C8 H8B . .	0.9700	S4A C6 H6A . . .	109.00
N4 H4C . .	0.8900	S4B C6 H6A . . .	145.10
N4 H4D . .	0.8900	C5 C6 H6B . . .	109.00
N4 H4E . .	0.8900	S4A C6 H6B . . .	109.00
N5 C9 . .	1.52(3)	S4B C6 H6B . . .	86.70
N5 H5C . .	0.8900	H6A C6 H6B . . .	107.80
N5 H5D . .	0.8900	C7 S3A S4A . . .	89.2(7)
N5 H5E . .	0.8900	C6 S4A S3A . . .	87.2(10)
C9 C10 . .	1.65(3)	C8 C7 S3B . . .	96.3(16)
C9 H9A . .	0.9700	C8 C7 S3A . . .	109.6(15)
C9 H9B . .	0.9700	S3B C7 S3A . . .	63.6(8)
C10 S5 . .	1.644(19)	C8 C7 H7A2 . . .	112.50
C10 H10A . .	0.9700	S3B C7 H7A2 . . .	112.50
C10 H10B . .	0.9700	S3A C7 H7A2 . . .	49.60
S5 S6 . .	1.865(13)	C8 C7 H7B2 . . .	112.50
S6 C11 . .	1.795(16)	S3B C7 H7B2 . . .	112.50
C11 C12 . .	1.82(4)	S3A C7 H7B2 . . .	137.90
C11 H11A . .	0.9700	H7A2 C7 H7B2 . .	110.00
C11 H11B . .	0.9700	C8 C7 H7A1 . . .	109.90
C12 N6 . .	1.46(4)	S3B C7 H7A1 . . .	153.60
C12 H12A . .	0.9700	S3A C7 H7A1 . . .	108.90
C12 H12B . .	0.9700	H7A2 C7 H7A1 . .	61.30
N6 H6C . .	0.8900	H7B2 C7 H7A1 . .	54.50
N6 H6D . .	0.8900	C8 C7 H7B1 . . .	109.30
N6 H6E . .	0.8900	S3B C7 H7B1 . . .	57.90
S3B S4B . .	2.08(2)	S3A C7 H7B1 . . .	111.30
S3B H7B1 . .	1.6972	H7A2 C7 H7B1 . .	138.00
S1B S2B . .	1.975(15)	H7B2 C7 H7B1 . . .	55.30
S1B H2B1 . .	1.6320	H7A1 C7 H7B1 . . .	107.90
I2 Pb1 I6 . .	93.05(6)	C7 C8 N4 . . .	151.(2)

I2 Pb1 I3 . .	90.05(5)	C7 C8 H8A . . .	98.90
I6 Pb1 I3 . .	89.05(6)	N4 C8 H8A . . .	98.90
I2 Pb1 I1 . .	92.24(6)	C7 C8 H8B . . .	98.90
I6 Pb1 I1 . .	174.56(8)	N4 C8 H8B . . .	98.90
I3 Pb1 I1 . .	89.70(6)	H8A C8 H8B . . .	103.90
I2 Pb1 I5 . .	90.30(6)	C8 N4 H4C . . .	109.50
I6 Pb1 I5 . .	92.98(6)	C8 N4 H4D . . .	109.50
I3 Pb1 I5 . .	177.92(6)	H4C N4 H4D . . .	109.50
I1 Pb1 I5 . .	88.23(6)	C8 N4 H4E . . .	109.50
I2 Pb1 I4 . .	175.70(7)	H4C N4 H4E . . .	109.50
I6 Pb1 I4 . . .	84.83(6)	H4D N4 H4E . . .	109.50
I3 Pb1 I4 . . .	93.65(6)	C9 N5 H5C . . .	109.50
I1 Pb1 I4 . . .	89.97(6)	C9 N5 H5D . . .	109.50
I5 Pb1 I4 . . .	86.08(5)	H5C N5 H5D . . .	109.50
I15 Pb2 I18 . . .	93.28(7)	C9 N5 H5E . . .	109.50
I15 Pb2 I14 . . .	90.05(5)	H5C N5 H5E . . .	109.50
I18 Pb2 I14 . . .	89.17(7)	H5D N5 H5E . . .	109.50
I15 Pb2 I13 . . .	90.51(7)	N5 C9 C10 . . .	102.6(18)
I18 Pb2 I13 . . .	176.18(7)	N5 C9 H9A . . .	111.20
I14 Pb2 I13 . . .	91.28(6)	C10 C9 H9A . . .	111.20
I15 Pb2 I16 . . .	89.95(7)	N5 C9 H9B . . .	111.20
I18 Pb2 I16 . . .	90.17(6)	C10 C9 H9B . . .	111.20
I14 Pb2 I16 . . .	179.33(7)	H9A C9 H9B . . .	109.20
I13 Pb2 I16 . . .	89.39(6)	S5 C10 C9 . . .	112.7(15)
I15 Pb2 I17 . . .	175.73(7)	S5 C10 H10A . . .	109.10
I18 Pb2 I17 . . .	86.83(7)	C9 C10 H10A . . .	109.10
I14 Pb2 I17 . . .	94.22(7)	S5 C10 H10B . . .	109.10
I13 Pb2 I17 . . .	89.36(6)	C9 C10 H10B . . .	109.10
I16 Pb2 I17 . . .	85.78(5)	H10A C10 H10B . .	107.80
I12B Pb3 I11 . . .	97.20(9)	C10 S5 S6 . . .	113.1(8)
I12B Pb3 I10 . . .	84.78(9)	C11 S6 S5 . . .	110.2(7)
I11 Pb3 I10 . . .	90.05(5)	S6 C11 C12 . . .	105.4(14)
I12B Pb3 I12A . .	13.60(7)	S6 C11 H11A . . .	110.70
I11 Pb3 I12A . . .	87.94(8)	C12 C11 H11A . . .	110.70
I10 Pb3 I12A . . .	94.73(8)	S6 C11 H11B . . .	110.70
I12B Pb3 I7 . . .	171.64(9)	C12 C11 H11B . . .	110.70
I11 Pb3 I7 . . .	90.23(6)	H11A C11 H11B . .	108.80
I10 Pb3 I7 . . .	91.41(6)	N6 C12 C11 . . .	92.(2)
I12A Pb3 I7 . . .	173.59(9)	N6 C12 H12A . . .	113.20
I12B Pb3 I8 . . .	92.12(9)	C11 C12 H12A . .	113.20
I11 Pb3 I8 . . .	92.06(7)	N6 C12 H12B . . .	113.20
I10 Pb3 I8 . . .	176.45(7)	C11 C12 H12B . .	113.20
I12A Pb3 I8 . . .	82.50(8)	H12A C12 H12B . .	110.60
I7 Pb3 I8 . . .	91.44(6)	C12 N6 H6C . . .	109.50
I12B Pb3 I9 . . .	85.09(9)	C12 N6 H6D . . .	109.50
I11 Pb3 I9 . . .	176.96(7)	H6C N6 H6D . . .	109.50
I10 Pb3 I9 . . .	92.16(7)	C12 N6 H6E . . .	109.50
I12A Pb3 I9 . . .	93.97(8)	H6C N6 H6E . . .	109.50
I7 Pb3 I9 . . .	87.62(6)	H6D N6 H6E . . .	109.50
I8 Pb3 I9 . . .	85.84(5)	C7 S3B S4B . . .	90.2(9)
I12B I12A Pb3 . .	80.4(5)	C7 S3B H7B1 . . .	28.90
I12A I12B Pb3 .	86.0(5)	S4B S3B H7B1 . . .	109.60
C1 N1 H1C . . .	109.50	S3B S4B C6 . . .	67.5(10)
C1 N1 H1D . . .	109.50	C2 S1B S2B . . .	94.9(12)

H1C N1 H1D . . .	109.50	C2 S1B H2B1 . . .	30.20
C1 N1 H1E . . .	109.50	S2B S1B H2B1 . .	124.40

Anisotropic displacement parameters (A^2 x 10^3). The anisotropic displacement factor exponent takes the form : -2 pi^2 [h^2 a^{*2} U11 + ... + 2 h k a^* b^* U12]

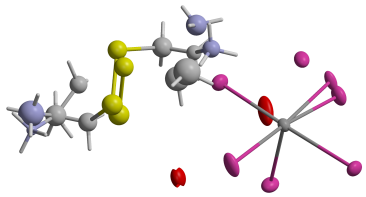
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb(1)	0.0324(6)	0.0297(6)	0.0384(6)	-0.0043(4)	-0.0014(5)	0.0016(5)
Pb(2)	0.0341(6)	0.0297(6)	0.0399(7)	-0.0012(4)	-0.0003(5)	0.0026(5)
Pb(3)	0.0331(6)	0.0280(5)	0.0336(6)	0.0034(4)	-0.0002(5)	-0.0010(4)
I(1)	0.0314(10)	0.0447(11)	0.0872(13)	0.0036(13)	-0.0078(12)	-0.0076(8)
I(2)	0.0554(11)	0.0405(10)	0.0474(10)	0.0123(8)	0.0078(10)	0.0101(9)
I(3)	0.0474(10)	0.0490(11)	0.0443(10)	-0.0090(8)	0.0001(10)	0.0103(9)
I(4)	0.0668(14)	0.0418(11)	0.0394(11)	0.0075(9)	0.0021(11)	0.0076(10)
I(5)	0.0481(12)	0.0463(12)	0.0412(12)	-0.0155(9)	-0.0001(11)	0.0076(10)
I(6)	0.0309(9)	0.0379(9)	0.0537(9)	-0.0004(10)	-0.0019(9)	-0.0052(7)
I(7)	0.0311(10)	0.0400(11)	0.1129(18)	0.0095(12)	0.0058(12)	0.0074(8)
I(8)	0.0522(12)	0.0471(12)	0.0436(12)	0.0111(9)	0.0036(10)	-0.0118(10)
I(9)	0.0519(13)	0.0530(13)	0.0453(13)	-0.0132(10)	0.0041(11)	-0.0104(11)
I(10)	0.0764(13)	0.0450(11)	0.0396(10)	0.0049(8)	0.0113(11)	-0.0002(10)
I(11)	0.0730(13)	0.0361(10)	0.0401(10)	-0.0040(8)	-0.008(1)	-0.0126(9)
I(12A)	0.0322(13)	0.0330(13)	0.0540(18)	-0.0073(16)	0.0050(14)	0.0035(9)
I(12B)	0.036(2)	0.036(2)	0.067(3)	0.005(2)	-0.002(2)	0.0057(16)
I(13)	0.0331(10)	0.0399(11)	0.124(2)	0.0037(13)	-0.0147(13)	-0.0067(9)
I(14)	0.0773(13)	0.0447(11)	0.0414(11)	0.0088(9)	0.0050(11)	0.0216(10)
I(15)	0.0769(14)	0.0448(11)	0.0386(11)	0.0002(9)	-0.0001(11)	0.0114(10)
I(16)	0.0495(12)	0.0388(11)	0.0433(12)	0.0086(9)	0.0050(11)	0.0041(10)
I(17)	0.0751(16)	0.0447(12)	0.0461(13)	-0.0138(10)	0.0007(12)	0.0100(11)
I(18)	0.0313(11)	0.0361(11)	0.1526(19)	0.0155(13)	0.0142(13)	-0.0019(9)
S(5)	0.039(3)	0.115(5)	0.196(7)	-0.096(5)	-0.020(4)	0.029(3)
S(6)	0.086(5)	0.190(8)	0.094(5)	0.077(5)	0.047(4)	0.096(5)
O(1)	0.042(9)	0.078(11)	0.087(14)	0.011(8)	0.004(8)	0.024(8)
O(2)	0.094(16)	0.075(15)	0.19(3)	0.001(13)	0.007(14)	0.045(12)
O(3)	0.143(16)	0.031(8)	0.051(11)	-0.007(7)	0.027(9)	-0.031(10)
O(4)	0.027(9)	0.099(14)	0.073(13)	0.011(9)	0.029(7)	0.014(9)
O(5)	0.039(11)	0.072(13)	0.15(2)	0.015(11)	0.022(10)	0.00(1)
O(6)	0.060(11)	0.035(8)	0.070(12)	0.008(6)	0.005(7)	0.013(7)

Hydrogen bond [Åand deg.] - Symmetry transformations used to generate equivalent atoms : -

D-H...A	d_{D-H}	$d_{H...A}$	$d_{D...A}$	<(DHA)
N(1)-H(1C)...I(13)	0.8900	3.0500	3.681(19)	129.10
N(1)-H(1D)...I(5)	0.8900	2.8600	3.70(2)	157.70
N(1)-H(1E)...I(16)	0.8900	3.0100	3.83(2)	153.10
N(2)-H(2C)...I(14)	0.8900	2.7900	3.66(2)	169.00
N(2)-H(2D)...I(15)	0.8900	2.8200	3.52(2)	136.90
N(2)-H(2E)...I(17)	0.8900	3.0600	3.710(19)	131.80
N(3)-H(3C)...I(10)	0.8900	2.5800	3.47(2)	177.10
N(3)-H(3D)...I(9)	0.8900	2.9900	3.73(2)	141.20
N(3)-H(3E)...I(11)	0.8900	2.8800	3.62(2)	141.50
N(4)-H(4E)...I(1)	0.8900	3.0800	3.572(19)	117.10
N(4)-H(4D)...I(5)	0.8900	3.0400	3.882(19)	158.30

D-H...A	d_{D-H}	$d_{H...A}$	$d_{D...A}$	<(DHA)
N(4)-H(4E)...I(16)	0.8900	3.1000	3.892(19)	149.50
N(5)-H(5C)...I(3)	0.8900	2.6400	3.499(13)	161.30
N(5)-H(5D)...I(4)	0.8900	2.9100	3.668(13)	143.60
N(5)-H(5E)...I(2)	0.8900	2.8900	3.669(14)	146.50
N(6)-H(6C)...I(7)	0.8900	2.7600	3.639(13)	172.50
N(6)-H(6D)...S(6)	0.8900	2.6900	3.142(14)	112.70
N(6)-H(6D)...I(8)	0.8900	2.7900	3.565(13)	145.80
N(6)-H(6E)...I(9)	0.8900	2.7800	3.536(13)	143.70

C.2 $\beta - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_6 \cdot 2H_3O$



Empirical formula	C4 H14 I6 N2 O2 Pb S2
Formula weight	1154.91
Temperature	348(1) K
Wavelength	0.71073 A
Crystal system, space group	Orthorhombic, P n a 21
Unit cell dimensions	a = 10.0340(6) A alpha = 90 deg.
	b = 27.473(2) A beta = 90 deg.
	c = 9.0118(11) A gamma = 90 deg.
Volume	2484.2(4) Aˆ3
Z, Calculated density	4, 3.088 Mg/mˆ3
Absorption coefficient	14.411 mmˆ-1
F(000)	2000
Crystal size	0.442 x 0.174 x 0.137 mm
Theta range for data collection	3.13 to 29.99 deg.
Limiting indices	-14<=h<=12, -38<=k<=37, -12<=l<=12
Reflections collected / unique	18370 / 5136 [R(int) = 0.0498]
Completeness to theta = 29.99	84.9%
Absorption correction	Gaussian
Max. and min. transmission	0.1278 and 0.0118
Refinement method	Full-matrix least-squares on Fˆ2
Data / restraints / parameters	5136 / 1 / 163
Goodness-of-fit on Fˆ2	1.053
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0411, wR2 = 0.0938
R indices (all data)	R1 = 0.0729, wR2 = 0.1070
Absolute structure parameter	0.522(15)
Extinction coefficient	0.00025(8)

Largest diff. peak and hole 1.759 and -1.027 e.Aˆ-3

Atomic coordinates (x 10^{-4}) and equivalent isotropic displacement parameters (A^2 x 10^3). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Pb(1)	3146(1)	1273(1)	4804(2)	35(1)
I(1)	2322(2)	456(1)	7288(1)	55(1)
I(2)	2326(2)	451(1)	2311(1)	53(1)
I(3)	3895(2)	2042(1)	2300(1)	57(1)
I(4)	3903(2)	2043(1)	7288(1)	62(1)
I(5)	6112(1)	859(1)	4833(4)	72(1)
I(6A)	148(6)	1633(2)	5162(5)	61(1)
I(6B)	169(7)	1640(2)	4426(7)	45(1)
O(1)	602(9)	9637(3)	9940(30)	71(3)
O(2)	1865(9)	2822(3)	4860(30)	96(4)
N(1A)	11360(40)	1518(14)	-640(40)	136(15)
N(1B)	11630(20)	1504(7)	-50(40)	22(5)
C(1)	10402(17)	1794(6)	20(30)	91(6)
C(2A)	9630(30)	1558(10)	790(30)	73(7)
C(2B)	9150(40)	1752(15)	-650(40)	65(12)
S(1A)	9008(9)	937(3)	382(9)	90(2)
S(2A)	7854(8)	1029(3)	-1373(8)	77(2)
S(1B)	8770(18)	1170(6)	964(18)	90(4)
S(2B)	8146(15)	770(5)	-758(13)	78(4)
C(3A)	6200(30)	1143(10)	-560(40)	84(9)
C(3B)	6390(80)	960(30)	760(100)	130(30)
C(4A)	5540(20)	803(6)	110(20)	47(5)
C(4B)	6260(100)	660(40)	570(90)	150(30)
N(2A)	5381(19)	330(7)	100(30)	65(6)
N(2B)	5500(50)	320(20)	-990(50)	87(15)

Bond lengths [Å] and angles [deg] - Symmetry transformations used to generate equivalent atoms : -

Pb(1)-I(6B)	3.171(6)	C(2A)-C(1)-C(2B)	68(2)
Pb(1)-I(4)	3.173(2)	N(1A)-C(1)-C(2B)	114(3)
Pb(1)-I(3)	3.181(2)	C(2A)-C(1)-N(1B)	106(2)
Pb(1)-I(6A)	3.182(5)	N(1A)-C(1)-N(1B)	24.0(18)
Pb(1)-I(5)	3.1863(8)	C(2B)-C(1)-N(1B)	134(3)
Pb(1)-I(1)	3.275(2)	C(2A)-C(1)-H(1AA)	108.8
Pb(1)-I(2)	3.288(2)	N(1A)-C(1)-H(1AA)	108.8
I(6A)-I(6B)	0.663(3)	C(2B)-C(1)-H(1AA)	134.3
N(1A)-C(1)	1.36(4)	N(1B)-C(1)-H(1AA)	91.6
N(1A)-H(1AC)	0.8900	C(2A)-C(1)-H(1AB)	108.9
N(1A)-H(1AD)	0.8900	N(1A)-C(1)-H(1AB)	108.9
N(1A)-H(1AE)	0.8900	C(2B)-C(1)-H(1AB)	42.9
N(1B)-C(1)	1.47(3)	N(1B)-C(1)-H(1AB)	131.7
N(1B)-H(1BC)	0.8900	H(1AA)-C(1)-H(1AB)	107.7
N(1B)-H(1BD)	0.8900	C(2A)-C(1)-H(1BA)	49.9
N(1B)-H(1BE)	0.8900	N(1A)-C(1)-H(1BA)	125.1
C(1)-C(2A)	1.23(3)	C(2B)-C(1)-H(1BA)	105.6
C(1)-C(2B)	1.40(4)	N(1B)-C(1)-H(1BA)	102.1

C(1)-H(1AA)	0.9700	H(1AA)-C(1)-H(1BA)	59.0
C(1)-H(1AB)	0.9700	H(1AB)-C(1)-H(1BA)	125.9
C(1)-H(1BA)	0.9699	C(2A)-C(1)-H(1BB)	145.6
C(1)-H(1BB)	0.9701	N(1A)-C(1)-H(1BB)	100.3
C(2A)-S(1A)	1.85(3)	C(2B)-C(1)-H(1BB)	104.3
C(2A)-H(1BA)	0.9566	N(1B)-C(1)-H(1BB)	102.9
C(2A)-H(2AA)	0.9700	H(1AA)-C(1)-H(1BB)	51.3
C(2A)-H(2AB)	0.9700	H(1AB)-C(1)-H(1BB)	62.9
C(2B)-S(1B)	2.19(4)	H(1BA)-C(1)-H(1BB)	105.4
C(2B)-H(2BA)	0.9700	C(1)-C(2A)-S(1A)	126(2)
C(2B)-H(2BB)	0.9700	C(1)-C(2A)-H(1BA)	50.9
S(1A)-S(2A)	1.977(11)	S(1A)-C(2A)-H(1BA)	158.7
S(2A)-C(3A)	1.84(3)	C(1)-C(2A)-H(2AA)	105.8
S(1B)-S(2B)	2.00(2)	S(1A)-C(2A)-H(2AA)	105.8
S(2B)-C(4B)	2.26(10)	H(1BA)-C(2A)-H(2AA)	94.6
S(2B)-C(3B)	2.28(8)	C(1)-C(2A)-H(2AB)	105.9
C(3A)-C(4A)	1.29(3)	S(1A)-C(2A)-H(2AB)	105.8
C(3A)-H(3AA)	0.9700	H(1BA)-C(2A)-H(2AB)	61.6
C(3A)-H(3AB)	0.9700	H(2AA)-C(2A)-H(2AB)	106.2
C(3B)-C(4B)	0.84(11)	C(1)-C(2B)-S(1B)	86(2)
C(3B)-H(3BA)	0.9700	C(1)-C(2B)-H(2BA)	114.3
C(3B)-H(3BB)	0.9700	S(1B)-C(2B)-H(2BA)	114.3
C(4A)-N(2A)	1.31(2)	C(1)-C(2B)-H(2BB)	114.3
C(4A)-H(4AA)	0.9700	S(1B)-C(2B)-H(2BB)	114.3
C(4A)-H(4AB)	0.9700	H(2BA)-C(2B)-H(2BB)	111.5
C(4B)-N(2B)	1.85(9)	C(2A)-S(1A)-S(2A)	103.7(10)
C(4B)-H(4BA)	0.9700	C(3A)-S(2A)-S(1A)	103.5(11)
C(4B)-H(4BB)	0.9700	S(2B)-S(1B)-C(2B)	86.6(13)
N(2A)-H(2AC)	0.8900	S(1B)-S(2B)-C(4B)	86(2)
N(2A)-H(2AD)	0.8900	S(1B)-S(2B)-C(3B)	70(2)
N(2A)-H(2AE)	0.8900	C(4B)-S(2B)-C(3B)	21(3)
N(2B)-H(2BC)	0.8900	C(4A)-C(3A)-S(2A)	122(2)
N(2B)-H(2BD)	0.8900	C(4A)-C(3A)-H(3AA)	107.0
N(2B)-H(2BE)	0.8900	S(2A)-C(3A)-H(3AA)	106.9
		C(4A)-C(3A)-H(3AB)	107.0
I(6B)-Pb(1)-I(4)	95.09(12)	S(2A)-C(3A)-H(3AB)	106.9
I(6B)-Pb(1)-I(3)	86.28(12)	H(3AA)-C(3A)-H(3AB)	106.7
I(4)-Pb(1)-I(3)	90.05(2)	C(4B)-C(3B)-S(2B)	78(10)
I(6B)-Pb(1)-I(6A)	11.99(6)	C(4B)-C(3B)-H(3BA)	115.0
I(4)-Pb(1)-I(6A)	86.99(10)	S(2B)-C(3B)-H(3BA)	115.4
I(3)-Pb(1)-I(6A)	95.11(9)	C(4B)-C(3B)-H(3BB)	116.8
I(6B)-Pb(1)-I(5)	173.89(15)	S(2B)-C(3B)-H(3BB)	115.5
I(4)-Pb(1)-I(5)	90.50(6)	H(3BA)-C(3B)-H(3BB)	112.4
I(3)-Pb(1)-I(5)	91.25(6)	C(3A)-C(4A)-N(2A)	141(2)
I(6A)-Pb(1)-I(5)	173.16(12)	C(3A)-C(4A)-H(4AA)	101.7
I(6B)-Pb(1)-I(1)	93.11(12)	N(2A)-C(4A)-H(4AA)	101.8
I(4)-Pb(1)-I(1)	92.03(7)	C(3A)-C(4A)-H(4AB)	101.7
I(3)-Pb(1)-I(1)	177.87(7)	N(2A)-C(4A)-H(4AB)	101.8
I(6A)-Pb(1)-I(1)	84.57(9)	H(4AA)-C(4A)-H(4AB)	104.7
I(5)-Pb(1)-I(1)	89.16(6)	C(3B)-C(4B)-N(2B)	135(10)
I(6B)-Pb(1)-I(2)	84.82(11)	C(3B)-C(4B)-S(2B)	81(10)
I(4)-Pb(1)-I(2)	178.21(8)	N(2B)-C(4B)-S(2B)	91(4)
I(3)-Pb(1)-I(2)	91.72(7)	C(3B)-C(4B)-H(4BA)	102.5
I(6A)-Pb(1)-I(2)	92.64(9)	N(2B)-C(4B)-H(4BA)	103.0

I(5)-Pb(1)-I(2)	89.66(6)	S(2B)-C(4B)-H(4BA)	155.5
I(1)-Pb(1)-I(2)	86.192(19)	C(3B)-C(4B)-H(4BB)	104.8
I(6B)-I(6A)-Pb(1)	83.0(10)	N(2B)-C(4B)-H(4BB)	103.9
I(6A)-I(6B)-Pb(1)	85.0(10)	S(2B)-C(4B)-H(4BB)	51.2
C(1)-N(1A)-H(1AC)	109.4	H(4BA)-C(4B)-H(4BB)	105.2
C(1)-N(1A)-H(1AD)	109.5	C(4A)-N(2A)-H(2AC)	109.4
H(1AC)-N(1A)-H(1AD)	109.5	C(4A)-N(2A)-H(2AD)	109.5
C(1)-N(1A)-H(1AE)	109.5	H(2AC)-N(2A)-H(2AD)	109.5
H(1AC)-N(1A)-H(1AE)	109.5	C(4A)-N(2A)-H(2AE)	109.6
H(1AD)-N(1A)-H(1AE)	109.5	H(2AC)-N(2A)-H(2AE)	109.5
C(1)-N(1B)-H(1BC)	109.5	H(2AD)-N(2A)-H(2AE)	109.5
C(1)-N(1B)-H(1BD)	109.4	C(4B)-N(2B)-H(2BC)	109.9
H(1BC)-N(1B)-H(1BD)	109.5	C(4B)-N(2B)-H(2BD)	108.8
C(1)-N(1B)-H(1BE)	109.5	H(2BC)-N(2B)-H(2BD)	109.5
H(1BC)-N(1B)-H(1BE)	109.5	C(4B)-N(2B)-H(2BE)	109.6
H(1BD)-N(1B)-H(1BE)	109.5	H(2BC)-N(2B)-H(2BE)	109.5
C(2A)-C(1)-N(1A)	114(2)	H(2BD)-N(2B)-H(2BE)	109.5

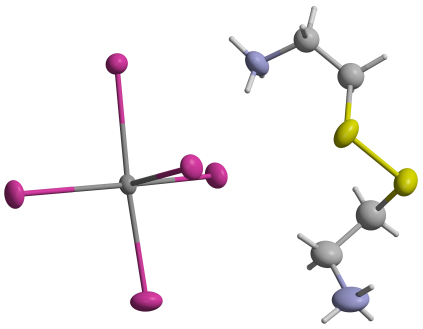
Anisotropic displacement parameters (A^2 x 10^3). The anisotropic displacement factor exponent takes the form : -2 pi^2 [h^2 a^{*2} U11 + ... + 2 h k a^* b^* U12]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb(1)	30(1)	34(1)	42(1)	-3(1)	0(1)	-1(1)
I(1)	65(1)	54(1)	45(1)	14(1)	0(1)	-13(1)
I(2)	53(1)	55(1)	52(1)	-15(1)	4(1)	-10(1)
I(3)	72(1)	46(1)	52(1)	9(1)	1(1)	-7(1)
I(4)	84(2)	58(1)	45(1)	-9(1)	-2(2)	-19(1)
I(5)	29(1)	51(1)	137(1)	1(2)	9(2)	9(1)
I(6A)	33(3)	60(2)	90(2)	-7(2)	6(2)	5(2)
I(6B)	21(3)	22(2)	93(3)	3(2)	3(3)	6(2)
O(1)	58(5)	65(5)	91(9)	1(10)	9(11)	-16(4)
O(2)	65(6)	63(5)	160(11)	-37(13)	55(13)	-4(5)

Hydrogen bond [Åand deg.] - Symmetry transformations used to generate equivalent atoms : #1 x+1,y,z-1 #2 x+1,y,z #3 -x+1,-y,z-1/2 #4 x,y,z-1

D-H...A	d_{D-H}	$d_{H...A}$	$d_{D...A}$	<(DHA)
N(1A)-H(1AC)...I(4)#1	0.89	2.61	3.48(4)	163.1
N(1A)-H(1AD)...I(1)#1	0.89	2.99	3.60(4)	126.6
N(1B)-H(1BD)...I(4)#1	0.89	2.93	3.63(3)	136.2
N(1B)-H(1BC)...I(3)#2	0.89	2.55	3.44(3)	176.8
N(1B)-H(1BE)...I(2)#2	0.89	2.91	3.66(3)	142.9
N(2A)-H(2AD)...I(1)#3	0.89	2.91	3.72(2)	151.9
N(2B)-H(2BD)...I(2)#3	0.89	2.58	3.41(5)	155.9
N(2B)-H(2BC)...I(1)#4	0.89	3.02	3.56(5)	121.1
N(2A)-H(2AC)...I(2)	0.89	2.86	3.67(2)	152.2

C.3 $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]BiI_5$



Empirical formula	C4 H14 Bi I5 N2 S2
Formula weight	997.77
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 A
Crystal system, space group	orthorhombic, P21cn
Unit cell dimensions	a = 8.4290(10) A alpha = 90 deg.
	b = 11.4437(10) A beta = 90 deg.
	c = 19.618(2) A gamma = 90 deg.
Volume	1892.4(3) Aˆ3
Z, Calculated density	4, 3.502 Mg/mˆ3
Absorption coefficient	17.673 mmˆ-1
F(000)	1728
Crystal size	0.40 x 0.20 x 0.20 mm
Theta range for data collection	2.73 to 30.02 deg.
Limiting indices	-11<=h<=11, -13<=k<=16, -18<=l<=27
Reflections collected / unique	15381 / 5123 [R(int) = 0.0835]
Completeness to theta = 30.02	99.5%
Absorption correction	None
Max. and min. transmission	0.1261 and 0.0535
Refinement method	Full-matrix least-squares on Fˆ2
Data / restraints / parameters	5123 / 1 / 115
Goodness-of-fit on Fˆ2	0.937
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0510, wR2 = 0.0644
R indices (all data)	R1 = 0.1268, wR2 = 0.0772
Absolute structure parameter	0.050(8)
Extinction coefficient	-

Largest diff. peak and hole 1.226 and -1.576 e.Aˆ-3

Atomic coordinates (x 10^{-4}) and equivalent isotropic displacement parameters (A^2 x 10^3). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Bi	8794(1)	94(1)	1272(1)	24(1)
I(4)	6249(2)	212(1)	41(1)	38(1)
I(3)	11395(1)	22(1)	2306(1)	38(1)
I(1)	6262(1)	347(1)	2270(1)	37(1)
I(2)	9247(1)	2812(1)	1280(1)	36(1)
I(5)	8557(2)	-2521(1)	1351(1)	49(1)
S(1)	7575(5)	663(3)	4167(2)	50(1)
S(2)	8427(6)	-537(3)	4829(2)	58(1)
N	9206(15)	2432(8)	3114(5)	47(4)
C(1)	9330(20)	-1963(13)	3719(8)	63(5)
N(2)	8343(18)	-2931(10)	3972(6)	71(5)
C(3)	8928(19)	1888(10)	4296(6)	49(4)
C(4)	8720(20)	2796(11)	3792(6)	45(4)
C(2)	9959(18)	-1237(15)	4340(8)	62(5)

Bond lengths [Å] and angles [deg] - Symmetry transformations used to generate equivalent atoms : #1 x+1/2,-y,-z #2 x-1/2,-y,-z

Bi-I(1)	2.9108(12)	I(2)-Bi-I(4)#1	91.88(3)
Bi-I(3)	2.9873(12)	I(4)-Bi-I(4)#1	80.697(12)
Bi-I(5)	3.0039(10)	Bi-I(4)-Bi#2	171.08(3)
Bi-I(2)	3.1339(10)	C(3)-S(1)-S(2)	102.2(5)
Bi-I(4)	3.2331(14)	C(2)-S(2)-S(1)	102.4(6)
Bi-I(4)#1	3.3234(14)	C(4)-N-H(1A)	109.5
I(4)-Bi#2	3.3234(14)	C(4)-N-H(1B)	109.5
S(1)-C(3)	1.825(14)	H(1A)-N-H(1B)	109.5
S(1)-S(2)	2.022(5)	C(4)-N-H(1C)	109.5
S(2)-C(2)	1.798(15)	H(1A)-N-H(1C)	109.5
N-C(4)	1.455(13)	H(1B)-N-H(1C)	109.5
N-H(1A)	0.8900	N(2)-C(1)-C(2)	109.1(13)
N-H(1B)	0.8900	N(2)-C(1)-H(1D)	109.9
N-H(1C)	0.8900	C(2)-C(1)-H(1D)	109.9
C(1)-N(2)	1.472(19)	N(2)-C(1)-H(1E)	109.9
C(1)-C(2)	1.568(19)	C(2)-C(1)-H(1E)	109.9
C(1)-H(1D)	0.9700	H(1D)-C(1)-H(1E)	108.3
C(1)-H(1E)	0.9700	C(1)-N(2)-H(2A)	109.5
N(2)-H(2A)	0.8900	C(1)-N(2)-H(2B)	109.5
N(2)-H(2B)	0.8900	H(2A)-N(2)-H(2B)	109.5
N(2)-H(2C)	0.8900	C(1)-N(2)-H(2C)	109.5
C(3)-C(4)	1.445(15)	H(2A)-N(2)-H(2C)	109.5
C(3)-H(3A)	0.9700	H(2B)-N(2)-H(2C)	109.5
C(3)-H(3B)	0.9700	C(4)-C(3)-S(1)	112.3(10)
C(4)-H(4A)	0.9700	C(4)-C(3)-H(3A)	109.1
C(4)-H(4B)	0.9700	S(1)-C(3)-H(3A)	109.1
C(2)-H(2D)	0.9700	C(4)-C(3)-H(3B)	109.1
C(2)-H(2E)	0.9700	S(1)-C(3)-H(3B)	109.1
		H(3A)-C(3)-H(3B)	107.9

I(1)-Bi-I(3)	94.83(2)	C(3)-C(4)-N	112.6(11)
I(1)-Bi-I(5)	90.92(3)	C(3)-C(4)-H(4A)	109.1
I(3)-Bi-I(5)	89.23(3)	N-C(4)-H(4A)	109.1
I(1)-Bi-I(2)	89.27(3)	C(3)-C(4)-H(4B)	109.1
I(3)-Bi-I(2)	86.24(3)	N-C(4)-H(4B)	109.1
I(5)-Bi-I(2)	175.47(4)	H(4A)-C(4)-H(4B)	107.8
I(1)-Bi-I(4)	90.67(4)	C(1)-C(2)-S(2)	114.1(11)
I(3)-Bi-I(4)	174.33(4)	C(1)-C(2)-H(2D)	108.7
I(5)-Bi-I(4)	92.05(3)	S(2)-C(2)-H(2D)	108.7
I(2)-Bi-I(4)	92.48(3)	C(1)-C(2)-H(2E)	108.7
I(1)-Bi-I(4)#1	171.33(4)	S(2)-C(2)-H(2E)	108.7
I(3)-Bi-I(4)#1	93.82(4)	H(2D)-C(2)-H(2E)	107.6
I(5)-Bi-I(4)#1	88.62(3)		

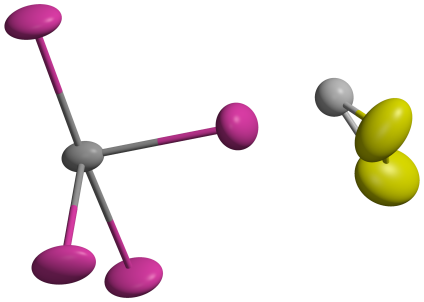
Anisotropic displacement parameters (A^2 x 10^3). The anisotropic displacement factor exponent takes the form : -2 pi^2 [h^2 a^{*2} U11 + ... + 2 h k a^* b^* U12]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Bi	22(1)	30(1)	21(1)	-2(1)	0(1)	0(1)
I(4)	29(1)	57(1)	30(1)	0(1)	-9(1)	1(1)
I(3)	31(1)	47(1)	37(1)	-4(1)	-12(1)	6(1)
I(1)	30(1)	47(1)	33(1)	-3(1)	11(1)	-1(1)
I(2)	42(1)	31(1)	34(1)	1(1)	1(1)	0(1)
I(5)	48(1)	28(1)	72(1)	-3(1)	4(1)	-1(1)
S(1)	52(3)	51(2)	47(2)	21(2)	5(2)	8(2)
S(2)	82(4)	52(2)	40(2)	6(2)	3(2)	20(2)
N	60(10)	45(7)	35(6)	-11(5)	5(6)	-9(6)
C(1)	68(12)	52(10)	69(10)	-8(9)	4(10)	10(9)
N(2)	71(13)	44(8)	97(10)	-6(8)	-3(9)	21(8)

Hydrogen bond [Åand deg.] - Symmetry transformations used to generate equivalent atoms : #1 x+1/2, y+1/2, -z+1/2 #2 x-1/2, y+1/2, -z+1/2 #3 x+1/2, y-1/2, -z+1/2 #4 x-1/2, y-1/2, -z+1/2

D-H...A	d_{D-H}	$d_{H...A}$	$d_{D...A}$	<(DHA)
N-H1A...I5#1	0.890	3.022	3.816	
N-H1A...I3	0.890	3.120	3.677	
N-H1B...I2	0.890	3.048	3.623	
N-H1B...I1#1	0.890	3.210	3.834	
N-H1B...I3#2	0.890	3.247	3.883	
N-H1C...I1	0.890	2.948	3.819	
N2-H2A...I4#3	0.890	2.895	3.776	
N2-H2B...I3#4	0.890	2.936	3.804	
N2-H2C...S2	0.890	2.758	3.216	
N2-H2C...I2#3	0.890	3.068	3.590	

C.4 $\beta - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]BiI_5$



Empirical formula	C4 H14 B0 Bi I5 N2 S2
Formula weight	997.77
Temperature	333(2) K
Wavelength	0.71073 A
Crystal system, space group	orthorhombic, Pnma
Unit cell dimensions	a = 8.509(3) A alpha = 90 deg.
	b = 11.988(2) A beta = 90 deg.
	c = 18.906(3) A gamma = 90 deg.
Volume	1928.6(8) A^3
Z, Calculated density	4, 3.436 Mg/m^3
Absorption coefficient	17.341 mm^-1
F(000)	1728
Crystal size	0.3 x 0.1 x 0.1 mm
Theta range for data collection	2.63 to 27.50 deg.
Limiting indices	-11<=h<=10, -15<=k<=14, -24<=l<=24
Reflections collected / unique	42516 / 2300 [R(int) = 0.0495]
Completeness to theta = 27.50	99.4 %
Absorption correction	None
Max. and min. transmission	-
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	2300 / 0 / 57
Goodness-of-fit on F^2	1.062
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0396, wR2 = 0.1025
R indices (all data)	R1 = 0.0556, wR2 = 0.1132
Extinction coefficient	0.00005(5)
Largest diff. peak and hole	1.568 and -1.449 e.A^-3

Atomic coordinates (x 10^{-4}) and equivalent isotropic displacement parameters (A^2 x 10^3). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Bi	2575(1)	2500	8797(1)	50(1)
I(4)	5392(1)	2500	7637(1)	92(1)
I(3)	-221(1)	2500	9718(1)	86(1)
I(1)	4948(1)	2500	9921(1)	95(1)
I(2)	2549(1)	5049(1)	8835(1)	96(1)
S(1A)	2943(12)	7070(8)	7401(4)	126(3)
S(1B)	3968(12)	6899(8)	6739(5)	136(3)
C(1)	1830(30)	6240(20)	6851(16)	209(11)

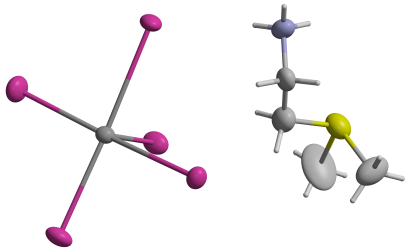
Bond lengths [Å] and angles [deg] - Symmetry transformations used to generate equivalent atoms : #1 x,-y+1/2,z #2 x-1/2,y,-z+3/2 #3 x+1/2,y,-z+3/2 #4 x,-y+3/2,z

Bi-I(1)	2.9316(12)	I(2)-Bi-I(4)	91.22(2)
Bi-I(3)	2.9485(12)	I(2)#1-Bi-I(4)	91.22(2)
Bi-I(2)	3.0568(10)	I(1)-Bi-I(4)#2	170.89(4)
Bi-I(2)#1	3.0568(10)	I(3)-Bi-I(4)#2	91.78(4)
Bi-I(4)	3.2484(12)	I(2)-Bi-I(4)#2	90.88(2)
Bi-I(4)#2	3.2860(11)	I(2)#1-Bi-I(4)#2	90.88(2)
I(4)-Bi#3	3.2860(11)	I(4)-Bi-I(4)#2	81.97(2)
S(1A)-S(1A)#4	1.031(18)	Bi-I(4)-Bi#3	166.88(5)
S(1A)-S(1B)	1.541(13)	S(1A)#4-S(1A)-S(1B)	97.6(5)
S(1A)-C(1)	1.72(3)	S(1A)#4-S(1A)-C(1)	125.2(10)
S(1A)-S(1B)#4	1.964(11)	S(1B)-S(1A)-C(1)	75.1(11)
S(1B)-S(1B)#4	1.440(19)	S(1A)#4-S(1A)-S(1B)#4	51.0(4)
S(1B)-S(1A)#4	1.964(11)	S(1B)-S(1A)-S(1B)#4	46.6(7)
S(1B)-C(1)	1.99(3)	C(1)-S(1A)-S(1B)#4	102.8(12)
		S(1B)#4-S(1B)-S(1A)	82.4(5)
I(1)-Bi-I(3)	97.32(4)	S(1B)#4-S(1B)-S(1A)#4	51.0(4)
I(1)-Bi-I(2)	89.30(2)	S(1A)-S(1B)-S(1A)#4	31.4(6)
I(3)-Bi-I(2)	88.869(19)	S(1B)#4-S(1B)-C(1)	113.2(9)
I(1)-Bi-I(2)#1	89.30(2)	S(1A)-S(1B)-C(1)	56.5(9)
I(3)-Bi-I(2)#1	88.87(2)	S(1A)#4-S(1B)-C(1)	77.0(9)
I(2)-Bi-I(2)#1	177.17(4)	S(1A)-C(1)-S(1B)	48.3(8)
I(1)-Bi-I(4)	88.92(4)		
I(3)-Bi-I(4)	173.75(3)		

Anisotropic displacement parameters (A^2 x 10^3). The anisotropic displacement factor exponent takes the form : -2 pi^2 [h^2 a^{*2} U11 + ... + 2 h k a^* b^* U12]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Bi	37(1)	74(1)	40(1)	0	-1(1)	0
I(4)	65(1)	141(1)	72(1)	0	33(1)	0
I(3)	49(1)	135(1)	75(1)	0	22(1)	0
I(1)	56(1)	168(1)	60(1)	0	-20(1)	0
I(2)	88(1)	63(1)	138(1)	-13(1)	-2(1)	-2(1)
S(1A)	141(6)	150(9)	87(4)	-5(4)	4(4)	-59(6)
S(1B)	142(7)	137(7)	129(7)	-56(6)	-2(6)	17(6)

C.5 $\alpha - [(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$



Empirical formula	C4 H13 Bi I5 N S
Formula weight	950.69
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 A
Crystal system, space group	Orthorhombic, P 21 c n
Unit cell dimensions	a = 8.4634(7) A alpha = 90 deg.
	b = 12.5928(5) A beta = 90 deg.
	c = 16.3625(17) A gamma = 90 deg.
Volume	1743.9(2) A^3
Z, Calculated density	4, 3.621 Mg/m^3
Absorption coefficient	19.051 mm^-1
F(000)	1632
Crystal size	0.269 x 0.094 x 0.081 mm
Theta range for data collection	3.46 to 30.00 deg.
Limiting indices	-11<=h<=11, -17<=k<=17, -23<=l<=23
Reflections collected / unique	22467 / 5016 [R(int) = 0.0436]
Completeness to theta = 30.00	99.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.2152 and 0.1005
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	5016 / 1 / 114
Goodness-of-fit on F^2	1.141
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0367, wR2 = 0.0703
R indices (all data)	R1 = 0.0720, wR2 = 0.0791
Absolute structure parameter	0.401(5)
Extinction coefficient	0.00000(5)

Largest diff. peak and hole 1.434 and -1.412 e.Aˆ-3

Atomic coordinates (x 10^{-4}) and equivalent isotropic displacement parameters (A^2 x 10^3). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Bi	1667(1)	6588(1)	-4230(1)	27(1)
I(5)	1487(1)	5185(1)	-2695(1)	37(1)
I(4)	4637(1)	5243(1)	-4862(1)	45(1)
I(1)	3928(1)	8105(1)	-3519(1)	42(1)
I(2)	-1220(1)	7740(1)	-3705(1)	48(1)
I(3)	1742(1)	7761(1)	-5862(1)	50(1)
S	7321(4)	6141(3)	-1360(2)	55(1)
C(1)	6090(12)	4930(11)	-2608(7)	50(3)
C(3)	6930(30)	7510(10)	-1068(11)	109(7)
C(2)	5900(15)	5943(12)	-2169(8)	62(4)
C(4)	6248(18)	5532(11)	-504(9)	72(5)
N	7384(11)	4829(8)	-3180(6)	47(2)

Bond lengths [Å] and angles [deg] - Symmetry transformations used to generate equivalent atoms : #1 x-1/2,-y+1,-z-1 #2 x+1/2,-y+1,-z-1

Bi-I(1)	2.9437(8)	I(5)-Bi-I(4)#1	87.38(2)
Bi-I(2)	2.9682(8)	I(3)-Bi-I(4)#1	86.54(2)
Bi-I(5)	3.0534(8)	I(4)-Bi-I(4)#1	83.782(10)
Bi-I(3)	3.0733(8)	Bi-I(4)-Bi#2	160.32(3)
Bi-I(4)	3.2030(8)	C(2)-S-C(3)	101.7(8)
Bi-I(4)#1	3.2359(8)	C(2)-S-C(4)	99.9(7)
I(4)-Bi#2	3.2359(8)	C(3)-S-C(4)	96.1(8)
S-C(2)	1.806(12)	N-C(1)-C(2)	118.4(11)
S-C(3)	1.819(14)	N-C(1)-H(1A)	107.7
S-C(4)	1.836(13)	C(2)-C(1)-H(1A)	107.7
C(1)-N	1.446(14)	N-C(1)-H(1B)	107.7
C(1)-C(2)	1.473(18)	C(2)-C(1)-H(1B)	107.7
C(1)-H(1A)	0.9700	H(1A)-C(1)-H(1B)	107.1
C(1)-H(1B)	0.9700	S-C(3)-H(3A)	109.5
C(3)-H(3A)	0.9600	S-C(3)-H(3B)	109.5
C(3)-H(3B)	0.9600	H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5
C(3)-H(3C)	0.9600	S-C(3)-H(3C)	109.5
C(2)-H(2A)	0.9700	H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5
C(2)-H(2B)	0.9700	H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5
C(4)-H(4A)	0.9600	C(1)-C(2)-S	113.9(9)
C(4)-H(4B)	0.9600	C(1)-C(2)-H(2A)	108.8
C(4)-H(4C)	0.9600	S-C(2)-H(2A)	108.8
N-H(1C)	0.8900	C(1)-C(2)-H(2B)	108.8
N-H(1D)	0.8900	S-C(2)-H(2B)	108.8
N-H(1E)	0.8900	H(2A)-C(2)-H(2B)	107.7
		S-C(4)-H(4A)	109.5
I(1)-Bi-I(2)	95.92(2)	S-C(4)-H(4B)	109.5
I(1)-Bi-I(5)	91.03(3)	H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5
I(2)-Bi-I(5)	91.93(3)	S-C(4)-H(4C)	109.5
I(1)-Bi-I(3)	94.71(2)	H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
I(2)-Bi-I(3)	90.22(2)	H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5

I(5)-Bi-I(3)	173.64(2)	C(1)-N-H(1C)	109.5
I(1)-Bi-I(4)	87.74(2)	C(1)-N-H(1D)	109.5
I(2)-Bi-I(4)	176.31(3)	H(1C)-N-H(1D)	109.5
I(5)-Bi-I(4)	87.52(2)	C(1)-N-H(1E)	109.5
I(3)-Bi-I(4)	89.95(2)	H(1C)-N-H(1E)	109.5
I(1)-Bi-I(4)#1	171.43(2)	H(1D)-N-H(1E)	109.5
I(2)-Bi-I(4)#1	92.55(3)		

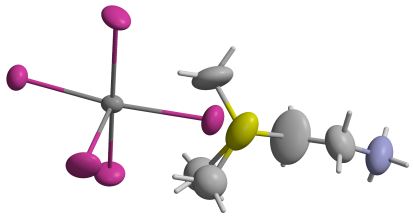
Anisotropic displacement parameters (A^2 x 10^3). The anisotropic displacement factor exponent takes the form : -2 pi^2 [h^2 a^{*2} U11 + ... + 2 h k a^* b^* U12]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Bi	26(1)	25(1)	30(1)	-3(1)	1(1)	0(1)
I(3)	36(1)	44(1)	33(1)	5(1)	-1(1)	-5(1)
I(4)	42(1)	54(1)	38(1)	-11(1)	1(1)	23(1)
I(1)	33(1)	37(1)	56(1)	-13(1)	-4(1)	-7(1)
I(2)	32(1)	47(1)	64(1)	-8(1)	7(1)	11(1)
I(5)	63(1)	47(1)	41(1)	15(1)	1(1)	3(1)
S	47(2)	51(2)	67(2)	-5(2)	-6(2)	7(2)
C(1)	33(6)	78(10)	41(7)	5(7)	-6(5)	11(6)
C(3)	138(18)	22(7)	167(18)	-5(9)	-51(16)	1(10)
C(2)	49(7)	89(11)	49(8)	-5(8)	-8(6)	9(8)
C(4)	107(14)	56(8)	52(8)	3(7)	16(8)	-9(9)
N	36(5)	71(7)	35(5)	-5(5)	5(4)	2(5)

Hydrogen bond [Åand deg.] - Symmetry transformations used to generate equivalent atoms : #1 x-1/2,-y+1,-z-1 #2 x+1/2,-y+1,-z-1 #3 x+1,y,z

D-H...A	d_{D-H}	$d_{H...A}$	$d_{D...A}$	<(DHA)
N-H(1C)...I(3)#3	0.89	2.75	3.590(9)	158.6
N-H(1D)...I(4)	0.89	3.10	3.641(10)	121.4
N-H(1E)...I(5)#2	0.89	2.78	3.659(10)	170.8

C.6 $\beta - [(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiI_5$



Empirical formula	C4 H13 Bi I5 N S
Formula weight	950.69
Temperature	353(2) K
Wavelength	0.71073 A
Crystal system, space group	Orthorhombic, P 21 21 21
Unit cell dimensions	a = 8.5359(9) A alpha = 90 deg.
	b = 12.7535(8) A beta = 90 deg.
	c = 16.1924(18) A gamma = 90 deg.
Volume	1762.7(3) Aˆ3
Z, Calculated density	4, 3.582 Mg/mˆ3
Absorption coefficient	18.847 mmˆ-1
F(000)	1632
Crystal size	0.269 x 0.094 x 0.081 mm
Theta range for data collection	3.82 to 30.00 deg.
Limiting indices	-11<=h<=12, -17<=k<=17, -22<=l<=22
Reflections collected / unique	20709 / 5092 [R(int) = 0.0588]
Completeness to theta = 30.00	99.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.218 and 0.031
Refinement method	Full-matrix least-squares on Fˆ2
Data / restraints / parameters	5092 / 0 / 114
Goodness-of-fit on Fˆ2	1.047
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0454, wR2 = 0.0520
R indices (all data)	R1 = 0.1153, wR2 = 0.0638
Absolute structure parameter	0.347(6)
Extinction coefficient	0.00002(2)

Largest diff. peak and hole 0.989 and -1.124 e.Aˆ-3

Atomic coordinates (x 10^{-4}) and equivalent isotropic displacement parameters (A^2 x 10^3). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Bi	2267(1)	953(1)	4174(1)	37(1)
I(3)	2526(1)	2405(1)	2668(1)	54(1)
I(2)	5022(1)	-271(1)	3589(1)	67(1)
I(5)	2138(1)	-270(1)	5803(1)	71(1)
I(4)	-551(1)	2362(1)	4833(1)	68(1)
I(1)	9(1)	-440(1)	3387(1)	77(1)
S	-3355(5)	-1355(3)	6142(3)	105(2)
N	-1611(12)	-2703(10)	8173(7)	97(4)
C(1)	-2618(19)	-2262(13)	7586(9)	97(5)
C(2)	-2016(19)	-1694(18)	6884(13)	160(8)
C(3)	-2890(20)	-21(9)	6010(10)	127(7)
C(4A)	-2000(50)	-1760(30)	5270(20)	107(9)
C(4B)	-2850(70)	-2060(30)	5360(20)	107(9)

Bond lengths [Å] and angles [deg] - Symmetry transformations used to generate equivalent atoms : #1 x+1/2,-y+1/2,-z+1 #2 x-1/2,-y+1/2,-z+1

Bi-I(1)	2.9144(9)	I(3)-Bi-I(4)#1	87.30(2)
Bi-I(2)	2.9772(9)	I(4)-Bi-I(4)#1	83.951(12)
Bi-I(5)	3.0652(9)	Bi-I(4)-Bi#2	165.04(3)
Bi-I(3)	3.0702(8)	C(4B)-S-C(2)	103.5(17)
Bi-I(4)	3.1861(9)	C(4B)-S-C(3)	113(2)
Bi-I(4)#1	3.2673(9)	C(2)-S-C(3)	100.3(9)
I(4)-Bi#2	3.2673(9)	C(4B)-S-C(4A)	25.8(18)
S-C(4B)	1.62(4)	C(2)-S-C(4A)	92.8(13)
S-C(2)	1.713(16)	C(3)-S-C(4A)	92.2(15)
S-C(3)	1.760(14)	C(1)-N-H(1C)	109.5
S-C(4A)	1.90(4)	C(1)-N-H(1E)	109.5
N-C(1)	1.399(15)	H(1C)-N-H(1E)	109.5
N-H(1C)	0.8900	C(1)-N-H(1D)	109.5
N-H(1E)	0.8900	H(1C)-N-H(1D)	109.5
N-H(1D)	0.8900	H(1E)-N-H(1D)	109.5
C(1)-C(2)	1.44(2)	N-C(1)-C(2)	121.2(14)
C(1)-H(1B)	0.9700	N-C(1)-H(1B)	107.0
C(1)-H(1A)	0.9700	C(2)-C(1)-H(1B)	107.0
C(2)-H(2A)	0.9700	N-C(1)-H(1A)	107.0
C(2)-H(2B)	0.9700	C(2)-C(1)-H(1A)	107.0
C(3)-H(3A)	0.9600	H(1B)-C(1)-H(1A)	106.8
C(3)-H(3B)	0.9600	C(1)-C(2)-S	116.2(13)
C(3)-H(3C)	0.9600	C(1)-C(2)-H(2A)	108.2
C(4A)-H(4AC)	0.9600	S-C(2)-H(2A)	108.2
C(4A)-H(4AB)	0.9600	C(1)-C(2)-H(2B)	108.2
C(4A)-H(4AA)	0.9600	S-C(2)-H(2B)	108.2
C(4B)-H(4BA)	0.9600	H(2A)-C(2)-H(2B)	107.4
C(4B)-H(4BC)	0.9600	S-C(3)-H(3A)	109.5
C(4B)-H(4BB)	0.9600	S-C(3)-H(3B)	109.5
		H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5

I(1)-Bi-I(2)	93.63(3)	S-C(3)-H(3C)	109.5
I(1)-Bi-I(5)	92.43(3)	H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5
I(2)-Bi-I(5)	92.03(3)	H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5
I(1)-Bi-I(3)	93.90(3)	S-C(4A)-H(4AC)	109.5
I(2)-Bi-I(3)	90.36(3)	S-C(4A)-H(4AB)	109.5
I(5)-Bi-I(3)	173.07(2)	S-C(4A)-H(4AA)	109.5
I(1)-Bi-I(4)	89.49(3)	S-C(4B)-H(4BA)	109.5
I(2)-Bi-I(4)	176.83(3)	S-C(4B)-H(4BC)	109.5
I(5)-Bi-I(4)	88.38(3)	H(4BA)-C(4B)-H(4BC)	109.5
I(3)-Bi-I(4)	88.87(3)	S-C(4B)-H(4BB)	109.5
I(1)-Bi-I(4)#1	173.31(3)	H(4BA)-C(4B)-H(4BB)	109.5
I(2)-Bi-I(4)#1	92.94(3)	H(4BC)-C(4B)-H(4BB)	109.5
I(5)-Bi-I(4)#1	86.09(3)		

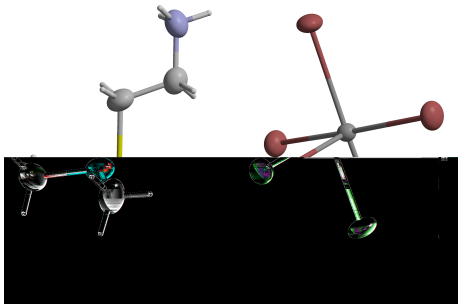
Anisotropic displacement parameters (A^2 x 10^3). The anisotropic displacement factor exponent takes the form : -2 pi^2 [h^2 a^{*2} U11 + ... + 2 h k a^* b^* U12]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Bi	36(1)	33(1)	43(1)	-7(1)	-3(1)	2(1)
I(3)	59(1)	57(1)	47(1)	10(1)	-2(1)	8(1)
I(2)	49(1)	67(1)	83(1)	-8(1)	7(1)	24(1)
I(5)	86(1)	66(1)	61(1)	23(1)	-2(1)	-1(1)
I(4)	57(1)	82(1)	63(1)	-20(1)	5(1)	33(1)
I(1)	66(1)	59(1)	106(1)	-22(1)	-30(1)	-14(1)
S	95(3)	91(3)	129(4)	38(3)	-40(3)	-15(2)
N	77(8)	126(11)	87(9)	38(8)	10(7)	18(8)
C(1)	81(11)	136(14)	74(10)	0(10)	4(9)	0(11)
C(2)	66(11)	240(20)	180(20)	53(18)	-52(12)	-12(13)
C(3)	178(18)	44(7)	159(16)	-17(9)	-28(15)	14(10)

Hydrogen bond [Åand deg.] - Symmetry transformations used to generate equivalent atoms : #1 x+1/2,-y+1/2,-z+1 #2 x-1/2,-y+1/2,-z+1 #3 -x+1/2,-y,z+1/2 #4 -x,y-1/2,-z+3/2 #5 -x-1/2,-y,z+1/2

D-H...A	d_{D-H}	$d_{H...A}$	$d_{D...A}$	<(DHA)
N-H(1C)...I(3)#3	0.89	2.99	3.601(11)	127.2
N-H(1E)...I(5)#4	0.89	2.95	3.698(11)	142.7
N-H(1E)...I(4)#5	0.89	3.08	3.645(11)	123.3

C.7 $[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]BiBr_5$



Empirical formula	C4 H13 Bi Br5 N S
Formula weight	715.70
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 A
Crystal system, space group	Orthorhombic, P 21 21 21
Unit cell dimensions	a = 12.3972(10) A alpha = 90 deg.
	b = 8.0681(4) A beta = 90 deg.
	c = 14.922(2) A gamma = 90 deg.
Volume	1492.5(2) A^3
Z, Calculated density	4, 3.185 Mg/m^3
Absorption coefficient	25.301 mm^-1
F(000)	1272
Crystal size	0.21 x 0.094 x 0.063 mm
Theta range for data collection	4.07 to 30.00 deg.
Limiting indices	-17<=h<=17, -11<=k<=11, -20<=l<=20
Reflections collected / unique	36628 / 4346 [R(int) = 0.0812]
Completeness to theta = 30.00	99.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.202 and 0.049
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	4346 / 0 / 110
Goodness-of-fit on F^2	1.029
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0344, wR2 = 0.0611
R indices (all data)	R1 = 0.0581, wR2 = 0.0671
Absolute structure parameter	0.000(8)
Extinction coefficient	-

Largest diff. peak and hole 1.642 and -1.088 e.Aˆ-3

Atomic coordinates (x 10^{-4}) and equivalent isotropic displacement parameters (A^2 x 10^3). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Bi	3622(1)	100(1)	1559(1)	27(1)
Br(1)	2326(1)	2132(1)	589(1)	47(1)
Br(2)	2557(1)	-2631(1)	924(1)	52(1)
Br(5)	2211(1)	282(1)	3074(1)	50(1)
Br(3)	5119(1)	-202(1)	143(1)	45(1)
Br(4)	4861(1)	3028(1)	2291(1)	52(1)
S	3985(2)	4314(2)	-1762(2)	49(1)
N	5525(5)	5635(8)	532(5)	51(2)
C(1)	4764(6)	4744(10)	-68(6)	48(2)
C(4)	4185(9)	5536(12)	-2725(6)	66(3)
C(3)	2599(6)	4701(12)	-1518(7)	66(3)
C(2)	4712(8)	5580(10)	-972(6)	56(2)

Bond lengths [Å] and angles [deg] - Symmetry transformations used to generate equivalent atoms : #1 -x+1,y-1/2,-z+1/2 #2 -x+1,y+1/2,-z+1/2

Bi-Br(1)	2.7136(8)	Br(5)-Bi-Br(4)#1	87.73(3)
Bi-Br(2)	2.7378(8)	Br(4)-Bi-Br(4)#1	84.926(9)
Bi-Br(3)	2.8232(8)	Bi-Br(4)-Bi#2	161.18(3)
Bi-Br(5)	2.8627(9)	C(4)-S-C(3)	101.8(5)
Bi-Br(4)	3.0217(8)	C(4)-S-C(2)	98.4(4)
Bi-Br(4)#1	3.0464(9)	C(3)-S-C(2)	104.4(5)
Br(4)-Bi#2	3.0464(9)	C(1)-N-H(1C)	109.5
S-C(4)	1.760(9)	C(1)-N-H(1E)	109.5
S-C(3)	1.784(8)	H(1C)-N-H(1E)	109.5
S-C(2)	1.802(8)	C(1)-N-H(1D)	109.5
N-C(1)	1.487(10)	H(1C)-N-H(1D)	109.5
N-H(1C)	0.8900	H(1E)-N-H(1D)	109.5
N-H(1E)	0.8900	N-C(1)-C(2)	110.5(6)
N-H(1D)	0.8900	N-C(1)-H(1A)	109.6
C(1)-C(2)	1.509(11)	C(2)-C(1)-H(1A)	109.6
C(1)-H(1A)	0.9700	N-C(1)-H(1B)	109.6
C(1)-H(1B)	0.9700	C(2)-C(1)-H(1B)	109.6
C(4)-H(4A)	0.9600	H(1A)-C(1)-H(1B)	108.1
C(4)-H(4B)	0.9600	S-C(4)-H(4A)	109.5
C(4)-H(4C)	0.9600	S-C(4)-H(4B)	109.5
C(3)-H(3A)	0.9600	H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5
C(3)-H(3B)	0.9600	S-C(4)-H(4C)	109.5
C(3)-H(3C)	0.9600	H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
C(2)-H(2A)	0.9700	H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5
C(2)-H(2B)	0.9700	S-C(3)-H(3A)	109.5
		S-C(3)-H(3B)	109.5
Br(1)-Bi-Br(2)	90.93(3)	H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5
Br(1)-Bi-Br(3)	92.44(3)	S-C(3)-H(3C)	109.5
Br(2)-Bi-Br(3)	89.34(3)	H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5
Br(1)-Bi-Br(5)	91.63(3)	H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5

Br(2)-Bi-Br(5)	91.14(3)	C(1)-C(2)-S	110.6(5)
Br(3)-Bi-Br(5)	175.89(3)	C(1)-C(2)-H(2A)	109.5
Br(1)-Bi-Br(4)	91.22(3)	S-C(2)-H(2A)	109.5
Br(2)-Bi-Br(4)	177.81(3)	C(1)-C(2)-H(2B)	109.5
Br(3)-Bi-Br(4)	90.21(3)	S-C(2)-H(2B)	109.5
Br(5)-Bi-Br(4)	89.16(3)	H(2A)-C(2)-H(2B)	108.1
Br(1)-Bi-Br(4)#1	176.10(3)		
Br(2)-Bi-Br(4)#1	92.92(3)		
Br(3)-Bi-Br(4)#1	88.17(3)		

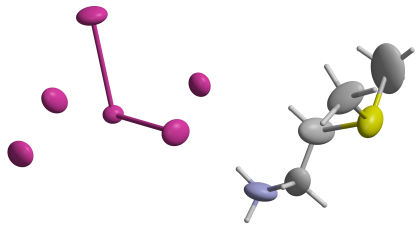
Anisotropic displacement parameters (A^2 x 10^3). The anisotropic displacement factor exponent takes the form : -2 pi^2 [h^2 a^{*2} U11 + ... + 2 h k a^* b^* U12]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Bi	28(1)	25(1)	29(1)	0(1)	-3(1)	-1(1)
Br(1)	47(1)	41(1)	51(1)	10(1)	-12(1)	6(1)
Br(2)	54(1)	34(1)	67(1)	-9(1)	-7(1)	-14(1)
Br(5)	48(1)	59(1)	44(1)	5(1)	15(1)	1(1)
Br(3)	48(1)	46(1)	40(1)	-2(1)	14(1)	-2(1)
Br(4)	65(1)	43(1)	46(1)	-8(1)	-9(1)	-22(1)
S	47(1)	39(1)	62(2)	-7(1)	-12(1)	3(1)
N	61(5)	55(4)	38(4)	5(3)	3(4)	2(3)
C(1)	45(4)	44(4)	54(5)	6(4)	4(4)	-1(4)
C(4)	66(6)	92(8)	39(6)	-8(5)	15(5)	-20(6)
C(3)	39(4)	78(6)	80(7)	27(7)	10(5)	2(4)
C(2)	64(6)	42(4)	64(7)	0(4)	-12(5)	-17(4)

Hydrogen bond [Åand deg.] - Symmetry transformations used to generate equivalent atoms : #1 -x+1,y-1/2,-z+1/2 #2 -x+1,y+1/2,-z+1/2 #3 x,y+1,z #4 x+1/2,-y+1/2,-z

D-H...A	d_{D-H}	$d_{H...A}$	$d_{D...A}$	<(DHA)
N-H(1C)...Br(4)	0.89	2.64	3.462(7)	154.3
N-H(1C)...Br(5)#2	0.89	3.06	3.504(7)	112.7
N-H(1E)...Br(3)#3	0.89	2.62	3.445(7)	153.9
N-H(1D)...Br(1)#4	0.89	2.96	3.574(7)	128.1
N-H(1D)...Br(2)#4	0.89	2.96	3.696(7)	141.1

C.8 $[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]SbI_5$



Empirical formula	C4 H13 I5 N S Sb
Formula weight	863.46
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 A
Crystal system, space group	Orthorhombic, P 21 21 21
Unit cell dimensions	a = 8.5084(10) A alpha = 90 deg.
	b = 12.8381(11) A beta = 90 deg.
	c = 15.7189(18) A gamma = 90 deg.
Volume	1717.0(3) Aˆ3
Z, Calculated density	4, 3.340 Mg/mˆ3
Absorption coefficient	10.687 mmˆ-1
F(000)	1504
Crystal size	0.05 x 0.05 x 0.04 mm
Theta range for data collection	2.59 to 30.03 deg.
Limiting indices	-11<=h<=11, -18<=k<=13, -22<=l<=22
Reflections collected / unique	23798 / 4967 [R(int) = 0.2455]
Completeness to theta = 30.00	99.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.684 and 0.576
Refinement method	Full-matrix least-squares on Fˆ2
Data / restraints / parameters	4967 / 0 / 113
Goodness-of-fit on Fˆ2	0.925
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0744, wR2 = 0.0872
R indices (all data)	R1 = 0.2787, wR2 = 0.1186
Absolute structure parameter	0.00(12)
Extinction coefficient	

Largest diff. peak and hole 1.258 and -1.206 e.Aˆ-3

Atomic coordinates (x 10^{-4}) and equivalent isotropic displacement parameters (A^2 x 10^3). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	-2690(20)	7183(17)	7494(13)	64(7)
C(2)	-1910(20)	7043(18)	6657(15)	78(8)
C(3)	-2100(30)	6757(19)	5031(16)	128(12)
C(4)	-2830(20)	5145(12)	6030(14)	75(8)
N	-1729(18)	7836(12)	8085(10)	61(5)
S	-3203(6)	6461(5)	5913(5)	70(2)
Sb	2661(1)	6043(1)	9112(1)	30(1)
I(1)	4739(2)	4675(1)	8235(1)	53(1)
I(2)	2435(2)	7504(1)	7611(1)	42(1)
I(3)	-85(1)	4921(1)	8487(1)	53(1)
I(4)	2774(2)	4716(1)	10689(1)	53(1)
I(5)	5537(2)	7315(1)	9815(1)	52(1)

Bond lengths [Å] and angles [deg] - Symmetry transformations used to generate equivalent atoms : -

C(1)-C(2)	1.48(2)	S-C(2)-H(2B)	109.5
C(1)-N	1.49(2)	H(2A)-C(2)-H(2B)	108.0
C(1)-H(1A)	0.9700	S-C(3)-H(3A)	109.5
C(1)-H(1B)	0.9700	S-C(3)-H(3B)	109.5
C(2)-S	1.773(19)	H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5
C(2)-H(2A)	0.9700	S-C(3)-H(3C)	109.5
C(2)-H(2B)	0.9700	H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5
C(3)-S	1.72(2)	H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5
C(3)-H(3A)	0.9600	S-C(4)-H(4A)	109.5
C(3)-H(3B)	0.9600	S-C(4)-H(4B)	109.5
C(3)-H(3C)	0.9600	H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5
C(4)-S	1.730(17)	S-C(4)-H(4C)	109.5
C(4)-H(4A)	0.9600	H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
C(4)-H(4B)	0.9600	H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5
C(4)-H(4C)	0.9600	C(1)-N-H(1C)	109.5
N-H(1C)	0.8900	C(1)-N-H(1D)	109.5
N-H(1D)	0.8900	H(1C)-N-H(1D)	109.5
N-H(1E)	0.8900	C(1)-N-H(1E)	109.5
Sb-I(1)	2.8482(18)	H(1C)-N-H(1E)	109.5
Sb-I(3)	2.9152(17)	H(1D)-N-H(1E)	109.5
Sb-I(4)	3.0090(18)	C(3)-S-C(4)	101.6(12)
Sb-I(2)	3.0217(17)	C(3)-S-C(2)	95.7(11)
Sb-I(5)	3.1433(18)	C(4)-S-C(2)	103.1(11)
		I(1)-Sb-I(3)	91.69(5)
C(2)-C(1)-N	112.0(16)	I(1)-Sb-I(4)	91.72(5)
C(2)-C(1)-H(1A)	109.2	I(3)-Sb-I(4)	91.38(5)
N-C(1)-H(1A)	109.2	I(1)-Sb-I(2)	92.53(5)
C(2)-C(1)-H(1B)	109.2	I(3)-Sb-I(2)	89.56(5)
N-C(1)-H(1B)	109.2	I(4)-Sb-I(2)	175.62(6)
H(1A)-C(1)-H(1B)	107.9	I(1)-Sb-I(5)	90.42(5)
C(1)-C(2)-S	110.9(15)	I(3)-Sb-I(5)	177.87(6)

C(1)-C(2)-H(2A)	109.5	I(4)-Sb-I(5)	88.83(5)
S-C(2)-H(2A)	109.5	I(2)-Sb-I(5)	90.06(5)
C(1)-C(2)-H(2B)	109.5		

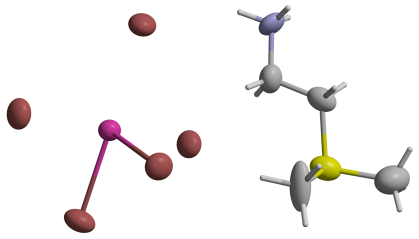
Anisotropic displacement parameters (A^2 x 10^3). The anisotropic displacement factor exponent takes the form : -2 pi^2 [h^2 a^{*2} U11 + ... + 2 h k a^* b^* U12]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	50(14)	79(16)	64(18)	35(15)	10(15)	-1(13)
C(2)	57(16)	92(18)	90(20)	-47(17)	7(15)	-27(12)
C(3)	140(30)	110(20)	130(30)	90(20)	-20(20)	-37(19)
C(4)	60(14)	26(11)	140(20)	14(13)	14(16)	-7(10)
N	67(12)	67(12)	51(13)	-23(11)	23(10)	-3(9)
S	66(4)	64(4)	81(5)	-21(4)	-27(4)	9(3)
Sb	29(1)	26(1)	34(1)	-5(1)	2(1)	-2(1)
I(1)	51(1)	42(1)	66(1)	-16(1)	18(1)	7(1)
I(2)	45(1)	43(1)	37(1)	9(1)	0(1)	-5(1)
I(3)	40(1)	52(1)	67(1)	-14(1)	-4(1)	-16(1)
I(4)	66(1)	47(1)	46(1)	18(1)	7(1)	1(1)
I(5)	43(1)	67(1)	45(1)	-13(1)	-3(1)	-22(1)

Hydrogen bond [Åand deg.] - Symmetry transformations used to generate equivalent atoms : #1 x-1,y,z

D-H...A	d_{D-H}	$d_{H...A}$	$d_{D...A}$	<(DHA)
N-H(1C)...I(2)	0.89	2.83	3.646(15)	153.7
N-H(1D)...I(5)#1	0.89	2.81	3.641(15)	155.2

C.9 $[(H_3C)_2–S–CH_2–CH_2–NH_3]SbBr_5$



Empirical formula	C4 H13 Br5 N S Sb
Formula weight	628.51
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 A
Crystal system, space group	Orthorhombic, P 21 21 21
Unit cell dimensions	a = 8.0667(10) A alpha = 90 deg.
	b = 12.294(9) A beta = 90 deg.
	c = 14.772(7) A gamma = 90 deg.
Volume	1465.0(13) A^3
Z, Calculated density	4, 2.850 Mg/m^3
Absorption coefficient	15.625 mm^-1
F(000)	1144
Crystal size	0.34 x 0.126 x 0.082 mm
Theta range for data collection	2.76 to 30.01 deg.
Limiting indices	-10<=h<=10, -15<=k<=17, -20<=l<=18
Reflections collected / unique	15083 / 4121 [R(int) = 0.1393]
Completeness to theta = 30.00	98.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.277 and 0.020
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	4121 / 0 / 113
Goodness-of-fit on F^2	0.961
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0815, wR2 = 0.1936
R indices (all data)	R1 = 0.1599, wR2 = 0.2381
Absolute structure parameter	0.24(3)
Extinction coefficient	

Largest diff. peak and hole	1.424 and -1.858 e.Aˆ-3

Atomic coordinates (x 10^{-4}) and equivalent isotropic displacement parameters (A^2 x 10^3). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sb	7399(1)	8874(1)	4049(1)	36(1)
Br(1)	5434(3)	10138(2)	3102(1)	55(1)
Br(5)	7668(3)	7414(2)	2630(1)	53(1)
Br(2)	4516(3)	7646(2)	4800(2)	59(1)
Br(4)	10049(3)	9924(2)	3407(2)	60(1)
Br(3)	7238(3)	10301(2)	5529(1)	58(1)
S	3199(6)	8529(4)	757(4)	56(1)
C(1)	2730(30)	7745(18)	2471(13)	60(5)
C(3)	2720(30)	9857(19)	1111(17)	91(10)
C(2)	1990(20)	7807(15)	1579(14)	51(5)
N	1870(20)	6987(14)	3049(10)	52(4)
C(4)	2070(30)	8340(30)	-234(17)	94(9)

Bond lengths [Å] and angles [deg] - Symmetry transformations used to generate equivalent atoms : #1 x+1/2,-y+3/2,-z+1 #2 x-1/2,-y+3/2,-z+1

Sb-Br(1)	2.624(3)	Br(5)-Sb-Br(2)#1	88.90(8)
Sb-Br(4)	2.671(2)	Br(3)-Sb-Br(2)#1	88.54(8)
Sb-Br(5)	2.768(3)	Br(2)-Sb-Br(2)#1	85.35(5)
Sb-Br(3)	2.807(3)	Sb-Br(2)-Sb#2	162.36(9)
Sb-Br(2)	2.987(2)	C(4)-S-C(3)	104.9(14)
Sb-Br(2)#1	3.050(3)	C(4)-S-C(2)	102.6(11)
Br(2)-Sb#2	3.050(3)	C(3)-S-C(2)	98.0(13)
S-C(4)	1.74(3)	N-C(1)-C(2)	111.7(17)
S-C(3)	1.76(2)	N-C(1)-H(1A)	109.3
S-C(2)	1.794(19)	C(2)-C(1)-H(1A)	109.3
C(1)-N	1.44(2)	N-C(1)-H(1B)	109.3
C(1)-C(2)	1.45(3)	C(2)-C(1)-H(1B)	109.3
C(1)-H(1A)	0.9700	H(1A)-C(1)-H(1B)	107.9
C(1)-H(1B)	0.9700	S-C(3)-H(3A)	109.5
C(3)-H(3A)	0.9600	S-C(3)-H(3B)	109.5
C(3)-H(3B)	0.9600	H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5
C(3)-H(3C)	0.9600	S-C(3)-H(3C)	109.5
C(2)-H(2B)	0.9700	H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5
C(2)-H(2A)	0.9700	H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5
N-H(1D)	0.8900	C(1)-C(2)-S	114.5(15)
N-H(1E)	0.8900	C(1)-C(2)-H(2B)	108.6
N-H(1C)	0.8900	S-C(2)-H(2B)	108.6
C(4)-H(4A)	0.9600	C(1)-C(2)-H(2A)	108.6
C(4)-H(4B)	0.9600	S-C(2)-H(2A)	108.6
C(4)-H(4C)	0.9600	H(2B)-C(2)-H(2A)	107.6
		C(1)-N-H(1D)	109.5
Br(1)-Sb-Br(4)	90.47(8)	C(1)-N-H(1E)	109.5
Br(1)-Sb-Br(5)	91.62(8)	H(1D)-N-H(1E)	109.5
Br(4)-Sb-Br(5)	88.98(8)	C(1)-N-H(1C)	109.5
Br(1)-Sb-Br(3)	90.97(8)	H(1D)-N-H(1C)	109.5
Br(4)-Sb-Br(3)	90.64(8)	H(1E)-N-H(1C)	109.5

Br(5)-Sb-Br(3)	177.39(8)	S-C(4)-H(4A)	109.5
Br(1)-Sb-Br(2)	91.55(8)	S-C(4)-H(4B)	109.5
Br(4)-Sb-Br(2)	177.97(8)	H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5
Br(5)-Sb-Br(2)	90.84(8)	S-C(4)-H(4C)	109.5
Br(3)-Sb-Br(2)	89.46(8)	H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
Br(1)-Sb-Br(2)#1	176.87(8)	H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5
Br(4)-Sb-Br(2)#1	92.62(8)		

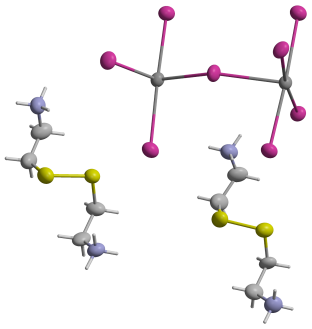
Anisotropic displacement parameters (A^2 x 10^3). The anisotropic displacement factor exponent takes the form : -2 pi^2 [h^2 a^{*2} U11 + ... + 2 h k a^* b^* U12]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sb	37(1)	33(1)	37(1)	4(1)	0(1)	0(1)
Br(1)	51(1)	54(1)	58(1)	11(1)	-8(1)	7(1)
Br(5)	58(1)	53(1)	46(1)	-12(1)	2(1)	-2(1)
Br(2)	50(1)	72(1)	54(1)	6(1)	7(1)	-16(1)
Br(4)	47(1)	55(1)	76(2)	7(1)	9(1)	-12(1)
Br(3)	69(1)	54(1)	52(1)	-14(1)	-7(1)	1(1)
S	47(3)	48(3)	73(4)	9(3)	8(3)	2(2)
C(1)	70(14)	62(13)	48(12)	3(10)	-18(11)	-10(11)
C(3)	110(20)	65(15)	97(19)	-49(14)	-63(18)	39(15)
C(2)	46(11)	36(10)	70(14)	0(10)	6(10)	-2(7)
N	64(11)	58(10)	34(9)	20(8)	-6(7)	-3(8)
C(4)	90(20)	120(20)	76(18)	24(18)	3(15)	-19(19)

Hydrogen bond [Åand deg.] - Symmetry transformations used to generate equivalent atoms : #1 x+1/2,-y+3/2,-z+1 #2 x-1/2,-y+3/2,-z+1 #3 x-1,y,z #4 -x+1,y-1/2,-z+1/2

D-H...A	d_{D-H}	$d_{H...A}$	$d_{D...A}$	<(DHA)
N-H(1D)...Br(5)#3	0.89	2.62	3.482(16)	164.1
N-H(1E)...Br(2)	0.89	2.64	3.452(16)	152.8
N-H(1C)...Br(1)#4	0.89	2.88	3.578(18)	136.2
N-H(1C)...Br(4)#4	0.89	3.01	3.668(17)	132.6

C.10 $\alpha - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$



Empirical formula	C4 H14 I4 N2 Pb S2
Formula weight	869.08
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 A
Crystal system, space group	Monoclinic, P 1 21/n 1
Unit cell dimensions	a = 17.7855(10) A alpha = 90 deg.
	b = 8.5500(4) A beta = 98.780(10) deg.
	c = 23.270(2) A gamma = 90 deg.
Volume	3497.2(4) Aˆ3
Z, Calculated density	8, 3.301 Mg/mˆ3
Absorption coefficient	16.923 mmˆ-1
F(000)	3024
Crystal size	0.2 x 0.15 x 0.03 mm
Theta range for data collection	2.32 to 25.92 deg.
Limiting indices	-21<=h<=21, -10<=k<=9, -28<=l<=28
Reflections collected / unique	26470 / 6756 [R(int) = 0.0753]
Completeness to theta = 25.92	98.9 %
Absorption correction	Gaussian
Max. and min. transmission	0.5662 and 0.0926
Refinement method	Full-matrix least-squares on Fˆ2
Data / restraints / parameters	6756 / 0 / 235
Goodness-of-fit on Fˆ2	0.946
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0477, wR2 = 0.1138
R indices (all data)	R1 = 0.0737, wR2 = 0.1270
Absolute structure parameter	-
Extinction coefficient	-

Largest diff. peak and hole 2.064 and -3.251 e.Aˆ-3

Atomic coordinates (x 10^{-4}) and equivalent isotropic displacement parameters (A^2 x 10^3). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Pb(1)	-1279(1)	8047(1)	2545(1)	40(1)
Pb(2)	1219(1)	3041(1)	2605(1)	38(1)
I(5)	2261(1)	6084(1)	2509(1)	45(1)
I(8)	901(1)	3164(1)	1242(1)	49(1)
I(6)	372(1)	-226(1)	2703(1)	50(1)
I(7)	1473(1)	3016(1)	4027(1)	52(1)
I(4)	-343(1)	4836(1)	2587(1)	53(1)
I(3)	-1337(1)	8082(1)	1130(1)	54(1)
I(1)	-1184(1)	7871(1)	3900(1)	51(1)
I(2)	-2877(1)	6322(1)	2376(1)	54(1)
S(3)	-3084(2)	6158(4)	99(2)	52(1)
S(1)	1524(2)	6272(4)	66(2)	56(1)
S(4)	-4216(2)	6332(5)	-126(2)	63(1)
S(2)	501(2)	7283(6)	120(2)	65(1)
N(1)	1806(7)	6014(14)	-1307(6)	59(3)
N(3)	-2867(6)	5999(14)	-1234(5)	54(3)
C(2)	1935(7)	7600(19)	-418(6)	53(3)
N(2)	655(7)	7303(15)	1478(6)	59(3)
N(4)	-4489(6)	6910(14)	1176(6)	59(3)
C(3)	761(9)	8895(19)	612(7)	66(4)
C(6)	-2723(8)	7624(18)	-346(7)	58(4)
C(8)	-4186(10)	8205(18)	859(8)	68(4)
C(4)	1138(9)	8416(19)	1216(7)	63(4)
C(1)	1571(9)	7482(18)	-1054(7)	61(4)
C(5)	-3045(9)	7497(18)	-990(7)	60(4)
C(7)	-4453(9)	8110(20)	226(8)	71(5)

Bond lengths [Å] and angles [deg] - Symmetry transformations used to generate equivalent atoms : #1 -x-1/2,y+1/2,-z+1/2 #2 x,y+1,z #3 -x+1/2,y-1/2,-z+1/2 #4 -x+1/2,y+1/2,-z+1/2 #5 x,y-1,z #6 -x-1/2,y-1/2,-z+1/2

Pb(1)-I(1)	3.1364(11)	I(4)-Pb(1)-I(6)#2	85.98(2)
Pb(1)-I(2)	3.1715(9)	I(1)-Pb(1)-I(3)	177.41(3)
Pb(1)-I(2)#1	3.1961(10)	I(2)-Pb(1)-I(3)	89.41(3)
Pb(1)-I(4)	3.2044(9)	I(2)#1-Pb(1)-I(3)	96.15(3)
Pb(1)-I(6)#2	3.2573(9)	I(4)-Pb(1)-I(3)	88.59(3)
Pb(1)-I(3)	3.2776(11)	I(6)#2-Pb(1)-I(3)	89.94(3)
Pb(2)-I(8)	3.1369(10)	I(8)-Pb(2)-I(4)	87.05(3)
Pb(2)-I(4)	3.1687(8)	I(8)-Pb(2)-I(6)	95.01(3)
Pb(2)-I(6)	3.1979(9)	I(4)-Pb(2)-I(6)	90.13(2)
Pb(2)-I(5)	3.2221(9)	I(8)-Pb(2)-I(5)	85.39(3)
Pb(2)-I(5)#3	3.2249(8)	I(4)-Pb(2)-I(5)	96.92(3)
Pb(2)-I(7)	3.2714(11)	I(6)-Pb(2)-I(5)	172.94(3)
I(5)-Pb(2)#4	3.2249(8)	I(8)-Pb(2)-I(5)#3	87.61(3)
I(6)-Pb(1)#5	3.2573(8)	I(4)-Pb(2)-I(5)#3	174.12(3)
I(2)-Pb(1)#6	3.1961(10)	I(6)-Pb(2)-I(5)#3	87.86(2)
S(3)-C(6)	1.804(14)	I(5)-Pb(2)-I(5)#3	85.114(12)

S(3)-S(4)	2.008(5)	I(8)-Pb(2)-I(7)	177.14(3)
S(1)-C(2)	1.828(14)	I(4)-Pb(2)-I(7)	90.10(3)
S(1)-S(2)	2.036(5)	I(6)-Pb(2)-I(7)	85.18(3)
S(4)-C(7)	1.804(18)	I(5)-Pb(2)-I(7)	94.77(3)
S(2)-C(3)	1.807(17)	I(5)#3-Pb(2)-I(7)	95.24(3)
N(1)-C(1)	1.474(19)	Pb(2)-I(5)-Pb(2)#4	157.38(3)
N(3)-C(5)	1.456(19)	Pb(2)-I(6)-Pb(1)#5	144.51(3)
C(2)-C(1)	1.53(2)	Pb(2)-I(4)-Pb(1)	149.96(3)
N(2)-C(4)	1.475(19)	Pb(1)-I(2)-Pb(1)#6	145.09(3)
N(4)-C(8)	1.477(19)	C(6)-S(3)-S(4)	103.3(5)
C(3)-C(4)	1.52(2)	C(2)-S(1)-S(2)	102.7(5)
C(6)-C(5)	1.52(2)	C(7)-S(4)-S(3)	103.8(6)
C(8)-C(7)	1.48(2)	C(3)-S(2)-S(1)	102.6(5)
		C(1)-C(2)-S(1)	113.9(10)
I(1)-Pb(1)-I(2)	90.69(3)	C(4)-C(3)-S(2)	114.6(11)
I(1)-Pb(1)-I(2)#1	86.44(3)	C(5)-C(6)-S(3)	113.7(10)
I(2)-Pb(1)-I(2)#1	89.698(14)	N(4)-C(8)-C(7)	111.6(14)
I(1)-Pb(1)-I(4)	88.83(3)	N(2)-C(4)-C(3)	110.7(13)
I(2)-Pb(1)-I(4)	93.25(3)	N(1)-C(1)-C(2)	109.9(12)
I(2)#1-Pb(1)-I(4)	174.45(3)	N(3)-C(5)-C(6)	112.0(12)
I(1)-Pb(1)-I(6)#2	89.92(3)	C(8)-C(7)-S(4)	116.0(11)
I(2)-Pb(1)-I(6)#2	179.00(3)		
I(2)#1-Pb(1)-I(6)#2	91.12(3)		

Anisotropic displacement parameters (A^2 x 10^3). The anisotropic displacement factor exponent takes the form : -2 pi^2 [h^2 a^{*2} U11 + ... + 2 h k a^* b^* U12]

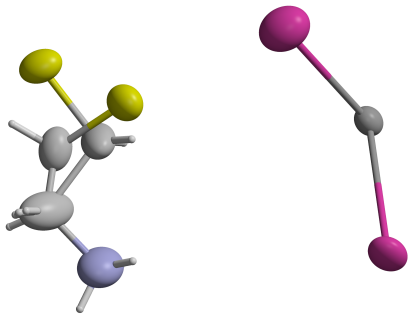
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb(1)	38(1)	37(1)	46(1)	-3(1)	8(1)	-1(1)
Pb(2)	37(1)	36(1)	42(1)	1(1)	6(1)	0(1)
I(5)	44(1)	41(1)	49(1)	-5(1)	9(1)	-11(1)
I(8)	55(1)	51(1)	40(1)	-4(1)	1(1)	-4(1)
I(6)	44(1)	43(1)	63(1)	-10(1)	16(1)	-13(1)
I(7)	57(1)	53(1)	44(1)	-1(1)	3(1)	-3(1)
I(4)	48(1)	46(1)	66(1)	5(1)	14(1)	16(1)
I(3)	60(1)	52(1)	48(1)	2(1)	2(1)	0(1)
I(1)	58(1)	52(1)	44(1)	-1(1)	9(1)	1(1)
I(2)	45(1)	45(1)	71(1)	-4(1)	8(1)	-13(1)
S(3)	53(2)	57(2)	47(2)	9(2)	9(1)	2(2)
S(1)	70(2)	53(2)	48(2)	0(2)	15(2)	4(2)
S(4)	51(2)	82(3)	55(2)	5(2)	2(2)	-6(2)
S(2)	50(2)	96(3)	48(2)	-7(2)	3(2)	-2(2)
N(1)	69(7)	54(7)	55(8)	-11(6)	13(6)	-1(6)
N(3)	62(6)	53(7)	49(7)	0(6)	21(5)	-5(5)
C(2)	59(7)	72(9)	31(7)	-9(7)	15(6)	-3(7)
N(2)	70(7)	58(8)	48(7)	0(6)	10(6)	9(6)
N(4)	55(6)	55(7)	67(9)	9(6)	13(6)	9(5)
C(3)	84(10)	52(9)	64(11)	4(8)	20(8)	21(8)
C(6)	70(8)	59(9)	45(8)	5(7)	11(7)	-14(7)
C(8)	91(11)	49(9)	72(12)	-7(8)	35(9)	-8(8)
C(4)	88(10)	59(9)	46(9)	-13(7)	21(7)	-3(8)
C(1)	79(9)	48(8)	58(10)	7(7)	15(8)	8(7)
C(5)	74(9)	54(9)	60(10)	18(7)	33(8)	4(7)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(7)	69(9)	79(12)	70(12)	21(9)	27(8)	25(8)

Hydrogen bond [Åand deg.] - Symmetry transformations used to generate equivalent atoms : #1 -x-1/2,y+1/2,-z+1/2 #2 x,y+1,z #3 -x+1/2,y-1/2,-z+1/2 #4 -x+1/2,y+1/2,-z+1/2 #5 x,y-1,z #6 -x-1/2,y-1/2,-z+1/2 #7 -x,-y+1,-z #8 x+1/2,-y+3/2,z-1/2 #9 x-1/2,-y+1/2,z-1/2

D-H...A	d_{D-H}	$d_{H...A}$	$d_{D...A}$	<(DHA)
N(1)-H(1A)...I(4)#7	0.89	2.90	3.715(13)	153.3
N(1)-H(1B)...I(3)#7	0.89	2.87	3.638(12)	145.6
N(1)-H(1C)...I(1)#8	0.89	2.82	3.661(12)	158.5
N(2)-H(2C)...I(5)	0.89	2.82	3.593(12)	145.6
N(2)-H(2D)...I(8)	0.89	2.87	3.619(12)	142.8
N(2)-H(2E)...I(3)	0.89	2.77	3.574(12)	151.1
N(3)-H(3A)...I(6)#9	0.89	3.05	3.742(12)	136.3
N(3)-H(3B)...I(7)#9	0.89	2.91	3.708(11)	150.2
N(3)-H(3C)...I(8)#7	0.89	2.74	3.571(11)	155.9
N(4)-H(4A)...I(2)	0.89	3.02	3.719(13)	136.6
N(4)-H(4B)...I(1)#6	0.89	2.83	3.668(12)	158.6
N(4)-H(4C)...I(7)#1	0.89	2.76	3.614(11)	161.8

C.11 $\beta - [(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]PbI_4$



Empirical formula	C4 H14 I4 N2 Pb S2
Formula weight	869.08
Temperature	313(2) K
Wavelength	0.71073 A
Crystal system, space group	Monoclinic, P 1 21/a 1
Unit cell dimensions	a = 9.1524(10) A alpha = 90 deg.
	b = 8.2510(10) A beta = 104.870(10) deg.
	c = 11.686(2) A gamma = 90 deg.
Volume	852.9(2) A^3
Z, Calculated density	2, 3.384 Mg/m^3
Absorption coefficient	17.347 mm^-1
F(000)	756
Crystal size	0.25 x 0.2 x 0.06 mm
Theta range for data collection	3.61 to 30.05 deg.
Limiting indices	-12<=h<=11, -10<=k<=11, -16<=l<=16
Reflections collected / unique	17320 / 2493 [R(int) = 0.1078]
Completeness to theta = 30.05	99.4 %
Absorption correction	Gaussian
Max. and min. transmission	0.441 and 0.0244
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	2493 / 0 / 80
Goodness-of-fit on F^2	1.038
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0559, wR2 = 0.1519
R indices (all data)	R1 = 0.0803, wR2 = 0.1692
Absolute structure parameter	-
Extinction coefficient	-

Largest diff. peak and hole 1.754 and -3.182 e.Aˆ-3

Atomic coordinates (x 10^{-4}) and equivalent isotropic displacement parameters (A^2 x 10^3). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Pb	10000	0	10000	36(1)
I(1)	11815(1)	3103(1)	9462(1)	56(1)
I(2)	10641(2)	792(2)	12731(1)	91(1)
S(1A)	15158(9)	-1648(10)	15005(6)	59(2)
C(2A)	15150(40)	-790(60)	13570(30)	73(10)
C(1)	16980(30)	-490(30)	13610(20)	90(6)
N	16800(20)	251(19)	12405(14)	80(4)
S(1B)	14233(8)	-206(9)	13820(7)	57(2)
C(2B)	15990(40)	-1260(30)	13960(30)	57(6)

Bond lengths [Å] and angles [deg] - Symmetry transformations used to generate equivalent atoms : #1 -x+2,-y,-z+2 #2 -x+5/2,y-1/2,-z+2 #3 x-1/2,-y+1/2,z #4 -x+5/2,y+1/2,-z+2

Pb-I(2)	3.1619(14)	I(2)#1-Pb-I(1)#1	93.54(3)
Pb-I(2)#1	3.1619(14)	I(1)-Pb-I(1)#1	180.000(18)
Pb-I(1)	3.2009(8)	I(2)-Pb-I(1)#2	88.82(4)
Pb-I(1)#1	3.2009(8)	I(2)#1-Pb-I(1)#2	91.18(4)
Pb-I(1)#2	3.2252(8)	I(1)-Pb-I(1)#2	86.433(12)
Pb-I(1)#3	3.2252(8)	I(1)#1-Pb-I(1)#2	93.567(12)
I(1)-Pb#4	3.2252(8)	I(2)-Pb-I(1)#3	91.18(4)
S(1A)-C(2A)	1.82(3)	I(2)#1-Pb-I(1)#3	88.82(4)
C(2A)-C(1)	1.68(4)	I(1)-Pb-I(1)#3	93.567(12)
C(1)-C(2B)	1.25(4)	I(1)#1-Pb-I(1)#3	86.433(12)
C(1)-N	1.50(3)	I(1)#2-Pb-I(1)#3	180.0
S(1B)-C(2B)	1.80(3)	Pb-I(1)-Pb#4	146.98(3)
		C(1)-C(2A)-S(1A)	105(2)
I(2)-Pb-I(2)#1	180.0	C(2B)-C(1)-N	127(3)
I(2)-Pb-I(1)	93.54(3)	C(2B)-C(1)-C(2A)	30.7(17)
I(2)#1-Pb-I(1)	86.46(3)	N-C(1)-C(2A)	99.7(19)
I(2)-Pb-I(1)#1	86.46(3)	C(1)-C(2B)-S(1B)	115(2)

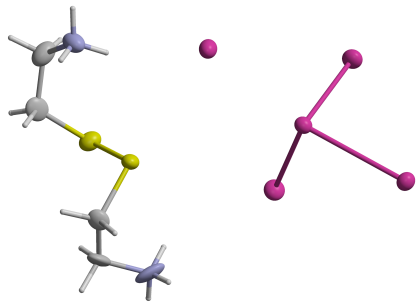
Anisotropic displacement parameters (A^2 x 10^3). The anisotropic displacement factor exponent takes the form : -2 pi^2 [h^2 a^{*2} U11 + ... + 2 h k a* b* U12]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb	30(1)	36(1)	42(1)	1(1)	8(1)	0(1)
I(1)	46(1)	48(1)	72(1)	2(1)	13(1)	-20(1)
I(2)	108(1)	94(1)	71(1)	-6(1)	22(1)	-23(1)
S(1A)	75(4)	62(4)	43(3)	-5(3)	20(3)	-16(3)
C(2A)	57(18)	120(30)	40(15)	13(18)	15(14)	10(20)
C(1)	115(16)	69(10)	108(15)	17(11)	70(14)	28(11)
N	86(11)	91(10)	71(9)	1(8)	36(8)	13(8)
S(1B)	46(3)	73(4)	49(3)	-5(3)	6(3)	-12(3)
C(2B)	66(18)	47(13)	48(15)	-5(12)	0(14)	6(13)

Hydrogen bond [Åand deg.] - Symmetry transformations used to generate equivalent atoms : #1 -x+5/2, y-1/2, -z+2 #2 -x+3, -y, -z+2 #3 x+1, y, z #4 x+1/2, -y+1/2, z

D-H...A	d_{D-H}	$d_{H...A}$	$d_{D...A}$	<(DHA)
N-H0A...I1#1	0.890	3.204	3.894	135.94
N-H0A...I1#2	0.890	3.282	3.928	131.43
N-H0B...I2#3	0.890	2.618	3.462	158.76
N-H0C...I2#4	0.890	2.693	3.486	148.92

C.12 $[(H_3N–CH_2–CH_2–S–)_2]SnI_4$



Empirical formula	C4 H14 I4 N2 S2 Sn
Formula weight	780.58
Temperature	253(2) K
Wavelength	0.71073 A
Crystal system, space group	Orthorhombic, P 21 c n
Unit cell dimensions	a = 8.5164(4) A alpha = 90 deg.
	b = 9.758(18) A beta = 90 deg.
	c = 20.115(3) A gamma = 90 deg.
Volume	1672(3) Aˆ3
Z, Calculated density	4, 3.102 Mg/mˆ3
Absorption coefficient	9.138 mmˆ-1
F(000)	1384
Crystal size	0.44 x 0.12 x 0.11 mm
Theta range for data collection	2.32 to 30.01 deg.
Limiting indices	-7<=h<=11, -13<=k<=12, -28<=l<=28
Reflections collected / unique	12948 / 4025 [R(int) = 0.0861]
Completeness to theta = 30.01	97.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.377 and 0.278
Refinement method	Full-matrix least-squares on Fˆ2
Data / restraints / parameters	4025 / 1 / 122
Goodness-of-fit on Fˆ2	0.971
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0499, wR2 = 0.0473
R indices (all data)	R1 = 0.1140, wR2 = 0.0542
Absolute structure parameter	0.00(4)
Extinction coefficient	0.00010(3)

Largest diff. peak and hole 1.246 and -1.346 e.Aˆ-3

Atomic coordinates (x 10^{-4}) and equivalent isotropic displacement parameters (A^2 x 10^3). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
I(1)	1915(1)	7029(1)	2345(1)	32(1)
I(2)	122(1)	8355(1)	4149(1)	32(1)
I(3)	1804(1)	11340(1)	2533(1)	31(1)
Sn(1)	-562(1)	9056(1)	2584(1)	23(1)
I(4)	-1327(1)	9159(1)	1097(1)	27(1)
S(2)	-985(3)	11931(3)	4427(1)	28(1)
S(1)	797(3)	12196(3)	5100(1)	33(1)
N(2)	-432(10)	14613(9)	3579(4)	44(3)
N(1)	-1324(10)	9616(8)	5726(4)	39(2)
C(4)	-1057(14)	14761(11)	4258(6)	44(4)
C(2)	-89(13)	11875(12)	5890(5)	36(3)
C(1)	-163(13)	10389(12)	6105(5)	42(3)
C(3)	-1993(11)	13552(11)	4456(5)	31(3)

Bond lengths [Å] and angles [deg] - Symmetry transformations used to generate equivalent atoms : -

I(1)-Sn(1)	2.931(3)	C(4)-N(2)-H(2C)	109.3
I(3)-Sn(1)	3.007(3)	H(2A)-N(2)-H(2C)	109.5
Sn(1)-I(4)	3.0625(11)	H(2B)-N(2)-H(2C)	109.5
S(2)-C(3)	1.801(10)	C(1)-N(1)-H(1A)	109.6
S(2)-S(1)	2.051(4)	C(1)-N(1)-H(1B)	109.4
S(1)-C(2)	1.787(10)	H(1A)-N(1)-H(1B)	109.5
N(2)-C(4)	1.472(12)	C(1)-N(1)-H(1C)	109.4
N(2)-H(2A)	0.8900	H(1A)-N(1)-H(1C)	109.5
N(2)-H(2B)	0.8900	H(1B)-N(1)-H(1C)	109.5
N(2)-H(2C)	0.8900	N(2)-C(4)-C(3)	111.4(9)
N(1)-C(1)	1.459(12)	N(2)-C(4)-H(4A)	109.4
N(1)-H(1A)	0.8900	C(3)-C(4)-H(4A)	109.3
N(1)-H(1B)	0.8900	N(2)-C(4)-H(4B)	109.3
N(1)-H(1C)	0.8900	C(3)-C(4)-H(4B)	109.4
C(4)-C(3)	1.478(14)	H(4A)-C(4)-H(4B)	108.0
C(4)-H(4A)	0.9700	C(1)-C(2)-S(1)	116.0(8)
C(4)-H(4B)	0.9700	C(1)-C(2)-H(2D)	108.2
C(2)-C(1)	1.514(14)	S(1)-C(2)-H(2D)	108.3
C(2)-H(2D)	0.9700	C(1)-C(2)-H(2E)	108.3
C(2)-H(2E)	0.9700	S(1)-C(2)-H(2E)	108.3
C(1)-H(1D)	0.9700	H(2D)-C(2)-H(2E)	107.4
C(1)-H(1E)	0.9700	N(1)-C(1)-C(2)	111.9(9)
C(3)-H(3A)	0.9700	N(1)-C(1)-H(1D)	109.1
C(3)-H(3B)	0.9700	C(2)-C(1)-H(1D)	109.2
		N(1)-C(1)-H(1E)	109.3
I(1)-Sn(1)-I(3)	90.69(11)	C(2)-C(1)-H(1E)	109.3
I(1)-Sn(1)-I(4)	90.86(3)	H(1D)-C(1)-H(1E)	107.9
I(3)-Sn(1)-I(4)	94.88(3)	C(4)-C(3)-S(2)	115.8(7)
C(3)-S(2)-S(1)	102.7(4)	C(4)-C(3)-H(3A)	108.4
C(2)-S(1)-S(2)	104.6(4)	S(2)-C(3)-H(3A)	108.4

C(4)-N(2)-H(2A)	109.5	C(4)-C(3)-H(3B)	108.2
C(4)-N(2)-H(2B)	109.6	S(2)-C(3)-H(3B)	108.3
H(2A)-N(2)-H(2B)	109.5	H(3A)-C(3)-H(3B)	107.4

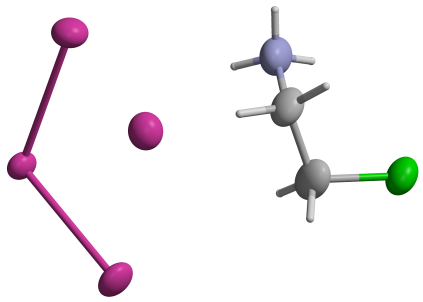
Anisotropic displacement parameters (A^2 x 10^3). The anisotropic displacement factor exponent takes the form : -2 pi^2 [h^2 a^{*2} U11 + ... + 2 h k a* b* U12]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
I(1)	30(1)	32(1)	33(1)	1(1)	2(1)	10(1)
I(2)	42(1)	27(1)	26(1)	-1(1)	1(1)	-3(1)
I(3)	27(1)	31(1)	35(1)	-1(1)	-1(1)	-7(1)
Sn(1)	21(1)	22(1)	26(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
I(4)	28(1)	30(1)	24(1)	2(1)	-2(1)	3(1)
S(2)	39(2)	19(2)	25(2)	1(1)	0(1)	2(1)
S(1)	30(2)	36(2)	31(2)	7(2)	-1(1)	-3(1)
N(2)	37(5)	61(8)	35(6)	33(5)	-11(5)	-1(5)
N(1)	46(6)	26(6)	44(7)	1(5)	12(6)	2(5)
C(4)	74(10)	14(7)	43(9)	3(6)	-16(7)	12(7)
C(2)	23(7)	42(9)	42(7)	-6(7)	-19(5)	0(6)
C(1)	36(8)	60(10)	31(7)	7(7)	-5(6)	-9(6)
C(3)	17(6)	34(8)	41(8)	-2(6)	-5(5)	9(5)

Hydrogen bond [Åand deg.] - Symmetry transformations used to generate equivalent atoms : #1 x-1/2,y+1/2,-z+1/2 #2 x+1/2,y+1/2,-z+1/2 #3 x-1/2,-y+2,-z+1 #4 x,-y+3/2,z+1/2

D-H...A	d_{D-H}	$d_{H...A}$	$d_{D...A}$	<(DHA)
N(2)-H(2A)...I(3)#1	0.89	3.03	3.658(8)	129.4
N(2)-H(2B)...I(4)#2	0.89	2.98	3.585(8)	126.5
N(1)-H(1A)...I(2)	0.89	2.76	3.618(8)	161.5
N(1)-H(1A)...S(2)	0.89	2.95	3.465(9)	118.9
N(1)-H(1B)...I(2)#3	0.89	2.74	3.626(9)	173.2
N(1)-H(1C)...I(4)#4	0.89	2.91	3.759(10)	160.6

C.13 $[Cl–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$



Empirical formula	C4 H14 Cl2 I4 N2 Sn
Formula weight	787.36
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 A
Crystal system, space group	Orthorhombic, P b n m
Unit cell dimensions	a = 6.4207(4) A alpha = 90 deg.
	b = 12.8670(8) A beta = 90 deg.
	c = 20.6563(10) A gamma = 90 deg.
Volume	1706.52(17) Aˆ3
Z, Calculated density	4, 3.065 Mg/mˆ3
Absorption coefficient	9.019 mmˆ-1
F(000)	1392
Crystal size	0.166 x 0.088 x 0.034 mm
Theta range for data collection	3.17 to 29.97 deg.
Limiting indices	-9<=h<=9, -18<=k<=12, -27<=l<=29
Reflections collected / unique	21006 / 2522 [R(int) = 0.1820]
Completeness to theta = 29.97	99.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.585 and 0.117
Refinement method	Full-matrix least-squares on Fˆ2
Data / restraints / parameters	2522 / 0 / 66
Goodness-of-fit on Fˆ2	0.978
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0654, wR2 = 0.1215
R indices (all data)	R1 = 0.1904, wR2 = 0.1584
Extinction coefficient	0.00000(9)
Largest diff. peak and hole	2.079 and -1.731 e.Aˆ-3

Atomic coordinates (x 10^{-4}) and equivalent isotropic displacement parameters (A^2 x 10^3). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sn	2109(2)	348(1)	7500	32(1)
I(2)	-2607(2)	483(1)	7500	45(1)
I(1)	1999(1)	339(1)	9032(1)	47(1)
I(3)	2245(2)	-1936(1)	7500	47(1)
Cl	-1899(5)	-3180(3)	9763(2)	53(1)
C(1)	-2940(20)	-1835(11)	8816(6)	51(4)
C(2)	-1300(20)	-2563(12)	9027(6)	63(4)
N	-3014(16)	-924(9)	9213(6)	58(3)

Bond lengths [Å] and angles [deg] - Symmetry transformations used to generate equivalent atoms : #1 x,y,-z+3/2

Sn-I(3)	2.9397(15)	I(1)#1-Sn-I(1)	177.42(5)
Sn-I(2)	3.0328(15)	N-C(1)-C(2)	112.0(12)
Sn-I(1)#1	3.1643(9)	N-C(1)-H(1A)	109.2
Sn-I(1)	3.1643(9)	C(2)-C(1)-H(1A)	109.2
Cl-C(2)	1.756(13)	N-C(1)-H(1B)	109.2
C(1)-N	1.432(16)	C(2)-C(1)-H(1B)	109.2
C(1)-C(2)	1.473(18)	H(1A)-C(1)-H(1B)	107.9
C(1)-H(1A)	0.9700	C(1)-C(2)-Cl	112.9(10)
C(1)-H(1B)	0.9700	C(1)-C(2)-H(2A)	109.0
C(2)-H(2A)	0.9700	Cl-C(2)-H(2A)	109.0
C(2)-H(2B)	0.9700	C(1)-C(2)-H(2B)	109.0
N-H(1E)	0.8900	Cl-C(2)-H(2B)	109.0
N-H(1D)	0.8900	H(2A)-C(2)-H(2B)	107.8
N-H(1C)	0.8900	C(1)-N-H(1E)	109.5
		C(1)-N-H(1D)	109.5
I(3)-Sn-I(2)	94.99(4)	H(1E)-N-H(1D)	109.5
I(3)-Sn-I(1)#1	89.84(3)	C(1)-N-H(1C)	109.5
I(2)-Sn-I(1)#1	88.74(2)	H(1E)-N-H(1C)	109.5
I(3)-Sn-I(1)	89.84(3)	H(1D)-N-H(1C)	109.5
I(2)-Sn-I(1)	88.74(2)		

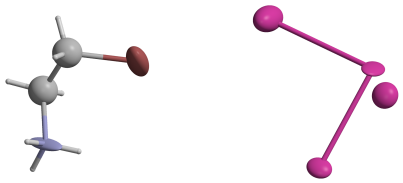
Anisotropic displacement parameters (A^2 x 10^3). The anisotropic displacement factor exponent takes the form : -2 pi^2 [h^2 a^{*2} U11 + ... + 2 h k a^* b^* U12]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn	34(1)	21(1)	42(1)	0	0	-1(1)
I(2)	36(1)	47(1)	53(1)	0	0	7(1)
I(1)	51(1)	50(1)	41(1)	-1(1)	-2(1)	-4(1)
I(3)	62(1)	22(1)	57(1)	0	0	1(1)
Cl	58(2)	47(2)	53(2)	17(2)	-2(2)	3(2)
C(1)	56(10)	50(9)	48(9)	14(7)	-9(6)	2(7)
C(2)	95(12)	55(10)	37(8)	9(7)	8(8)	15(9)
N	53(8)	49(8)	72(8)	16(7)	11(6)	-3(6)

Hydrogen bond [Åand deg.] - Symmetry transformations used to generate equivalent atoms : #1 x,y,-z+3/2 #2 -x,-y,-z+2 #3 x-1,y,z

D-H...A	d_{D-H}	$d_{H...A}$	$d_{D...A}$	<(DHA)
N-H(1E)...Cl	0.89	2.76	3.198(12)	112.0
N-H(1E)...I(1)#2	0.89	2.99	3.760(12)	145.3
N-H(1D)...I(1)#3	0.89	2.72	3.611(11)	178.2
N-H(1C)...I(1)	0.89	2.78	3.625(10)	159.0

C.14 $[Br–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$



Empirical formula	C4 H14 Br2 I4 N2 O0 Sn
Formula weight	876.28
Temperature	243(2) K
Wavelength	0.71073 A
Crystal system, space group	Orthorhombic, P b n m
Unit cell dimensions	a = 6.3929(8) A alpha = 90 deg.
	b = 13.0344(8) A beta = 90 deg.
	c = 20.542(2) A gamma = 90 deg.
Volume	1711.7(3) A^3
Z, Calculated density	4, 3.400 Mg/m^3
Absorption coefficient	13.349 mm^-1
F(000)	1536
Crystal size	0.15 x 0.03 x 0.01 mm
Theta range for data collection	3.55 to 30.01 deg.
Limiting indices	-8<=h<=8, -18<=k<=17, -19<=l<=28
Reflections collected / unique	17671 / 2438 [R(int) = 0.2919]
Completeness to theta = 30.01	95.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.678 and 0.340
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	2438 / 0 / 55
Goodness-of-fit on F^2	1.145
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1429, wR2 = 0.2522
R indices (all data)	R1 = 0.3378, wR2 = 0.3116
Extinction coefficient	0.00005(5)
Largest diff. peak and hole	3.848 and -5.082 e.A^-3

Atomic coordinates (x 10^{-4}) and equivalent isotropic displacement parameters (A^2 x 10^3). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sn	7372(7)	2814(3)	7500	41(1)
I(2)	2477(7)	2980(3)	7500	47(1)
I(1)	7496(8)	2779(3)	9004(2)	78(1)
I(3)	7186(6)	581(3)	7500	36(1)
Br	7664(14)	778(4)	10226(2)	80(2)
N	7800(60)	-1590(20)	10720(20)	65(13)
C(1)	7200(90)	-630(40)	11210(20)	67(14)
C(2)	8680(90)	200(40)	10990(30)	69(15)

Bond lengths [Å] and angles [deg] - Symmetry transformations used to generate equivalent atoms : #1 x,y,-z+3/2

Sn-I(3)	2.912(5)	I(1)#1-Sn-I(2)	91.52(13)
Sn-I(1)	3.091(3)	C(1)-N-H(1C)	109.5
Sn-I(1)#1	3.091(3)	C(1)-N-H(1D)	109.5
Sn-I(2)	3.137(7)	H(1C)-N-H(1D)	109.5
Br-C(2)	1.87(5)	C(1)-N-H(1E)	109.5
N-C(1)	1.65(6)	H(1C)-N-H(1E)	109.5
N-H(1C)	0.9000	H(1D)-N-H(1E)	109.5
N-H(1D)	0.9000	C(2)-C(1)-N	103(4)
N-H(1E)	0.9000	C(2)-C(1)-H(1A)	111.2
C(1)-C(2)	1.50(7)	N-C(1)-H(1A)	111.2
C(1)-H(1A)	0.9800	C(2)-C(1)-H(1B)	111.2
C(1)-H(1B)	0.9800	N-C(1)-H(1B)	111.2
C(2)-H(2A)	0.9800	H(1A)-C(1)-H(1B)	109.1
C(2)-H(2B)	0.9800	C(1)-C(2)-Br	109(4)
		C(1)-C(2)-H(2A)	109.9
I(3)-Sn-I(1)	89.22(10)	Br-C(2)-H(2A)	109.9
I(3)-Sn-I(1)#1	89.22(10)	C(1)-C(2)-H(2B)	109.9
I(1)-Sn-I(1)#1	176.6(3)	Br-C(2)-H(2B)	109.9
I(3)-Sn-I(2)	91.62(15)	H(2A)-C(2)-H(2B)	108.3
I(1)-Sn-I(2)	91.52(13)		

Anisotropic displacement parameters (A^2 x 10^3). The anisotropic displacement factor exponent takes the form : -2 pi^2 [h^2 a^{*2} U11 + ... + 2 h k a^* b^* U12]

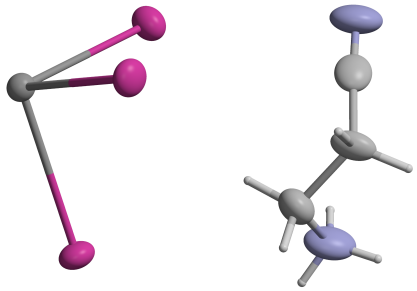
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn	54(3)	33(2)	37(2)	0	0	-37(2)
I(2)	32(2)	55(3)	53(2)	0	0	1(2)
I(1)	108(3)	76(2)	51(2)	-1(2)	6(3)	-41(3)
I(3)	18(2)	36(2)	53(2)	0	0	-9(2)
Br	149(6)	39(2)	52(3)	10(2)	1(5)	23(4)
N	50(20)	18(16)	120(30)	-9(19)	-70(30)	-5(18)

Hydrogen bond [Åand deg.] - Symmetry transformations used to generate equivalent atoms : #1 x,y,-z+3/2 #2 -x+3/2,y-1/2,z #3 -x+1,-y,-z+2 #4 -x+2,-y,-z+2

D-H...A	d_{D-H}	$d_{H...A}$	$d_{D...A}$	<(DHA)
N-H(1C)...Br#2	0.90	2.99	3.59(3)	125.7

D-H...A	d_{D-H}	$d_{H...A}$	$d_{D...A}$	<(DHA)
N-H(1C)...I(1)#3	0.90	3.00	3.77(4)	144.6
N-H(1D)...I(1)#4	0.90	2.56	3.43(4)	164.6
N-H(1E)...I(1)#2	0.90	2.88	3.62(4)	141.1

C.15 $[NC–CH_2–CH_2–NH_3]_2PbI_4$



Empirical formula	C6 H14 I4 N4 Pb
Formula weight	857.00
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 A
Crystal system, space group	Orthorhombic, Pnma
Unit cell dimensions	a = 8.6370(4) A alpha = 90 deg.
	b = 20.346(2) A beta = 90 deg.
	c = 9.7847(5) A gamma = 90 deg.
Volume	1719.5(2) Aˆ3
Z, Calculated density	4, 3.311 Mg/mˆ3
Absorption coefficient	16.977 mmˆ-1
F(000)	1488
Crystal size	0.276 x 0.106 x 0.088 mm
Theta range for data collection	3.66 to 30.02 deg.
Limiting indices	-12<=h<=10, -28<=k<=28, -13<=l<=13
Reflections collected / unique	26269 / 2514 [R(int) = 0.0505]
Completeness to theta = 30.02	97.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.2727 and 0.0894
Refinement method	Full-matrix least-squares on Fˆ2
Data / restraints / parameters	2514 / 0 / 75
Goodness-of-fit on Fˆ2	1.024
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0332, wR2 = 0.0522
R indices (all data)	R1 = 0.0667, wR2 = 0.0581
Extinction coefficient	0.00015(3)
Largest diff. peak and hole	1.426 and -1.250 e.Aˆ-3

Atomic coordinates (x 10^{-4}) and equivalent isotropic displacement parameters (A^2 x 10^3). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Pb(1)	-3225(1)	2500	-11(1)	26(1)
I(3)	-740(1)	2500	2379(1)	35(1)
I(2)	-665(1)	2500	-2325(1)	38(1)
I(1)	-3471(1)	941(1)	148(1)	36(1)
N(2)	-28(7)	46(3)	-1703(6)	56(2)
N(1)	2477(7)	864(3)	1241(4)	53(2)
C(2)	2131(8)	952(3)	-1257(5)	39(2)
C(1)	1945(8)	1288(3)	102(6)	45(2)
C(3)	904(8)	460(4)	-1509(5)	41(2)

Bond lengths [Å] and angles [deg] - Symmetry transformations used to generate equivalent atoms : #1 x,-y+1/2,z #2 x-1/2,y,-z-1/2 #3 x-1/2,y,-z+1/2 #4 x+1/2,y,-z+1/2 #5 x+1/2,y,-z-1/2

Pb(1)-I(2)	3.1648(6)	I(1)-Pb(1)-I(2)#2	89.779(10)
Pb(1)-I(3)	3.1738(6)	I(1)#1-Pb(1)-I(2)#2	89.779(10)
Pb(1)-I(1)	3.1831(5)	I(2)-Pb(1)-I(3)#3	175.830(16)
Pb(1)-I(1)#1	3.1831(5)	I(3)-Pb(1)-I(3)#3	82.696(8)
Pb(1)-I(2)#2	3.3522(6)	I(1)-Pb(1)-I(3)#3	85.389(10)
Pb(1)-I(3)#3	3.3692(6)	I(1)#1-Pb(1)-I(3)#3	85.389(10)
I(3)-Pb(1)#4	3.3692(6)	I(2)#2-Pb(1)-I(3)#3	100.899(15)
I(2)-Pb(1)#5	3.3522(6)	Pb(1)-I(3)-Pb(1)#4	177.59(2)
N(2)-C(3)	1.182(8)	Pb(1)-I(2)-Pb(1)#5	174.64(2)
N(1)-C(1)	1.482(8)	C(1)-N(1)-H(1C)	109.5
N(1)-H(1C)	0.8900	C(1)-N(1)-H(1D)	109.5
N(1)-H(1D)	0.8900	H(1C)-N(1)-H(1D)	109.5
N(1)-H(1E)	0.8900	C(1)-N(1)-H(1E)	109.5
C(2)-C(3)	1.479(9)	H(1C)-N(1)-H(1E)	109.5
C(2)-C(1)	1.503(8)	H(1D)-N(1)-H(1E)	109.5
C(2)-H(2A)	0.9700	C(3)-C(2)-C(1)	112.2(5)
C(2)-H(2B)	0.9700	C(3)-C(2)-H(2A)	109.2
C(1)-H(1A)	0.9700	C(1)-C(2)-H(2A)	109.2
C(1)-H(1B)	0.9700	C(3)-C(2)-H(2B)	109.2
		C(1)-C(2)-H(2B)	109.2
I(2)-Pb(1)-I(3)	93.133(16)	H(2A)-C(2)-H(2B)	107.9
I(2)-Pb(1)-I(1)	94.680(11)	N(1)-C(1)-C(2)	111.6(5)
I(3)-Pb(1)-I(1)	90.518(11)	N(1)-C(1)-H(1A)	109.3
I(2)-Pb(1)-I(1)#1	94.680(11)	C(2)-C(1)-H(1A)	109.3
I(3)-Pb(1)-I(1)#1	90.518(10)	N(1)-C(1)-H(1B)	109.3
I(1)-Pb(1)-I(1)#1	170.513(17)	C(2)-C(1)-H(1B)	109.3
I(2)-Pb(1)-I(2)#2	83.271(8)	H(1A)-C(1)-H(1B)	108.0
I(3)-Pb(1)-I(2)#2	176.404(16)	N(2)-C(3)-C(2)	177.0(7)

Anisotropic displacement parameters (A^2 x 10^3). The anisotropic displacement factor exponent takes the form : -2 pi^2 [h^2 a^{*2} U11 + ... + 2 h k a^* b^* U12]

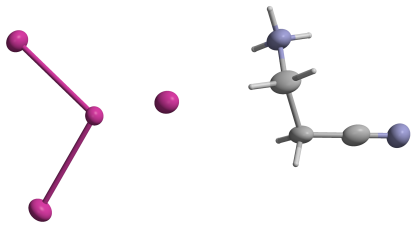
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb(1)	24(1)	26(1)	27(1)	0	0(1)	0
I(3)	27(1)	46(1)	31(1)	0	-7(1)	0
I(2)	29(1)	46(1)	39(1)	0	12(1)	0

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
I(1)	45(1)	28(1)	34(1)	0(1)	-1(1)	1(1)
N(2)	60(4)	68(4)	40(3)	-7(3)	-14(3)	-22(3)
N(1)	65(4)	69(5)	25(2)	-2(3)	-3(3)	-20(4)
C(2)	54(4)	34(4)	29(3)	2(3)	-4(3)	-21(3)
C(1)	51(4)	37(4)	47(4)	-12(3)	-1(3)	0(3)
C(3)	50(4)	54(5)	18(3)	4(3)	0(3)	8(4)

Hydrogen bond [Åand deg.] - Symmetry transformations used to generate equivalent atoms : #1 x,-y+1/2,z #2 x-1/2,y,-z-1/2 #3 x-1/2,y,-z+1/2 #4 x+1/2,y,-z+1/2 #5 x+1/2,y,-z-1/2 #6 -x,-y,-z #7 x+1,y,z

D-H...A	d_{D-H}	$d_{H...A}$	$d_{D...A}$	<(DHA)
N(1)-H(1C)...N(2)#6	0.89	1.97	2.847(9)	169.2
N(1)-H(1D)...I(1)#4	0.89	2.94	3.630(5)	135.4
N(1)-H(1E)...I(1)#7	0.89	2.88	3.663(6)	147.4

C.16 $[NC–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$



Empirical formula	C6 H14 I4 N4 Sn
Formula weight	768.50
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 A
Crystal system, space group	Orthorhombic, Pnma
Unit cell dimensions	a = 8.5871(4) A alpha = 90 deg.
	b = 20.284(2) A beta = 90 deg.
	c = 9.8356(7) A gamma = 90 deg.
Volume	1713.1(2) A^3
Z, Calculated density	4, 2.980 Mg/m^3
Absorption coefficient	8.683 mm^-1
F(000)	1360
Crystal size	0.154 x 0.098 x 0.06 mm
Theta range for data collection	2.30 to 30.00 deg.
Limiting indices	-11<=h<=12, -28<=k<=28, -13<=l<=13
Reflections collected / unique	30789 / 2532 [R(int) = 0.1201]
Completeness to theta = 30.00	98.9 %
Absorption correction	Gaussian
Max. and min. transmission	0.6076 and 0.3429
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	2532 / 0 / 74
Goodness-of-fit on F^2	1.082
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.052, wR2 = 0.1192
R indices (all data)	R1 = 0.0767, wR2 = 0.1283
Extinction coefficient	0.00013(7)
Largest diff. peak and hole	2.752 and -2.393 e.A^-3

Atomic coordinates (x 10^{-4}) and equivalent isotropic displacement parameters (A^2 x 10^3). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	6771(1)	-2500	-2(1)	25(1)
I(3)	9097(1)	-2500	-2251(1)	36(1)
I(2)	9206(1)	-2500	2148(1)	39(1)
I(1)	6547(1)	-948(1)	-148(1)	38(1)
N(1)	2475(13)	-862(6)	-1241(10)	56(3)
C(2)	2117(14)	-959(6)	1272(10)	43(3)
N(2)	-2(12)	-58(5)	1699(12)	56(3)
C(1)	1988(18)	-1290(6)	-97(11)	52(3)
C(3)	932(14)	-468(6)	1507(11)	44(3)

Bond lengths [Å] and angles [deg] - Symmetry transformations used to generate equivalent atoms : #1 x,-y-1/2,z

Sn(1)-I(2)	2.9740(12)	I(1)#1-Sn(1)-I(1)	171.30(4)
Sn(1)-I(3)	2.9807(12)	C(1)-N(1)-H(1D)	109.5
Sn(1)-I(1)#1	3.1567(8)	C(1)-N(1)-H(1E)	109.5
Sn(1)-I(1)	3.1567(8)	H(1D)-N(1)-H(1E)	109.5
N(1)-C(1)	1.481(15)	C(1)-N(1)-H(1C)	109.5
N(1)-H(1C)	0.8900	H(1D)-N(1)-H(1C)	109.5
N(1)-H(1D)	0.8900	H(1E)-N(1)-H(1C)	109.5
N(1)-H(1E)	0.8900	C(3)-C(2)-C(1)	113.5(10)
C(2)-C(3)	1.442(16)	C(3)-C(2)-H(2A)	108.9
C(2)-C(1)	1.510(14)	C(1)-C(2)-H(2A)	108.9
C(2)-H(2A)	0.9700	C(3)-C(2)-H(2B)	108.9
C(2)-H(2B)	0.9700	C(1)-C(2)-H(2B)	108.9
N(2)-C(3)	1.169(15)	H(2A)-C(2)-H(2B)	107.7
C(1)-H(1A)	0.9700	N(1)-C(1)-C(2)	113.3(10)
C(1)-H(1B)	0.9700	N(1)-C(1)-H(1A)	108.9
		C(2)-C(1)-H(1A)	108.9
I(2)-Sn(1)-I(3)	93.23(4)	N(1)-C(1)-H(1B)	108.9
I(2)-Sn(1)-I(1)#1	94.30(2)	C(2)-C(1)-H(1B)	108.9
I(3)-Sn(1)-I(1)#1	90.39(2)	H(1A)-C(1)-H(1B)	107.7
I(2)-Sn(1)-I(1)	94.30(2)	N(2)-C(3)-C(2)	178.4(13)
I(3)-Sn(1)-I(1)	90.39(2)		

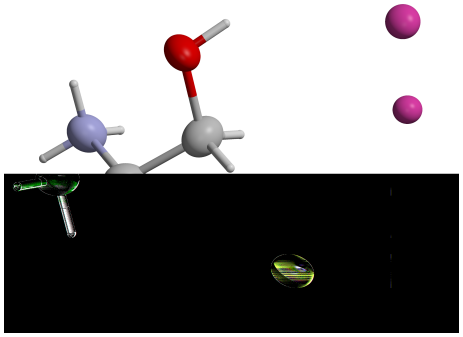
Anisotropic displacement parameters (A^2 x 10^3). The anisotropic displacement factor exponent takes the form : -2 pi^2 [h^2 a^{*2} U11 + ... + 2 h k a^* b^* U12]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sn(1)	21(1)	32(1)	22(1)	0	0(1)	0
I(3)	31(1)	50(1)	28(1)	0	6(1)	0
I(2)	32(1)	49(1)	35(1)	0	-9(1)	0
I(1)	46(1)	35(1)	32(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
N(1)	59(6)	79(7)	29(5)	-3(5)	-2(5)	23(6)
C(2)	60(7)	48(6)	21(5)	0(4)	3(5)	15(6)
N(2)	58(6)	75(7)	36(6)	0(5)	4(5)	23(6)
C(1)	82(9)	39(6)	35(6)	-9(5)	0(6)	-8(6)
C(3)	53(7)	50(7)	29(6)	4(5)	5(5)	-7(5)

Hydrogen bond [Åand deg.] - Symmetry transformations used to generate equivalent atoms : #1 x,-y-1/2,z #2 x-1/2,y,-z-1/2 #3 -x,-y,-z

D-H...A	d_{D-H}	$d_{H...A}$	$d_{D...A}$	<(DHA)
N(1)-H(1C)...N(2)#3	0.89	2.03	2.863(14)	156.1
N(1)-H(1D)...I(1)#2	0.89	2.88	3.644(10)	144.7
N(1)-H(1E)...I(1)	0.89	2.84	3.663(11)	153.6

C.17 $[HO–CH_2–CH_2–NH_3]_2SnI_4$



Empirical formula	C4 H16 I4 N2 O2 Sn
Formula weight	750.50
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 A
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/a
Unit cell dimensions	a = 8.9319(7) A alpha = 90 deg.
	b = 9.0378(4) A beta = 100.327(4) deg.
	c = 10.2015(5) A gamma = 90 deg.
Volume	810.17(8) Aˆ3
Z, Calculated density	2, 3.076 Mg/mˆ3
Absorption coefficient	9.181 mmˆ-1
F(000)	664
Crystal size	0.22 x 0.07 x 0.035 mm
Theta range for data collection	3.59 to 30.00 deg.
Limiting indices	-12<=h<=12, -12<=k<=12, -14<=l<=14
Reflections collected / unique	19417 / 2360 [R(int) = 0.0540]
Completeness to theta = 30.00	99.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.725 and 0.421
Refinement method	Full-matrix least-squares on Fˆ2
Data / restraints / parameters	2360 / 0 / 63
Goodness-of-fit on Fˆ2	1.041
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0291, wR2 = 0.0410
R indices (all data)	R1 = 0.0512, wR2 = 0.0445
Extinction coefficient	0.00378(17)
Largest diff. peak and hole	0.733 and -0.653 e.Aˆ-3

Atomic coordinates (x 10^{-4}) and equivalent isotropic displacement parameters (A^2 x 10^3). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
sn(1)	10000	0	10000	26(1)
i(1)	10666(1)	431(1)	13112(1)	36(1)
i(2)	12872(1)	-2171(1)	10201(1)	44(1)
o	10511(4)	-3310(3)	14498(3)	49(1)
c(2)	11407(5)	-3641(5)	13531(5)	50(1)
c(1)	11300(5)	-5245(5)	13235(5)	50(1)
n	9695(4)	-5709(4)	12780(4)	44(1)

Bond lengths [Å] and angles [deg] - Symmetry transformations used to generate equivalent atoms : #1 -x+2,-y,-z+2 #2 -x+5/2,y+1/2,-z+2 #3 x-1/2,-y-1/2,z #4 -x+5/2,y-1/2,-z+2

sn(1)-i(1)#1	3.1472(3)	i(2)#1-sn(1)-i(2)#2	89.120(4)
sn(1)-i(1)	3.1472(3)	i(2)-sn(1)-i(2)#2	90.880(4)
sn(1)-i(2)#1	3.2064(3)	i(1)#1-sn(1)-i(2)#3	87.644(8)
sn(1)-i(2)	3.2064(3)	i(1)-sn(1)-i(2)#3	92.356(8)
sn(1)-i(2)#2	3.2148(3)	i(2)#1-sn(1)-i(2)#3	90.880(4)
sn(1)-i(2)#3	3.2148(3)	i(2)-sn(1)-i(2)#3	89.120(4)
i(2)-sn(1)#4	3.2148(3)	i(2)#2-sn(1)-i(2)#3	180.0
o-c(2)	1.410(5)	sn(1)-i(2)-sn(1)#4	163.326(10)
o-h(8)	0.8200	c(2)-o-h(8)	109.5
c(2)-c(1)	1.480(6)	o-c(2)-c(1)	109.0(4)
c(2)-h(6)	0.9700	o-c(2)-h(6)	109.9
c(2)-h(7)	0.9700	c(1)-c(2)-h(6)	109.9
c(1)-n	1.486(5)	o-c(2)-h(7)	109.9
c(1)-h(4)	0.9700	c(1)-c(2)-h(7)	109.9
c(1)-h(5)	0.9700	h(6)-c(2)-h(7)	108.3
n-h(1)	0.8900	c(2)-c(1)-n	111.3(4)
n-h(2)	0.8900	c(2)-c(1)-h(4)	109.4
n-h(3)	0.8900	n-c(1)-h(4)	109.4
		c(2)-c(1)-h(5)	109.4
i(1)#1-sn(1)-i(1)	180.0	n-c(1)-h(5)	109.4
i(1)#1-sn(1)-i(2)#1	90.389(8)	h(4)-c(1)-h(5)	108.0
i(1)-sn(1)-i(2)#1	89.611(8)	c(1)-n-h(1)	109.5
i(1)#1-sn(1)-i(2)	89.611(8)	c(1)-n-h(2)	109.5
i(1)-sn(1)-i(2)	90.389(8)	h(1)-n-h(2)	109.5
i(2)#1-sn(1)-i(2)	180.0	c(1)-n-h(3)	109.5
i(1)#1-sn(1)-i(2)#2	92.356(8)	h(1)-n-h(3)	109.5
i(1)-sn(1)-i(2)#2	87.644(8)	h(2)-n-h(3)	109.5

Anisotropic displacement parameters (A^2 x 10^3). The anisotropic displacement factor exponent takes the form : -2 pi^2 [h^2 a^{*2} U11 + ... + 2 h k a^* b^* U12]

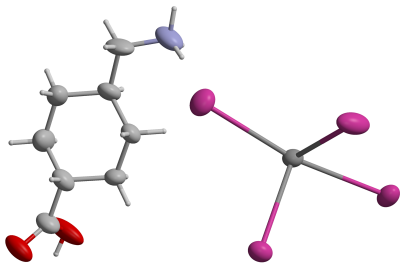
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
sn(1)	27(1)	26(1)	26(1)	-1(1)	7(1)	0(1)
i(1)	42(1)	37(1)	28(1)	0(1)	7(1)	1(1)
i(2)	44(1)	46(1)	41(1)	-3(1)	7(1)	13(1)
o	65(2)	34(2)	53(2)	-4(2)	24(2)	3(2)
c(2)	49(3)	58(3)	45(3)	-4(2)	11(2)	-9(2)
c(1)	40(2)	52(3)	61(3)	-11(2)	18(2)	3(2)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
n	44(2)	43(2)	45(2)	-6(2)	4(2)	1(2)

Hydrogen bond [Åand deg.] - Symmetry transformations used to generate equivalent atoms : #1 -x+2,-y,-z+2 #2 -x+5/2,y+1/2,-z+2 #3 x-1/2,-y-1/2,z #4 -x+5/2,y-1/2,-z+2 #5 x,y-1,z #6 -x+2,-y-1,-z+3

D-H...A	d_{D-H}	$d_{H...A}$	$d_{D...A}$	<(DHA)
o-h(8)...i(1)	0.82	2.98	3.677(3)	145.0
n-h(1)...i(1)#5	0.89	2.78	3.595(3)	153.6
n-h(2)...i(2)#3	0.89	3.00	3.848(4)	160.4
n-h(3)...o#6	0.89	2.36	2.952(5)	123.6
n-h(3)...i(1)#3	0.89	3.07	3.683(3)	127.3

C.18 $[HO_2C–(C_6H_{10})–CH_2–NH_3]_2BiI_4$



Empirical formula	C8 H16 Bi I4 N O2
Formula weight	874.80
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 A
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 8.1071(16) A alpha = 68.97(3) deg.
	b = 9.871(2) A beta = 83.37(3) deg.
	c = 12.271(3) A gamma = 83.48(3) deg.
Volume	907.7(3) Aˆ3
Z, Calculated density	2, 3.201 Mg/mˆ3
Absorption coefficient	16.505 mmˆ-1
F(000)	764
Crystal size	0.27 x 0.14 x 0.09 mm
Theta range for data collection	2.54 to 30.02 deg.
Limiting indices	-11<=h<=11, -13<=k<=13, -17<=l<=17
Reflections collected / unique	23010 / 5283 [R(int) = 0.0484]
Completeness to theta = 30.02	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.1369 and 0.0831
Refinement method	Full-matrix least-squares on Fˆ2
Data / restraints / parameters	5283 / 0 / 147
Goodness-of-fit on Fˆ2	1.047
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0413, wR2 = 0.0969
R indices (all data)	R1 = 0.0789, wR2 = 0.1079
Extinction coefficient	0.00023(17)
Largest diff. peak and hole	1.620 and -2.541 e.Aˆ-3

Atomic coordinates (x 10^{-4}) and equivalent isotropic displacement parameters (A^2 x 10^3). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	8236(10)	6361(9)	9264(8)	45(2)
C(2)	6825(10)	7383(10)	8667(8)	45(2)
C(3)	5947(12)	8179(11)	9441(9)	57(3)
C(4)	5596(10)	6572(8)	8316(8)	40(2)
C(5)	4572(10)	9282(10)	8787(9)	51(2)
C(6)	4254(9)	7644(9)	7642(8)	39(2)
C(7)	3365(10)	8568(10)	8318(8)	44(2)
C(8)	2165(11)	9762(10)	7602(10)	59(3)
Bi	2465(1)	6196(1)	4251(1)	35(1)
I(1)	1418(1)	7554(1)	1872(1)	65(1)
I(2)	1046(1)	3194(1)	4464(1)	49(1)
I(3)	6004(1)	5816(1)	3241(1)	44(1)
I(4)	3059(1)	9010(1)	4441(1)	56(1)
N(1)	918(9)	9207(9)	7146(7)	56(2)
O(1)	9701(7)	6636(7)	8964(6)	57(2)
O(2)	7805(7)	5204(8)	10112(7)	76(2)

Bond lengths [Å] and angles [deg] - Symmetry transformations used to generate equivalent atoms : #1 -x,-y+1,-z+1 #2 -x+1,-y+1,-z+1

C(1)-O(1)	1.233(10)	C(2)-C(4)-H(4A)	109.7
C(1)-O(2)	1.289(10)	C(6)-C(4)-H(4B)	109.7
C(1)-C(2)	1.504(11)	C(2)-C(4)-H(4B)	109.7
C(2)-C(3)	1.509(13)	H(4A)-C(4)-H(4B)	108.2
C(2)-C(4)	1.532(11)	C(7)-C(5)-C(3)	112.3(7)
C(2)-H(2A)	0.9800	C(7)-C(5)-H(5A)	109.2
C(3)-C(5)	1.541(12)	C(3)-C(5)-H(5A)	109.2
C(3)-H(3A)	0.9700	C(7)-C(5)-H(5B)	109.2
C(3)-H(3B)	0.9700	C(3)-C(5)-H(5B)	109.2
C(4)-C(6)	1.519(10)	H(5A)-C(5)-H(5B)	107.9
C(4)-H(4A)	0.9700	C(7)-C(6)-C(4)	112.3(7)
C(4)-H(4B)	0.9700	C(7)-C(6)-H(6A)	109.1
C(5)-C(7)	1.537(12)	C(4)-C(6)-H(6A)	109.1
C(5)-H(5A)	0.9700	C(7)-C(6)-H(6B)	109.1
C(5)-H(5B)	0.9700	C(4)-C(6)-H(6B)	109.1
C(6)-C(7)	1.516(12)	H(6A)-C(6)-H(6B)	107.9
C(6)-H(6A)	0.9700	C(6)-C(7)-C(8)	112.8(8)
C(6)-H(6B)	0.9700	C(6)-C(7)-C(5)	112.8(7)
C(7)-C(8)	1.517(12)	C(8)-C(7)-C(5)	107.9(8)
C(7)-H(7)	0.9800	C(6)-C(7)-H(7)	107.7
C(8)-N(1)	1.453(12)	C(8)-C(7)-H(7)	107.7
C(8)-H(8A)	0.9700	C(5)-C(7)-H(7)	107.7
C(8)-H(8B)	0.9700	N(1)-C(8)-C(7)	112.9(8)
Bi-I(1)	2.9236(12)	N(1)-C(8)-H(8A)	109.0
Bi-I(4)	2.9665(9)	C(7)-C(8)-H(8A)	109.0
Bi-I(3)	3.0292(10)	N(1)-C(8)-H(8B)	109.0
Bi-I(2)#1	3.1953(11)	C(7)-C(8)-H(8B)	109.0
Bi-I(2)	3.2127(10)	H(8A)-C(8)-H(8B)	107.8
Bi-I(3)#2	3.3003(15)	I(1)-Bi-I(4)	93.59(4)
I(2)-Bi#1	3.1953(11)	I(1)-Bi-I(3)	89.32(4)

I(3)-Bi#2	3.3003(14)	I(4)-Bi-I(3)	92.07(3)
N(1)-H(1A)	0.8900	I(1)-Bi-I(2)#1	95.77(4)
N(1)-H(1B)	0.8900	I(4)-Bi-I(2)#1	81.24(3)
N(1)-H(1C)	0.8900	I(3)-Bi-I(2)#1	171.820(19)
O(2)-H(2)	0.8200	I(1)-Bi-I(2)	90.34(4)
		I(4)-Bi-I(2)	166.17(2)
O(1)-C(1)-O(2)	122.9(7)	I(3)-Bi-I(2)	101.23(3)
O(1)-C(1)-C(2)	121.5(8)	I(2)#1-Bi-I(2)	85.18(3)
O(2)-C(1)-C(2)	115.6(8)	I(1)-Bi-I(3)#2	169.29(2)
C(1)-C(2)-C(3)	110.6(8)	I(4)-Bi-I(3)#2	94.75(3)
C(1)-C(2)-C(4)	111.2(7)	I(3)-Bi-I(3)#2	83.68(4)
C(3)-C(2)-C(4)	110.8(7)	I(2)#1-Bi-I(3)#2	92.13(3)
C(1)-C(2)-H(2A)	108.0	I(2)-Bi-I(3)#2	83.12(3)
C(3)-C(2)-H(2A)	108.0	Bi#1-I(2)-Bi	94.82(3)
C(4)-C(2)-H(2A)	108.0	Bi-I(3)-Bi#2	96.32(4)
C(2)-C(3)-C(5)	109.8(8)	C(8)-N(1)-H(1A)	109.5
C(2)-C(3)-H(3A)	109.7	C(8)-N(1)-H(1B)	109.5
C(5)-C(3)-H(3A)	109.7	H(1A)-N(1)-H(1B)	109.5
C(2)-C(3)-H(3B)	109.7	C(8)-N(1)-H(1C)	109.5
C(5)-C(3)-H(3B)	109.7	H(1A)-N(1)-H(1C)	109.5
H(3A)-C(3)-H(3B)	108.2	H(1B)-N(1)-H(1C)	109.5
C(6)-C(4)-C(2)	110.0(7)	C(1)-O(2)-H(2)	109.5
C(6)-C(4)-H(4A)	109.7		

Anisotropic displacement parameters (A^2 x 10^3). The anisotropic displacement factor exponent takes the form : -2 pi^2 [h^2 a^{*2} U11 + ... + 2 h k a^* b^* U12]

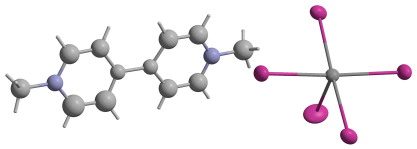
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	36(5)	41(5)	48(5)	-5(4)	-14(4)	3(4)
C(2)	33(4)	53(5)	46(5)	-13(4)	-11(4)	0(4)
C(3)	53(6)	68(6)	67(7)	-44(6)	-18(5)	9(5)
C(4)	35(4)	33(4)	52(5)	-17(4)	-9(4)	7(3)
C(5)	39(5)	54(6)	73(7)	-39(5)	-6(5)	2(4)
C(6)	29(4)	44(5)	48(5)	-18(4)	-10(4)	1(3)
C(7)	27(4)	52(5)	56(6)	-23(4)	-5(4)	7(4)
C(8)	41(5)	40(5)	86(8)	-14(5)	-14(5)	17(4)
Bi	34(1)	31(1)	39(1)	-12(1)	-3(1)	1(1)
I(1)	63(1)	82(1)	43(1)	-21(1)	-12(1)	27(1)
I(2)	44(1)	46(1)	65(1)	-31(1)	10(1)	-8(1)
I(3)	37(1)	50(1)	41(1)	-14(1)	-1(1)	1(1)
I(4)	71(1)	41(1)	55(1)	-14(1)	0(1)	-13(1)
N(1)	39(4)	52(5)	58(5)	5(4)	-16(4)	1(3)
O(1)	31(3)	63(4)	59(4)	4(3)	-10(3)	-9(3)
O(2)	27(3)	77(5)	84(5)	21(4)	-8(3)	-4(3)

Hydrogen bond [Åand deg.] - Symmetry transformations used to generate equivalent atoms : #1 -x,-y+1,-z+1 #2 -x+1,-y+1,-z+1 #3 -x+2,-y+1,-z+2 #4 x-1,y,z #5 -x,-y+2,-z+1

D-H...A	d_{D-H}	$d_{H...A}$	$d_{D...A}$	<(DHA)
O(2)-H(2)...O(1)#3	0.82	1.81	2.625(9)	170.2
N(1)-H(1A)...O(1)#4	0.89	2.01	2.896(10)	176.3
N(1)-H(1B)...I(4)	0.89	2.77	3.623(9)	162.1

D-H...A	d_{D-H}	$d_{H...A}$	$d_{D...A}$	<(DHA)
N(1)-H(1C)...I(4)#5	0.89	3.08	3.871(7)	149.0

C.19 $(C_{12}H_{14}N_2)_2BiI_5$



Empirical formula	C12 H14 Bi I5 N2
Formula weight	1029.73
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 A
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21
Unit cell dimensions	a = 6.4719(13) A alpha = 90 deg.
	b = 15.386(3) A beta = 101.18(3) deg.
	c = 11.260(2) A gamma = 90 deg.
Volume	1100.0(4) A^3
Z, Calculated density	2, 3.109 Mg/m^3
Absorption coefficient	15.025 mm^-1
F(000)	896
Crystal size	0.10 x 0.06 x 0.02 mm
Theta range for data collection	3.38 to 28.28 deg.
Limiting indices	-8<=h<=8, -20<=k<=20, -15<=l<=15
Reflections collected / unique	30401 / 5441 [R(int) = 0.0397]
Completeness to theta = 28.28	99.8 %
Absorption correction	Gaussian
Max. and min. transmission	0.7532 and 0.3150
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	5441 / 1 / 115
Goodness-of-fit on F^2	1.066
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0327, wR2 = 0.0553
R indices (all data)	R1 = 0.0521, wR2 = 0.0614
Absolute structure parameter	0.447(6)
Extinction coefficient	0.00105(8)

Largest diff. peak and hole 0.997 and -1.011 e.Aˆ-3

Atomic coordinates (x 10^{-4}) and equivalent isotropic displacement parameters (A^2 x 10^3). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Bi(1)	4735(1)	592(1)	2487(1)	34(1)
I(1)	248(1)	451(1)	2226(1)	81(1)
N(1)	22(14)	3635(7)	992(8)	50(2)
C(1)	60(20)	2803(9)	334(12)	75(4)
I(2)	5469(1)	-54(1)	5096(1)	52(1)
N(2)	4(13)	7593(7)	4058(8)	49(2)
C(2)	1490(20)	4206(9)	944(11)	68(3)
I(3)	5219(1)	-1296(1)	1671(1)	51(1)
C(3)	-1407(19)	3769(10)	1646(11)	65(3)
I(4)	4541(1)	1267(1)	-86(1)	49(1)
C(4)	1549(19)	4974(9)	1553(11)	68(3)
I(5)	4809(1)	2489(1)	3334(1)	56(1)
C(5)	-1428(19)	4545(9)	2273(11)	64(3)
C(6)	19(15)	5219(7)	2239(11)	43(2)
C(7)	22(14)	6042(7)	2860(11)	42(2)
C(8)	1281(19)	6698(9)	2667(11)	62(3)
C(9)	-1190(20)	6135(10)	3676(13)	83(4)
C(10)	1280(20)	7439(11)	3277(12)	71(4)
C(11)	-1210(20)	6934(11)	4242(14)	90(4)
C(12)	-30(20)	8423(9)	4675(12)	69(4)

Bond lengths [Å] and angles [deg] - Symmetry transformations used to generate equivalent atoms : -

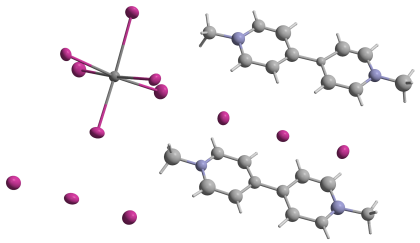
Bi(1)-I(1)	2.8692(9)	I(4)-Bi(1)-I(5)	88.08(3)
Bi(1)-I(2)	3.0499(10)	I(1)-Bi(1)-I(3)	93.30(3)
Bi(1)-I(4)	3.0572(10)	I(2)-Bi(1)-I(3)	88.53(3)
Bi(1)-I(5)	3.0684(12)	I(4)-Bi(1)-I(3)	91.46(2)
Bi(1)-I(3)	3.0817(12)	I(5)-Bi(1)-I(3)	173.36(2)
N(1)-C(2)	1.301(15)	C(2)-N(1)-C(3)	121.2(12)
N(1)-C(3)	1.306(14)	C(2)-N(1)-C(1)	118.8(11)
N(1)-C(1)	1.480(16)	C(3)-N(1)-C(1)	120.0(11)
N(2)-C(11)	1.326(18)	C(11)-N(2)-C(10)	115.3(12)
N(2)-C(10)	1.338(15)	C(11)-N(2)-C(12)	122.1(12)
N(2)-C(12)	1.455(16)	C(10)-N(2)-C(12)	122.6(11)
C(2)-C(4)	1.363(17)	N(1)-C(2)-C(4)	121.1(12)
C(3)-C(5)	1.389(18)	N(1)-C(3)-C(5)	120.0(13)
C(4)-C(6)	1.420(16)	C(2)-C(4)-C(6)	123.2(12)
C(5)-C(6)	1.403(16)	C(3)-C(5)-C(6)	123.3(12)
C(6)-C(7)	1.446(11)	C(5)-C(6)-C(4)	111.0(11)
C(7)-C(9)	1.328(18)	C(5)-C(6)-C(7)	124.9(9)
C(7)-C(8)	1.341(16)	C(4)-C(6)-C(7)	124.0(9)
C(8)-C(10)	1.331(18)	C(9)-C(7)-C(8)	119.4(13)
C(9)-C(11)	1.39(2)	C(9)-C(7)-C(6)	118.9(10)
		C(8)-C(7)-C(6)	121.6(10)
I(1)-Bi(1)-I(2)	92.26(4)	C(10)-C(8)-C(7)	119.9(13)
I(1)-Bi(1)-I(4)	94.25(4)	C(7)-C(9)-C(11)	118.3(15)

I(2)-Bi(1)-I(4)	173.48(2)	C(8)-C(10)-N(2)	123.7(14)
I(1)-Bi(1)-I(5)	93.35(3)	N(2)-C(11)-C(9)	123.2(15)
I(2)-Bi(1)-I(5)	91.17(3)		

Anisotropic displacement parameters (A^2 x 10^3). The anisotropic displacement factor exponent takes the form : -2 pi^2 [h^2 a^{*2} U11 + ... + 2 h k a^* b^* U12]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Bi(1)	27(1)	38(1)	36(1)	-1(1)	6(1)	-2(1)
I(1)	27(1)	113(1)	103(1)	23(1)	9(1)	-4(1)
I(2)	54(1)	63(1)	39(1)	3(1)	10(1)	13(1)
I(3)	59(1)	41(1)	56(1)	-12(1)	22(1)	-11(1)
I(4)	47(1)	60(1)	41(1)	6(1)	12(1)	11(1)
I(5)	72(1)	42(1)	58(1)	-12(1)	25(1)	-10(1)

C.20 $(C_{12}H_{14}N_2)_4Bi_2I_9 \cdot I_3$



Empirical formula	C36 H42 Bi2 I18 N6
Formula weight	3260.92
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 A
Crystal system, space group	Orthorhombic, P 21 n m
Unit cell dimensions	a = 12.5189(9) A alpha = 90 deg.
	b = 12.5189(8) A beta = 90 deg.
	c = 21.792(3) A gamma = 90 deg.
Volume	3415.3(5) Aˆ3
Z, Calculated density	2, 3.171 Mg/mˆ3
Absorption coefficient	13.311 mmˆ-1
F(000)	2840
Crystal size	0.026 x 0.131 x 0.165 mm
Theta range for data collection	1.63 to 30.02 deg.
Limiting indices	-17<=h<=17, -17<=k<=17, -30<=l<=30
Reflections collected / unique	95357 / 10620 [R(int) = 0.0625]
Completeness to theta = 28.28	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	-
Refinement method	Full-matrix least-squares on Fˆ2
Data / restraints / parameters	10620 / 1 / 206
Goodness-of-fit on Fˆ2	1.083
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0405, wR2 = 0.0890
R indices (all data)	R1 = 0.0611, wR2 = 0.1074
Absolute structure parameter	0.00(3)
Extinction coefficient	0.00001(2)

Largest diff. peak and hole 4.313 and -1.341 e.Aˆ-3

Atomic coordinates (x 10^{-4}) and equivalent isotropic displacement parameters (A^2 x 10^3). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Bi(1)	5000(1)	897(1)	4046(1)	32(1)
I(4)	4362(2)	2782(1)	5000	41(1)
I(5)	6875(1)	259(1)	5000	41(1)
I(7)	3569(1)	-540(1)	5000	48(1)
I(9)	5583(1)	-940(1)	3264(1)	54(1)
I(13)	3116(1)	1513(1)	3295(1)	54(1)
I(14)	6483(1)	2382(1)	3445(1)	51(1)
I(8)	8709(1)	4601(1)	3339(1)	45(1)
I(10)	10358(1)	2972(1)	3316(1)	60(1)
I(12)	7102(1)	6281(1)	3304(1)	62(1)
I(2)	1274(1)	7181(1)	5000	39(1)
I(3)	-404(1)	8797(1)	5000	48(1)
I(6)	2893(1)	5497(1)	5000	46(1)
C(4)	1145(18)	7830(18)	3294(5)	42(3)
C(7)	1943(17)	6997(16)	3305(6)	41(3)
C(5)	1380(20)	8920(20)	3296(9)	53(6)
C(3)	80(20)	7568(19)	3299(9)	54(6)
C(11)	3000(20)	7290(20)	3365(9)	53(6)
C(1)	-1310(15)	10205(15)	3299(6)	45(3)
N(2)	3466(11)	5422(11)	3334(4)	35(3)
N(1)	-427(15)	9410(15)	3270(5)	53(3)
C(2)	-670(20)	8320(20)	3277(10)	65(7)
C(10)	3800(20)	6460(20)	3392(10)	69(7)
C(6)	552(18)	9736(17)	3312(8)	45(5)
C(8)	1757(18)	5930(20)	3245(9)	50(5)
C(12)	4330(20)	4620(20)	3392(7)	72(5)
C(9)	2549(16)	5145(17)	3281(8)	44(4)
N(21)	405(17)	2394(15)	5000	47(5)
C(22)	-670(20)	2170(20)	5000	45(6)
C(24)	-1120(20)	3980(20)	5000	51(6)
C(21)	1280(20)	1641(19)	5000	46(5)
C(27)	-1983(14)	4766(13)	5000	22(3)
N(22)	-3561(17)	6265(15)	5000	43(4)
C(30)	-2490(20)	6520(20)	5000	54(6)
C(31)	-1690(30)	5760(20)	5000	58(6)
C(32)	-4390(30)	7070(30)	5000	74(8)
C(25)	-90(20)	4180(20)	5000	49(5)
C(23)	-1390(30)	2900(20)	5000	62(7)
C(29)	-3790(30)	5230(30)	5000	61(8)
C(28)	-3120(30)	4590(20)	5000	59(7)
C(26)	720(20)	3450(20)	5000	51(6)

Bond lengths [Å] and angles [deg] - Symmetry transformations used to generate equivalent atoms : #1 x,y,-z+1

Bi(1)-I(14)	2.9367(10)	C(5)-C(4)-C(7)	124(3)
Bi(1)-I(9)	2.9536(12)	C(8)-C(7)-C(11)	115.5(14)

Bi(1)-I(13)	2.9717(14)	C(8)-C(7)-C(4)	126(3)
Bi(1)-I(5)	3.2362(14)	C(11)-C(7)-C(4)	119(3)
Bi(1)-I(4)	3.2448(13)	C(4)-C(5)-C(6)	122(2)
Bi(1)-I(7)	3.2803(10)	C(4)-C(5)-H(5)	118.8
I(4)-Bi(1)#1	3.2448(13)	C(6)-C(5)-H(5)	118.8
I(5)-Bi(1)#1	3.2362(14)	C(2)-C(3)-C(4)	121(2)
I(7)-Bi(1)#1	3.2803(10)	C(2)-C(3)-H(3)	119.4
I(8)-I(10)	2.901(2)	C(4)-C(3)-H(3)	119.4
I(8)-I(12)	2.912(2)	C(7)-C(11)-C(10)	119(2)
I(2)-I(3)	2.916(2)	C(7)-C(11)-H(11)	120.7
I(2)-I(6)	2.924(2)	C(10)-C(11)-H(11)	120.7
C(4)-C(3)	1.38(4)	N(1)-C(1)-H(1A)	109.5
C(4)-C(5)	1.39(4)	N(1)-C(1)-H(1B)	109.5
C(4)-C(7)	1.444(18)	H(1A)-C(1)-H(1B)	109.5
C(7)-C(8)	1.36(3)	N(1)-C(1)-H(1C)	109.5
C(7)-C(11)	1.38(4)	H(1A)-C(1)-H(1C)	109.5
C(5)-C(6)	1.46(3)	H(1B)-C(1)-H(1C)	109.5
C(5)-H(5)	0.9300	C(9)-N(2)-C(10)	124.7(16)
C(3)-C(2)	1.32(4)	C(9)-N(2)-C(12)	121(2)
C(3)-H(3)	0.9300	C(10)-N(2)-C(12)	114(2)
C(11)-C(10)	1.44(4)	C(6)-N(1)-C(2)	120.7(15)
C(11)-H(11)	0.9300	C(6)-N(1)-C(1)	119(2)
C(1)-N(1)	1.488(19)	C(2)-N(1)-C(1)	120(2)
C(1)-H(1A)	0.9600	C(3)-C(2)-N(1)	123(2)
C(1)-H(1B)	0.9600	C(3)-C(2)-H(2)	118.7
C(1)-H(1C)	0.9600	N(1)-C(2)-H(2)	118.7
N(2)-C(9)	1.20(3)	N(2)-C(10)-C(11)	118(3)
N(2)-C(10)	1.37(3)	N(2)-C(10)-H(10)	120.9
N(2)-C(12)	1.48(2)	C(11)-C(10)-H(10)	120.9
N(1)-C(6)	1.30(3)	N(1)-C(6)-C(5)	117(2)
N(1)-C(2)	1.40(3)	N(1)-C(6)-H(6)	121.6
C(2)-H(2)	0.9300	C(5)-C(6)-H(6)	121.6
C(10)-H(10)	0.9300	C(7)-C(8)-C(9)	124(2)
C(6)-H(6)	0.9300	C(7)-C(8)-H(8)	117.9
C(8)-C(9)	1.40(3)	C(9)-C(8)-H(8)	117.9
C(8)-H(8)	0.9300	N(2)-C(12)-H(12A)	109.5
C(12)-H(12A)	0.9600	N(2)-C(12)-H(12B)	109.5
C(12)-H(12B)	0.9600	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
C(12)-H(12C)	0.9600	N(2)-C(12)-H(12C)	109.5
C(9)-H(9)	0.9300	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
N(21)-C(26)	1.38(3)	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
N(21)-C(22)	1.38(3)	N(2)-C(9)-C(8)	119(2)
N(21)-C(21)	1.45(3)	N(2)-C(9)-H(9)	120.8
C(22)-C(23)	1.27(4)	C(8)-C(9)-H(9)	120.7
C(22)-H(22)	0.9300	C(26)-N(21)-C(22)	118(2)
C(24)-C(25)	1.31(4)	C(26)-N(21)-C(21)	114(2)
C(24)-C(23)	1.40(4)	C(22)-N(21)-C(21)	128(2)
C(24)-C(27)	1.46(3)	C(23)-C(22)-N(21)	123(3)
C(21)-H(21A)	0.9616	C(23)-C(22)-H(22)	118.4
C(21)-H(21B)	0.9616	N(21)-C(22)-H(22)	118.4
C(21)-H(21C)	0.9616	C(25)-C(24)-C(23)	115(3)
C(27)-C(31)	1.30(3)	C(25)-C(24)-C(27)	127(3)
C(27)-C(28)	1.44(4)	C(23)-C(24)-C(27)	118(3)
N(22)-C(29)	1.32(3)	N(21)-C(21)-H(21A)	109.8

N(22)-C(30)	1.38(4)	N(21)-C(21)-H(21B)	109.6
N(22)-C(32)	1.44(4)	H(21A)-C(21)-H(21B)	109.3
C(30)-C(31)	1.38(4)	N(21)-C(21)-H(21C)	109.4
C(30)-H(30)	0.9300	H(21A)-C(21)-H(21C)	109.3
C(31)-H(31)	0.9300	H(21B)-C(21)-H(21C)	109.3
C(32)-H(32A)	0.9615	C(31)-C(27)-C(28)	115(2)
C(32)-H(32B)	0.9615	C(31)-C(27)-C(24)	116(2)
C(32)-H(32C)	0.9615	C(28)-C(27)-C(24)	129(2)
C(25)-C(26)	1.37(4)	C(29)-N(22)-C(30)	116(3)
C(25)-H(25)	0.9300	C(29)-N(22)-C(32)	122(3)
C(23)-H(23)	0.9300	C(30)-N(22)-C(32)	122(2)
C(29)-C(28)	1.16(4)	N(22)-C(30)-C(31)	123(2)
C(29)-H(29)	0.9300	N(22)-C(30)-H(30)	118.5
C(28)-H(28)	0.9300	C(31)-C(30)-H(30)	118.5
C(26)-H(26)	0.9300	C(27)-C(31)-C(30)	117(3)
		C(27)-C(31)-H(31)	121.3
I(14)-Bi(1)-I(9)	94.55(4)	C(30)-C(31)-H(31)	121.3
I(14)-Bi(1)-I(13)	95.26(4)	N(22)-C(32)-H(32A)	109.6
I(9)-Bi(1)-I(13)	94.62(3)	N(22)-C(32)-H(32B)	109.6
I(14)-Bi(1)-I(5)	89.08(4)	H(32A)-C(32)-H(32B)	109.3
I(9)-Bi(1)-I(5)	89.95(4)	N(22)-C(32)-H(32C)	109.7
I(13)-Bi(1)-I(5)	173.42(4)	H(32A)-C(32)-H(32C)	109.3
I(14)-Bi(1)-I(4)	88.90(4)	H(32B)-C(32)-H(32C)	109.3
I(9)-Bi(1)-I(4)	175.31(3)	C(24)-C(25)-C(26)	127(3)
I(13)-Bi(1)-I(4)	88.21(4)	C(24)-C(25)-H(25)	116.6
I(5)-Bi(1)-I(4)	86.93(3)	C(26)-C(25)-H(25)	116.6
I(14)-Bi(1)-I(7)	167.17(3)	C(22)-C(23)-C(24)	121(3)
I(9)-Bi(1)-I(7)	94.23(4)	C(22)-C(23)-H(23)	119.3
I(13)-Bi(1)-I(7)	93.33(4)	C(24)-C(23)-H(23)	119.3
I(5)-Bi(1)-I(7)	81.59(4)	C(28)-C(29)-N(22)	122(3)
I(4)-Bi(1)-I(7)	81.85(4)	C(28)-C(29)-H(29)	119.1
Bi(1)-I(4)-Bi(1)#1	79.68(4)	N(22)-C(29)-H(29)	119.1
Bi(1)#1-I(5)-Bi(1)	79.94(4)	C(29)-C(28)-C(27)	127(3)
Bi(1)#1-I(7)-Bi(1)	78.65(3)	C(29)-C(28)-H(28)	116.5
I(10)-I(8)-I(12)	177.04(4)	C(27)-C(28)-H(28)	116.5
I(3)-I(2)-I(6)	177.80(6)	C(25)-C(26)-N(21)	116(3)
C(3)-C(4)-C(5)	116.0(15)	C(25)-C(26)-H(26)	122.1
C(3)-C(4)-C(7)	120(3)	N(21)-C(26)-H(26)	122.1

Anisotropic displacement parameters (A^2 x 10^3). The anisotropic displacement factor exponent takes the form : -2 pi^2 [h^2 a^{*2} U11 + ... + 2 h k a^* b^* U12]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Bi(1)	30(1)	28(1)	39(1)	-1(1)	0(1)	-2(1)
I(4)	47(1)	27(1)	48(1)	0	0	3(1)
I(5)	30(1)	45(1)	49(1)	0	0	1(1)
I(7)	38(1)	37(1)	71(1)	0	0	-12(1)
I(9)	60(1)	41(1)	63(1)	-18(1)	7(1)	-4(1)
I(13)	42(1)	58(1)	62(1)	6(1)	-15(1)	-1(1)
I(14)	51(1)	45(1)	57(1)	9(1)	8(1)	-11(1)
I(8)	50(1)	45(1)	40(1)	3(1)	3(1)	-12(1)
I(10)	66(1)	44(1)	70(1)	-3(1)	17(1)	0(1)
I(12)	51(1)	62(1)	74(1)	16(1)	-5(1)	1(1)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
I(2)	38(1)	35(1)	44(1)	0	0	-5(1)
I(3)	49(1)	38(1)	58(1)	0	0	6(1)
I(6)	40(1)	44(1)	55(1)	0	0	5(1)

Résumé

Les matériaux hybrides organique/inorganique présentent la possibilité de pouvoir réunir, au sein d'un même composé, les propriétés initiales des constituants organiques (solubilité, flexibilité) et inorganiques (propriétés électroniques, optiques, magnétiques) voire de posséder des propriétés nouvelles supérieures à la simple somme des propriétés initiales. Au cours des présents travaux, nous avons porté notre attention sur les relations structures-propriétés au sein d'halogénométallates hybrides incorporant des cations organiques du type alkylammonium fonctionnalisés. Au cours de la première partie, une étude des changements conformationnels à l'état solide de molécules organiques incorporées dans des composés hybrides a été réalisée. Nous avons pu montrer que ces changements s'accompagnent de transitions structurales, phénomènes mis en évidence par les variations des propriétés optiques non linéaires à l'état massif et sous forme de films minces. La deuxième partie concerne l'étude structurale et théorique d'interactions disulfure-disulfure et disulfure-iodure à l'état solide. Ce travail montre que ces interactions intermoléculaires sont faibles, et principalement d'origine orbitalaire. Elles pourraient néanmoins être responsables de l'obtention de certaines structures présentant des transitions de phases activées par la température. Enfin, nous avons souligné l'influence de la fonctionnalisation de cations organiques du type éthylammonium sur la géométrie de réseaux inorganiques pérovskites hybrides et dérivés. Limiter la gêne stérique du cation et les interactions à l'interface organique/inorganique permet de réduire le band-gap de ces composés.

Mots-clés : Halogénométallates organique-inorganique, interactions intermoléculaires, cristallographie, pérovskites hybrides, relations structure-propriété, structures électroniques, étain, plomb

Abstract

Organic/inorganic hybrid materials present the ability to mix, within one compound, the initial properties of the organic (solubility, flexibility) and inorganic (electronic, optical, magnetic properties) constituents or even show new properties that are greater than the sum of the initial properties. The work described here has been devoted to the study of structure/properties relationships within hybrid halogenometallates incorporating functionalized alkylammonium organic dications. The first part reports the study of solid state conformational changes of organic molecules included within hybrid compounds. We showed that these changes are emphasized by structural transitions. These phenomena are studied by non linear optical measurements on powder samples and on thin films samples. The second part deals with the structural and theoretical investigations of disulfide-disulfide and disulfide-iodide interactions in solid state. This work demonstrated that these interactions are weak, and mostly of orbital overlap origin. Nevertheless, they could be responsible for the crystallization of some structures showing phase transitions activated by temperature. In the last part, we underlined the influence of the functionalization of ethylammonium organic cations on the geometry of hybrid perovskites and derivatives inorganic networks. To limit steric hindrances and interactions at the organic/inorganic interface allows the reduction of the band-gap of those compounds.

Keywords : Organic-inorganic halogenometallates, intermolecular interactions, crystallography, hybrid perovskites, structure-property relationships, electronic structures, tin, lead