Investigation du mécanisme de la conversion de spin par diffraction des rayonnements (X et neutrons) : nouvelles approches

Sabine Lakhloufi

▶ **To cite this version:**

Sabine Lakhloufi. Investigation du mécanisme de la conversion de spin par diffraction des rayonnements (X et neutrons) : nouvelles approches. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Grenoble, 2013. Français. NNT : 2013GRENY063 . tel-01367959

HAL Id: tel-01367959

https://theses.hal.science/tel-01367959

Submitted on 17 Sep 2016

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

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

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Physique de la matière condensée et du rayonnement**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Sabine LAKHLOUFI

Thèse dirigée par **Marie-Hélène LEMEE-CAILLEAU**
codirigée par **Philippe GUIONNEAU**

préparée au sein de l'**Institut Laue-Langevin et de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux**
dans **l'École Doctorale de Physique**

Investigation du mécanisme de la conversion de spin par diffraction des rayonnements (X et neutrons) : nouvelles approches.

Thèse soutenue publiquement le **« 17 mai 2013 »**,
devant le jury composé de :

Mme Isabelle GAUTIER-LUNEAU
Professeur de l'Université Joseph Fourier, Grenoble (Présidente)
Mme Marylise BURON-LE COINTE
Professeur de l'Université Rennes 1 (Rapporteur)
M Javier CAMPO RUIZ
Chercheur du Material Science Institute of Aragón (Rapporteur)
Mme Silvia CAPELLI
Scientifique de l'Institut Laue-Langevin, Grenoble (Membre)
M Jean-François LETARD
Directeur de recherche de l'ICMCB (Membre)
Mme Marie-Hélène LEMEE-CAILLEAU
Scientifique de l'Institut Laue-Langevin, Grenoble (Membre)
M Philippe GUIONNEAU
Professeur de l'Université de Bordeaux (Membre)

Université Joseph Fourier / Université Pierre Mendès France / Université Stendhal / Université de Savoie / Grenoble INP

Remerciements

Je remercie tout d'abord le Ministère de la Recherche et l'Université Joseph Fourier de Grenoble pour l'attribution du financement qui m'a permis de mener à bien ce travail.

Cette thèse s'est déroulée au sein de deux laboratoires, l'Institut Laue-Langevin à Grenoble, et l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux à Pessac, dont je remercie les directeurs pour m'avoir accueillie, ***Andrew Harrison*** *pour l'ILL****, Claude Delmas*** *puis* ***Mario Maglione*** *pour l'ICMCB.*

Mes remerciements vont également à l'ensemble des membres du jury qui a évalué ce travail, et particulièrement :

Isabelle Gautier-Luneau*, pour avoir accepté de faire partie et de présider ce jury,*

Marylise Buron-Le Cointe *et* ***Javier Campo-Ruiz*** *qui ont lu ce manuscrit dans les moindres détails et pour les échanges, scientifiques ou non, qui en ont résulté.*

Silvia Capelli *de l'ILL et* ***Jean-François Létard*** *de l'ICMCB qui ont non seulement été membres de ce jury de thèse, mais aussi des collègues appréciés.*

*J'aimerai aussi remercier l'ensemble du personnel technique et scientifique des deux laboratoires qui m'ont accueillie, et plus particulièrement au sein de l'ILL****, Sax Mason, Bachir Ouladdiaf, Gwilherm Nenert, Juan Rodriguez-Carvajal, Silvia capelli, Emanuelle Suard, Clemens Ritter****. Ces scientifiques, toujours en manip, ont malgré tout trouvé le temps de répondre à mes questions.*

Ce travail de recherche s'est orienté plus particulièrement vers la diffraction X, et s'est déroulé principalement à l'ICMCB. Je tiens à remercier l'ensemble des membres de l'ICMCB qui font de ce laboratoire un lieu de travail convivial et chaleureux. ***Sandrine****, en particulier, est un pilier de l'ICMCB, toujours très sympathique de bonne humeur.*

Dans le cadre de ce travail, je remercie plus particulièrement pour leur contribution à cette étude ***Rodolphe Decourt*** *et* ***Alain Wattiaux****, ce dernier m'a également expliqué les principes de la technique dont il est expert et a toujours répondu patiemment à mes questions.*

Stanislas Pechev *et* ***Eric Lebraud****, je vous remercie beaucoup pour votre aide et votre soutien aussi bien scientifique que moral.*

Je remercie également chaleureusement l'ensemble du groupe sciences moléculaires et plus particulièrement : ***Arnaud, Olivier, Nicolas, Lucie, Nathalie, Cindy, Céline, Hongfeng, Tatiana, Sergiu, Patrick, Guillaume, Cédric, Corine, Samir, Jean-François*** *pour leur accueil et leur amitié, et l'ambiance très conviviale qu'ils créent. Le quotidien au sein d'un groupe composé de telles personnalités n'est jamais morne. Je citerais A. Astier dans kaamelott car les mots sont très bien choisis pour décrire une pause café typique du groupe : « c'est très important ce que vous faites, parce*

que... Comment vous dire... C'est systématiquement débile mais c'est toujours inattendu. Et ça c'est très important pour la... la santé du... du cigare... ».

J'exprime ma plus grande reconnaissance aux ***Dr. Marie-Hélène Lemée-Cailleau et Pr. Philippe Guionneau*** *qui m'ont encadrée tout au long de cette thèse.*

Je remercie tout particulièrement ***Marie-Hélène Lemée-Cailleau*** *pour m'avoir accueillie au sein de l'ILL et proposé un sujet sur son instrument VIVALDI. Marie-Hélène a ensuite encadré tout mon travail de diffraction de neutrons sur VIVALDI, répondant à toutes mes questions, et a pris part à l'ensemble de mon travail de thèse.*

La partie diffraction de rayons X de cette thèse, effectuée à l'ICMCB sous la direction de ***Philippe Guionneau*** *a pris une ampleur considérable. Philippe, je ne peux que te remercier à nouveau pour toutes les qualités qui font de toi un si bon encadrant de recherche : ta patience infinie et tes qualités de pédagogue hors pair, alliées à ton sérieux et à l'attention que tu portes à chacune des questions que l'on te pose nous poussent toujours à aller plus loin, et sans frein. La possibilité de tout remettre en cause est pour moi ce qui rend nos échanges si agréables et riches et la formation que tu nous donnes d'une aussi grande qualité.*

Cette page de remerciements ne peut suffire pour t'exprimer ma réelle gratitude pour tes encouragements constants. Tu m'as toujours soutenue et n'as jamais cessé de croire en moi.

Enfin, ce co-encadrement a été une experience très formatrice, riche en discussions et remises en questions essentielles à la démarche scientifique. Je vous remercie aussi beaucoup tous les deux, Marie-Hélène et Philippe, pour cela.

Chiara, Arnaud, Nico, Sergiu, la rédaction a déjà commencé pour certains, je vous souhaite une excellente fin de thèse, et que vos projets de recherche se réalisent par la suite.

A mes parents*, qui chacun à leur manière, m'ont conduite à l'obtention de ce Doctorat :*

A ma mère, qui m'a poussée à suivre les traces de mon père,

A mon père, pour les traces !

Enfin, je remercie mon mari ***Ludovic****, pour son soutien et ses encouragements dans les moments les plus durs. Cette fin de thèse a été difficile pour diverses raisons, pour toi comme pour moi, mais les résultats sont maintenant là : un épais manuscrit, et le plus mignon des petits garçons !*

Mes remerciements vont aussi à ***mes beaux parents****, qui ont toujours montré un réel intérêt pour mon travail et m'ont encouragé tout au long de cette thèse.*

*Cette thèse a enfin aussi vu l'arrivée dans nos vies d'****Arthur****, sans conteste ma plus belle réussite.*

Table des matières

Chapitre I : La conversion de spin 1

I-1- Généralités sur la conversion de spin 1
I-1-1- Aspects électroniques 3
I-1-2- Caractéristiques de la SCO 5
I-1-3- Approche thermodynamique de la SCO 8
I-1-3-1- Système sans interaction 8
I-1-3-2 Influence des interactions intermoléculaires 10
I-1-3-3 Distinction entre transition et conversion 12
I-1-3-4 Modèles du mécanisme de transition ou origine de la coopérativité 13
I-1-4- Autres stimuli pour la commutation 14
I-1-4-1 Photo-commutation 14
I-1-4-2 SCO induite par la pression 20
I-1-4-3 SCO induite par un champ magnétique 23
I-1-5- Bistabilité et applications potentielles 23
I-1-5-1 Propriétés physiques dépendantes de l'état de spin 23
I-1-5-2 Mise à profit de la bistabilité 25
I-1-5-3 Cahier des charges 25

I-2- Aspects structuraux 26
I-2-1- La première sphère de coordination 27
I-2-1-1 Distances Fe-Ligand 27
I-2-1-2 Considérations sur l'Octaèdre Fe-N_6 29
I-2-2- Déformation moléculaire induite par la SCO 35
I-2-3- L'arrangement cristallin 38
I-2-3-1 Les interactions π- π 38
I-2-3-2 Les interactions intermoléculaires de type liaisons hydrogène 39
I-2-3-3 Influence du solvant 40
I-2-3-4 Modifications de la maille cristalline 42
I-2-4 Echelle du cristal 44

I-3- Objectifs de thèse 45
Bibliographie du chapitre I 47

Chapitre II : Etudes neutroniques et conversion de spin 53

II-1- Présentation de la Diffraction de Neutrons 55
II-1-1- Intérêts de la diffraction de neutrons 55
II-1-2- Diffraction des neutrons sur monocristal : l'instrument VIVALDI 59
II-1-2-1- Justification du choix de l'instrument 59
II-1-2-2- La méthode de diffraction de Laue 62
II-1-2-3- L'instrument VIVALDI 64
II-1-2-4-Expérience et traitement des données 67

II-2-Structures cristallines de composés à conversion de spin par diffraction de neutrons 72
II-2-1- Composés macrocycliques 76
II-2-1-1 $[Fe(L_{222})(CN)_2].H_2O$: l'eau, vectrice de l'interaction 76
II-2-1-2 $[Fe(L_{222})(NCS)_2]$: un complexe déshydraté 87

II-2-2- [{Fe(bpp)(NCX_2}$_2$(bpy)].2CH_3OH (X= S ou Se): des complexes dinucléaires 96
II-2-2-1 Présentation des complexes 96
II-2-2-2 Un réseau dense de liaisons hydrogène et d'interactions π –π 98
II-2-2-3 Planéité du groupement bipyridine 108
II-2-2-4 Structure obtenue par diffraction des neutrons de la phase II 111
II-2-2-5 Conclusions 114
II-2-3 VIVALDI et conversion de spin : bilan 115

II-3- [Fe(ptz)$_6$] (BF_4)$_2$: étude sous contraintes couplées (T, P) 116
II-3-1 Etude sous pression à basse température 116
II-3-1-1 Présentation et objectifs 116
II-3-1-2 Expérience et résultats 118
II-3-2 Transition HS →BS-désordonnée 123
II-3-3 Perspectives 129

II-4- Conclusion : apport de la diffraction de neutrons 130
Bibliographie du chapitre II 132

Chapitre III: Etude multi-structurale de la conversion de spin du complexe [Fe(PM-AzA)$_2$(NCS)$_2$] 137

III-1- Contexte et objectifs 137
III-1-1 Etudes multi-structurales et Conversion de spin 137
III-1-2 Objectifs et stratégie de ce travail 139
III-1-3 Le composé [Fe(PM-AzA)$_2$(NCS)$_2$] 141
III-1-3-1 Description du complexe 142
III-1-3-2 Propriétés magnétiques et conséquence structurales 142
III-1-3-3 Structures cristallines HS et BS : état de l'art 144
III-1-3-4 Intérêt du Zn-AzA 148

III-2- Aspects expérimentaux 149
III-2-1 Etude du Fe-AzA 149
III-2-1-1 Description du protocole expérimental 149
III-2-1-2 Exploitation des données 150
III-2-2 Etude du Zn-AzA 151
III-2-2-1 Description du protocole expérimental 151
III-2-2-2 Exploitation des données 152

III-3- Résultats et discussions 153
III-3-1 Evolution de la maille cristalline 153
III-3-1-1 Maille du Fe-AzA 153
III-3-1-2 Maille du Zn-AzA 155
III-3-1-3 Contribution propre de la conversion de spin 155
III-3-1-4 Dilatation thermique 160
III-3-2 L'ion métallique lors de la conversion de spin 165
III-3-3 Géométrie de l'octaèdre de coordination 168
III-3-3-1 Distances Fe…N 168
III-3-3-2 Angles NFeN 171
III-3-3-3 Distorsion de l'octaèdre 173
III-3-3-4 Volume de l'octaèdre 173
III-3-3-5 Corrélations entre évolutions magnétique et structurale 174
III-3-4 Evolution de la molécule 177

III-3-4-1 Dissymétrie des ligands AzA 178
III-3-4-2 Dissymétrie des ligands thiocyanates 190
III-3-5 Evolution de l'arrangement cristallin 195

III-4- Conclusions 198
Bibliographie du chapitre III 201

Chapitre IV : Mosaïcité et conversion de spin 203

IV-1- Notion de mosaïcité 205
IV-1-1 Notion de résolution des réflexions 205
IV-1-2 Les différents types de désordre : modèle du cristal mosaïque 207
IV-1-2-1 Le cristal réel est mosaïque 207
IV-1-2-2 Désorientation angulaire des blocs 209
IV-1-2-3 Irrégularité des paramètres de maille 210
IV-1-2-4 Défauts ponctuels 210
IV-1-2-5 Forme du cristal 211
IV-1-2-6 Taille des domaines cohérents 211
IV-1-2-7 Effet de la température 211
IV-1-2-8 Bilan 212
IV-1-3 Causes instrumentales d'élargissement des raies 213

IV-2- Etablissement d'un protocole de mesure sur κ-CCD en mode de mesure automatique 215
IV-2-1 La méthode d'oscillation ou de rotation 215
IV-2-2 Mosaïcité et χ^2 avec le logiciel Denzo 217
IV-2-3 - Influence des différents paramètres instrumentaux 220
IV-2-3-1 Distance cristal détecteur 221
IV-2-3-2 Comparaison des valeurs données par les deux procédures disponibles 223
IV-2-3-3 Largeur angulaire du scan 224
IV-2-3-4 Influence de la durée d'exposition 226
IV-2-3-5 Influence de la résolution demandée 228
IV-2-3-6 Influence du diamètre du collimateur 230
IV-2-3-7 Influence de l'amplitude des oscillations 232
IV-2-3-8 Influence de la température 233
IV-2-4 Synthèse sur le protocole de mesure de «mosaïcité» 236

IV-3- Mosaïcité et conversion de spin graduelle dans les composés $[Fe(PM\text{-}L)_2(NCS)_2]$ 237
IV-3-1 Mosaïcité et SCO : hypothèses raisonnables 238
IV-3-2 Mosaïcité et SCO incomplète : $[Fe(PM\text{-}TeA)_2(NCS)_2]$. 0,5MeOH 240
IV-3-2-1 Propriétés 240
IV-3-2-2 Description de l'expérience 241
IV-3-2-3 Résultats et interprétation 242
IV-3-2-4 Conclusions sur Fe-TeA .0,5MeOH 246
IV-3-3 Mosaïcité et désordre dynamique : $[Fe(PM\text{-}TheA)_2(NCS)_2]$ 247
IV-3-3-1 Propriétés 247
IV-3-3-2 Description de l'expérience de mesure de $\mathcal{M}$ 248
IV-3-3-3 Résultats et conclusions 248
IV-3-3-4 Conclusions sur Fe-TheA 252
IV-3-4 Mosaïcité, SCO et dégradation : $[Fe(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$ 252
IV-3-4-1 Problématique 252
IV-3-4-2 Suivi de «mosaïcité» $\mathcal{M}$ 256

IV-3-4-3 Résultats 258
IV-3-4-4 Interprétation 261

IV-4- Conclusions 272
Bibliographie du chapitre IV 274

Conclusions et perspectives 277

ANNEXES 283

Annexe 1 : Paramètres structuraux 284
1- Le complexe $[Fe(L_{222})(CN)_2]\bullet H_2O$ à 240K (structure neutron) 284
2- Le complexe $[Fe(L_{222})(NCS)_2]$ à 296K (structure neutron) 286
3- Le complexe $[\{Fe(bpp)(NCS_2\}_2(bpy)].2CH_3OH$ à 293K (structure neutron) 288
4- Le complexe $[\{Fe(bpp)(NCSe_2\}_2(bpy)].2CH_3OH$ à 293K (structure neutron) 290
5- Le complexe $[Zn(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$ à 80K (structure rayons X) 292
6- Le complexe $[Zn(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$ à 290K (structure rayons X) 295

Annexe 2 : Interactions hydrogène dans les complexes $[\{Fe(bpp)(NCX_2\}_2(bpy)].2CH_3OH$ (X=S ou Se) à 293K (structures neutron) 298
A2-1 Interaction hydrogène entre molécules de complexe 298
A2-2 Interaction hydrogène entre solvant et molécule de complexe 299

Annexe 3 : interaction des neutrons avec la matière : propriétés particulières de certains éléments 300

Annexe 4 : Etudes Mössbauer du $[Fe(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$. 302
A 4-1 Etude à 293K 303
A 4-2 Etude à 4,2 K 304

Annexe 5 : Calcul de la contribution de la conversion de spin aux variations des paramètres de maille du $[Fe(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$ 305

Annexe 6 : Paramètres expérimentaux liés à la résolution structurale des collectes de $[Fe(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$ et $[Zn(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$ 306
A 6-1 Collectes du $[Fe(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$ 307
A 6-2 Collectes du $[Zn(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$ 313

Annexe 7 : Réflexions prises en compte par le logiciel d'évaluation de la « mosaïcité » : exemple des conversions graduelles traitées en chapitre IV 316
A 7-1 Cas du $[Fe(PM\text{-}TeA)_2(NCS)_2]$ 316
A 7-2 Cas du $[Fe(PM\text{-}TheA)_2(NCS)_2]$ 318

Annexe 8 : Evolution des paramètres de maille de $[Fe(PM\text{-}TeA)_2(NCS)_2]$.MeOH et de $[Fe(PM\text{-}TheA)_2(NCS)_2]$ 321
A 8-1 Cas du $[Fe(PM\text{-}TeA)_2(NCS)_2]$.MeOH 321
A 8-2 Cas du $[Fe(PM\text{-}TheA)_2(NCS)_2]$ 323

LEXIQUE 325
Acronymes et abréviations 326
Lexique chimique 326
Composés abordés dans ce manuscrit 327

Chapitre I
La conversion de spin

I-1- Généralités sur la conversion de spin

La littérature de plus en plus abondante (figure 1) autour du phénomène de conversion de spin (SCO pour Spin CrossOver, voir lexique des acronymes et abréviations en fin d'ouvrage), incluant des ouvrages conséquents comme les 900 pages des Topics in Current Chemistry parus en 2004 [eds Gütlich et Goodwin 2004] ou plus récemment les 600 pages du livre « Spin-Crossover Materials : Properties and Applications » [eds M. Halcrow, 2013] ainsi que de nombreux articles de revues [e.g. Bousseksou 2011, Halcrow 2011, Roubeau 2012, Lavrenova 2012], témoignent à quel point ce phénomène suscite l'intérêt de la communauté scientifique dans son ensemble. Notamment, les chimistes, physico-chimistes, les physiciens du solides ou encore les opticiens, voient dans ce domaine d'avenir des applications technologiques diverses, allant des afficheurs à la nano-électronique en passant par les pigments X-chromes.

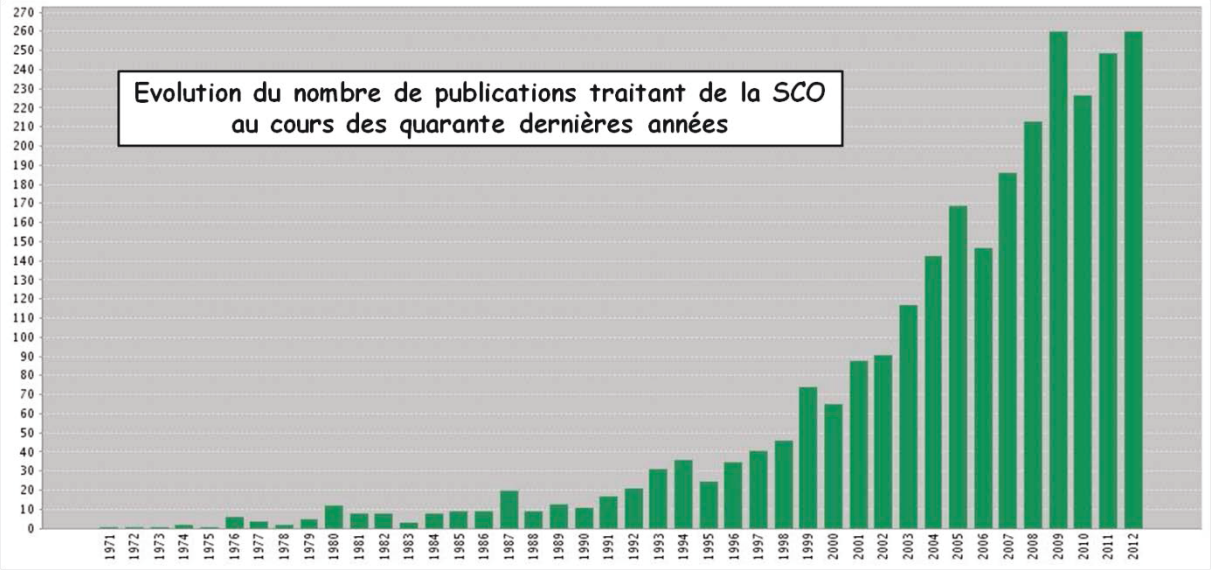


Figure 1 Evolution du nombre de publication traitant du phénomène de SCO au cours des quarante dernières années. Cette recherche a été effectuée sur le « Web of Science » en janvier 2013, avec comme critère de recherche : le sujet comporte « spin-crossover ». Cette recherche n'est certainement pas exhaustive, mais fournit tout de même une bonne représentation de cette évolution.

La découverte du phénomène date de 1931, avec la publication des travaux de Cambi sur les propriétés magnétiques du complexe tris(dithiocarbamate) de Fe^{III} [Cambi 1931]. Les complexes organo-métalliques sont des édifices polyatomiques constitués d'un ou de plusieurs cations métalliques entouré(s) de plusieurs ligands (du latin « ligare » = lier), molécules ou ions délocalisant

une partie de leur densité électronique sur le cation, et formant ainsi des liaisons chimiques cation-ligand. Cambi observe alors un « comportement magnétique anormal », qui n'est compris que plus de 25 ans plus tard, avec le développement de la chimie de coordination et la théorie du champ de ligands. En 1956 en effet, la notion d' « équilibre de spin » est évoquée [Griffith 1956], puis expliquée sur des complexes tétracoordinés du Ni(II) [Ballhausen 1959] : les états singulet et triplé de l'ion Ni^{2+} complexé sont assez proches en énergie pour que l'énergie thermique permette la conversion d'un état de spin à l'autre. La confirmation expérimentale du phénomène de SCO thermique a lieu en 1961 sur un complexe du Co(II) à l'aide du suivi de son moment magnétique en fonction de la température [Stoufer 1961].

Par la suite, ce phénomène de SCO a été observé dans des complexes de tous les métaux de transition de configuration $3d^4$ à $3d^8$ comme le fer(III), le cobalt(III), le manganèse(III), le manganèse(II), le nickel(II), le cobalt(II), le chrome(II) et le fer(II) [Gütlich 2004-a, Goodwin 2004, van Koningsbruggen 2004, Garcia 2004], mais la majorité des composés à SCO étudiés sont des complexes du fer(II), auxquels ce manuscrit se consacre. Ces complexes présentent la particularité de transiter d'un état paramagnétique à un état diamagnétique, ce qui leur confère un intérêt majeur. Historiquement, leur développement est à associer directement avec celui de la spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe. Le premier complexe à SCO du Fe(II), le $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$, est décrit en 1964 [Baker 1964], il sert depuis de composé de référence pour l'étude des propriétés des complexes à SCO sous différentes contraintes [Madeja & König 1963, Fisher 1971, Sorai 1974, Ganguli 1982, Decurtins 1985, Gallois 1990, Granier 1993, Tsuchiya 2000, 2001, Marchivie 2002, Gütlich 2004-b, Pillet 2008]. En effet, la SCO peut être induite thermiquement, mais aussi par la pression, un champ magnétique intense ou même une irradiation lumineuse, voir toute combinaison de ces différentes contraintes. Notons que si la SCO induite thermiquement a été au cœur de la majeure partie des investigations des trente dernières années, l'étude de la SCO photoinduite et celle de la SCO induite sous pression font désormais partie du champ d'investigation et permettent de repousser les frontières de la connaissance de ce phénomène en général [Guionneau 2013].

Remarquons pour finir que les promesses d'applications potentielles tenues par les composés à SCO pourraient faire penser qu'ils sont uniquement un produit de laboratoire, fruit de manipulations chimiques en vue d'objectifs industriels précis, mais tel n'est pas le cas. Le phénomène de SCO se retrouve en effet aussi à l'état naturel et, par exemple, dans la croute terrestre, la SCO du minerai de Fer(II) jouerait un rôle dans certaines anomalies de la dynamique du manteau inferieur terrestre [McCammon 2008] alors qu'en biologie, l'affinité de l'hémoglobine avec l'oxygène serait reliée à l'état de spin du complexe du Fer (II) qu'elle contient [Perutz 1976].

I-1-1- Aspects électroniques

Le phénomène de conversion de spin concerne certains complexes des éléments de transition $3d^4$ à $3d^8$. Les orbitales électroniques 3d dégénérées de l'ion libre subissent une levée partielle de dégénérescence sous l'influence du champ de ligands auquel l'ion est soumis.

Nous traiterons par la suite exclusivement le cas du Fe^{II}.

Les complexes à base d'ion Fe^{II} en champ octaédrique créé par 6 ligands sont les plus étudiés et les plus répandus des complexes à SCO. Sous l'influence d'un tel champ, la levée de dégénérescence des orbitales est partielle, en deux sous-niveaux, l'un de symétrie t_{2g} triplement dégénéré, et l'autre de symétrie e_g doublement dégénéré. L'écart énergétique entre ces deux types d'orbitales correspond à l' « éclatement du champ de ligands », il vaut Δ = 10Dq, Dq étant le paramètre de force du champ de ligands considéré. Celui-ci dépend non seulement de la nature des ligands, mais aussi de la nature de l'ion et de sa symétrie. Les orbitales t_{2g} sont de plus basse énergie, et dites « non liantes» ou « faiblement liantes », elles ne pointent pas en direction des ligands, au contraire des orbitales e_g, dites « antiliantes », et de plus haute énergie, qui pointent, elles, en direction des ligands (figure 2). Il en découle une caractéristique structurale majeure : dans l'état HS, lorsque les orbitales e_g sont peuplées, elles repoussent les ligands, ce qui conduit à un allongement des distances métal-ligand, les distances Fe-N mesurent autour de 2,20 Å [König 1987]. Dans l'état BS au contraire, seules les orbitales t_{2g} non liantes sont peuplées, elles ne repoussent pas les ligands, et les distances Fe-N se contractent d'environ 10%, elles mesurent alors autour de 2,0 Å [König 1987].

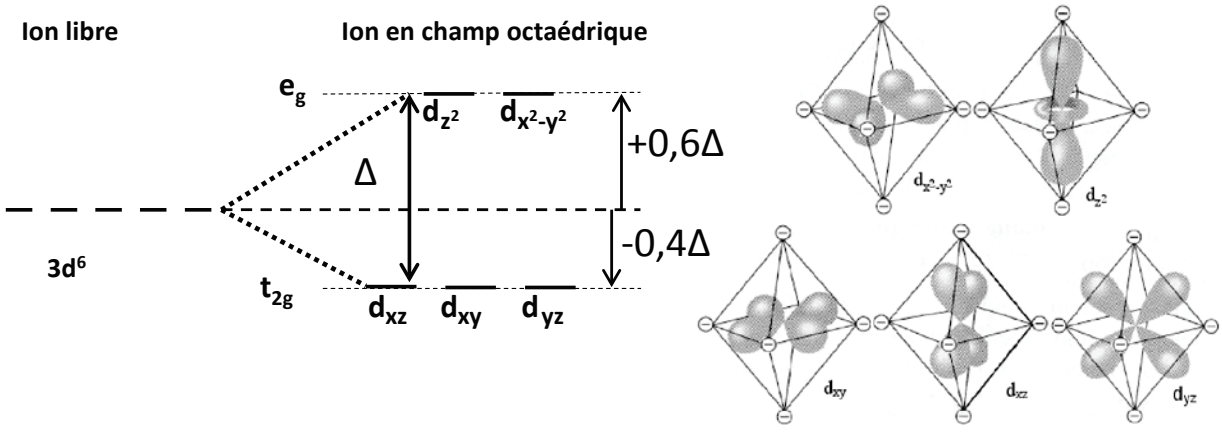


Figure 2 Levée de dégénérescence des niveaux énergétiques des orbitales d en présence d'un champ octaédrique créé par six ligands (à gauche) et représentation des cinq orbitales créées et de leur interaction avec des ligands disposés aux sommets de l'octaèdre de coordination (à droite) [site web de l'université Pierre et Marie Curie : www.edu.upmc.fr/chimie/chiminorga/L2/205/205Chapitre3.pdf].

Deux forces régissent le remplissage des orbitales t_{2g} et e_g, qui peut alors se faire de deux façons :

- Selon le respect des règles de Hund, si l'énergie du champ cristallin Δ est faible par rapport à l'énergie d'appariement des électrons, notée Π. Les électrons remplissent alors le maximum d'orbitales, deux électrons sont appariés sur une orbitale t_{2g} de plus basse énergie, et quatre sont célibataires, répartis sur les orbitales t_{2g} et e_g. Le spin résultant vaut 2, l'ion est haut spin (HS). C'est par exemple le cas du complexe $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ (figure 3-a)).
- Dans le cas d'un champ de ligand fort, tel que Δ > Π, les règles de Hund ne sont plus respectées, les électrons s'apparient deux à deux sur les orbitales t_{2g}, et dans le cas du Fe^{II}, le spin résultant est nul, l'ion est bas spin (BS). C'est par exemple le cas du complexe $[Fe(CN)_6]^{2+}$(figure 3-a)).

Le phénomène de SCO résulte de la compétition entre ces deux énergies : dans le cas d'un champ de ligands d'énergie Δ proche de celle de Π, et sous certaines conditions explicitées en suivant, les deux configurations électroniques peuvent coexister, et la conversion du système d'un état de spin à l'autre peut être induite par une perturbation extérieure telle qu'une variation de température, de pression, une irradiation lumineuse ou même l'application d'un champ magnétique fort en modifiant le champ de ligands (figure 3-a)). L'intérêt de la SCO dans les complexes du Fer(II) est qu'elle implique une transition d'un état paramagnétique à un état diamagnétique, que seuls les très rares complexes du Co(III) présentent aussi.

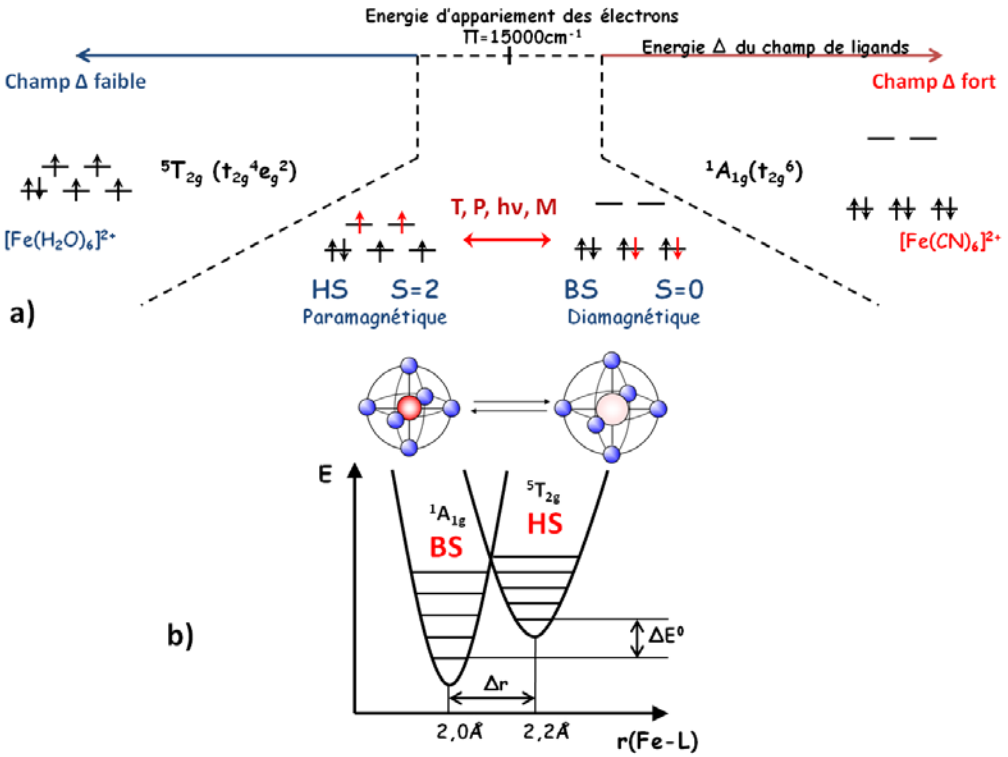


Figure 3 a) Représentation schématique du remplissage électronique des orbitales 3d d'un ion Fe^{II} en fonction de la force de son champ de ligand. b) Représentation schématique de l'évolution de la sphère de coordination du métal lors de la SCO et diagramme des niveaux d'énergie de l'ion dans les deux configurations de spin, HS et BS.

L'énergie d'appariement des électrons varie peu d'un état de spin à l'autre, et vaut environ 15000 cm^{-1} (soit 1,86 eV) [Hauser 2004]. L'état de spin est donc déterminé par l'environnement de l'ion, par l'intermédiaire de la force du champ de ligands. Un exemple typique de champ faible est celui créé par les ligands aqueux : le complexe $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ est toujours HS, l'énergie du champ de ligands valant 10Dq = 10400 cm^{-1}. A l'autre extrême, le ligand CN^- crée un champ fort, de 10Dq = 33000 cm^{-1}, et le complexe $[Fe(CN)_6]^{2+}$ est toujours BS (figure 3-a)).

Hauser a montré qu'un complexe BS dont l'énergie du champ de ligands est comprise entre 19000 et 22000cm^{-1} pourra transiter vers un état HS, dont l'énergie du champ de ligands est comprise entre 11000 et 12500 cm^{-1}. En effet, l'énergie du champ de ligands 10Dq est fortement influencée par la distance métal-ligands r, car 10Dq est inversement proportionnelle à r^n, avec n = 5 – 6, et dans les complexes du Fer (II) en champ octaédrique, r_{HS} vaut environ 2,2 Å et r_{BS} environ 2,0 Å, ce qui impose un rapport de 1,75 environ entre les forces des champs de ligand HS et BS (figure 3-b)). Par ailleurs, il faut que la différence d'énergie être les niveaux fondamentaux des 2 états de spin soit modérée, pour qu'elle puisse être fournie par l'énergie thermique, ce qui impose les domaines d'énergie précisés ci-dessus pour $10Dq^{HS}$ et $10Dq^{BS}$. Ces conditions énergétiques expliquent la faible proportion de complexes présentant le phénomène de SCO parmi tous les complexes existants.

De nombreux paramètres tels que la nature des ligands, les anions non-coordinés, les molécules de solvants, ou encore l'arrangement cristallin, peuvent modifier la force du champ de ligands, et ainsi influencer fortement les caractéristiques de la conversion de spin. Cette influence des structures moléculaire et cristalline sera développée dans la deuxième partie de ce chapitre introductif.

I-1-2- Caractéristiques de la SCO

De manière simple et dans le cas du Fer(II), la SCO correspond à la transition d'un état BS S=0 diamagnétique vers un état HS S=2, paramagnétique de type Langevin. Les caractéristiques de la SCO sont généralement identifiées à l'aide de courbes représentant soit de manière brute la variation du produit de la susceptibilité magnétique par la température $\chi_M T$ (qui ne doit dépendre que du nombre de centres paramagnétiques), soit la variation de la fraction molaire de l'état HS, notée γ_{HS}, en fonction de la contrainte considérée. Celle-ci représente la proportion de molécules de complexe à SCO dans l'état HS, parmi toutes les molécules à SCO du système.

$$\gamma_{HS} = \frac{\text{nombre de sites HS du système}}{\text{nombre total de sites à SCO du système}}$$

γ_{HS} vaut 1 pour un système complètement HS, pour lequel le moment magnétique est maximal, et 0 pour un système complètement BS, diamagnétique.

Au cours de la SCO d'un système composé de molécules en solution, γ_{HS} évolue en suivant une distribution statistique de Boltzmann sur les deux états de spin, et son comportement est représenté par le cas 1) de la figure 4. A l'état solide par contre, des comportements de γ_{HS} en fonction de la température très différents se rencontrent. En effet, bien que la conversion de spin soit un phénomène d'origine moléculaire, ce sont les interactions entre molécules qui vont piloter le comportement magnétique du solide. En offrant aux molécules la capacité de « communiquer » entre elles et de transmettre l'information de changement d'état de spin, les interactions intermoléculaires régissent l'évolution du moment magnétique du système en fonction de la température. Ainsi, en fonction de la ***coopérativité***, terme désignant la facilité de communication entre sites métalliques, les 5 comportements de γ_{HS} en fonction de T représentés sur la figure 4 se rencontrent à l'état solide.

1) La SCO peut être graduelle sur un domaine de température étendu, similaire au comportement des systèmes en solution. Ce type de conversion est typique des systèmes peu coopératifs, dans lesquels les sites métalliques transitent relativement indépendamment les uns des autres. La SCO du complexe $[Fe(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$ étudié dans les **chapitres III et IV** de ce manuscrit est de ce type.

2) Le comportement magnétique en fonction de la température d'un système fortement coopératif est représenté en 2) sur la figure 4. La transition est abrupte, en quelques K. Les interactions intermoléculaires sont d'une force telle que l'information de conversion de spin, impliquant modifications électroniques et structurales fortes, est facilement relayée entre les molécules à SCO.

3) Une hystérèse thermique peut aussi s'associer à la SCO, dans les systèmes très fortement coopératifs et/ou pour lesquels la SCO s'accompagne d'une transition de phase cristallographique. L'état de spin du système aux températures correspondant à l'hystérèse est ainsi aussi déterminé par l'histoire du matériau, en particulier par son état de spin avant d'atteindre de telles températures. Les systèmes hystérétiques sont très recherchés pour leurs applications industrielles potentielles, et les nouvelles synthèses visent à obtenir des hystérèses larges et autour de la température ambiante. De façon générale, la largeur de l'hystérèse et le domaine de température de la SCO peuvent être modulés par des modifications chimiques des ligands mais aussi par différents traitements, comme des effets de pression par exemple [Shepherd 2012-a]. Citons notamment les complexes polymériques à base de triazoles présentant des hystérèses de plusieurs dizaines de K autour de la température ambiante qui représentent à ce jour les plus prometteurs des matériaux à SCO [Kahn

1998, Roubeau 2012] et dont la structure cristalline unique, basée sur des chaînes infinies Fer-ligand, vient d'être définitivement prouvée [Grosjean 2011, Grosjean 2013].

4) La conversion de spin peut aussi se faire en plusieurs étapes, le plateau s'explique alors par la présence de différents sites cristallins, comme dans le cas du composé $[Fe(2\text{-}pic)_3]Cl_2.EtOH$ [Köppen 1982] ou celui de la molécule de $[Fe(bapbpy)(NCS)_2]$ qui présente un ordre intermédiaire de type HS-BS-BS au sein du réseau [Shepherd 2011]. Les plateaux se rencontrent aussi très souvent dans les complexes dinucléaires pour lesquels la molécule HS-BS peut se retrouver stabilisée énergétiquement [Murray 2004, Kaiba 2010]. Les conversions avant et après plateau peuvent être de n'importe quel type parmi les 3 précédents.

5) Le dernier cas de figure est celui des SCO incomplètes, à une ou aux deux extrémités. Ce cas peut être un cas particulier du précédent : le système possède des sites non équivalents, et seulement certains d'entre eux transitent. Notons qu'alors, l'application d'une pression peut éventuellement permettre d'atteindre une transition complète [Shepherd 2012-b]. Il se peut aussi que la communication entre sites soit très faible, du fait par exemple de l'inclusion de molécules de solvant dans la structure qui bloquent la SCO, comme dans le cas du complexe $[Fe(PM\text{-}TeA)_2(NCS)_2].MeOH$ [Guionneau 1999, 2001], étudié dans le cadre du **chapitre IV** de ce manuscrit.

La nature de la SCO est directement liée à la manière dont les échanges entre sites se propagent et transmettent les modifications structurales causées par la transition. Plus la densité des interactions intermoléculaires est forte, plus la transition est abrupte, plus le système est coopératif. Cette coopérativité est souvent chiffrée par l'étendue du domaine de conversion. Ainsi, la grandeur notée $\boldsymbol{\Delta T_{80\text{-}20}}$ représente l'étendue en Kelvin du domaine de température nécessaire pour que le système passe d'un état 80% HS à un état 80% BS. Plus $\boldsymbol{\Delta T_{80\text{-}20}}$ est grand et moins le système sera coopératif, chaque centre magnétique transitant sans subir de façon importante l'influence de ses voisins.

Outre le caractère abrupt de la conversion, deux autres grandeurs physiques caractérisent la SCO : on peut extraire, de l'évolution du moment magnétique en fonction de la température, le degré de conversion, c'est-à-dire la fraction de molécules à SCO qui transite effectivement, et la température de conversion. Cette dernière, notée $\boldsymbol{T_{1/2}}$, est la température à laquelle la moitié des entités susceptibles de transiter est dans l'état HS, l'autre étant dans l'état BS. Dans le cas d'une transition à hystérèse, il faut définir deux températures de transition, l'une lors du refroidissement, $T_{1/2}\downarrow$, et l'autre lors de la chauffe $T_{1/2}\uparrow$. La largeur de l'hystérèse correspond au nombre de Kelvin séparant ces deux températures.

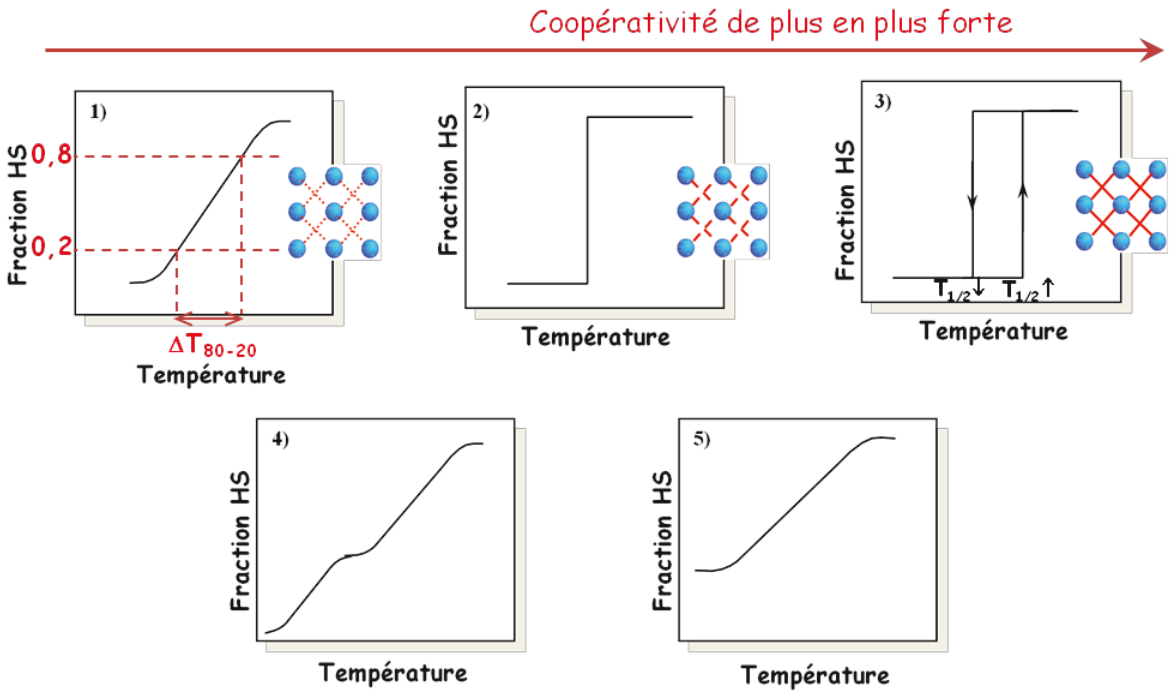


Figure 4 Représentation schématique de quelques transitions de spin type en fonction de la température : 1) graduelle ; 2) abrupte; 3) abrupte avec hystérésis ; 4) en deux étapes; 5) incomplète. Les types de SCO 1) à 3) sont classés par coopérativité croissante, représentée sur les schémas d'arrangements cristallins par des contacts intermoléculaires, en rouge, de plus en plus forts. Sur le schéma 1) est illustré le domaine de température ΔT_{80-20} pour lequel la fraction HS est comprise entre 0,2 et 0,8.

I-1-3- Approche thermodynamique de la SCO

Comme tout système, le phénomène de conversion de spin thermique est régi par la thermodynamique des transitions de phase.

I-1-3-1- Système sans interaction

Considérons tout d'abord un système de molécules à SCO sans interaction entre elles, de type système dilué. Le système, soumis à une pression constante, et dont les espèces HS et BS sont à l'équilibre à toute température vérifie :

$$HS \leftrightarrow BS$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \qquad (I\text{-}1)$$

avec ΔG : la variation d'enthalpie libre, ou énergie de Gibbs du système, Δ H : la variation d'enthalpie du système et ΔS : la variation d'entropie du système.

- Le terme enthalpique ΔH se décompose en deux contributions, la principale d'origine électronique $\Delta H_{él}$, l'autre d'origine vibrationnelle ΔH_{vib} qui, en comparaison, peut être négligée. L'enthalpie associée à la SCO BS→HS vaut entre 10 et 20 kJ.mol^{-1} [Gütlich 2004-a].

Ainsi ΔH peut être considérée comme constante.

- Le terme entropique ΔS lui aussi se décompose en une contribution électronique $\Delta S_{él}$ et une contribution vibrationnelles ΔS_{vib}. La partie électronique de l'entropie est liée au rapport de dégénérescence de spin entre les états HS et BS, et vaut dans le cas du Fe^{II} :

$$\Delta S_{él} = R \ln\left(\frac{\Omega_{HS}}{\Omega_{BS}}\right) = R \ln\left\{\frac{(2S_{HS}+1)}{(2S_{BS}+1)}\right\} = R \ln 5 = 13{,}4 \text{ J.K.mol}^{-1}$$

R = 8,31447 J.mol^{-1}.K^{-1} est la constante des gaz parfaits.

La transition de spin est toujours décrite avec un modèle simple de niveaux électroniques plus ou moins distants énergétiquement et dont le peuplement peut varier en fonction des conditions extérieures. Dans le cas du Fer(II), seul l'état HS est sujet à un désordre de configuration de spin important. Pourtant cette contribution électronique à la variation d'entropie totale du système n'en représente qu'environ 25%, la majeure partie de la variation entropique, mesurable grâce en particulier aux mesures de chaleur spécifique, est due aux importantes modifications des vibrations intramoléculaires qu'implique le raccourcissement d'environ 10% des distances métal-ligands [Sorai 1972, 1974]. La contribution entropique totale est considérable (entre 50 et 80 J.K^{-1}.mol^{-1}), et est pour cette raison considérée comme la force qui pilote le phénomène de SCO [Gütlich 2004-a].

La température de transition $T_{1/2}$ est celle pour laquelle le système à l'équilibre comprend autant de molécules à l'état HS qu'à l'état BS, ainsi :

- $T = T_{1/2}$, $\Delta G = 0$ implique que $T_{1/2} = \Delta H / \Delta S$.
- $T > T_{1/2} \Leftrightarrow \Delta H < T \Delta S$, puis $\Delta G < 0$ soit $G_{HS} < G_{BS}$: l'état HS est le plus stable
- $T < T_{1/2} \Leftrightarrow \Delta H > T \Delta S$, puis $\Delta G > 0$ soit $G_{HS} > G_{BS}$: l'état BS est le plus stable (figure 5)

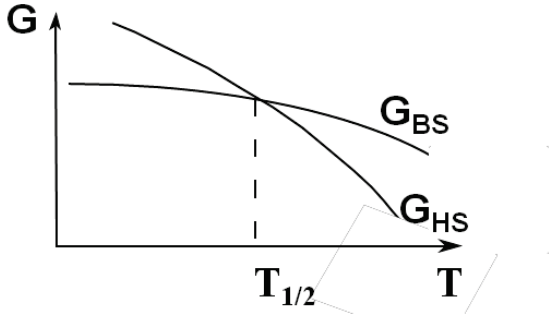


Figure 5 Allure des évolutions des énergies de Gibbs des systèmes HS et BS en fonction de la température dans le modèle de gaz parfait de molécules à conversion de spin .

Cette approche thermodynamique montre que les hautes températures favorisent l'état HS, et les basses l'état BS. Il permet aussi de décrire l'évolution de la fraction HS, γ_{HS} avec la température.

Soit un ensemble de N molécules toujours sans interaction, elles sont soit dans l'état HS, avec un taux $0 < \gamma_{HS} < 1$, soit dans l'état BS, avec un taux $(1- \gamma_{HS})$. L'enthalpie libre du système s'écrit alors :

$$G = \gamma_{HS}\, G_{HS} + (1- \gamma_{HS})\, G_{BS} - TS_{mix}$$

où $G_{HS} = H_{HS} - T\, S_{HS}$ (resp. $G_{BS} = H_{BS} - T\, S_{BS}$) correspond à l'enthalpie libre de l'état HS (resp. BS), et où S_{mix}, entropie de mélange, vient du fait qu'il y a plusieurs façons de distribuer les entités HS parmi l'ensemble des molécules présentes. S_{mix} a pour expression

$$S_{mix} = - R\, [\, \gamma_{HS} \ln (\, \gamma_{HS}) + (1 - \gamma_{HS})\, \ln (1 - \gamma_{HS})]$$

L'équilibre thermodynamique du système se traduit par : $\left.\frac{\partial G}{\partial \gamma_{HS}}\right|_T = 0$,

Soit :

$$\gamma_{HS} = \frac{1}{1+\exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)} \qquad \text{(I-2)}$$

L'équilibre $\Delta G = 0$ se traduit bien par $\gamma_{HS} = 1/2$.

I-1-3-2 Influence des interactions intermoléculaires

Le modèle du système dilué sans interaction décrit précédemment correspond à l'approche thermodynamique dite de Gibbs-Boltzmann, il rend compte du phénomène de SCO par l'intermédiaire des modifications intramoléculaires, mais néglige complètement le fait que dans un système réel, les molécules interagissent entre elles. Ce modèle illustre donc bien les conversions de spin très graduelles, mais doit être complété pour décrire les autres comportements rencontrés. Il a déjà été fait mention de la notion de coopérativité et de son influence sur le caractère plus ou moins abrupt de la conversion. En effet, dans un cristal, le phénomène de conversion de spin se propage d'un site métallique à l'autre par l'intermédiaire de l'environnement moléculaire et des modifications qu'induit la SCO sur la molécule entière. Les interactions entre molécules, à l'origine de la coopérativité, sont à la source des comportements très divers de la conversion de spin, de la conversion graduelle à la conversion abrupte avec hystérèse et plateau.

Pour tenir compte de ces interactions, Slichter et Drickamer élaborent en 1972 un modèle thermodynamique équivalent au modèle du système dilué, auquel ils ajoutent un terme, Γ(T, p),

dépendant de la température et de la pression, et traduisant les interactions entre molécules [Slichter, Drickamer 1972].

L'enthalpie libre du système devient :

$G = \gamma_{HS} G_{HS} + (1- \gamma_{HS}) G_{BS} - TS_{mix} + \Gamma \gamma_{HS} (1- \gamma_{HS})$

L'équilibre thermodynamique du système $\left.\frac{\partial G}{\partial \gamma_{HS}}\right|_T = 0$, se traduit cette fois par :

$$T = \frac{\Delta H + \Gamma(1-2\gamma_{HS})}{R\ln\left(\frac{1-\gamma_{HS}}{\gamma_{HS}}\right) + \Delta S} \qquad \text{(I-3)}$$

Cette relation (I-3) est illustrée par les graphes de la figure 6 pour différentes valeurs du paramètre d'interaction Γ.

Dans ce modèle avec interaction, la condition γ_{HS} =0,5 redonne l'expression de $T_{1/2}$ = ΔH/ΔS. La température de conversion ne dépend que des variations d'enthalpie et entropie du système lors de la SCO, la coopérativité n'influence nullement $T_{1/2}$. Elle joue cependant sur la manière dont se passe la conversion d'un état à l'autre. Suivant la valeur du coefficient d'interaction Γ, trois cas se distinguent.

- Si $\Gamma < 2RT_{1/2}$, les interactions intermoléculaires sont faibles, et la SCO est graduelle. L'évolution de T en fonction de γ_{HS} correspondant à ce cas est représentée en bleu sur le graphe a) de la figure 6.
- Si $\Gamma = 2RT_{1/2}$, les interactions intermoléculaires sont fortes, et la SCO est abrupte : le système bascule brusquement d'un état à l'autre, sans métastabilité (courbe verte du graphe a) de la figure 6).
- Si $\Gamma > 2RT_{1/2}$, les interactions intermoléculaires sont très fortes, le système peut atteindre des états fortement métastables et un retard à la transition peut donc s'observer. Comme les interactions entre molécules sont du même ordre de grandeur dans les deux phases, le retard existe dans les deux sens de transition, au refroidissement mais aussi au chauffage, contrairement à la fusion ou à la sublimation. La SCO est abrupte avec une hystérèse d'autant plus prononcée que les interactions sont fortes (courbe rouge sur le graphe a) de la figure 6). Le graphe b) illustre aussi cette relation (I-3) en présentant l'évolution de la fraction HS en fonction de la température. Les trois régimes : stable, métastable et instable, caractéristiques de l'hystérèse thermique sont représentés.

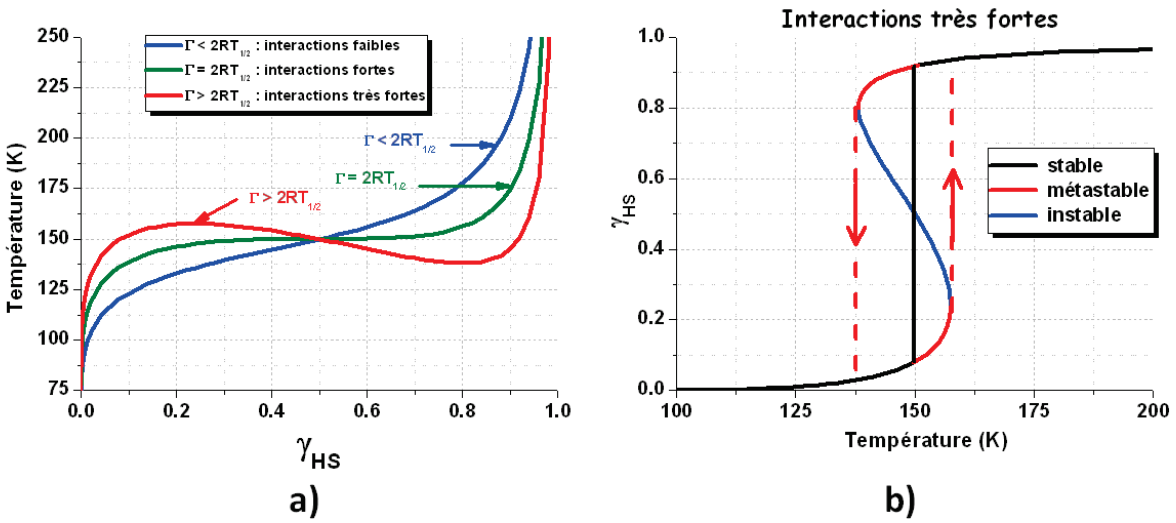


Figure 6 a) Evolutions de la température en fonction de la fraction HS (Relation I-3) pour différentes valeur du paramètre d'interaction Γ.
En bleu : interactions faibles : Γ= 104 cm^{-1} = 1,2 $kJ.mol^{-1}$ < $2RT_{1/2}$
En vert : interactions fortes : Γ= 208,5 cm^{-1} = 2,5 $kJ.mol^{-1}$ = $2RT_{1/2}$
En rouge : interactions très fortes : Γ= 300 cm^{-1} = 3,6 $kJ.mol^{-1}$ > $2RT_{1/2}$
b) Evolution de la fraction HS en fonction de la température dans le cas des interactions très fortes, avec illustration de l'hystérèse thermique.
Le calcul a été réalisé sur la base de :Δ H = 600 cm^{-1}= 7,2 $kJ.mol^{-1}$; Δ S = 4 $cm^{-1}.K^{-1}$ = 48 $J.mol^{-1}.K^{-1}$; soit $T_{1/2}$ = 150 K et $2RT_{1/2}$ = 2,5 $kJ.mol^{-1}$ (valeurs numériques extraites de Kahn 1993).

Le coefficient de coopérativité C, défini par $C = \frac{\Gamma}{2RT_{1/2}}$, a aussi été utilisé [Purcell 1984, Capes 2000].

Les trois cas d'interactions faibles, fortes et très fortes correspondent alors à C < 1, C = 1 et C > 1.

Par la suite, la description des systèmes au cours de la SCO par des modèles thermodynamiques a évolué. Citons parmi ces nombreux modèles tout d'abord celui de Sorai et Seki [Sorai 1974], basé sur une étude thermodynamique comparée des composés $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ et $[Fe(phen)_2(NCSe)_2]$. Ce modèle décrit la SCO par la formation de domaines de spin, et corrèle le caractère abrupt de la conversion à la taille des domaines. Ainsi, plus les domaines sont petits, moins il y a d'interactions longue distance et moins la SCO est abrupte. Puis, en 1984, sont prises en compte les interactions entre domaines [Purcell 1984], et enfin les interactions intra-domaines [Cantin 1999].

I-1-3-3 Distinction entre transition et conversion

Dans le cas d'interactions faibles, C < 1 ($\Gamma < 2RT_{1/2}$), le système subit une ***conversion de spin***, l'évolution de γ_{HS} en fonction de la température peut être très graduelle, comme dans le cas des systèmes dilués, ou de plus en plus raide au fur et à mesure que Γ augmente.

Pour des interactions plus fortes, lorsque $C \geq 1$ ($\Gamma \geq 2RT_{1/2}$), le terme de conversion est abandonné au profit de celui de ***transition***, car l'interaction entre les molécules domine le phénomène de conversion.

Le terme de ***SCO*** (SCO pour Spin CrossOver) est un terme général employé dans ce manuscrit aussi bien pour faire allusion à une transition de spin qu'à une conversion de spin, alors que le terme de transition de spin ne s'applique qu'aux systèmes à interactions fortes à très fortes.

I-1-3-4 Modèles du mécanisme de transition ou origine de la coopérativité

Des paramètres d'interaction phénoménologiques, comme celui de Slichter et Drickamer vu précédemment, ont été ajoutés au fil du temps aux modèles thermodynamiques pour décrire la manière dont les interactions entre molécules influencent les propriétés statiques et dynamiques des cristaux de complexes à SCO. Certaines caractéristiques du comportement magnétique des complexes, telles que la largeur de l'hystérèse thermique dépendant des interactions intermoléculaires [Gütlich 1994, Spiering 1999, Enachescu 2001], ou le décalage de la température de transition vers les hautes températures sous pression [Köhler 1990, Jeftic 1997] sont ainsi bien expliquées par ces modèles simples.

Pour expliquer la coopérativité pouvant être décrite par ces paramètres, des effets électroniques ou stériques ont été avancés.

- Le modèle de Spiering [Spiering 1982, 1989, 2004] se base sur les effets stériques et considère les molécules de complexe à SCO comme des sphères de volume dépendant de leur état de spin. Ces molécules interagissent avec la matrice cristalline dans laquelle elles se trouvent, considérée comme un milieu homogène, isotrope et élastique ; tout se passe comme si les sites métalliques étaient reliés entre eux par des ressorts. Dès lors, la conversion d'un site occasionne une variation de pression interne au système qui se répercute de site en site via les ressorts entre ions métalliques, représentant la souplesse de l'environnement moléculaire de l'ion et les interactions intermoléculaires, elles-mêmes traduisant l'élasticité du milieu. La coopérativité est vue comme l'effet des changements volumiques, de forme et d'élasticité du réseau pendant la conversion. Ce modèle permet en outre la distinction entre les interactions à courte et longue distance dont dépend la forme de l'hystérèse thermique, et tente d'expliquer comment la conversion individuelle de molécules s'étend à tout le solide cristallin.

D'autres modèles, basés sur les modèles d'Ising, prennent aussi en compte simultanément des interactions à courtes et longues distances [Bousseksou 1992, 1993, Boukheddaden 2000, Varret

2003]. Ces modèles montrent que la largeur de l'hystérèse dépend des interactions à longue distance, alors que le caractère abrupt de l'hystérèse ou l'existence d'étapes dans la transition est à relier aux interactions à courte distance.

- Concernant les effets électroniques, citons l'étude de Sorai et Seki [Sorai 1974]. Dans leur étude de capacités calorifiques des composés $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ et $[Fe(phen)_2(NCSe)_2]$, ces auteurs attribuent pour la première fois aux vibrations la majeure partie de la variation d'entropie lors de la SCO. Ils proposent la transmission de l'information entre les molécules par l'intermédiaire du couplage entre les électrons et un système de phonons, ceux-ci résultant principalement de l'élongation des distances Fe-N et de la déformation des angles NFeN, mais correspondant aussi à des vibrations intra et intermoléculaires. Ce modèle implique la formation de domaines de spin dont la taille est liée au caractère abrupte de la SCO.

La structure macroscopique du cristal, c'est-à-dire sa forme, mais aussi la présence de défauts cristallins, tels que impuretés, dislocations, surfaces, défauts ponctuels, … a aussi une influence sur des propriétés de la SCO, en particulier son développement spatio-temporel [Bousseksou 2011]. Par exemple, la nucléation et la croissance de domaines de spin, *via* des ondes élastiques au sein du cristal, sont dépendantes de ces défauts. Il a été montré théoriquement en particulier que la surface du cristal, et plus particulièrement les coins, qui eux-mêmes constituent un défaut majeur, favorisent la nucléation [Nishino 2010]. Les nanoparticules, très étudiées aujourd'hui pour leurs applications potentielles, ont un rapport surface/volume bien supérieur à celui des poudres ou des monocristaux. Elles poussent à s'interroger sur les conséquences de la réduction de la taille sur les propriétés des systèmes et incitent à prendre en compte les effets de bords et de surface [Stoleriu 2011, Forestier 2009].

I-1-4- Autres stimuli pour la commutation

Comme nous l'avons déjà évoqué, la SCO peut être induite par une modification de température, de même que par l'application d'une pression, par une irradiation lumineuse ou par un champ magnétique intense.

I-1-4-1 Photo-commutation

Le photo-magnétisme des complexes à SCO, c'est-à-dire le changement de leur propriétés magnétiques induit par la lumière, est une propriété fascinante qui soulève de nombreuses questions

fondamentales et qui, de plus, promet une large gamme d'applications, dans le domaine de l'optoélectronique ou de la nano-photonique par exemple [Létard 2006, Bousseksou 2011,]. Deux effets font l'objet de recherches poussées : l'effet LIESST et l'effet LD-LISC, détaillés dans les paragraphes suivants.

I-1-4-1-1 L'effet LIESST

D'abord mis en évidence en phase liquide [Mc Garvey 1982], le phénomène de photo-commutation à l'état solide a ensuite été démontré sur le complexe $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ en 1984 [Decurtins 1984]. A basse température, alors que le complexe est dans l'état stable BS, il est possible, par irradiation lumineuse, d'induire une SCO vers un état HS photoinduit, noté HS* par la suite. Ce phénomène a été nommé ***l'effet LIESST***, pour Light-Induced Excited Spin-State Trapping. En effet, l'état HS* piégé à basse température est métastable, et, par exemple, dans le cas du $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$, sa durée de vie à 20K est supérieure à 11 jours .

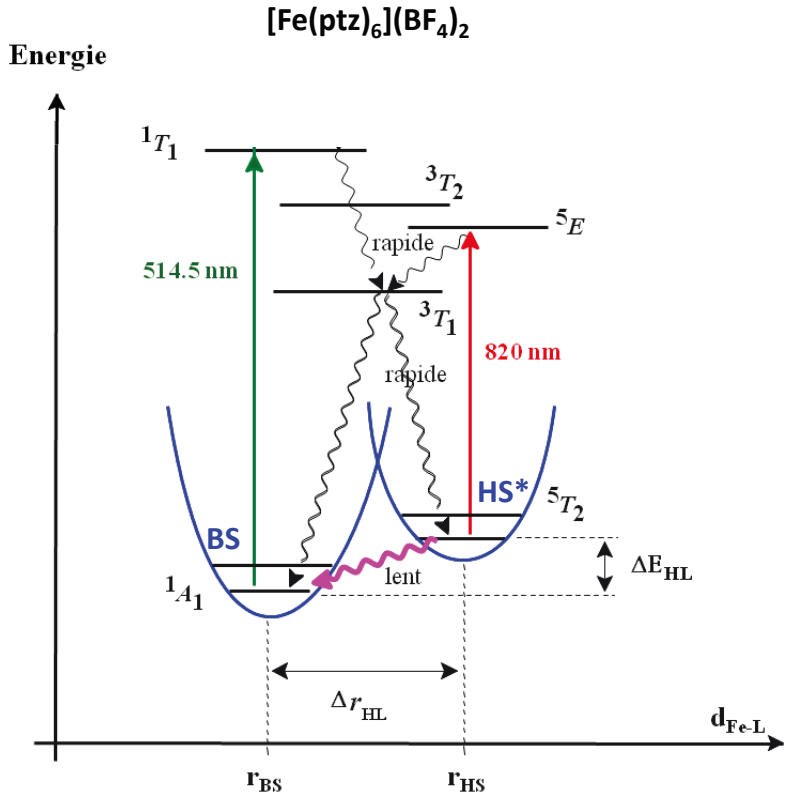


Figure 7 Diagramme énergétique du complexe $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$, avec illustration du phénomène LIESST par irradiation à 514,5 nm depuis l'état BS (flèche verte) et relaxations, et reverse-LIESST par irradiation à 820 nm depuis l'état HS*(flèche rouge) et relaxations. La flèche rose représente la possibilité de relaxation HS*→ BS par effet tunnel. D'après [Hauser 1986 et 1991].

Le choix de la longueur d'onde d'irradiation est régi par le diagramme énergétique du complexe. Par exemple, dans le cas du $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$, l'irradiation à 514,5 nm apporte l'énergie nécessaire pour induire la transition électronique de l'état singulet BS $^1A_1$ à l'état singulet excité $^1T_1$, qui relaxe ensuite rapidement vers un état triplet intermédiaire plus stable, l'état $^3T_1$, puis finalement

vers l'état quintuplet $^5T_2$ HS* métastable d'énergie plus basse (figure 7). A basse température, le système est piégé dans cet état HS* métastable car la barrière énergétique à franchir pour transiter vers l'état BS stable est trop haute pour être franchie thermiquement, le système ne relaxe vers l'état BS que lentement, par effet tunnel [Hauser 1991, 2004].

Les propriétés photomagnétiques des complexes induisent à basse température l'existence d'un domaine de bistabilité. L'effet LITH, pour Light-Induced Thermal Hysteresis, peut donc être observé à basse température sous irradiation lumineuse constante, comme dans le cas du $[Fe(PM\text{-}BiA)_2(NCS)_2]$-I (figure 8) [Létard 1998].

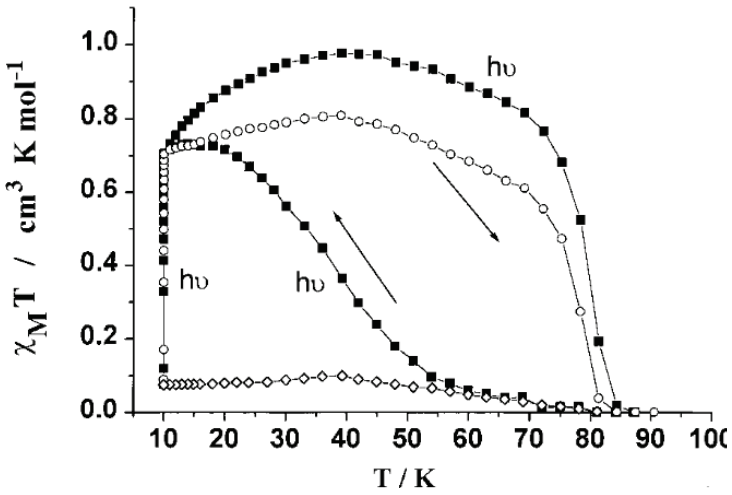


Figure 8 Mise en évidence de l'effet LITH sur le $[Fe(PM\text{-}BiA)_2(NCS)_2]$-I. Les losanges vides représentent le refroidissement sans irradiation, les cercles vides l'effet LIESST obtenu après une heure d'irradiation à 10K, puis une chauffe à 0,3 K. min^{-1} sans irradiation. Les carrés pleins représentent l'évolution du moment magnétique sous irradiation constante en refroidissement et chauffe. Il se dessine une hystérèse thermique sous irradiation lumineuse : l'effet LITH [Létard 1998].

Deux ans après la découverte de l'effet LIESST sur le $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$, l'effet inverse, noté ***effet reverse-LIESST***, est mis en évidence sur le même composé [Hauser 1986]. Ce phénomène consiste en la photo-commutation de l'état métastable photo-induit HS* vers l'état BS stable thermodynamiquement, par irradiation lumineuse là encore. Une irradiation lumineuse du $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ dans son état HS* à la longueur d'onde de 820nm autorise la transition électronique de l'état HS* $^5T_2$ à l'état excité ^5E, qui relaxe rapidement vers l'état $^3T_1$ puis vers l'état BS $^1A_1$ (figure 7).

Pour comparer les propriétés photomagnétiques des différents complexes, la « procédure T(LIESST) » qui mesure la température au dessus de laquelle l'effet photomagnétique est effacé dans le matériau est introduite en 1998. Les effets cinétiques de relaxation étant considérables, la T(LIESST) est mesurée selon un protocole précis : l'état HS* est obtenu à 10K par irradiation lumineuse, puis l'irradiation est stoppée et la température est élevée à la vitesse de 0,3 K.min^{-1}. A basse température, la relaxation HS* $\rightarrow$ BS est régie par effet tunnel, à plus haute température cette

relaxation est activée thermiquement, et est bien plus rapide. La température correspondant au point d'inflexion de la courbe représentant l'évolution de la fraction HS en fonction de la température est nommée T(LIESST) (figure 9-a)) [Létard 1998].

Il a par la suite été montré que la température T(LIESST) et la température $T_{1/2}$ variaient de façons opposées, et que ces propriétés de conversion thermique et photo-induite étaient fortement dépendantes des caractéristiques structurales des complexes [Létard 1999, 2005, 2006, 2013, Marcén 2002, Marchivie 2005]. En effet, les contraintes exercées par les ligands sur la sphère de coordination, facilement corrélables à leur denticité, sont à l'origine des différences de températures $T_{1/2}$ et T(LIESST) suivant les complexes. Plus le réarrangement structural de l'octaèdre lors de la commutation thermiquement de l'état HS à l'état BS est important, plus l'état HS est stabilisé, et plus la température $T_{1/2}$ est basse. De même, plus ce réarrangement est important pour passer de l'état HS* à l'état BS, et plus l'état HS* est stable, donc plus la T(LIESST) est élevée. Ces deux températures caractéristiques semblent effectivement liées de manière linéaire, relation à ce jour non réfutée [Létard 1999, 2005, 2006 Marcén 2002] :

$$T(LIESST) = T_0 - 0{,}3\ T_{1/2}$$

Le graphe b) de la figure 9 représente la base de données $T(LIESST)/T_{1/2}$ développée par J.-F. Létard. A chaque degré de contraintes exercées par les ligands sur la première sphère de coordination correspond une valeur de T_0 : plus les contraintes sur la première sphère de coordination sont fortes, plus T_0 est élevée. Par exemple, pour les complexes aux ligands bidentés, comme les complexes $[(PM\text{-}L)_2(NCS)_2]$ étudiés aux **chapitres III et IV**, T_0 vaut 120K, pour les complexes à macrocycles plans, comme le $[Fe(L_{222})(CN)_2].H_2O$ étudié au **chapitre II**, T_0 vaut 180K, d'où une stabilité de l'état HS* à plus haute température de ces complexes. Cette base de données montre l'influence de la rigidité de la sphère de coordination sur le maintien de l'information.

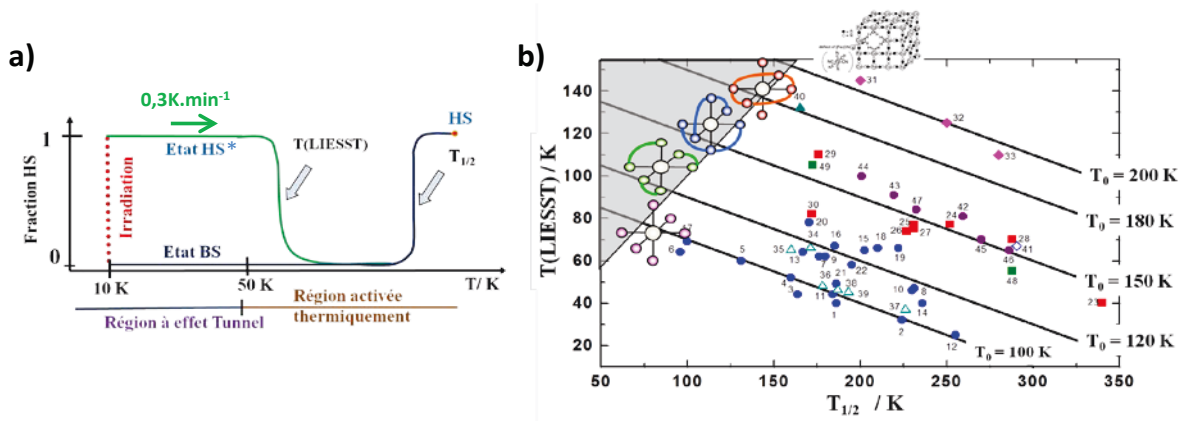


Figure 9 a) Principe de mesure de la T(LIESST), b) Base de données $T(LIESST)/T_{1/2}$ et influence de la sphère de coordination sur la stabilité de l'état HS. Les données pour les lignes T_0= 100K et 120K correspondent à des complexes aux ligands de faible denticité et sont rapportées dans la ref [Létard 1999]. La ligne T_0 = 150K résulte de la régression linéaire obtenue avec la famille $[Fe(bpp)_2]X_2$. nH_2O, aux ligands tridentés [Marcén 2002]. La ligne T_0 = 200K est basée sur le travail de Hashimoto, portant sur des complexes s'organisant en réseaux tridimensionnels [Shimamoto 2002]. La zone grisée est sans sens car la T(LIESST) est inférieure, ou à l'extrême limite, égale à $T_{1/2}$ (d'après [Létard 2006]).

Notons que certains matériaux peuvent présenter plusieurs phases photo-induites [Pillet 2012]. Il est alors possible d'atteindre depuis la phase BS stable l'une ou l'autre des phases photo-induites en fonction de la longueur d'onde d'excitation, ou même de faire transiter par photo-excitation le complexe d'une phase photo-excitée à l'autre (figure 10). Les complexes dinucléaires présentent souvent ce type de comportement, les phases photo-induites correspondent alors aux états HS*-BS et HS*-HS* des molécules [Trzop 2007, Shepherd 2012-b].

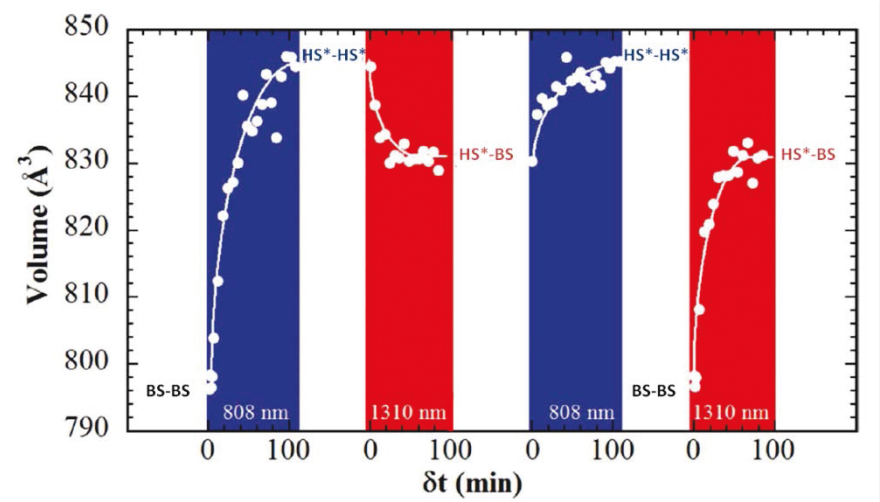


Figure 10 Evolution à basse température du volume de la maille cristalline directement lié à l'état de spin du complexe dinucléaire $[Fe(bt)(NCS)_2]_2(bpym)$, en fonction du temps et sous différentes excitations lumineuses. L'irradiation à 808nm (bleu) photo-induit la phase HS*-HS* quelque soit l'état initial du complexe, celle à 1310nm photo-induit la phase HS*-BS [Trzop 2007].

Enfin, le développement récent des expériences de photo-conversion résolues en temps permet même d'appréhender la SCO du point de vue temporel. Ces expériences mettent en évidence trois étapes se déroulant depuis l'échelle de la ps à celle de la µs.

- La première étape correspond à la conversion moléculaire photoinduite, qui se déroule à volume constant. Ce phénomène sub-picoseconde est visible sur le suivi de l'évolution de la distance moyenne <Fe-N> (figure 11-a, étape 1 en rose).
- Les molécules photo-induite HS* étant plus volumineuses que les BS, les modifications structurales, liées au gonflement des molécules qui transitent, se propagent de manière élastique à travers le réseau en quelques 10ns. Cette deuxième étape s'observe par l'expansion volumique brusque de la maille à l'échelle du cristal, quelques 10 ns après le pulse, et est uniquement due à la photo-conversion des molécules (figure 11-a, étape 2 en bleu).
- Enfin, entre 100ns et 100µs après le pulse, la température du cristal s'élève, provoquant dilatation thermique de la maille et conversion thermique de quelques molécules encore. Cet effet

est encore visible sur l'évolution des paramètres de maille, qui évoluent plus modérément que pour l'étape 2 (figure 11-a, étape 3 en vert).

Le système relaxe enfin, et l'état BS initial est retrouvé après ~1ms. Un schéma de la dynamique de ces différents processus est donné en figure 11-b [Lorenc 2009, Cailleau 2010, Guionneau et Collet 2013].

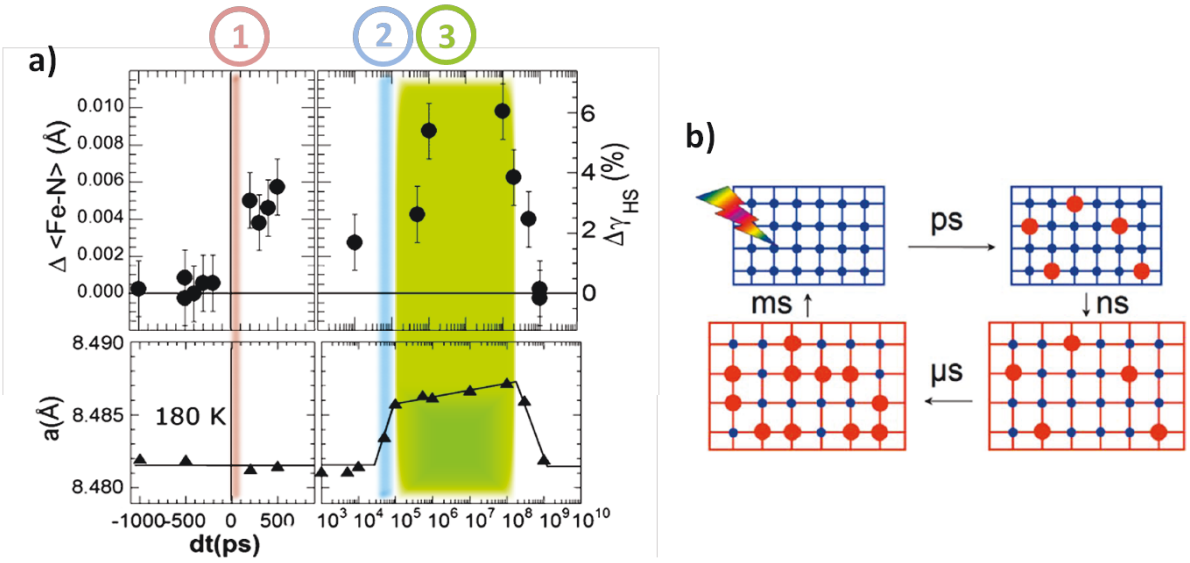


Figure 11 a) Evolution de la distance moyenne <Fe-N>, de la fraction HS qui s'en déduit, et du paramètre a du [(TPA)Fe^{III}(TCC)].PF_6 en fonction du temps après photo-irradiation par un pulse laser femto-seconde, les étapes 1, 2 et 3 décrites dans le texte sont mises en évidence,

b) Schéma de la dynamique des processus structuraux de la conversion de spin moléculaire induite par un pulse laser au sein du cristal (adaptés de [Cailleau 2010]).

I-1-4-1-2 L'effet LD-LISC (Ligand-Driven Light-Induced Spin Change)

L'effet LD-LISC se base sur la modification photochimique du ligand pour obtenir une transition de spin photo-induite [Zarembowitch 1992]. Le principe consiste à complexer un ion métallique avec un ligand sensible à la lumière. Sous irradiation lumineuse, le ligand subit des modifications structurales qui induisent une modification du champ de ligands du complexe, ainsi, c'est directement l'influence des propriétés structurales sur le champ de ligands qui est mis à profit dans cet effet.

Dans la littérature, ce phénomène a été rapporté dans le cas de composés à base de Fe (II) et Fe (III) avec des ligands contenant des fonctions pyridine–CH=CH– [Roux 1994, Boillot 1996, 2004, Kolb 2007]. Le ligand stpy est de ce type : il subit une isomérisation partielle *trans*→*cis* sous irradiation lumineuse (figure 12-a)). De nombreux complexes présentant l'effet LD-LISC sont de la forme $[Fe(stpy)_4(X)_2]$, avec par exemple X= NCS [Roux 1994], NCSe [Kolb 2007], $NCBPh_3$ [Boillot 1996]. Dans le cas du complexe $[Fe(stpy)_4(NCSe)_2]$, la forme *cis* est HS sur tout le domaine de

température alors que la forme *trans* subit une SCO autour de 160K (figure 12-b)) [Kolb 2007]. Le domaine de température utile est celui dans lequel les deux formes du complexe n'ont pas le même état de spin, à T < 150K dans le cas du $[Fe(stpy)_4(NCSe)_2]$. Pour ces températures, il suffit d'irradier le complexe *cis* HS à la longueur d'onde $\lambda_{cis \rightarrow trans}$ pour qu'il s'isomérise et transite en complexe *trans* BS, de même en irradiant celui-ci à la longueur d'onde $\lambda_{trans \rightarrow cis}$, il retrouvera sa forme *cis* HS [Boillot 2004].

Une limitation majeure de ces composés est la fatigabilité des ligands, du fait de leur forte réorganisation lors de la transition. Néanmoins, divers travaux de mise en forme ont été réalisés [Boillot 1997], notamment en utilisant la technique des films Langmuir-Blodgett [Soyer 1998].

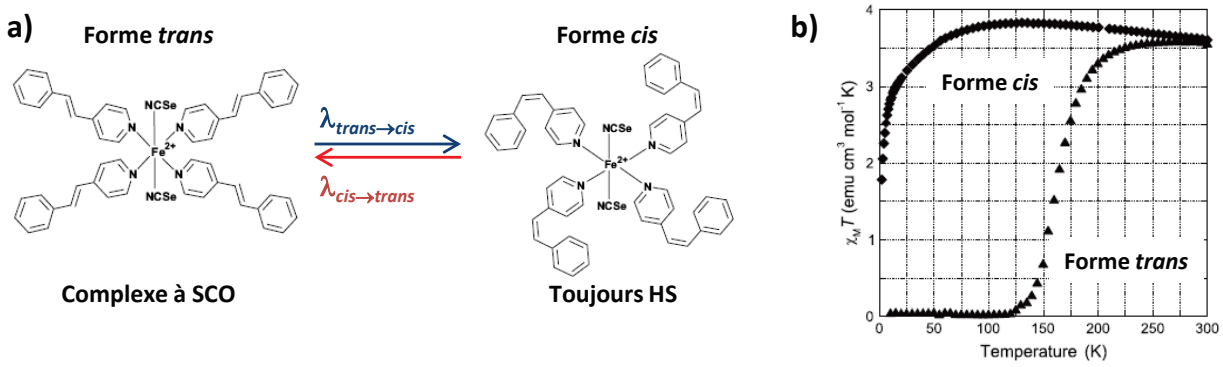


Figure 12 a) Isomérisation *cis*/*trans* du ligand stpy dans le complexe $[Fe(stpy)_4(NCSe)_2]$,
b) Propriétés magnétiques des deux formes du complexe $[Fe(stpy)_4(NCSe)_2]$ en fonction de la température (adapté de Kolb 2007 et Boillot 2004).

I-1-4-2 SCO induite par la pression

La SCO s'accompagnant d'un important changement volumique, il n'est pas surprenant que les complexes à SCO soient sensibles à la pression. D'une manière générale, l'application d'une pression sur ces complexes favorise l'état BS, de plus faible volume, et ainsi augmente la température de transition $T_{1/2}$. Cet effet est montré dans une des premières publications de travaux sous pression sur le complexe $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ [Fisher 1971]. Le caractère de plus en plus graduel de la SCO quand la pression appliquée augmente, avec disparition de l'étroite hystérèse thermique de 2K existant à pression atmosphérique, ainsi que l'apparition d'un résidu BS dans le domaine de stabilité de l'état HS, sont dès lors mis en évidence, tout comme la réversibilité des transformations induites par l'application d'une pression (figure 13).

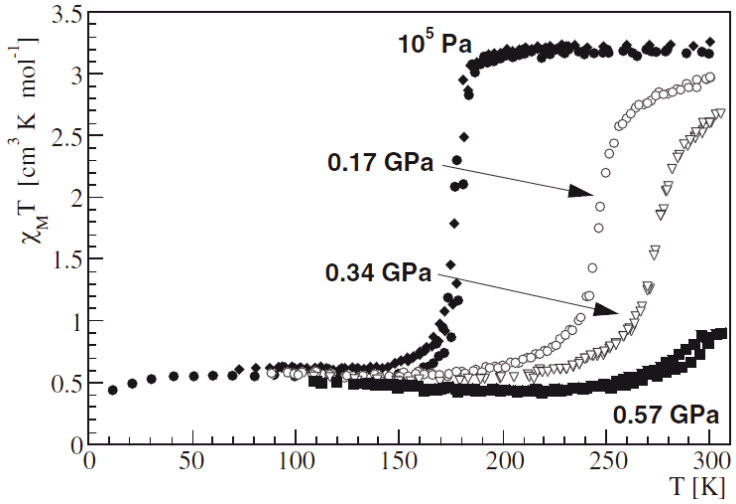


Figure 13 Evolution des variations de moment magnétique en fonction de la température du complexe $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ sous différentes pressions [Gütlich 2004-b].

Par la suite, ces effets de pression ont été observés à nouveau pour d'autres complexes, et sont toujours en cours de modélisation [Slichter 1972, Ksenofontov 2004, Gütlich 2004-b, Spiering 2004, Bonhommeau 2006, Bousseksou 2011, Stoleriu 2011]. Au regard de ces approches, lorsque la pression augmente, on peut donc s'attendre aux propriétés suivantes [Guionneau 2013]:

1- l'augmentation de $T_{1/2}$ proportionnellement à la pression appliquée

2- le caractère de plus en plus graduel de la SCO, impliquant, pour les complexes à hystérèse thermique, la diminution de la taille de l'hystérèse avec l'augmentation de la pression, jusqu'à sa disparition

3- le caractère incomplet de la SCO, avec apparition d'un résidu BS (resp. HS) dans le domaine de stabilité de l'état HS (resp. BS),

4- la largeur de l'hystérèse en pression est proportionnelle à celle de l'hystérèse thermique

5- l'effet de la pression est réversible.

Les effets 2 et 3 sont souvent attribués à une dégradation de la cristallinité des échantillons, favorisant la formation de micro-domaines isolés. Ces micro-domaines gênent la propagation de l'information ce qui explique une baisse de coopérativité, et certains micro-domaines ne transitent pas, ce qui explique le caractère incomplet des SCO.

Bien que les 5 points précédents soient souvent vérifiés, aucune généralité ne peut malheureusement être tirée concernant le comportement des composés à SCO sous pression. En effet, de très nombreux contre-exemples peuvent être cités. L'hystérèse thermique peut s'élargir sous l'effet de la pression [König 1985, Szilagyi 2008], la température de transition $T_{1/2}$ peut ne pas varier linéairement avec la pression [Gütlich 2005, Galet 2007], les effets de la pression peuvent être

irréversibles [Szilagyi 2008, Roux 1996, Ksenofontov 1998] et il a même été observée une stabilisation de l'état HS sous pression [Ksenofontov 1998]. Ces contre-exemples montrent que les effets de la pression ne sont pas prédictibles même si, récemment, il a été montré qu'une approche théorique par dynamique moléculaire conduite en synergie avec des investigations structurales sous pression a permis la prédiction d'un diagramme de phase pression-température complexe pour $[Fe(PM\text{-}BiA)_2(NCS)_2]$ [Marbeuf 2013].

Enfin, notons que les publications de comportements magnétiques sous pression par études Mössbauer sont nombreuses, mais la compréhension des phénomènes mis en évidence nécessite la connaissance des structures cristallines sous pression. Or, ces études sont beaucoup plus rares : seulement 6 structures cristallines de complexes à SCO déterminées sous pression sont publiées aujourd'hui [Granier 1993, Guionneau 2001, 2005, Shepherd 2011, 2012-a, 2012-b]. Cependant, les développements récents de la diffraction sous pression promettent de changer cet état de fait [Guionneau 2013].

Les études cristallines sous pression montrent que les propriétés structurales ne sont pas modifiées de la même façon par une SCO thermique et par une SCO induite par la pression notamment car la contraction isobare et la contraction isothermique ne produisent pas les mêmes mouvements au sein de l'arrangement cristallin. Cela explique les contradictions énumérées précédemment. Par exemple, le complexe dinucléaire $[\{Fe(bpp)(NCS)_2\}_2(bpy)].2CH_3OH$, étudié par ailleurs dans le **chapitre II** de ce manuscrit, et dont les structures cristallines des différentes phases accessibles par variation de température et de pression sont connues, illustre parfaitement la non équivalence de ces deux perturbations : la SCO induite par la pression à température constante est complète, graduelle et s'étend sur 20 kbar, alors que celle induite par la température est partielle et abrupte, et fait suite à une première transition de phase structurale inexistante sous pression [Shepherd 2012-b].

Le paramètre pression reste en grande partie à explorer sur les matériaux à SCO. Au-delà de l'étude des effets de l'application d'une haute pression hydrostatique, des pans entiers d'investigation reflétant pourtant des conditions plus réelles sont encore quasiment vierges. Il s'agit par exemple de l'application d'une pression dynamique (choc), d'une pression uni-axiale, de faibles pressions, voir d'une pression négative (vide) et, bien sûr, de la combinaison d'une variation de pression et d'autres stimuli (lumière, température).

I-1-4-3 SCO induite par un champ magnétique

L'application d'un champ magnétique favorise l'état le plus magnétique. En effet, la stabilisation de l'état HS sous champ magnétique a été démontré théoriquement [Sasaki 1982] puis expérimentalement sur le complexe $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ dans les années 80 [Qi 1983]. Il a ainsi été observé sous un champ de 5,5T un décalage de la courbe d'évolution de la fraction HS en fonction de la température de 0,11K vers les basses températures par rapport à celle mesurée sous un champ de 1T.

Avec l'augmentation de la puissance des aimants, et la généralisation des champs magnétiques pulsés, des expériences sous haut champ ont pu être possibles. La température de SCO d'un complexe du Co^{III} a été mesurée décalée d'environ 0,6K sous un champ continu de 22T [Lejay 1991], et celle d'un complexe du Mn^{II} de 1,6K sous 23T [Garcia 2000]. Il a même été possible de modifier l'état de spin du complexe $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ par un pulse de près de 30T appliqué sur les branches de la boucle d'hystérèse thermique [Bousseksou 2000].

I-1-5- Bistabilité et applications potentielles

Les applications potentielles des matériaux à SCO auxquelles on peut penser immédiatement se trouvent dans le domaine des afficheurs, des capteurs, de la miniaturisation du stockage de l'information et même de l'optoélectronique moléculaire. Cependant, nul doute que la richesse de ce phénomène et la diversité des matériaux concernés engendrera d'autres possibilités. Les applications se basent sur les propriétés physiques des matériaux à SCO qui diffèrent d'un état de spin à l'autre, et utilisent la bistabilité de ces composés. Enfin, elles requièrent un certain nombre de caractéristiques. Ces trois aspects sont détaillés ici.

I-1-5-1 Propriétés physiques dépendantes de l'état de spin

D'un état de spin à l'autre, les propriétés des composés à SCO qui peuvent changer tout en étant immédiatement observables sont :

- **La couleur** : les complexes que forment les ions Fe^{II} avec les ligands triazole de type Htrz (Htrz = 1,2,4-H-triazole non substitué) sont, comme beaucoup de complexes à SCO, thermo-chromes : ils sont blancs dans l'état HS à température ambiante, et roses à la même température dans l'état BS [Kröber 1993](figure 14-a)). Par dopage, il est possible de contrôler les températures de transition de ces complexes ainsi que la palette de couleur accessible, ils peuvent ainsi permettre de retracer

l'histoire « thermique » d'un produit alimentaire par exemple, en servant d'indicateurs de rupture de chaîne du froid. Des afficheurs à base de dispositif chauffant apposé à un écran couvert d'un polymère à SCO ont aussi été imaginés (figure 14-b)) [Kahn 1998, Létard 2004]. Ces matériaux étant en réalité aussi piezo- et photo-chromes, ils rentrent dans la catégorie des matériaux dits X-chromes.

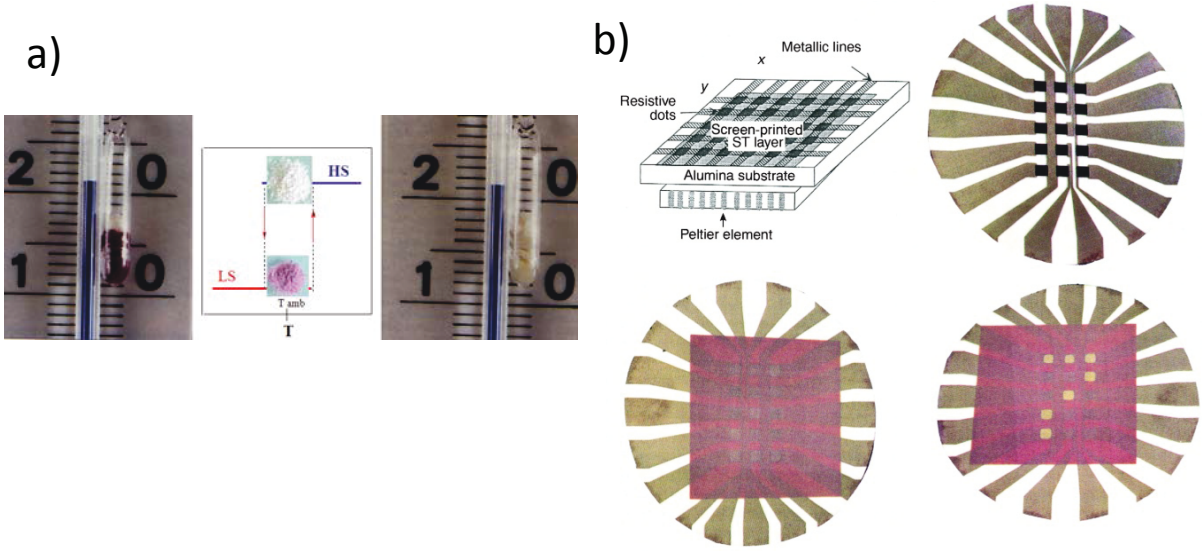


Figure 14 a) Echantillon d'un complexe de type Fe-triazole à 21°C dans les deux états de spin : BS il est rose (gauche), HS il est blanc (droite) [Kröber 1993].
b) Principe d'un afficheur à base du polymère à transition de spin [Fe(trz)(Htrz)$_2$](BF$_4$). Un module Peltier (schéma du dispositif en haut à gauche) contrôle en température un circuit imprimé électronique (en haut à droite, 3x5 plots résistifs connectés à des électrodes). Une résine contenant une encre à base de composé à SCO est déposée sur le circuit (en bas à gauche). En bas à droite : photo du dispositif en fonctionnement. Quand la température d'un plot résistif est élevée au dessus de $T_{1/2}\uparrow$, le composé à SCO passe de la couleur violette (BS) à blanche (HS). L'information est ainsi stockée jusqu'à ce que la température du plot soit descendue en dessous de $T_{1/2}\downarrow$ [Kahn 1998].

- **Le volume** : une des caractéristiques structurales principales des complexes à SCO concerne leur changement de volume lors de la SCO : la sphère de coordination se contracte en volume, de 25% pour les complexes hexacoordinés de type Fe-N_6, mais à l'échelle du cristal et donc de la maille, une variation de volume est plutôt de l'ordre de 5%, même si des valeurs supérieures à 10% sont atteintes pour la série des fer-triazole [Grosjean 2013]. La modification de la forme de la molécule et la variation de son volume lui confèrent le rôle potentiel de moteur moléculaire, à l'instar des moteurs protéiques en biologie [Balzani 2002]. Cette variation volumique, généralement très anisotrope [Guionneau 2004, Grosjean 2013], pourrait aussi être utilisée dans des interrupteurs électroniques, le contact entre deux électrodes se faisant dans l'état de plus grand volume (HS) et se coupant dans celui de plus faible volume (BS) [Etrillard 2011].
- **L'état magnétique** : à terme, l'objectif est de coder un bit d'information dans une molécule ou un agrégat limité de molécules, les états HS et BS correspondraient alors aux valeurs 1 et 0 du bit. Les applications, dans le domaine du stockage d'information de haute densité, ne sont cependant pas accessibles à l'heure actuelle [Létard 2004, Bousseksou 2011].

I-1-5-2 Mise à profit de la bistabilité

La plupart des applications prévues se base sur le comportement hystérétique des matériaux fortement coopératifs. La bistabilité, c'est-à-dire la possibilité qu'a le composé d'être dans deux états électroniques différents dans des conditions extérieures semblables, associée à des propriétés physiques propres à chaque état de spin, confère aux matériaux un effet mémoire à la base d'applications potentielles.

Le principe de la bistabilité est le suivant : dans la plage de température [$T_{1/2}\downarrow$; $T_{1/2}\uparrow$], le matériau peut être dans les états HS ou BS en fonction de son «histoire», c'est-à-dire des cycles de refroidissement/chauffe subits. Ainsi, quel que soit son état initial, si le composé a subit un refroidissement à une température inférieure à $T_{1/2}\downarrow$ puis une chauffe jusqu'au domaine [$T_{1/2}\downarrow$; $T_{1/2}\uparrow$], il sera dans l'état BS au sein de l'hystérèse thermique, s'il a subi une chauffe à une température supérieure à $T_{1/2}\uparrow$ puis un refroidissement jusqu'au domaine [$T_{1/2}\downarrow$; $T_{1/2}\uparrow$], il sera dans l'état HS au sein de l'hystérèse thermique.

L'inscription de l'information peut alors se faire en chauffant localement au-dessus de $T_{1/2}\uparrow$, et l'effacement en refroidissant à température inférieure à $T_{1/2}\downarrow$, ceci à l'aide d'un module Peltier, par exemple, comme cela fut proposé par Kahn (figure 14-b)) [Kahn 1998], ou à l'aide d'un faisceau laser.

I-1-5-3 Cahier des charges

Pour ces applications, les matériaux à transition de spin doivent respecter un cahier des charges exigeant :

- le domaine de transition doit être le plus proche possible des conditions thermodynamiques quotidiennes, c'est-à-dire température et pression ambiantes,
- l'énergie à fournir pour faire transiter le matériau doit être faible, et le temps de réponse de celui-ci doit être court,
- les composés doivent bien sûr être stables chimiquement, et présenter une réversibilité complète de leurs propriétés, ainsi qu'une reproductibilité parfaite sur un très grand nombre de cycles.

Bien évidemment, la liste des pré-requis est beaucoup plus longue et inclus des considérations autour de la toxicité, de la résistance au vieillissement en conditions réelles (humidité, flash lumineux, acidité ...), des propriétés mécaniques et surtout de la conservation des propriétés lors de

la mise en forme pour les applications (insertion dans une matrice, mise sous film, broyage etc …). Ce dernier aspect fait d'ailleurs l'objet aussi de recherches purement fondamentales et le comportement après mise en forme des composés à SCO est un champ d'investigation en plein essor, notamment sur la famille des complexes de fer-triazoles.

La plupart de ces exigences font partie des objectifs principaux des recherches en ingénierie moléculaire, et sont largement étudiées. Cependant, il apparait, de façon surprenante, que l'aspect reproductibilité est à ce jour quasi-inexistant de la littérature. Pourtant, il n'est absolument pas évident que cette exigence soit remplie par les composés à SCO, et il apparait indispensable aujourd'hui, alors que les applications sont de plus en plus à portée de main, de s'interroger à ce sujet et de mener de réelles investigations concernant l'usure de ces matériaux. Ce point constitue un des objectifs de cette thèse, et est traité en **chapitre IV** à travers la mise en œuvre d'une technique expérimentale d'analyse nouvelle de la fatigabilité structurale des matériaux, et son application au cas de complexes à conversion graduelle.

Dans tous les cas ne perdons pas de vue que recherches appliquée et fondamentale sont étroitement liées, l'une se nourrissant de l'autre, et *vice versa*. Si, effectivement, certaines applications apparaissent envisageables avec les matériaux à SCO, comme évoqué dans ce paragraphe, la majeure partie des questions qui se posent reste encore au niveau fondamental. Le travail présenté ici se situe dans le cadre d'une recherche purement fondamentale avec, en arrière fond, une préoccupation pour l'optimisation des caractéristiques des matériaux à SCO.

I-2- Aspects structuraux

La SCO induit des modifications majeures, par exemple de propriétés magnétiques et optiques, comme cela a été exposé précédemment, mais ces changements sont indissociables de réarrangements structuraux importants. La SCO débute avec la modification de l'état électronique de l'ion métallique, qui se répercute tout d'abord sur les liaisons métal-ligand, puis s'étend à tout l'octaèdre de coordination. En changeant de forme, la première sphère de coordination entraîne une modification globale de la molécule qui se propage à tout l'arrangement cristallin. De l'ensemble de la structure et de ses modifications dépendent les propriétés physiques du complexe. Une parfaite connaissance et une compréhension approfondie des propriétés structurales des matériaux à SCO est donc une étape indispensable non seulement à la compréhension du phénomène de SCO lui-même mais aussi au développement industriel de ces matériaux. De façon générale, les études structurales des solides cristallins se basent sur une méthode de prédilection : la diffraction des rayonnements (X et neutron). La diffraction donne accès aux propriétés structurales des matériaux

lorsque ceux-ci sont disponibles à l'état cristallin, celui-ci pouvant se présenter sous forme de poudre polycristalline ou sous forme de monocristaux. Cette approche permet, bien sûr, la détermination des structures cristallines, avec leur cortège d'informations allant des positions atomiques aux paramètres de déplacements atomiques, eux-mêmes très riches en information [Wilson 2009]. Mais la diffraction des rayonnements offre aussi une autre palette d'informations accessibles *via*, par exemple, l'étude des cristallites (taille, morphologie, microdistorsions, défauts …) ou l'étude des variations des propriétés en fonction d'une contrainte extérieure telles que les tenseurs de dilatation, de compressibilité ou les études des transitions de phases par exemple. D'ailleurs, le domaine d'étude de la SCO a servi de support pour pousser le développement de certaines techniques d'investigations structurales sous contraintes telles que la diffraction sous pression, la photo-cristallographie et la diffraction résolue en temps [Guionneau et Collet 2013].

Dans cette partie, certains aspects structuraux en relation avec la SCO, issus majoritairement d'investigation par diffraction et utiles dans la suite de ce travail, seront rappelés. Le déroulement de la SCO depuis son origine électronique jusqu'à ses conséquences macroscopiques, va être abordé sous l'angle des propriétés structurales et illustré à l'aide de quelques exemples de matériaux à SCO. Partant de la première sphère de coordination et élargissant jusqu'à l'échelle du cristal même, nous allons donc voir ci-après les conséquences structurales de la SCO en indiquant, lorsque, en retour, une influence des propriétés structurales sur la SCO a été identifiée dans la littérature.

I-2-1- La première sphère de coordination

I-2-1-1 Distances Fe-Ligand

Comme nous l'avons évoqué, le changement d'état de spin du métal est dû à la modification de remplissage électronique des orbitales e_g et t_{2g} de l'ion métallique. Or, le remplissage des orbitales influe directement sur une caractéristique structurale importante : les distances métal-ligand.

Dans l'état HS (t_{2g}^4 e_g^2), le peuplement des orbitales e_g, combinaisons antiliantes des orbitales d du métal avec les orbitales donneuses des ligands, dont les lobes pointent en direction des ligands coordonnés à l'ion, les repoussent, ce qui est à l'origine de distances métal-ligand plus longues que dans l'état BS.

Dans l'état BS par contre, les orbitales σ occupées du ligand recouvrent mieux les orbitales e_g de l'ion, moins peuplées, ou même vides dans le cas de l'ion Fe^{II}, ce qui favorise les interactions σ. De

même, si les orbitales π* du ligand sont vides, les orbitales t_{2g} occupées du métal les recouvrent mieux, ce qui favorise les interactions de rétro-donation π (figure 15).

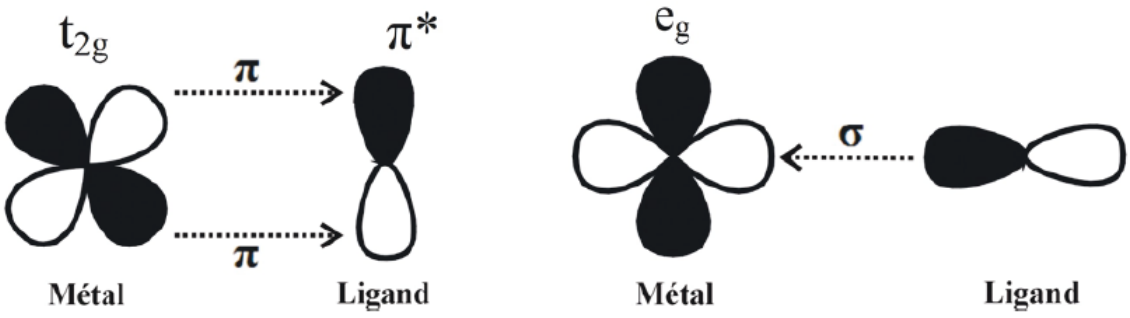


Figure 15 Illustration d'une interaction π (à gauche) et d'une interaction σ (à droite).

La SCO HS→ BS s'accompagne donc d'un raccourcissement des distances fer-ligand, et d'une contraction de la sphère de coordination et, à l'inverse, la SCO BS→ HS s'accompagne naturellement d'une élongation de ces distances et donc d'une dilatation de la sphère de coordination.

Notons que d'autres facteurs peuvent aussi influencer ces variations de distance métal-ligand, dans une moindre mesure :

- la géométrie des ligands, et leur capacité à se déformer est à prendre en compte, elle est détaillée dans le paragraphe suivant,
- l'effet Jahn-Teller peut tordre l'octaèdre en provoquant l'allongement ou le raccourcissement de certaines distances
- la nature des atomes donneurs : les liaisons Fe - N sont, par exemple, plus affectées que les liaisons Fe - O.

La grande majorité des complexes à SCO étudiés ont une sphère de coordination du type $Fe-N_6$. Une recherche dans la Cambridge Structural Database rapporte pour l'état HS des distances Fe-N de l'ordre de 2,18 Å en moyenne, et variant principalement entre environ 2,10 Å et 2,25 Å, et dans l'état BS, des distances autour de 1,97 Å, variant entre 1,90 Å et 2,05 Å environ (figure 16).

Cette différence de longueurs de liaisons Fe-N entre les états BS et HS est donc utilisée pour caractériser l'état de spin, et ce depuis le début des investigations structurales des matériaux à SCO [König 1970], l'acuité des valeurs de références s'affinant avec l'accumulation de données fiables [Guionneau 2004]. Cette différence permet aussi de caractériser le degré de conversion d'un matériau. En effet, dans le cas où la conversion est partielle sur un même site cristallographique du fer, les distances Fe-N obtenues lors de la détermination de la structure cristalline résulte d'une

moyenne des distances Fe-N des états BS et HS pondérée par le degré de conversion. A titre d'exemple cette méthode a été employée avec succès pour estimer le degré de conversion en fonction de la cinétique de refroidissement dans le complexe [Fe(picen)$(NCS)_2$] [Létard 2012].

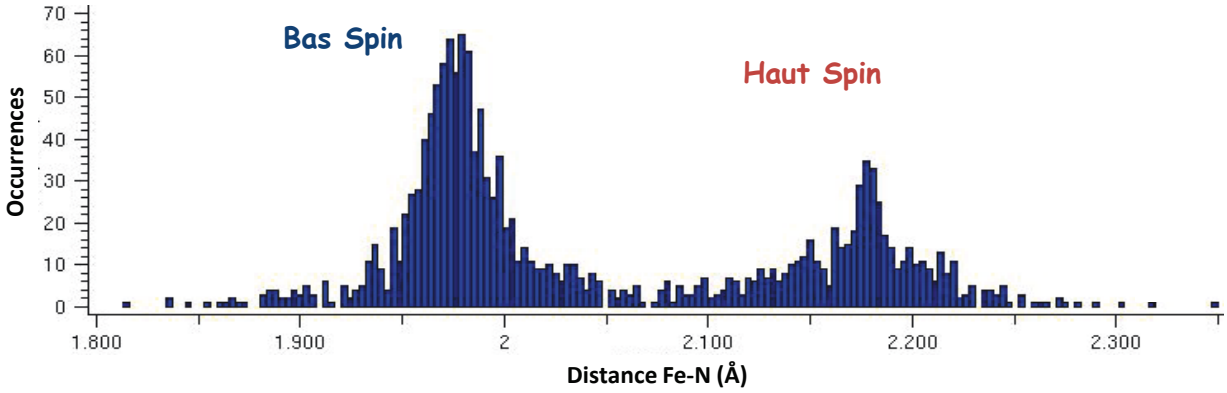


Figure 16 Histogramme des distances Fe-N des complexes de fer dont la sphère de coordination est composée de six atomes d'azote. Seules les 1243 structures de la Cambridge Structural Database résolues sur monocristal sont considérées (recherche CSD effectuée en novembre 2012).

I-2-1-2 Considérations sur l'Octaèdre Fe-N_6

I-2-1-2-1 Déformation à la SCO : généralités

Le raccourcissement des distances Fer-ligand exerce des contraintes sur le polyèdre de coordination du fer et entraîne ainsi une modification globale de sa géométrie. Les contraintes dépendent principalement de la géométrie des ligands et de la manière dont ils s'accommodent du raccourcissement des distances Fe-N.

- Ainsi, dans les complexes monodentes avec des ligands de type R-tétrazoles par exemple, tels que le [Fe$(ptz)_6$]$(BF_4)_2$, la géométrie du polyèdre de coordination Fe-N_6 est celle d'un octaèdre quasi parfait dans les deux états de spin, le raccourcissement des distances fer-ligand entrainant simplement une contraction isotrope de l'octaèdre [Alvarez 2003]. Le même comportement est observé dans les matériaux de type Fe-triazole dont la structure cristalline est basée sur des chaînes 1D correspondant à la répétition du motif -(Fe(triazole)3)- [Grosjean 2013]. Pour cette famille de matériaux, la SCO ne s'accompagne pas d'une déformation globale de l'octaèdre FeN_6.
- Les sphères de coordination des complexes aux ligands chélates, étymologiquement en forme de pince (figure 17-a)), subissent pour leur part une distorsion de leur géométrie lors de la SCO BS→ HS : proche de celle d'un l'octaèdre idéal (O_h) dans l'état bas spin, leur géométrie se tord et évolue vers celle d'un prisme trigonal (D_{3h}) dans l'état haut spin. Sur la base d'une approche théorique, Alvarez explique cette modification de géométrie par la rigidité des ligands bidentés, en définissant le paramètre de morsure b comme étant le rapport de la distance donneur–donneur d du

ligand bidenté, avec celui de la distance moyenne métal-donneur, r (figure 17-b)). Dans un ligand bidenté rigide, la distance d varie peu, alors que r augmente lors de la conversion de spin BS→ HS. L'angle de morsure α, tout comme le paramètre b, diminuent alors, ce qui entraîne une torsion (twist) de la sphère de coordination du métal, impliquant son évolution de la géométrie d'un octaèdre régulier vers une proche d'un prisme trigonal (figure 18). Notons que l'examen d'un grand nombre de structures cristallines a permis d'aboutir parallèlement et conjointement aux mêmes conclusions [Guionneau 2004].

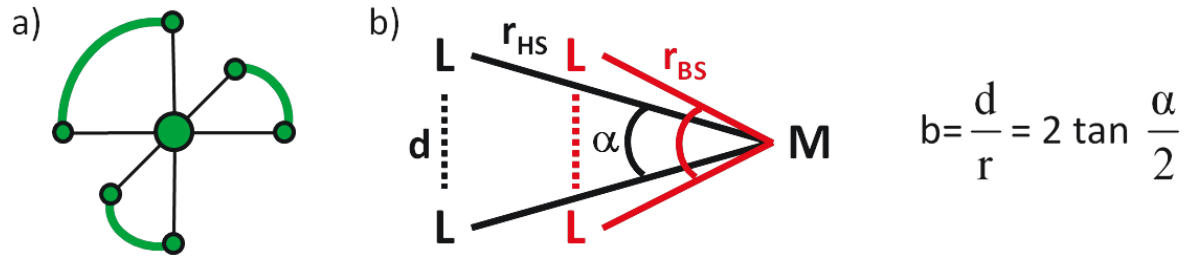


Figure 17 a) Représentation schématique du polyèdre de coordination Fe-N6 dans le cas d'un ion à 3 ligands chélates bidentés,

b) Définitions de l'angle de morsure α, et du paramètre de morsure b dans le cas d'un ligand bidenté (d'après [Alvarez 2003]).

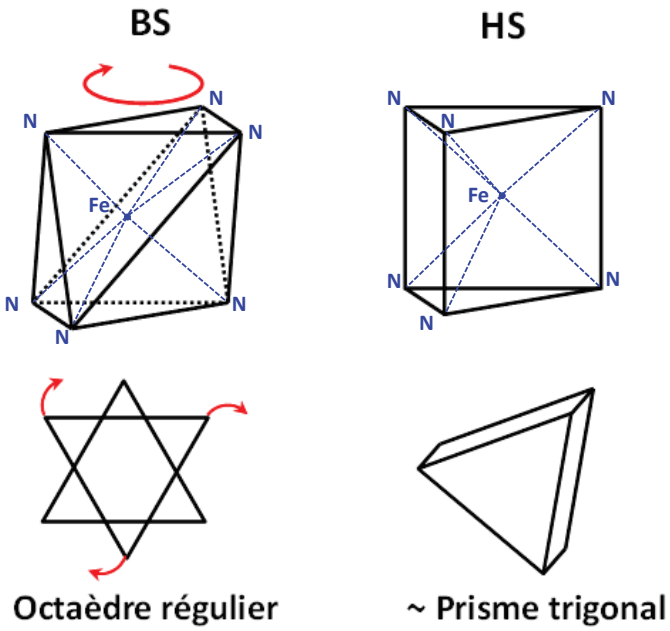


Figure 18 Evolution de la géométrie de la sphère de coordination du métal d'un complexe à 3 ligands bidentés lors de la conversion de spin.

- Dans le cas des composés $[Fe(chélate)_2(NCS)_2]$ tels que ceux de la famille de $[Fe(PM\text{-}L)_2(NCS)_2]$ majoritairement étudiés dans cette thèse, la fermeture de l'angle de morsure des ligands chélates lors de la conversion BS⟶HS s'observe bien, mais la présence des deux ligands monodentes thiocyanates tempère cette évolution : les angles NFeN sous-tendus par les bras thiocyanates s'ouvrent, compensant ainsi la tendance de l'environnement du métal à se tordre en prisme trigonal.

La distorsion de la sphère de coordination dans l'état HS est donc moins importante dans ces composés que dans ceux à trois ligands bidentés. Cette évolution de la géométrie moyenne de la première sphère de coordination lors de la SCO sera étudiée en détail dans le cas d'une conversion graduelle dans le **chapitre III** de cette thèse.

- Enfin, notons qu'il existe des complexes à ligands chélates multidentes, se liant à l'ion métallique grâce à 3, 4 ,5 ou même 6 liaisons [Halcrow 2009, Matouzenko 2006, 2009]. Bien sûr, la plus grande rigidité de ces ligands entraîne dans les cas favorables une déformation très importante de l'octaèdre, mais il n'est pas rare que le phénomène de SCO HS⟶BS soit tout simplement bloqué car la déformation qu'imposerait le raccourcissement des distances Fe-ligands n'est pas compatible avec la géométrie des ligands.

I-2-1-2-2 Corrélations structure-propriété : exemples des complexes [Fe(PM-L)$_2$(NCS)$_2$]

En guise de préambule, donnons quelques informations sur la famille de complexes [Fe(PM-L)$_2$(NCS)$_2$], imaginée et étudiée à l'ICMCB depuis 15 ans, et qui constitue une réelle base de données structurales pour l'étude de corrélations structure-propriétés. En effet, d'une part cette famille sert à illustrer ce chapitre introductif et d'autre part une partie des travaux de thèse concerneront certains de ses complexes.

Dans les années 90, les complexes polymériques étaient connus pour leur grande coopérativité, mais une polémique existait sur la possibilité d'obtenir des composés mononucléaires aussi coopératifs, présentant des hystérèses thermiques larges. Le complexe [Fe(bpp)$_2$](CF$_3$SO$_3$)$_2$. H$_2$O, avec une hystérèse exceptionnelle de près de 140K [Buchen 1996], prouvait que ce but pouvait être atteint, notamment par le biais d'interactions π- π propres aux cycles aromatiques des ligands bpp. La famille de composés de formule générale [Fe^{II}(PM-L)$_2$(NCS)$_2$] (PM = N-2'-pyridylméthylène, L = ligand aromatique) (figure 19) a alors été créée par J.F. Létard et coll. à la fin des années 90 notamment dans le but d'augmenter la coopérativité en augmentant la longueur du ligand aromatique. Au sein de cette famille, [Fe(PM-PEA)$_2$(NCS)$_2$] révèle une hystérèse de 37 K [Létard 1997] qui reste parmi les plus larges obtenues à ce jour même si d'autres complexes moléculaires relativement similaires chimiquement et présentant des hystérèses de largeur semblable ont par la suite été obtenus. Citons notamment le complexe moléculaire [Fe(dpp)$_2$(NCS)$_2$].py qui présente une hystérèse de 40K [Zhong 1998] dont l'origine a d'ailleurs été clairement reliée à la présence d'un fort réarrangement structural associé à la SCO [Kusz 2011, Shepherd 2012-a]. La famille [Fe^{II}(PM-L)$_2$(NCS)$_2$] n'a cessé de s'étoffer depuis, même si rapidement, l'augmentation de la taille des ligands aromatiques s'est révélée inadaptée pour accroitre encore plus la coopérativité. En effet, une réduction drastique de la coopérativité a été observée avec l'allongement des ligands, imputable à l'inclusion de molécules de solvant entre les ligands trop volumineux, et se soldant même dans certains cas par la disparition de

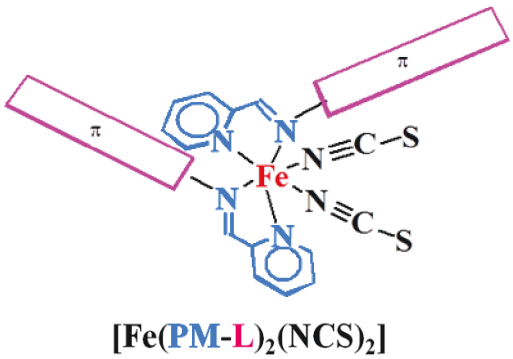
la SCO [Marchivie 2003-b]. Cette famille s'est pourtant révélée particulièrement appropriée à la recherche en ingénierie moléculaire dans la mesure où elle constitue une véritable base de données de complexes à conversion de spin chimiquement très semblables mais aux comportements magnétiques très divers (tableau 1). En effet, elle couvre quasiment tous les types de transitions et conversions connus, de la transition abrupte avec hystérèse à la conversion très peu coopérative en passant par la conversion incomplète [Guionneau 2004, Létard 2008, Buron-Le Cointe 2012]. Cette famille est donc naturellement utilisée pour élucider les corrélations structure-propriété des composés à conversion de spin du Fe^{II} [Guionneau 1999, 2001, 2002, 2004, 2007, 2008, Marchivie 2002, 2003, 2005 ; Legrand 2008, Ichiyanagi 2006].

Tableau 1 Exemple de quelques complexes de la famille des $[Fe(PM\text{-}L)_2(NCS)_2]$, avec donnée du type de conversion, de la valeur de $\Delta T_{80\text{-}20}$ caractérisant le caractère abrupte de la SCO, de la température $T_{1/2\downarrow}$, et de la largeur de l'hystérèse $\Delta T_{1/2}$.

Composé [référence]	type de SCO ($\Delta T_{80\text{-}20}$ (K))	$T_{1/2\downarrow}$ (K)	$\Delta T_{1/2}$ (K)
$[Fe(PM\text{-}PEA)_2(NCS)_2]$ [Létard 1997, Guionneau 1999]	abrupte 29	188	40
$[Fe(PM\text{-}BiA)_2(NCS)_2]$-I [Létard 1998, Guionneau 1999]	très abrupte 5	168	5
$[Fe(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$ [Guionneau 1999]	graduelle 60	189	0
$[Fe(PM\text{-}TeA)_2(NCS)_2]$.0,5MeOH [Guionneau 1999]	graduelle, incomplete 140	125	0
$[Fe(PM\text{-}BiA)_2(NCS)_2]$-II [Létard 2003]	graduelle 81	190	0
$[Fe(PM\text{-}TheA)_2(NCS)_2]$-II [Guionneau 2004]	graduelle 85	243	0
$[Fe(PM\text{-}NEA)_2(NCS)_2]$ [Létard 2008]	très graduelle 95	204	0

Tous les membres de cette famille correspondent à la représentation schématique donnée par la figure 19. Un ion fer (II) est coordinné à 6 atomes d'azote comme suit :

- 2 bras thiocyanate NCS coordinés à l'atome de fer *via* leur atome d'azote
- 2 groupes N-2'-pyridylméthylène coordinnés à l'atome de fer *via* deux atomes d'azote chacun, ces deux groupes étant eux-mêmes chacun lié à un ligand aromatique, noté L, à forte délocalisation d'électrons π.



[Fe(PM-L)$_2$(NCS)$_2$]

Figure 19 Représentation schématique des complexes mononucléaires de la famille des [Fe(PM-L)$_2$(NCS)$_2$]. Le rectangle rose représente le ligand aromatique L, les groupements représentés en bleu sont les groupements PM= N-2'-pyridylméthylène.

La famille des [Fe(PM-L)$_2$(NCS)$_2$] a permis de constituer une base de données structurales et de comprendre un certain nombre de corrélations entre les caractéristiques structurales, notamment du polyèdre de coordination (figure 20-a)) et les propriétés magnétiques dans ces complexes. A cette occasion il a été introduit quelques paramètres structuraux, définis ci-après et très largement repris dans la littérature.

- Le paramètre global de distorsion octaédrique Σ,

$$\Sigma = \sum_{i=1}^{12} (|\alpha_i - 90°|)$$

représente la somme des écarts à 90° des douze angles cis α_i=NFeN (figure 20-b)) [Drew 1995, Guionneau 2001, 2002], et donne une mesure générale de la déviation du polyèdre FeN_6 d'une géométrie octaédrique idéale. Dans un octaèdre parfait, chacun des 12 angles α_i vaut 90°, et Σ est nul dans ce cas. La régularisation du polyèdre de coordination lors de la SCO HS→ BS se traduit par la diminution de la valeur de Σ. Dans les [Fe(PM-L)$_2$(NCS)$_2$], cette diminution est proche de 40%, avec Σ(HS) entre 80 et 90°, et Σ(BS) entre 40 et 60°.

Le paramètre Σ informe uniquement sur l'état de spin du complexe. Il en va de même du paramètre ζ, défini comme la somme des déviations des six distances Fe-N de la valeur moyenne <Fe-N> [Buron-Le Cointe 2012] :

$$\zeta = \sum_{i=1}^{6} |(Fe - N_i) - < Fe - N >|$$

Quasi nul dans l'état BS, et de l'ordre de quelques dixièmes d'Ångström dans l'état HS, sa valeur est caractéristique de l'état de spin du complexe.

- Le paramètre global de distorsion trigonale θ

Il est dérivé de l'angle dit de « twist » trigonal [Drew 1995, McCuster 1996], et est plus spécifique. Cet angle NFeN, appelé angle de twist θ, est mesuré sur la projection sur le plan médian contenant l'ion métallique des deux faces triangulaires de l'octaèdre le long de son pseudo axe 3. θ mesure 60° dans un octaèdre parfait (O_h), et 0° dans un prisme trigonal (D_{3h}). En fonction de l'orientation, 24 angles de twist se distinguent. Dans le cas des composés de la famille des $[Fe(PM\text{-}L)_2(NCS)_2]$, un angle particulier, noté θ_{NCS} , situé à l'opposé des deux bras thiocyanates, caractérise spécifiquement la distorsion liée aux bras thiocyanates NCS et aux ligands aromatiques (figure 20-c)). Cet angle, lié aux interactions intermoléculaires impliquant principalement les bras thiocyanates, vaut entre 30 et 40° dans l'état HS. Il a été montré que, pour cette famille de matériaux, la valeur de cet angle est inversement proportionnelle à la coopérativité du matériau [Marchivie 2003]. En d'autres termes, plus la distorsion liée aux ligands thiocyanates est importante dans l'état HS, plus la SCO est abrupte.

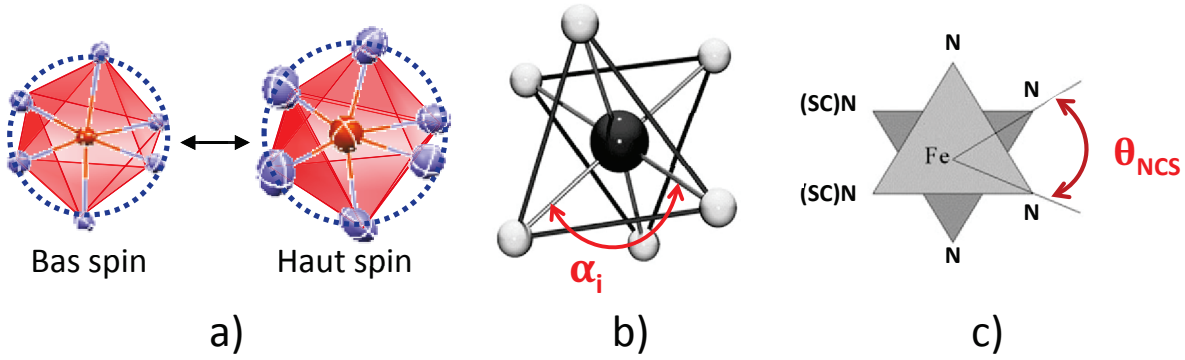


Figure 20 Schéma de l'environnement de l'ion Fer(II) dans les complexes de type $[Fe(PM\text{-}L)_2(NCS)_2]$.
a) Octaèdre de coordination Fe-N_6 du $[Fe(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$ dans les états HS (300K) et BS (105K). Ces structures sont présentées dans le chapitre III.
b) Angles α_i utilisés pour calculer le paramètre global de distorsion octaédrique Σ [Guionneau 2001].
c) Angles de twist θ [Marchivie 2003] pris en compte dans la définition de Θ [Marchivie 2005].

L'angle $\Theta = \sum_{i=1}^{24} (|60 - \theta_i|)$ défini comme la somme des écarts à 60° de chacun des 24 angles de twist de l'octaèdre, a été introduit pour tenir compte de l'ensemble de la géométrie de l'octaèdre, et s'appliquer à un plus grand nombre de complexes [Marchivie 2005]. Là encore, Θ est nul dans le cas d'un octaèdre parfait, et plus sa valeur augmente, plus la géométrie du polyèdre se rapproche de celle d'un prisme trigonal. Ce paramètre traduit une vision globale de la disposition des ligands et de la distorsion de l'octaèdre qu'ils causent. Θ_{HS} se révèle d'ailleurs proportionnel à la coopérativité du composé, ce qui constitue une seconde relation structure-propriété [Marchivie 2005]. De surcroît, l'ampleur de la modification géométrique du polyèdre à la SCO, traduite par la variation de distorsion ΔΘ entre les états HS et BS, a pu être, pour sa part, corrélée à la stabilité de l'état HS. Ainsi, ΔΘ est inversement proportionnelle à $T_{1/2}$, ou plus concrètement, plus le réarrangement structural lié à la déformation de l'octaèdre est important, plus l'état HS est stabilisé

[Marchivie 2005]. La relation de proportionnalité entre $T_{1/2}$ et T(LIESST) [Létard 1999, 2005, 2006 Marcén 2002], entraîne *de facto* une quatrième relation structure-propriété reliant l'ampleur de la modification structurale de l'environnement octaédrique du fer à la stabilité de l'état photo-induit : dans les $[Fe(PM\text{-}L)_2(NCS)_2]$, $\Delta\Theta$ est proportionnel à T(LIESST) : plus $\Delta\Theta$ augmente, plus T(LIESST) augmente. Cette relation entre $\Delta\Theta$ et T(LIESST), qui a été mise en évidence sur la base de données structurales [Marchivie 2005], a donné une piste formidable pour guider vers des matériaux à haute température de photo-conversion. A noter que récemment, une approche théorique a démontré le caractère universel de cette relation [Boilleau 2012].

Dans le cas particulier des $[Fe(PM\text{-}L)_2(NCS)_2]$, le paramètre Θ traduit bien les contraintes imposées par les ligands à l'octaèdre $Fe\text{-}N_6$ lors de la SCO, et leur influence sur le comportement magnétique. Mais d'une manière générale, la SCO implique des distorsions difficilement prévisibles de l'ensemble de la molécule.

I-2-2- Déformation moléculaire induite par la SCO

Lors de la SCO, la géométrie de la molécule se modifie du fait du raccourcissement des distances Fe-Ligand, tout en respectant les contraintes imposées par les ligands, et cette réorganisation sera différente pour chaque composé, et difficilement prévisible. Il apparaît donc impossible de donner des tendances générales. La déformation de la molécule est pourtant primordiale car elle influence souvent le comportement magnétique des complexes. Nous allons voir ci-après quelques exemples, choisis dans la littérature, et illustrant bien l'influence de la géométrie moléculaire sur la SCO. Tout d'abord les complexes des sels de $[Fe(1\text{-}bpp)_2]^{2+}$ exposés ci-dessous présentent un bon exemple de corrélations entre géométrie moléculaire et propriétés magnétiques, les complexes à ligands polydentes illustrent aussi très bien les contraintes imposées par le raccourcissement des distances Fe-Ligand sur la géométrie moléculaire, et les conséquences sur les propriétés magnétiques.

Il est vraisemblable qu'à l'instar des $[Fe(PM\text{-}L)_2(NCS)_2]$, chaque famille de complexes puisse être décrite à l'aide de paramètres géométriques propres, qui permettraient d'établir de nouvelles corrélations structure-propriété. Les familles assez fournies pour que des généralités puissent être dégagées sont cependant peu nombreuses. C'est le cas de la famille des complexes du sel $[Fe(1\text{-}bpp)_2]^{2+}$ qui compte de nombreux complexes aux anions divers, ou aux ligands dérivés du bpp. La géométrie de ces complexes peut être décrite à l'aide de deux angles:

- ϕ décrit la rotation d'un ligand vis-à-vis de l'autre autour de l'ion Fe^{II}, tel que l'angle N(bipyridine)-Fe- N(bipyridine) soit inférieur à 180°, et
- θ représente l'angle de torsion du plan d'un ligand autour de son axe Fe-N(bipyridine) par rapport au plan de l'autre ligand, tel que l'angle dièdre autour des deux plans moyens soit inferieur à 90° (figure 21-a)) [Halcrow 2009] .

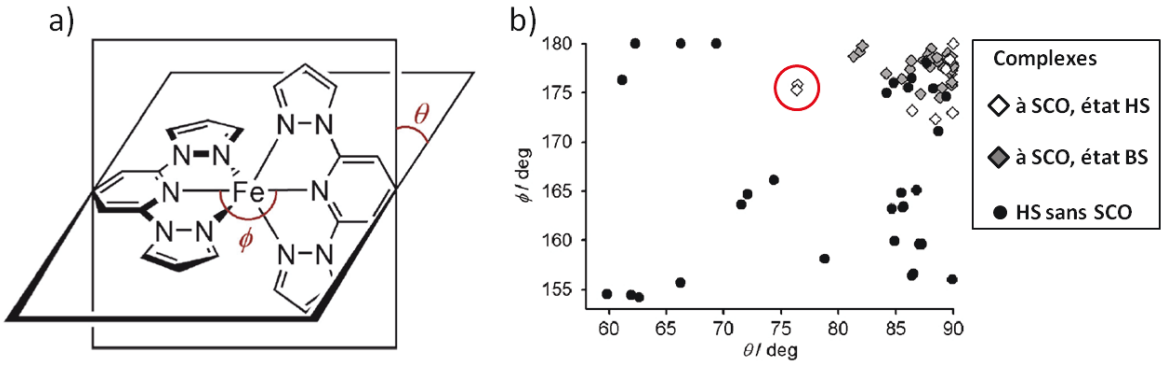


Figure 21 a) Représentation du cation $[Fe(1\text{-}bpp)_2]^{2+}$ et des deux angles ϕ et θ décrivant sa géométrie.
b) Graphe de ϕ en fonction de θ pour les complexes du $[Fe(1\text{-}bpp)_2]$ toujours HS ne subissant pas de SCO (cercles noirs), ceux subissant une SCO dans leurs états HS (losanges blancs) et BS (losanges gris). Les structures moléculaires des complexes sont à pression atmosphérique et aux températures auxquelles les états HS et BS sont purs. Le cas des complexes HS encerclés en rouge est discuté dans le texte [adapté de Halcrow 2009 et 2011].

La géométrie BS de ces complexes est caractérisée par un angle ϕ proche de 180° et un angle θ proche de 90° (complexes BS représentés par les losanges gris du graphe b) de la figure 21). Les complexes HS présentant une SCO (complexes HS à SCO représentés par des losanges blancs) ont une géométrie assez proche de la géométrie BS, et ceux s'en écartant trop sont bloqués dans cet état de spin (complexes toujours HS représentés par des cercles noirs), le réarrangement structural qu'impliquerait la modification de la molécule pour atteindre la géométrie régulière de l'état BS est alors trop important. Deux complexes de cette famille présentent des transitions fortement coopératives et à étapes, et cette originalité se retrouve sur leur géométrie : dans l'état HS, ces complexes présentent un angle dièdre θ faible (losanges blancs encerclés en rouge sur le graphe b) de la figure 21), et la variation de cet angle pour atteindre l'état BS est aux alentours de 5°, alors que pour les autres complexes à SCO de cette famille, elle est inférieur à 0,6°. Dans cette série de complexes comme dans celle des $[Fe(PM\text{-}L)_2(NCS)_2]$, une grande réorganisation structurale est liée à une forte coopérativité. Cette famille de complexes montre bien à quel point la géométrie initiale de la molécule, et la déformation qu'elle subit à la SCO, sont importantes dans la présence de la SCO.

De même, la forme des molécules peut influencer la température de transition en stabilisant un état de spin. La série de trois complexes à ligand chélate hexadente L_6 illustre l'influence de la rigidité de la structure sur la stabilité de l'état HS. Les trois composés $[Fe(L_6)](BF_4)_2$ aux ligands L_6=

HPy-DEPA, HPy-EPPA et HPy-DAPP [Matouzenko 2006, 2009] diffèrent par la taille de deux des anneaux du ligand, qui comprennent entre 2 et 3 groupes méthylènes chacun (figure 22). Plus les anneaux sont grands, plus la température de transition est basse, car les anneaux les plus gros imposent de plus grandes contraintes sur les ligands lors de la SCO et stabilisent ainsi l'état HS moins compact. Les températures $T_{1/2}$ sont donc régies par le choix du ligand (figure 22):

x=y=2 : $[Fe(HPy\text{-}depa)]^{2+}$, $T_{1/2}$=455K
x=2, y=3 : $[Fe(HPy\text{-}eppa)]^{2+}$, $T_{1/2}$=320K
x=y=3 : $[Fe(HPy\text{-}dapp)]^{2+}$, $T_{1/2}$=125K

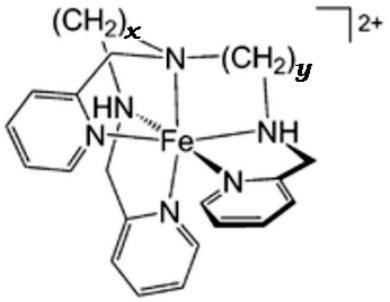
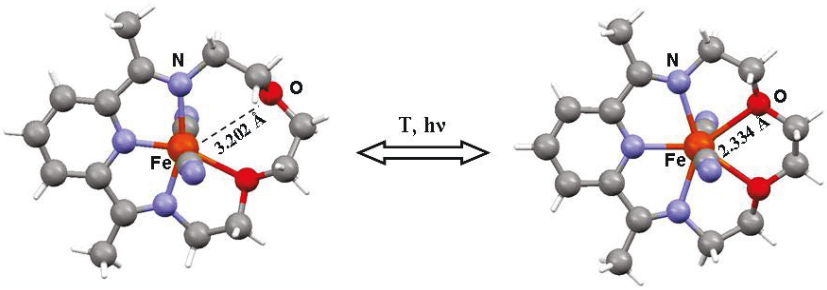


Figure 22 Représentation schématique des complexes $[Fe(L_6)](BF_4)_2$ aux ligands hexadentes L_6= HPy-DEPA, HPy-EPPA et HPy-dapp (inspiré de [Matouzenko 2006, 2009]).

Par ailleurs, le comportement du complexe $[Fe(L_{222})(CN)_2].H_2O$ constitue un exemple extrême de la relation entre SCO et géométrie moléculaire. En effet, ce complexe présente une réorganisation moléculaire majeure liée à la SCO. Ce complexe est de coordinance 7 dans l'état HS, avec un ligand en forme de couronne créant 5 liaisons avec l'ion Fe^{II} et deux ligands cyanure. Il présente une transition de spin très coopérative, avec hystérèse, à laquelle est associée une transition de phase cristallographique fortement reconstructrice et inédite puisque sa coordinance change : dans l'état bas spin, une liaison Fe-ligand se rompt et l'ion devient hexa-coordiné (figure 23). Ce changement de coordinance est intimement lié au phénomène de SCO, c'est le moyen qu'a trouvé le ligand rigide pour s'accommoder des contraintes induites par le raccourcissement des liaisons Fe-ligand, il est en outre parfaitement réversible et reproductible [Guionneau 2007]. Ce changement de coordinence associé à la SCO qui se produit de façon réversible à l'état solide reste unique à ce jour et malgré de nombreux efforts, aucun autre matériau présentant ce phénomène n'a pu être obtenu, y compris dans la même famille de complexes [Sinito 2012, Wang 2012].



Bas Spin-6 (FeN_3C_2O) **Haut Spin-7 ($FeN_3C_2O_2$)**

Figure 23 Schéma du complexe $[Fe(L_{222})(CN)_2]\bullet H_2O$ et structures moléculaires HS et BS montrant la modification de la sphère de coordination d'un état haut spin hepta-coordiné à un état bas spin hexa-coordiné [Guionneau 2007].

I-2-3- L'arrangement cristallin

La géométrie de la molécule et ses modifications éventuelles à la SCO influencent à leur tour l'architecture du matériau. L'arrangement cristallin dans les complexes à SCO est basé principalement sur les interactions intermoléculaires comme les liaisons hydrogène et les liaisons π-π entre cycles aromatiques, ainsi que sur les contacts de Van der Waals. L'ensemble de ces contacts assure la transmission de l'information de commutation de l'état de spin. Ainsi, leur topologie et leur force est la cause de la coopérativité dans les complexes mononucléaires. Les solvants ou contre-ions présents dans la structure participent à la cohésion cristalline et peuvent donc aussi influencer les propriétés magnétiques des matériaux, d'une manière que la description des structures cristallines explique souvent. Lors de la SCO, l'évolution de l'arrangement cristallin est tout aussi imprévisible que celui de la molécule. Par ailleurs, celui-ci peut évoluer différemment suivant la contrainte à l'origine de la SCO, les phases photo-induites, piezo-induites et thermo-induites peuvent [Buron-Le Cointe 2012, Pillet 2012] ou non [Legrand 2007, Shepherd 2012-b] être identiques suivant les complexes considérés. Voyons quelques exemples de la mise en évidence du rôle d'interactions intermoléculaires sur la SCO.

I-2-3-1 Les interactions π- π

La majorité des complexes à SCO contient des hétérocycles azotés et/ou des ligands à base de groupements phényles donneurs, et les molécules s'associent souvent à l'aide de liaisons π-π, qui sont des acteurs importants de leur coopérativité.

Les complexes du type $[Fe(L_{\pi-\pi})_2(NCS)_2]$, avec $L_{\pi-\pi}$ = btz, bipy, phen ou dpp (figure 24-b)), illustrent bien le rôle des interactions π- π. Sans être isostructuraux, ils s'associent tous de façon similaire : les ligands aromatiques de molécules voisines face à face (figure 24-c)). Plus le nombre et la force de ces interactions sont importants et plus les complexes sont coopératifs [Real 2003]. Ainsi, la SCO du $[Fe(btz)_2(NCS)_2]$ est graduelle et incomplète, alors que celles des $[Fe(bipy)_2(NCS)_2]$ et $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ sont très coopératives, discontinues sans hystérèse, ou avec une hystérèse de 1K suivant les polymorphes, et enfin, celle du $[Fe(dpp)_2(NCS)_2]$ est fortement coopérative et présente une hystérèse de 40K (figure 24-a)). De même, l'investigation des complexes de la série $[Fe(abpt)_2(A)_2]$, avec A= tcm, tcnome ou tcnoet, a clairement mis en évidence le lien entre la présence d'interactions π-π et la SCO [Dupouy 2008]. En effet, dans cette famille de matériaux, la géométrie de ce type d'interactions conditionne directement la présence de la SCO : des interactions frontales induisent une SCO alors que des interactions « de côté » la bloquent.

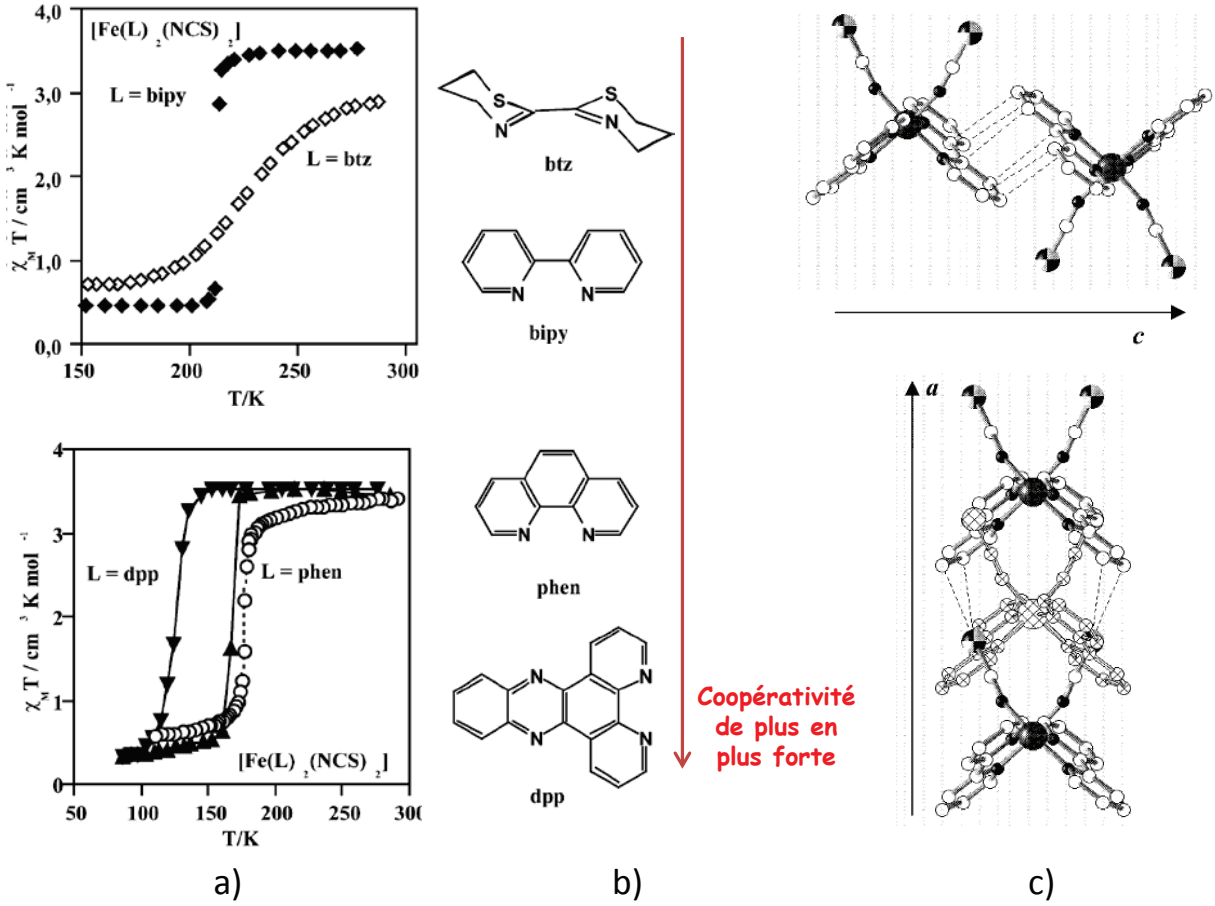


Figure 24 a) Propriétés magnétiques des complexes $[Fe(L_{\pi-\pi})_2(NCS)_2]$, avec $L_{\pi-\pi}$ = btz, bipy, phen et dpp, b) représentation des ligands btz, bipy, phen et dpp de type $L_{\pi-\pi}$, c) Arrangement cristallin des complexes $[Fe(L_{\pi-\pi})_2(NCS)_2]$, avec $L_{\pi-\pi}$ = btz, bipy, phen et dpp , en haut selon l'axe c, avec mise en évidence des interactions π-π, en bas selon l'axe a, avec mise en évidence d'interactions hydrogène entre le soufre des ligands thiocyanates et les ligands aromatiques de molécules voisines [d'après Real 2003].

L'ingénierie moléculaire n'est cependant pas aussi simple, et le comportement des composés reste difficilement prévisible. La série de complexes $[Fe(PM\text{-}L)_2(NCS)_2]$ illustre cette difficulté : l'allongement des ligands aromatiques avait pour but d'accroitre la coopérativité de ces complexes, mais il a favorisé l'inclusion de molécules de solvant dans la structure qui ont affaibli les interactions π-π , et entrainé une diminution de la coopérativité [Marchivie 2003-b].

I-2-3-2 Les interactions intermoléculaires de type liaisons hydrogène

Dans les complexes de la série $[Fe(PM\text{-}L)_2(NCS)_2]$, comme dans celle des $[Fe\ (L_{\pi-\pi})_2(NCS)_2]$ évoquée ci-dessus (figure 24), des liaisons hydrogène relativement conséquentes pour ce type de composés moléculaires lient les ligands thiocyanates aux ligands aromatiques des molécules voisines. Par exemple, la distance S…C déterminée par DRX dans la famille des $[Fe(PM\text{-}L)_2(NCS)_2]$ est proportionnelle à la grandeur $\Delta T_{80\text{-}20}$, intervalle de température entre les états 80% HS et 20% HS rendant compte de la coopérativité. L'établissement de cette corrélation entre la force des liaisons

hydrogène S…H-C et la coopérativité a prouvé sans équivoque l'influence de ces liaisons sur le comportement magnétique des complexes à SCO [Marchivie 2003-a, Marchivie 2003-b].

L'importance des liaisons hydrogène sur la SCO justifie la nécessité de caractériser avec précision ces interactions. Or, les atomes d'hydrogène ne sont discernables par DRX que dans les cas favorables et leurs paramètres atomiques ne peuvent être affinés que moyennant des analyses en DRX haute résolution, elles-mêmes seulement possibles sur des échantillons parfaitement cristallins. Ce type d'investigation est rarement possible sur des complexes moléculaires à SCO et est de toutes les façons très chronophage, même si quelques études de ce type ont été réalisées [Legrand 2006] et notamment autour de l'effet photo-induit à basse température [Pillet 2008]. La diffraction de neutrons (DN) permet, en revanche, de discerner les atomes d'hydrogène aussi bien que les autres atomes de numéro atomique plus élevé, et s'avère donc être une technique privilégiée pour l'étude des liaisons hydrogène. Ce type d'étude est mené dans le **chapitre II** de ce manuscrit.

I-2-3-3 Influence du solvant

A l'instar de la corrélation entre force de la liaison S…H-C et la coopérativité dans la famille des $[Fe(PM\text{-}L)_2(NCS)_2]$, Weber et al. ont créé un outil d'évaluation de la force des contacts, le « crystal contact index», CCI, somme pondérée des contacts intermoléculaires dont la distance est inferieure à la somme des rayons de Van der Waals [Pfaffeneder 2011]. Appliquée à une famille des complexes polymériques 1D du Fe^{II}, la valeur du CCI est en accord avec la coopérativité des complexes, et une relation de proportionnalité est établie entre la valeur du CCI et la taille de l'hystérèse thermique, tant que celle-ci est assez modérée. Cette relation peut aussi s'étendre à certains autres complexes à hystérèse de la littérature. Dans quelques cas de complexes cristallisant avec inclusion de solvant, la valeur du CCI diffère de celle attendue au vue du magnétisme. Ceci souligne le rôle du solvant dans la structure cristalline : dans les complexes plus coopératifs que ce que prévoit leur CCI, les solvants contribuent à la coopérativité de la structure, à l'inverse ils peuvent aussi avoir un effet de dilution et réduire la coopérativité malgré un CCI élevé [Pfaffeneder 2011].

Le solvant peut donc modifier la coopérativité. Les complexes pouvant être déshydratés illustrent aussi bien ce changement de propriété. Par exemple, le polymère de coordination $[Fe(pyrazine)\{Pt(CN)_4\}]\cdot nH_2O$; n=2–3 montre de façon flagrante l'influence du solvant dans la structure. Les ions Fe^{2+} appartiennent à un réseau 3D de type « réseaux de Hoffmann » (figure 25-a)). A l'issue de sa synthèse, ce complexe contient 2 à 3 molécules d'eau par ion, et présente une transition de spin incomplète avec hystérèse de 20K, centrée aux alentours de 260K. Il peut être déshydraté par traitement thermique à 420K, il présente alors une meilleure coopérativité,

caractérisée par une transition complète, et une hystérèse de 24K centrée autour de la température ambiante (figure 25-b)) [Bonhommeau 2005]. La déshydratation est aussi tenue responsable des changements de propriétés des complexes polymériques 1D de type fer-triazole après un premier cycle de SCO nécessitant une chauffe au-dessus de 310K-350K [Roubeau 2012].

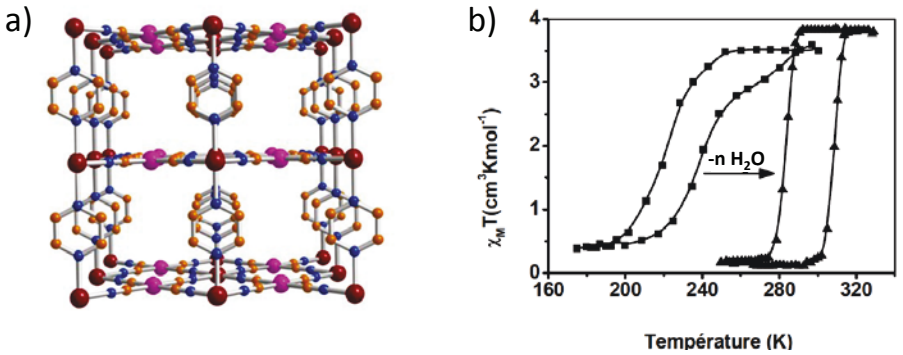


Figure 25 a) Représentation de la structure du complexe [Fe(pyrazine){Pt(CN)$_4$}]·nH$_2$O
b) Evolution du produit χ_MT en fonction de T en refroidissement et chauffe du complexe hydraté et déshydraté (adaptée de [Bonhommeau 2005]).

Encore une fois, l'ingénierie moléculaire est complexe puisqu'au contraire, dans certains cas, des solvants trop encombrants peuvent même bloquer la SCO par la gène stérique qu'ils occasionnent. Citons par exemple la famille des complexes [Fe(pic)$_3$].Cl$_2$.ROH, avec ROH désignant les 6 solvants de type alcools aliphatiques ou allyles suivants : méthanol, éthanol, 2-propen-1-ol, 1-propanol, 2-propanol, *tert*-butanol. La diversité de ces solvants permet de créer des complexes de divers degrés de coopérativité, de la conversion graduelle à la transition par étapes (figure 26). Deux d'entre eux par ailleurs, ceux aux solvants les plus volumineux, ne transitent pas, le réarrangement structural induit par la SCO étant dans ces cas-là impossible par manque de place [Hostettler 2004].

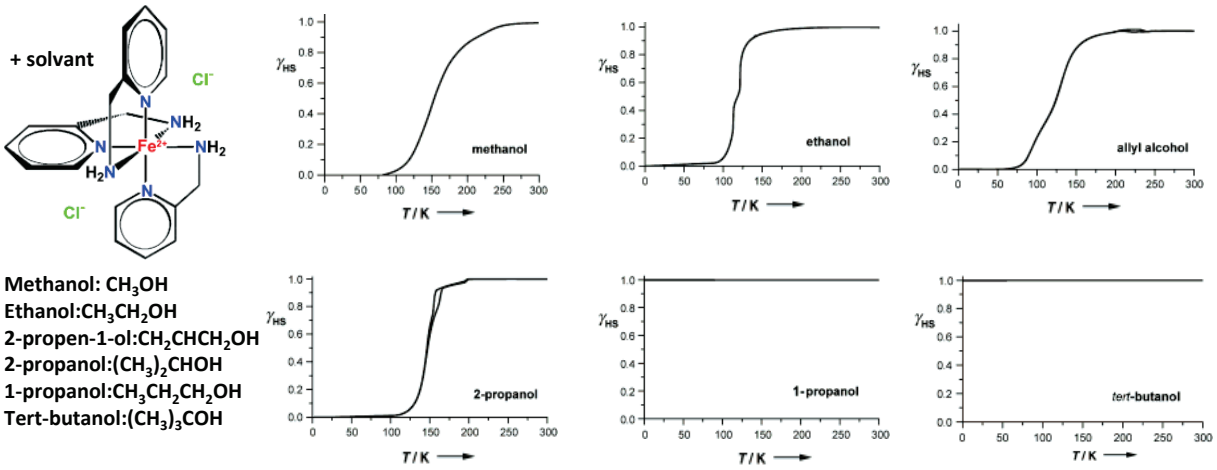


Figure 26 Représentation schématique du complexe [Fe(pic)$_3$].Cl$_2$, et comportement magnétique en fonction de la température de ce complexe cristallisé avec les 6 solvants énumérés [d'après Hostettler 2004].

D'ailleurs, cette notion d'encombrement du solvant peut être étendue à la notion globale de densité cristalline, c'est-à-dire la quantité de matière par unité de volume, exprimée en g. cm^{-3}. Cette densité

cristalline sous-entend par ailleurs souvent densité des contacts : un arrangement cristallin dense est habituellement caractérisé par de nombreux contacts courts, et ceux-ci peuvent limiter les possibilités de modifications structurales associées au changement d'état de spin dans certaines directions. En effet, par exemple, lorsqu'un complexe cristallise sous plusieurs polymorphes, certains ne transitant pas, un lien directe entre densité cristalline et SCO a pu être établi. Dans le cas des complexes $[Fe(abpt)_2(NCS)_2]$ et $[Fe(abpt)_2(NCSe)_2]$ [Moliner 1999, Gaspar 2003, Sheu 2009] par exemple, les polymorphes à haute densité cristalline restent paramagnétiques sur tout le domaine de température, alors que ceux présentant une densité plus faible transitent. La compacité de l'environnement cristallin des polymorphes toujours HS est alors telle que l'empilement cristallin ne peut pas s'accommoder des modifications structurales inhérentes à la SCO. Là encore cependant, l'étude de la famille $[Fe(PM\text{-}L)_2(NCS)_2]$ et notamment des polymorphes du complexe pour lequel L= BiA a montré que la relation entre compacité du réseau et propriétés de SCO pouvait être parfois difficile à décrypter [Létard 2008, Buron-Le Cointe 2012].

I-2-3-4 Modifications de la maille cristalline

L'évolution de la maille cristalline lors de la SCO est le reflet des modifications structurales survenant à l'échelle moléculaire.

Le suivi de l'évolution des paramètres de maille en fonction de la température peut s'obtenir facilement par diffraction à l'aide de scans de l'espace réciproque sur quelques dizaines de degrés. Ce type d'expérience met en évidence :

- le lien entre propriétés structurales, à travers les variations des paramètres de maille, et propriétés magnétiques à travers la coopérativité de la SCO : une transition abrupte entraîne une évolution brutale des paramètres de maille à la SCO, alors qu'une conversion graduelle entraîne une évolution douce de ceux-ci.
- l'anisotropie de la déformation de la maille, qui est à relier à l'arrangement cristallin. Il permet de plus la détermination des axes principaux et coefficients de dilatation, et la mise en évidence de corrélations structure-propriété.
- deux effets distincts contribuant à l'expansion de la maille au cours de la SCO thermique : la contribution propre à la SCO thermique, notée ΔV_{SCO}, et celle imputable à l'effet de la température ΔV_T. ΔV_{SCO} s'obtient en déduisant de la contraction totale $\Delta V(T)$ la contraction uniquement due à l'effet thermique, ΔV_T, estimée hors du domaine de la SCO.

Les études pionnières de Gallois et Granier, dès les années 90, ont mis en évidence ces différents points [Real 1992, Granier 1993].

En particulier, la contribution à la contraction de la maille imputable à la SCO thermique, ΔV_{SCO}, a été évaluée à environ 2% du volume de la maille à température ambiante, valeur aujourd'hui généralisée à de nombreux complexes monomériques du Fe(II) et notamment à ceux de la famille des $[Fe(PM\text{-}L)_2(NCS)_2]$ [Guionneau 2004, Létard 2008, Buron-Le Cointe 2012]. $\Delta V_{SCO,}$ peut être déterminée de manière plus précise à l'aide du suivi des paramètres de maille d'un complexe analogue à base d'ion ne transitant pas. La différence entre les contractions relatives des deux complexes, l'un transitant, l'autre non, donne la contribution propre à la SCO, ΔV_{SCO} (figure 27) [Guionneau 2002].

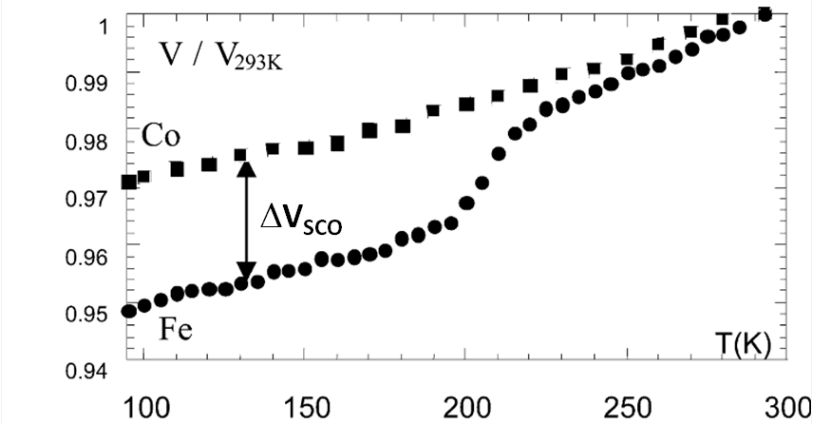


Figure 27 Evolution en fonction de la température du volume relatif des mailles des complexes isostructuraux $[Fe(PM\text{-}BiA)_2(NCS)_2]$-II (cercles) et $[Co(PM\text{-}BiA)_2(NCS)_2]$ (carrés), et mise en évidence de$\Delta V_{SCO,\,T}$, variation volumique due à la SCO thermique [Guionneau 2002, 2004].

Ce type d'étude, plus précise, n'est pourtant pas assez généralisé pour permettre de mettre en évidence d'éventuelles corrélations structures-propriétés. Le **chapitre III** de ce manuscrit propose un suivi d'évolution structurale de deux complexes, l'un à SCO, l'autre isostructural ne transitant pas, et exploite de manière poussée les deux suivis de paramètres de maille en fonction de la température. Il propose par ailleurs la détermination des axes et coefficients de compressibilité maximale et les met en parallèle avec l'étude détaillée de l'évolution des structures cristallines des deux complexes avec un échantillonnage en température très précis. L'évolution de la maille cristalline se révèle être intimement liée à celle des structures moléculaire et cristalline.

Notons que ce principe d'évaluation de la contraction de la maille par le phénomène de SCO peut être étendu aux SCO induites par d'autres stimuli. Ainsi :

- pour les SCO photoinduites, $\Delta V_{SCO\ (h\nu)}$ se déduit simplement des paramètres de maille des états BS et HS*aux mêmes conditions de température et pression.

- pour les SCO induites par la pression, $\Delta V_{SCO\ (P)}$ se déduit de l'évolution sous pression du volume isotherme de la maille à laquelle est soustraite la compressibilité uniquement due à la pression, et estimée hors du domaine de SCO.

I-2-4 Echelle du cristal

Si les propriétés structurales à l'échelle du réseau cristallin influencent la SCO, et *vice-versa*, il en va de même à l'échelle supérieure. En effet, à l'échelle du cristal lui-même, il est aujourd'hui prouvé que la structure macroscopique et les propriétés physiques sont liées (*vide infra*). En effet, dès le début des années 80, les conséquences de la présence de défauts cristallins, introduits par broyage par exemple, sont étudiées sur les composés fortement coopératifs. Un aplatissement des courbes d'évolution de la fraction HS en fonction de la température, associé à la persistance d'un résidu HS à basse température, sont imputés à la présence de microstructures, créant des contraintes locales sur le réseau cristallin autour de défauts ponctuels, et réduisant ainsi la coopérativité du cristal en isolant les domaines les uns des autres [Haddad 1981].

L'influence de la voie de synthèse, d'un broyage ou d'une irradiation aux rayons γ sur la qualité cristalline et par conséquent sur le comportement magnétique des complexes modèles $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ et $[Fe(bipy)_2(NCS)_2]$ a aussi rapidement été démontrée : là encore les courbes de transition de spin sont d'autant plus graduelles, incomplètes et l'hystérèse est d'autant plus large que le traitement est agressif [Müller 1982]. Récemment encore, la détérioration de monocristaux de $[Fe(bbtr)_3](ClO_4)_2$ résultant uniquement du stress infligé au cristal par le changement de volume lié à la SCO lors de cycles thermiques a été observée par microscopie optique [Chong 2011]. Pour ce composé, un effet de vieillissement et de non reproductibilité des propriétés magnétiques au fil des cycles a été mis en évidence. Ainsi, le dommage volontaire ou non des matériaux à transition de spin par traitement mécanique, ou celui simplement imputable à la SCO, peut modifier leurs propriétés magnétiques et optiques. Ni l'ampleur de ces altérations ni leurs relations avec des propriétés structurales n'ont cependant jamais fait l'objet d'investigations systématiques. De même, si les quelques études mentionnant des problèmes d'usure ou d'impact de défauts cristallins ont été réalisées sur des systèmes coopératifs, présentant des changements abrupts à la SCO et donc naturellement fragiles, aucune étude n'a porté sur des matériaux peu coopératifs, présentant donc un terrain plus favorable, a priori, pour une non fatigabilité.

Le **chapitre IV** de ce manuscrit propose un moyen de quantifier les effets du vieillissement cristallin et présente l'application de cette méthode aux cycles thermiques de quelques complexes peu coopératifs.

I-3- Objectifs de thèse

Le fil rouge de ce travail de thèse est l'exploration des propriétés des matériaux à SCO *via* la diffraction des rayonnements, celle-ci étant utilisée sous un angle d'approche original dans le domaine. En effet, notre travail s'articule autour de l'exploration pionnière de complexes à SCO par la diffraction des neutrons (**Chapitre II**), par l'obtention de films structuraux *via* de la diffraction X multi-températures (**Chapitre III**) et par l'étude de la mosaïcité d'un cristal *via* la mesure des formes des pics de Bragg et leur évolution avec l'historique du matériau (**Chapitre IV**).

Tout d'abord et comme nous l'avons rappelé plus avant, bien comprendre la coopérativité des matériaux à SCO est primordial pour aider les chimistes dans leurs synthèses vers les composés aux propriétés exploitables industriellement. Dans ce contexte, les liaisons hydrogène jouent un rôle majeur dans la communication intermoléculaire. La diffraction des neutrons est la seule méthode permettant de bien caractériser ces interactions qui mettent en jeu des atomes légers. Pourtant, aucune structure de composé à SCO résolue par diffraction des neutrons n'est disponible dans la littérature. Le **chapitre II** de ce manuscrit propose quatre structures cristallines de complexes à SCO résolues par **diffraction des neutrons sur monocristal**, apportant une première pierre au travail qui s'impose aujourd'hui de caractérisation et de compréhension de ces liaisons hydrogène. Ce travail a bien sûr aussi servi de test pour, en général, évaluer les possibilités et les limites de l'approche par DN sur monocristal dans les conditions expérimentales accessibles. Il a aussi permis de poser les difficultés de l'étude en environnement de contraintes couplées (basse température + haute pression) qui reste l'un des challenges majeurs de l'étude structurale des matériaux moléculaires de ce type.

Par ailleurs, l'évolution des structures cristallines au cours de la SCO permet aussi d'en comprendre les mécanismes les plus intimes. A cet égard, une approche multi-structurale, *i.e . via* la détermination quasi-continue des structures cristallines au cours du déroulement de la SCO, peut s'avérer déterminante. Quelques rares études multi-structurales disponibles dans la littérature fournissent plusieurs structures résolues à différentes températures et permettent ainsi le suivi de l'évolution des caractéristiques structurales au cours de la SCO. Ces études concernent des composés au comportement en fonction de la température souvent complexe, avec plusieurs transitions de phases, accompagnées ou non de SCO. Cependant, aucun travail n'a cherché à décrire l'évolution structurale de complexes à SCO graduelle, sans transition structurale. Le **chapitre III** propose une **étude multi-structurale** d'un complexe à SCO graduelle, réalisée avec un échantillonnage en

température qui n'a pas de précédent dans la littérature, puisque cette étude comporte plus de 40 structures cristallines à différentes températures. Les modifications des structures cristallines sont ainsi visualisables à l'aide d'un véritable « film d'évolution structurale ». Les conclusions de ce travail s'appuient aussi sur l'étude multi-structurale du complexe isostructural à base de zinc, qui ne subit pas de SCO, et dont l'étude en parallèle permet le discernement des modifications imputables à la SCO de celles imputables à l'effet thermique. Là encore, ce travail apparait comme unique, non seulement par la précision de l'échantillonnage en température, que par le type de conversion étudiée et surtout par le degré d'analyse des résultats. Des informations nouvelles sur le déroulement de la SCO thermique ont pu être atteintes par ce moyen d'investigation inédit de par son protocole.

Enfin, il a déjà été souligné que la recherche dans le domaine des SCO souffre d'un manque concernant un aspect incontournable en vue d'applications: la fatigabilité des matériaux. En effet, le vieillissement potentiel des matériaux à SCO au cours de multiples conversions n'est pas ou peu abordé dans la littérature. Ceci est d'autant plus surprenant que le rôle des défauts cristallins, qui pourraient apparaitre aux cours des cycles HS$\rightarrow$BS$\rightarrow$HS, est mis en avant pour expliquer par exemple certains effets de la pression comme le caractère de plus en plus graduel des SCO ou encore le caractère incomplet de celles-ci. Ce vieillissement a même été mis en avant très récemment tout simplement lors d'une SCO thermique [Chong 2011]. Or il se trouve que la diffraction permet aussi l'étude des défauts cristallins, dont les caractéristiques sont accessibles dans la forme de taches de Bragg. De manière étonnante, cet aspect de la diffraction est très peu exploité dans le domaine des matériaux à SCO, alors que des techniques efficaces d'analyse, rapides à mettre en œuvre et exploitant du matériel déjà présent dans les laboratoires de recherche, pourraient être facilement développées. Le **chapitre IV** de cette thèse propose et expérimente un protocole nouveau d'étude du vieillissement cristallin *via* la DRX sur monocristal à l'aide de la notion de « **mosaïcité cristalline** ».

Bibliographie du chapitre I

Alvarez S. (**2003**), J. Am. Chem. Soc., **125**, 6795-6802.

Baker W. A., Bobonich H. M. (**1964**), Inorg. Chem. **3**, 1184-1188.

Ballhausen C. J., Liehr A. D. (**1959**), J. Am. Chem. Soc., **81**, 538-542.

Balzani V., Credi A., Venturi M. (**2002**), Chem. Eur. J. **8**,5525-5532.

Boillot M. L., Roux C., Audière J. P., Dausse A., Zarembowitch J. (**1996**), Inorg. Chem., **35**, 3975-3980.

Boillot M. L., Soyer H. (**1997**), New J. Chem., **21**, 889 .

Boilleau C., Suaud N., Guihéry N. (**2012**), J. Chem. Phys., **137**, 224304.

Bonhommeau S., Molnár G., Galet A., Zwick A., Real J.-A., McGarvey J. J., Bousseksou A. (**2005**), Angew. Chem. Int. Ed., **44**, 4069-4073.

Bonhommeau S., Molnár G., Goiran M., Boukheddaden K., Bousseksou A. (**2006**), Phys. Rev. **B 74**, 064424.

Bousseksou A., Nasser J., Linares J., Boukheddaden K., Varret F. (**1992**), J. Phys. I 2, 1381.

Bousseksou A., Varret F., Nasser J. (**1993**), J. Phys. I France, 3,1463-1973.

Bousseksou A., Negre N., Goiran M., Salmon L., Tuchagues J.-P., Boillot M.-L., Boukheddaden K., Varret F. (**2000**), Eur. Phys. J. B **13**, 451-456.

Bousseksou A., Molnár G., Salmon L., Nicolazzi W. (**2011**), Chem. Soc. Rev., **40**, 3313-3335.

Boukheddaden K., Shteto I., Hôo B., Varret F. (**2000**), Phys. Rev. B **62**, 14796 .

Buchen T., Gütlich P., Sugiyarto K. H., Goodwin H. A. (**1996**), Chem. Eur. J., **2**,1134-1138.

Buron-Le Cointe M., Hébert J., Baldé C., Moisan N., Toupet L., Guionneau P., Létard J.F., Freysz E.,

Cailleau H., Collet E. (**2012**), Phys. Rev. B **85**, 064114.

Cailleau H., Lorenc M., Guérin L., Servol M., Collet E., Buron-Le Cointe M. (**201**0), Acta Cryst. A**66**, 189-197.

Cambi L., Szego L. (**1931**), Ber. Dtsch. Chem. Ges. **64**, 2591-2598.

Cantin C., Kliava J., Marbeuf A., Mikaïlitchenko D. (**1999**), Eur. Phys. J. B. **12**, 525-540.

Capes L., Létard J.F., Kahn O. (**2000**), Chem. Eur. J., **6**, 2246-2255.

Chong C., Slimani A., Varret F., Boukheddaden K., Collet E., Ameline J.-C., Bronisz R., Hauser A. (**2011**), Chemical Physics Letters **504**, 29-33.

Decurtins S., Gütlich P., Köhler C. P., Spiering H., Hauser A. (**1984**), Chem. Phys. Lett., **105**, 1-4.

Decurtins S., Gütlich P., Köhler C. P., Spiering H. (**1985**), J. Chem. Soc., Chem. Commun., 430-432.

Dupouy G., Marchivie M., Triki S., Sala-Pala J., Salaun J.-Y., Gomez-Garcia C. J., Guionneau P. (**2008**), Inorg. Chem., **47**, 8921-8931.

Drew M. G. B., Harding C. J., McKee V., Morgan G. G., Nelson J. (**1995**), J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1035-1038.

Enachescu C., Linares J., Varret F. (**2001**) J. Phys.: Condens. Matter **13**, 2481-2495 .

Etrillard C., Faramarzi V., Dayen J.-F., Létard J.-F., Doudin B. (**2011**), Chem. Commun, **47**, 9663-9665.

Fisher D. C., Drickamer H. G. (**1971**), J. Chem. Phys., **54**, 4825-4837.

Forestier T., Kaiba A., Pechev S., Denux D., Guionneau P., Etrillard C., Daro N., Freysz E., Létard J.-F. (**2009**), Chem. Eur. J., **15**, 6122-6130.

Gallois B., Real J.-A., Hauw C., Zarembowitch J. (**1990**), Inorg. Chem., **29**, 1152-1158.

Ganguli P., Gütlich P., Müller E. W. (**1982**), Inorg. Chem., **21**, 3429-3433.

Gaspar A. B., Muñoz M. C., Moliner N., Ksenofontov V., Levchenko G., Gütlich P., Real J. A. (**2003**),Monatsh. Chem., **134**, 285.

Garcia Y., Kahn O., Ader J.-P., Buzdin A., Meurdesoif Y., Guillot M. (**2000**), Phys. Lett. A **271,** 145–154.

Garcia Y., Gütlich P. (**2004**), Top. Curr. Chem. 234, 49-62.

Goodwin H. A. (**2004**), Top. Curr. Chem. **234**, 23-47.

Granier T., Gallois B., Gaultier J., Real J.-A., Zarembowitch J. (**1993**), Inorg. Chem. **32**, 5305-5312.

Griffith J. S.(**1956**), Proc. R. Soc. Lond. A, **235**, 23-36.

Grosjean A., Daro N., Kauffmann B., Kaiba A., Létard J.-F., Guionneau P. (**2011**), Chem. Commun **47**, 12382-12384.

Grosjean A., Négrier P., Bordet P., Etrillard C., Mondieg D, Pechev S., Lebraud E., Létard J.-F., Guionneau P. (**2013**), Eur. J. Inorg. Chem., 796-802 (DOI : 10.1002/ejic. 201201121.)

Guionneau P., Létard J. F., Yufit D. S., Chasseau D., Bravic G, Goeta A, Howard JAK, Kahn O. (**1999**), J. Mater. Chem., **9**, 985-994.

Guionneau P., Brigouleix C., Barrans Y., Goeta A. E., Létard J.-F., Howard J.A.K., Gaultier J., Chasseau D. (**2001**), C.R. Acad. Sci. Paris, Chimie/Chemistry **4**, 161-171.

Guionneau P., Marchivie M., Bravic G., Létard J.-F., Chasseau, D. (**2002**). J. Mater. Chem. **12**, 2546–2551.

Guionneau P., Marchivie M., Bravic G., Létard J.-F., Chasseau D. (**2004**), Top. Curr. Chem. **234,** 97.

Guionneau P., Marchivie M., Garcia Y., Howard J.A.K., Chasseau D. (**2005**), Phys. Rev **B 72**, 214408.

Guionneau P., Le Gac F., Lakhloufi S., Kaiba A., Chasseau D., Létard J.-F., Négrier P., Mondieig D., Howard J. A. K., Léger J.-M. (**2007**), J. Phys. : Condens. Matter, **19**, 32611.

Guionneau P., Le Gac F., Kaiba A., Costa J. S., Chasseau D., Létard J.-F. (**2007**), Chem Commun., 3723-3725.

Guionneau P., Collet E. (**2013**), Spin-Crossover Materials: Properties and Applications (M. A. Halcrow ed.), Wiley-Blackwell, Chapter 20, 507-526.

Gütlich P., Goodwin H. A. (Eds.) (**2004**), Spin Crossover in Transition Metal Compounds I, II, III, Top. Curr. Chem.,vols. **233** à **235**, Springer-Verlag.

a- Gütlich P., Goodwin H. A. (**2004**), Top. Curr. Chem. **233**, 1-47.

b- Gütlich P., Gaspar A. B., Ksenofontov V., Garcia Y. (**2004**), J. Phys. : Condens. Matter. **16**, S1087-S1108.

Gütlich P, Hauser A, Spiering H, Angew. Chem. Int. Ed. 33 (**1994**), 2024.

Haddad M. S., Federer W. D., Lynch M. W., Hendrickson D. N. (**1981**), Inorganic Chemistry, 20, 131-139.

Halcrow M. A. (Ed) (**2013**), Spin-Crossover Materials: Properties and Applications, Wiley-Blackwell, *in press*

Halcrow M. A. (**2009**), Coordination Chemistry Reviews **253**, 2493-2514.

Halcrow M. A. (**2011**), Chem. Soc. Rev., **40**, 4119-4142.

Hauser A. (**2004**), Top Curr Chem. **233**, 49-58.

Hostettler M., Törnroos K. W., Chernyshov D., Vangdal B., Bürgi H.-B. (**2004**), Angew. Chem. Int. Ed., **43**, 4589-4594.

Ichiyanagi K., Hebert J., Toupet L., Cailleau H., Guionneau P., Létard J.-F., Collet E. (**2006**), Phys. Rev B, **73**,060408.

Jeftic J., Hauser A. (**1997**), J. Phys. Chem. **B**, 101, 10262-10270.

Kahn O. (**1993**), Molecular Magnetism, VCH publishers: New York.

Kahn O., Jay Martinez C. (**1998**), Science **279**, 44-48.

Kaiba A., Shepherd H. J., Fedaoui D., Rosa P., Goeta A. E., Rebbani N., Létard J.-F., Guionneau P. (**2010**), Dalton. Trans., **39**, 2910-2918.

Köhler C. P., Jakobi R., Meissner E., Wiehl L., Spiering H., Gütlich P. (**1990**), J. Phys. Chem. Solids **51**, 239-247.

König E., Watson K. J. (**1970**), Chem. Phys. Lett., **6**, 457-459.

König E., Ritter G., Waigel J., Goodwin H. A. (**1985**), J. Chem. Phys. **83**, 3055-3061.

König E. (**1987**), Progress in inorganic chemistry, **35**, 527-622.

Van Koningsbruggen P. J., Maeda Y., Oshio H. (**2004**), Top. Curr. Chem. **233**, 259-324.

H. Köppen, E. N. Müller, C. P. Köhler, H. Spiering, E. Meissner, P. Gütlich (**1982**), Chem. Phys. Lett. **91**, 348.

Kröber J., Codjovi E., Kahn O., Grolière F., Jay C. (**1993**), J. Am. Chem. Soc. **115**, 9810-9811.

Ksenofontov V., Gaspar A.B., Gütlich P. (**2004**), Top. Curr. Chem. **235**, 23-64.

Ksenofontov V., Levchenko G., Spiering H., Gütlich P., Létard J.-F., Bouhedja Y., Kahn O. (**1998**), Chem. Phys. Lett. **294**,545-553.

Kusz J., Zubko M., Fitch A., Gutlich P. (**2011**), Z. Kristallogr., **226**, 576-584.

Lavrenova L. G., Shakirova O. G. (**2012**), Eur. J. Inorg. Chem. , DOI : 10.1002/ejic.201200980, *in press*.

Legrand V., Pillet S., Souhassou M., Lugan N., Lecomte C. (**2006**), J.Am. Chem. Soc. **128**, 13921-13931.

Legrand V., Pillet S., Carbonera C., Souhassou M., Létard J.-F., Guionneau P., Lecomte C. (**2007**), Eur. J. Inorg. Chem., 5693-5706.

Legrand V., Le Gac F., Guionneau P., Létard J.-F. (**2008**), J. Appl. Cryst, **47**, 637-640.

Lejay J., Jansen A. G. M., Wyder P. (**1991**), Phys. Rev. B, **43**, 8196-8198.

Létard J.F., Guionneau P., Codjovi E., Lavastre O., Bravic G., Chasseau D., Kahn O. (**1997**), J. Am. Chem. Soc. **119**, 10861-10862.

Létard J.-F., Guionneau P., Rabardel L., Howard J.A.K., Goeta A.E., Chasseau D., Kahn O. (**1998**). Inorg. Chem. **37**,4432-4441.

Létard J.-F., Capes L., Chastanet G., Moliner N., Létard S., Real J.-A., Kahn O. (**1999**), Chem. Phys. Lett. **313**, 115–120.

Létard J.-F., Chastanet G., Nguyen O., Marcén S., Marchivie M., Guionneau P., Chasseau D., Gütlich P. (**2003**), Monatsh. für Chem., **134**, 165-182.

Létard J.-F., Guionneau P., Goux-Capes L. (**2004**), Top. Curr. Chem. **235**, 221-249.

Létard J.-F., Guionneau P., Nguyen O., Sánchez Costa J., Marcén S., Chastanet G., Marchivie M., Goux-Capes L. (**2005**), Chem. Eur. J., **11**, 4582 – 4589.

Létard J.-F. (**2006**), J. Mater. Chem. **16**, 2550–2559.

Létard J.-F., Kollmansberger M., carbonera C., Marchivie M., Guionneau P., (**2008**), C. R. Chimie **11**, 1155-1165.

Létard J.-F., Asthana S., Shepherd H. J., Guionneau P., Goeta A. E., Suemura N., Ishikawa R., Kaizaki S. (**2012**), Chem. Eur. J., **18**, 5924-5934.

Létard J.-F., Chastanet G., Guionneau P., Desplanches C. (**2013**), Spin-Crossover Materials: Properties and Applications (M. A. Halcrow ed.), Wiley-Blackwell, Chapter **19**, 475-506.

Lorenc M., Hébert J., Moisan N., Trzop E., Servol M., Buron-Le Cointe M., Cailleau H., Boillot M. L., Pontecorvo E., Wulff M., Koshihara S., Collet E. (**2009**), Phys. Rev. Lett. **103**, 028301.

Madeja K, König E. (**1963**), J. Inorg. Nuclear Chem, 25, 377-385.

Marbeuf A., Négrier P., Matar S.F., Kabalan L., Létard J.F., Guionneau P.(**2013**), Chemical Physics, *in press*.

Marcén S., Lecren L., Capes L., Goodwin H.A., Létard J.-F. (**2002**) Chem. Phys. Lett. **358,** 87–95.

Marchivie M., Guionneau P., Howard J.A.K., Chastanet G., Létard J.F., Goeta A.E., Chasseau D. (**2002**), J. Am. Chem. Soc., 124(2), 194-195.

a- Marchivie M., Guionneau P., Létard J.-F., Chasseau D. (**2003**). Acta Cryst. **B59**, 479–486.

b- Marchivie M., (**2003**), Approche structurale du phénomène de transition de spin par diffraction des rayons X sous contraintes (T, P, hv), Thèse de l'Université Bordeaux 1.

Marchivie M., Guionneau P., Létard J.-F., Chasseau D.(**2005**), Acta Cryst. **B61**, 25-28.

Matouzenko G. S., Luneau D., Molnár G., Ould-Moussa N., Zein S., Borshch S. A., Bousseksou A., Averseng F. (**2006**), Eur. J. Inorg. Chem., 2671-2682.

Matouzenko G. S., Borshch S. A., Jeanneau E., Bushuev M. B. (**2009**), Chem. Eur. J., **15**, 1252-1260.

McCammon C., Kantor I., Narygina O., Roquette J., Ponkratz U., Sergueev I., Mezouar M., Prakapenka V., Dubrovinsky L. (**2008**), Nature Geoscience **1**, 684-687.

McCusker J. K., Rheingold A. L., Hendrickson D. N. (**1996**), Inorg. Chem. **35**, 2100-2112.

McGarvey J.J., Lawthers I. (**1982**), J. Chem. Soc. - Chem. Com., **16**, 906-907.

Moliner N., Muñoz M. C., Létard S., Létard J.-F., Solans X., Burriel R., Castro M., Kahn O., Real J. A. (**1999**), Inorg. Chim. Acta, **291**, 279-288.

Müller E.W., Spiering H., Gütlich P. (**1982**), Chem. Phys. Lett., **93**, 567-571.

Murray K. S., Kepert C. J. (**2004**), Top. Curr. Chem. **233**, 195-228.

Nishino M., Enachescu C., Miyashita S., Boukheddaden K., Varret F. (**2010**), Phys. Rev. B **82**, 020409.

Perutz M.F., Kilmartin J.V., Nagai K., Szabo A., Simon S. R. (**1976**), Biochemistry **15**,378-387.

Pfaffeneder T. M., Thallmair S., Bauer W., Weber B. (**2011**), New J. Chem., **35**, 691-700.

Pillet S., Legrand V., Weber H.-P., Souhassou M., Létard J.-F., Guionneau P., Lecomte C. (**2008**), Z. Kristallogr., **223**, 235-249 et références incluses.

Pillet S., Bendeif E., Bonnet S., Shepherd H. J., Guionneau P. (**2012**), Phys. Rev. B **86**, 064106.

Purcell K. F., Edwards M. P. (**1984**), Inorg. Chem., 23, 2620-2625.

Qi Y., Müller E. W., Spiering H., Gütlich P. (**1983**), Chem. Phys. Lett., **101**, 503-505.

Real J. A., Gaspar A. B., Niel V., Muñoz M. C. (**2003**), Coordination Chemistry Reviews **236**, 121-141.

Roubeau O., Gamez P., Teat S. J. (**2012**), Eur. J. Inorg. Chem., DOI: 10.1002/ejic.201201126, *in press*.

Roux C., Zarembowitch J., Gallois B., Granier T., Claude R. (**1994**), Inorg. Chem., **33**, 2273-2279.

Roux C., Zarembowitch J., Itié J.P., Polian A., Verdaguer M.(**1996**), Inorg. Chem. **35**, 574-580.

Sasaki N., Kambara T. (**1982**), J. Phys. C : Solid State Phys., 15, 1035-1047 .

Shepherd H.J., Bonnet S., Guionneau P., Bedoui S., Garbarino G., Nicolazzi W., Bousseksou A., Molnár G. (**2011**), Phys. Rev. **B 84**, 144107.

a- Shepherd H.J., Palamarciuc T., Rosa P., Guionneau P., Molnár G., Létard J.-F., Bousseksou A., (**2012**), Angew Chem. Int. Ed., **51**, 3910-3914.

b- Shepherd H.J., Rosa P., Vendier L., Casati N., Létard J.-F., Bousseksou A., Guionneau P., Molnár G. (**2012**) Phys. Chem. Chem. Phys. **14**, 5265-5271.

Sheu C.-F., Chen S.-M., Wang S.-C., Lee G.-H., Liu Y.-H., Wang Y. (**2009**), Chem. Commun., 7512-7514.

Shimamoto N., Ohkoshi S.-S., Sato O., Hashimoto K. (**2002**), Inorg. Chem., **41**, 678-684.

Sinito C. (**2011**), Cristallografia e termodinamica della disidratazione in composti a transizione di spin, (Cristallographie et thermodynamique de la déshydratation dans un composé à transition de spin), thèse de Laurea, Universita degli studi di Catania.

Slichter C. P., Drickamer H. G.(**1972**), J. Chem. Phys., 56, 2142-2160.

Sorai M, Seki S (**1972**) J Phys Soc Jpn **33**, 575.

Sorai M, Seki S (**1974**), J. Phys. Chem. Solids **35**, 555-570.

Soyer H., Mingotaud C., Boillot M. L., Delhaés P. (**1998**), Langmuir., **14**, 5890-5895.

Spiering H., Meissner E., Köppen H., Müller E.W., Gütlich P. (**1982**), Chem. Phys. **68**, 65-71 .

Spiering H. , Willenbacher N. (**1989**), J. Phys.: Condens. Matter 1, 10089-10105 .

Spiering H., Kohlhaas T., Romstedt H., Hauser A., Bruns-Yilmas C., Kusz J., Gütlich P. (**1999**), Coord. Chem. Rev. 190-192, 629-647.

Spiering H. (**2004**), Top. Curr. Chem. **235**, 171-195.

Stoleriu L., Chakraborty P., Hauser A., Stancu A., Enachescu C. (**2011**), Phys. Rev. **B 84**, 134102.

Stoufer R. C., Hadley W. B., Busch D. H.(**1961**), J. Am. Chem. Soc. **83**, 3732-3734.

Slichter C.P., Drickamer H.G. (**1972**), J. Chem. Phys. **56**, 2142-2160.

Trzop E., Buron-Le Cointe M., Cailleau H., Toupet L., Molnár G., Bousseksou A., Gaspar A. B., Real J. A., Collet E. (**2007**), J. Appl. Cryst. **40**, 158-164.

Tsuchiya N., Tsukamoto A., Ohshita T., Isobe T., Senna M., Yoshioka N., Inoue H. (**2000**), J. Solid. State Chem., **153**, 82-91.

Tsuchiya N., Tsukamoto A., Ohshita T., Isobe T., Senna M., Yoshioka N., Inoue H. (**2001**), Solid State Science, **3**, 705-714.

Varret F., Salunke S. A., Boukheddaden K., Bousseksou A., Codjovi E., Enachescu C., Linares J. (**2003**), C. R. Chim. 6, 385-393.

Wang H. (**2012**), Optimisation de matériaux moléculaires bistables, thèse de l'Université Bordeaux 1.

Wiehl L., Spiering H., Gütlich P., Knorr K. (**1990**), J. Appl. Cryst. **23**, 151-160.

Wilson C. C. (**2009**), Cryst. Rev., **15**, 3-56, et reférences incluses.

Zhong Z. J., Tao J.-Q., Yu Z., Dun C.-Y., Liu Y.-J., You X.-Z. (**1998**), J. Chem. Soc., Dalton Trans., 327-328.

Chapitre II
Etudes neutroniques et conversion de spin

Contexte

Les informations qu'apporte la diffraction des neutrons (DN) complètent avantageusement celles qu'apporte la diffraction de rayons X (DRX). Parmi elles, la visualisation des atomes d'hydrogène représente un intérêt majeur et une source d'information que ne donne pas, ou peu, la DRX. La diffraction des neutrons offre un potentiel qui, tout compte fait, reste encore à exploiter dans l'étude des matériaux moléculaires, c'est en particulier le cas dans l'étude des matériaux à conversion de spin (SCO pour Spin CrossOver). En effet, alors que les connaissances sur les composés à SCO ne cessent de croître depuis une quarantaine d'années, de nombreux aspects fondamentaux demandent encore à être élucidés. Le rôle joué par les interactions intermoléculaires de type liaisons hydrogène sur le comportement des composés à SCO fait partie des plus cruciaux.

Dans les composés monomériques, i.e. basés sur un empilement de molécules comprenant un seul centre métallique, la coopérativité, communication entre centres métalliques, se fait exclusivement via les interactions intermoléculaires comme par exemple les liaisons hydrogènes et les interactions π–π entre ligands aromatiques. Lorsqu'elles sont fortes, elles caractérisent souvent des systèmes à transition du premier ordre, telles que celles observées dans le $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ et le polymorphe A du $[Fe(bt)_2(NCS)_2]$ [Real 1992], ou encore le polymorphe I du $[Fe(PM\text{-}BiA)_2(NCS)_2]$ [Létard 1998]. Plus faibles, elles donnent lieu à une grande variété de comportements magnétiques plus graduels [Gütlich 2000, Gütlich 1994]. Ainsi, par exemple, dans les complexes de la famille $[Fe(PM\text{-}L)_2(NCS)_2]$ [Guionneau 2004, Létard 2008, Buron-Le Cointe 2012], le caractère abrupt de la conversion de spin est corrélé avec la force des liaisons hydrogène entre ligands PM-L et ligands thiocyanates : plus l'interaction C-H…S est forte, plus la coopérativité est importante et plus la conversion de spin est abrupte [Marchivie 2003]. La mise en évidence de cette relation structure-propriété fut possible dans cette famille de complexes grâce à la réunion de plusieurs conditions : d'une part un grand nombre de complexes présentant effectivement une SCO a été cristallisé, d'autre part les caractéristiques de conversion de spin apparaissent très différentes d'un complexe à l'autre, et enfin les arrangements cristallins de tous ces complexes $[Fe(PM\text{-}L)_2(NCS)_2]$ sont très voisins, à l'exception de l'interaction C-H…S. Néanmoins, ce type de corrélations est difficile à atteindre lorsque ces conditions ne sont pas réunies, et effectivement, la littérature comprend à ce jour très peu de mise en évidence claire de relations directes entre une propriété structurale identifiée et une caractéristique précise de SCO.

Dans ce contexte, l'exploration des relations structure-propriétés concernant les réseaux d'interactions intermoléculaires apparait encore à ce jour primordial pour la compréhension des mécanismes de contrôle de ce type de transition de phase. En particulier, la localisation précise des atomes d'hydrogène semble impérative afin de permettre une description adéquate des interactions formées.

Pour se faire, le recours à la diffraction de neutrons sur monocristal s'impose. Pourtant, à notre connaissance, un seul matériau à SCO du Fe(II) a été étudié par diffraction des neutrons, dans le but de cartographier sa densité de spin, et non pour une détermination structurale [Jeftic 2003, Goujon 2003], ce qui parait surprenant au vu des avancées que ces études semblent promettre.

Les neutrons autorisent de surcroît les expériences en environnement complexe, alliant par exemple des contraintes sur la température et la pression, et permettent l'exploration de zones des diagrammes de phase (P, T) pratiquement inaccessibles par DRX.

Dans le cadre de cette thèse, l'apport de la DN, notamment concernant les liaisons H, est étudié via l'acquisition et la résolution des structures cristallines de quatre complexes du Fe(II) à SCO sur l'instrument VIVALDI de l'Institut Laue Langevin. Ce travail, quasi exploratoire au regard du contexte, est mené en vue d'études ultérieures sous contraintes, avec couplage pression-température, et sous irradiation lumineuse. Il permet aussi, incidemment, de tester les possibilités de cet instrument pour ce type de composé moléculaire présentant souvent de grandes mailles cristallines, des symétries basses et une relative fragilité à la SCO.

En parallèle à ces études sur monocristaux, des expériences de diffraction sur poudre en environnement complexe (P, T) ont été menées sur l'instrument D1A de l'ILL, en vue de compléter le diagramme de phase du complexe $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$.

Ce chapitre s'articule en trois parties : tout d'abord la technique de diffraction de neutrons est présentée, puis les structures cristallines des complexes $[Fe(L_{222})(CN)_2].H_2O$, $[Fe(L_{222})(NCS)_2]$, $[\{Fe(3\text{-bpp})(NCS)_2\}_2(4,4'\text{-bipyridine})].2CH_3OH$ et $[\{Fe(3\text{-bpp})(NCSe)_2\}_2(4,4'\text{-bipyridine})].2CH_3OH$ sont détaillées. Enfin la troisième partie présente le travail réalisé autour du $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$.

II-1- Présentation de la Diffraction de Neutrons

II-1-1- Intérêts de la diffraction de neutrons

L'existence des neutrons a été soupçonnée dès 1920, par Ernest Rutherford, mais il a fallu attendre 1932 pour que James Chadwick la prouve. 15 ans plus tard, les premières expériences utilisant les neutrons comme outil d'investigation de la matière condensée voient le jour, développées par Ernest Wollan et Clifford Shull [Shull 1947]. La diffusion des neutrons, élastique ou inélastique, est un outil exceptionnel en raison des qualités particulières du neutron. Shull et Brockhouse recevront le prix Nobel de Physique en 1994 pour le développement de cette technique. Composé d'un quark up (charge +2/3) et de deux quarks down (charge -1/3), le neutron est neutre électriquement, ce qui lui permet de sonder la matière en profondeur. En tant que particule subatomique, le neutron est à la fois une onde et un corpuscule. Il a une masse de m= 1,675.10^{-27} kg et vérifie les propriétés suivantes (tableau 1):

Tableau 1 Principales caractéristiques des neutrons, liées à leur nature duale onde-corpuscule.

	Description classique	**Description quantique**
Longueur d'onde		$\lambda = \frac{h}{mv}$
Vecteur d'onde		$\vec{k}\left(k = \frac{2\pi}{\lambda}\right)$
Energie	$E = \frac{1}{2}mv^2 = k_B T$	$E = \hbar\omega\left(= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2}\right)$
Quantité de mouvement	$\vec{p} = m.\vec{v}$	$\vec{p} = \hbar.\vec{k}$

Avec constante de Planck : *h* = 6,626.10^{-34} J.s et ħ= 1,055.10^{-34} J.s,

Constante de Boltzmann k_B = 1,38.10^{-23}J.K^{-1}

Tableau 2 Longueur d'onde et énergie des neutrons thermiques.

Température des neutrons	**longueur d'onde (Å)**	**vitesse (m/s)**	**Energie (meV)**
25	6,2	650	2
77	3,5	1100	6,7
300	1,8	2200	25
3800	0,5	7900	330

Par propriété d'une onde-particule, la longueur d'onde et la vitesse du neutron sont liées. Ainsi, en ralentissant le neutron, sa longueur d'onde peut-être choisie de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (1 à 2 Å). Son énergie est alors de l'ordre de celle des molécules (dizaine à

centaine de meV) (tableau 2) et il est dit thermique. Il permet d'étudier la structure de la matière, et sa dynamique dans les états solide, liquide et gazeux. De spin ½ et de moment magnétique μ= -9,65.10^{-27} J.T^{-1} [HERCULES 1993], il permet aussi l'étude de la structure magnétique de la matière condensée.

La principale interaction des neutrons avec la matière est l'« interaction nucléaire forte », qui assure la cohésion des nucléons dans les noyaux. Elle est ponctuelle avec des longueurs de diffusion de l'ordre de grandeur de la taille du noyau. De plus les neutrons ont des propriétés d'absorption et de diffusion sans lien avec la masse atomique des atomes (figure 1). Cette propriété contraste avec celle des rayons X, dont l'interaction avec les cortèges électroniques des atomes, électromagnétique, est proportionnelle au carré du nombre d'électrons. Les variations des longueurs de diffusion nucléaire des neutrons en fonction des numéros atomiques des atomes sont indépendantes de la masse atomique ou du nombre d'électrons des atomes, mais dépendent du numéro isotopique [Bacon 1962, Sears 1992, 2004]. Ainsi, des propriétés vraiment originales en découlent :

- Des atomes de masse voisine diffusent différemment. La figure 1 donne la longueur de diffusion cohérente des neutrons (rappelons que cette longueur de diffusion s'exprime en 10^{-12} cm, et la section efficace de diffusion en barn, avec 1 barn = 10^{-24} cm^2). Ce contraste important entre éléments proches dans le tableau périodique permet de discerner par diffraction des neutrons des éléments légers, tels que l'hydrogène, dans des structures comprenant des éléments lourds, ce qui est souvent difficile, voir impossible, par diffraction des rayons X.

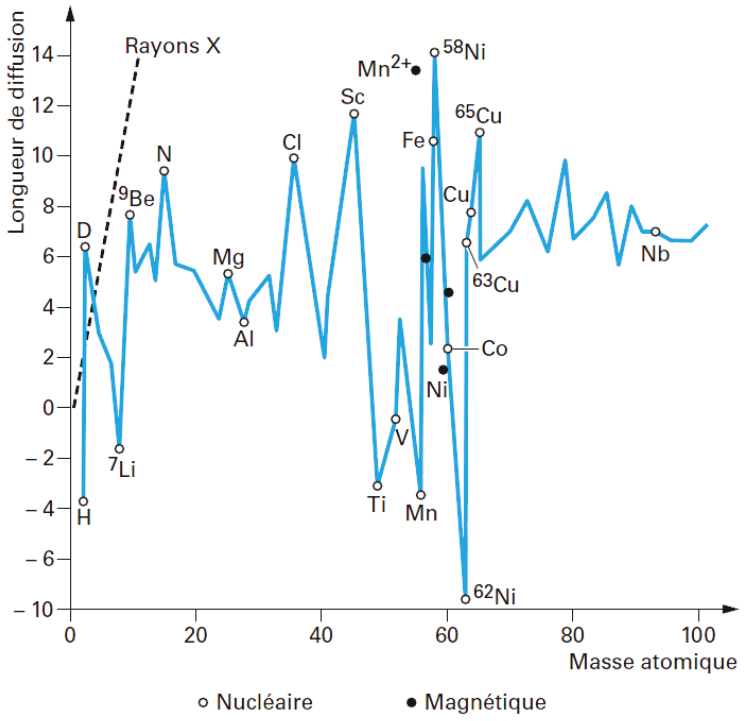


Figure 1 Longueur de diffusion nucléaire des neutrons de quelques atomes ou isotopes, en fonction de la masse atomique des éléments (en 10^{-12}cm). Pour comparaison, quelques longueurs de diffusion magnétiques ainsi que les longueurs de diffusion aux rayons X sont données [Pépy 2006].

Des applications particulières sont alors attribuées à certains atomes, ou isotopes de ceux-ci, en fonction de leurs propriétés.

Les absorbants neutroniques, tels que le Bore, le Lithium ou le Cadmium, absorbent la majeure partie des neutrons qu'ils reçoivent. Ils sont utilisés pour le blindage, la fabrication d'écrans de protection ou de détecteurs. Les éléments transparents sont utiles pour fabriquer les environnements d'échantillon. Par exemple, le zirconium et l'aluminium étant quasiment transparents pour les neutrons, le flux de neutrons pénètre dans le détecteur de VIVALDI en passant par une fenêtre en zirconium et traverse les différents écrans en aluminium du cryostat avant d'interagir avec l'échantillon. Enfin, certains alliages, tels que le titane-zirconium, permettent de s'affranchir de la diffusion cohérente, et trouvent leur utilité dans la fabrication de cellules de pression par exemple (pour plus de détails, cf. annexe A-3).

- Des isotopes d'un même atome diffusent aussi différemment, ce qui est clairement montré par l'exemple des longueurs de diffusion cohérente de l'hydrogène et du deutérium (figure 1). Cette propriété est mise à profit par la substitution isotopique, qui permet, par la technique de diffusion aux petits angles, de discerner par contraste les atomes d'hydrogènes de polymères en solution de ceux du solvant en deutériant le polymère ou le solvant [Cotton, 1996, Daoud 1975].

- Outre l'interaction nucléaire des neutrons avec le noyau des atomes ne comprenant pas de moment magnétique, les neutrons, *via* leur spin, interagissent aussi par interaction magnétique avec les atomes porteurs d'un moment magnétique électronique ou nucléaire. La méthode de diffraction magnétique qu'offre cette propriété permet la détermination de structures magnétiques ordonnées. C'est ainsi qu'ont été mises en évidences les structures antiferromagnétiques [Néel 1949] ou hélimagnétiques [Herpin 1958], ainsi que la quantification du flux magnétique sous forme de ligne de vortex à l'intérieur de certains supraconducteurs [Cribier 1967].

Ces deux derniers points, l'existence de plusieurs formes isotopiques d'un même atome, et l'interaction magnétique avec les atomes porteurs d'un moment magnétique nucléaire, sont à l'origine de la diffusion incohérente. Elle résulte de l'existence de plusieurs longueurs de diffusion pour un même atome. Deux effets sont à l'origine de ces différentes longueurs de diffusion :

- L'effet isotopique résulte de l'existence d'une longueur de diffusion propre à chaque isotope présent.

- La diffusion de spin résulte de la formation de deux noyaux complexes, de spin I+1/2 ou I-1/2, lorsqu'un neutron interagit avec un noyau diffractant possèdant un spin nucléaire I non nul. Chacun est caractérisé par une longueur de diffusion propre. Dans le cas très particulier de l'atome d'hydrogène, la diffusion incohérente est particulièrement importante, et est à l'origine d'un important bruit de fond dans les expériences de diffraction sur poudre. On procède alors souvent à la deutériation de l'échantillon, c'est-à-dire à la substitution isotopique de l'hydrogène par le deutérium, dont la section efficace de diffusion incohérente est 40 fois plus faible.

Enfin, la diffusion magnétique, résultant de l'interaction des neutrons avec le moment magnétique des électrons non appariés dans les atomes aux couches électroniques incomplètes, se traduit elle aussi par de la diffusion incohérente.

Dans le contexte de cette thèse, nous utiliserons les neutrons pour faire de la diffraction sur monocristal et poudre. Les deux techniques, diffraction des rayons X et diffraction de neutrons, sont de principe identique, mais de nature très différente de par les interactions mises en jeu, et apportent ainsi des informations complémentaires.

Les rayons X interagissent avec le cortège électronique de l'atome, ainsi, les facteurs de diffusion atomique des rayons X varient proportionnellement au carré du numéro atomique Z : plus l'élément est riche en électrons, plus il interagit avec les rayonnements électromagnétiques. C'est pourquoi, par exemple, les atomes d'hydrogène, de faible densité électronique, le plus souvent décentrée à cause de liaisons chimiques, sont difficilement détectables par diffraction de rayons X.

Les neutrons ne portant pas de charge électrique, ils ignorent les électrons des atomes ce qui explique leur grand pouvoir de pénétration. Ils interagissent ainsi directement avec le noyau des atomes. En général, les centres de gravité des noyaux et des orbitales électroniques des atomes coïncident bien, ces grandeurs sont traduites dans la notion de « position de l'atome ». Cependant, le cas de l'atome d'hydrogène, avec son unique charge, est une exception. Dans le cas d'une liaison covalente avec un atome plus électronégatif, la position moyenne du seul électron de l'atome d'hydrogène est déplacée vers cet atome. Les centres de gravité du noyau et de l'électron ne coïncident plus et un écart de plus de 0,1Å est souvent observé [Allen 1986]. Ces deux positions sont alors à prendre en compte pour décrire de façon cohérente la position de l'atome d'hydrogène. Par ailleurs, ce dernier est souvent difficile à localiser par diffraction des rayons X du fait de son faible facteur de diffusion atomique. Il en résulte souvent que sa position est plus souvent calculée qu'observée réellement. En revanche la localisation du noyau d'hydrogène par les neutrons est quant à elle beaucoup plus aisée et fiable [Steiner 2002].

Dans le cadre de cette thèse, la possibilité de localiser précisément les noyaux d'hydrogène et de caractériser les liaisons hydrogène dans les matériaux à SCO constitue l'une des raisons majeures du choix de cette technique de diffraction.

L'autre intérêt majeur de la diffraction de neutrons est la possibilité de travailler en environnement complexe (Température, Pression). En effet, l'interaction sélective des neutrons avec la matière fait qu'ils peuvent traverser de nombreux matériaux ou alliages avec une atténuation relativement faible, tels que l'alliage de Ti-Zr présenté plus haut, et à partir duquel sont fabriquées les cellules de pression entièrement transparentes aux neutrons. L'exploration des diagrammes de phase en température et pression est pour cette raison possible par DN. A l'inverse, en DRX, les environnements maintenant les cristaux sous contrainte réduisent considérablement le champ d'investigation et l'acuité des résultats, c'est par exemple le cas des études de diffraction des rayons X sous haute pression [Guionneau, 2013].

II-1-2- Diffraction des neutrons sur monocristal : l'instrument VIVALDI

II-1-2-1- Justification du choix de l'instrument

Obtenir des structures par diffraction de neutrons, en particulier sous contrainte, de matériaux à conversion de spin n'est pas aisé, et ce pour de multiples raisons, exposées ci-dessous.

Le réacteur à haut flux (RHF) de l'ILL, est le réacteur qui délivre le flux de neutrons thermiques le plus intense au monde : $1{,}5.10^{15}$ neutrons.cm^2.s^{-1} au niveau du modérateur. Pour comparaison, le réacteur français dédié à la recherche le plus puissant après le RHF, le réacteur Orphée à Saclay, délivre un flux de neutrons thermiques de 3.10^{14} neutrons.cm^2.s^{-1}. Les sources plus récentes sont actuellement développées sur le principe de la spallation, avec pour objectif d'augmenter le flux disponible au niveau de l'échantillon (Spallation Neutron Source (SNS) aux Etats Unis, JSNS au Japon) (figure 2).

L'espace disponible autour d'un réacteur, même de forte puissance, est toujours trop limité par rapport à la demande instrumentale. Tous les instruments demandent à avoir le maximum de flux de neutrons sur l'échantillon. Cependant certains doivent aussi faire face à des contraintes, telles que le volume de l'instrument (particulièrement vrai pour les diffractomètres « petits angles ») ou le bruit de fond. C'est le cas de l'instrument VIVALDI sur lequel nous avons travaillé. Situé à ~90m du cœur

du réacteur, le flux de neutrons sur VIVALDI est faible, environ $1{,}2.10^{8}$ neutrons.cm^{2}.s^{-1} (et bien moins intense qu'un flux de RX) mais la divergence du faisceau de neutrons et le bruit de fond sont parfaitement contrôlés. L'interaction neutron-matière étant bien plus faible que l'interaction rayons X-matière, il est donc nécessaire de collecter les données de diffraction sur des temps d'exposition longs. En effet, une collecte de données par diffraction des rayons X « classique » sur monocristal, par la méthode du cristal tournant, s'effectue en quelques heures, voir quelques dizaines d'heures suivant la symétrie du cristal, la taille de l'échantillon et la résolution voulue. Une collecte sur VIVALDI, par contre, prendra plusieurs jours, le temps d'enregistrer entre 4 et 10 images exposées chacune plusieurs heures, voir plusieurs dizaines d'heures suivant la taille et le pouvoir diffractant de l'échantillon. Cette limitation est souvent contournée par l'utilisation d'échantillons de grand volume, qui atteignent fréquemment pour les monocristaux en diffraction des neutrons monochromatique quelques dizaines de mm^{3}, et pour les poudres, quelques dizaines de mg au minimum. En effet, contrairement aux rayons X, qui sont absorbés par quelques mm de matière et ne peuvent interagir qu'avec la surface des « gros » échantillons à fort pouvoir absorbant, les neutrons auront la capacité d'interagir avec tout le volume de l'échantillon. Ainsi, l'utilisation de cristaux de volume important compense la faiblesse de l'interaction neutron-matière. Cependant, obtenir des cristaux moléculaires à SCO de taille adaptée à une expérience de diffraction de neutrons monochromatique est extrêmement difficile, du fait de synthèses et de croissance cristalline délicates.

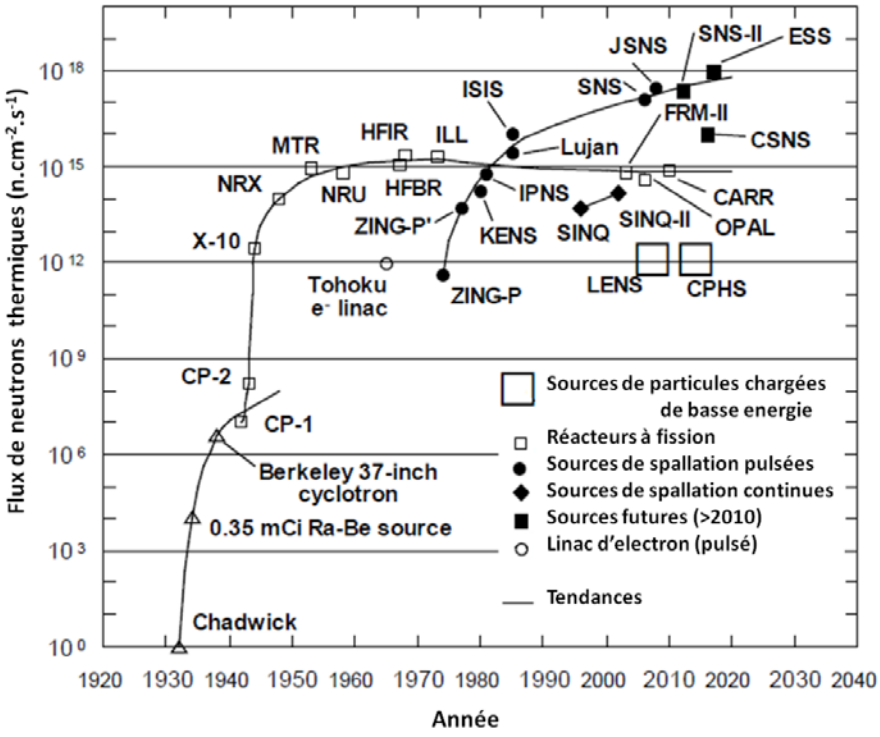


Figure 2 Principales sources de neutrons dans le monde, flux de neutrons produit et année de mise en service (adapté de [Skold 1986] et [Carpenter 2010]).

Ces limitations « faible flux », « faible interaction » et « faible volume d'échantillon » pourraient être palliées par des temps d'exposition longs. Cependant, compte tenu des coûts d'exploitation importants des installations neutroniques, le temps alloué aux expériences sur les instruments neutrons est toujours long comparé aux expériences de diffraction X, mais est en pratique à la limite de la statistique de comptage. Ce temps n'est pas précieux que par son coût financier, mais aussi à cause de la faible disponibilité des instruments, cette rareté des installations neutroniques constitue même la limitation principale de ce type d'expérience. Pour ces raisons, il faut donc optimiser le temps de faisceau alloué pour acquérir les structures.

Au lieu de se limiter à l'utilisation de neutrons d'une seule longueur d'onde, comme en diffractométrie X conventionnelle, les scientifiques ont donc cherché à développer des techniques de diffraction polychromatique et redécouvert la technique de Laue. En utilisant simultanément tous les neutrons produits par la source, cette technique permet d'obtenir un gain en efficacité de mesure d'un facteur 10-100 et donc de travailler sur des échantillons non plus de l'ordre de plusieurs mm^3 mais sur des échantillons beaucoup plus petits, et qui deviennent accessibles pour les composés à SCO. Ce volume a pu être atteint pour quelques cristaux à SCO grâce aux efforts de cristallisation des chimistes du groupe VI de l'ICMCB.

Ce « cahier des charges » a naturellement imposé l'instrument VIVALDI pour effectuer les expériences prévues. En effet, fonctionnant avec un faisceau polychromatique à l'aide de la méthode de Laue, et équipé d'un détecteur cylindrique de très grande taille, couvrant 8 sr, qui s'avère être bien adapté aux matériaux moléculaires tels que les complexes à SCO, cet instrument permet d'acquérir un maximum d'information pendant un temps de faisceau raisonnable. Enfin, bien sûr, il présente la possibilité de travailler en environnement complexe, alliant contraintes de température, de pression, ou même d'irradiation lumineuse.

Dans la partie suivante sont rappelées quelques notions sur la méthode de diffraction de Laue, puis l'instrument VIVALDI, fonctionnant sur ce principe, est présenté en détail. Enfin, les limitations de ce dispositif expérimental rencontrées au cours de nos études sont mentionnées.

II-1-2-2- La méthode de diffraction de Laue

La méthode de Laue est la plus ancienne des techniques de diffraction, et elle est la plus simple à mettre en œuvre. C'est d'ailleurs à partir de cette technique que le phénomène de diffraction par les cristaux a été découvert il y a 100 ans [Friedrich, Knipping, Laue, 1913]. Elle a cependant été longtemps écartée car le problème de la superposition des harmoniques (voir plus loin) était jugé comme rédhibitoire : il ne paraissait pas possible d'extraire d'un diffractogramme de Laue des intensités intégrées propres à chaque hkl. Ainsi, pendant longtemps cette technique a été exclusivement utilisée par les métallurgistes qui cherchaient des informations uniquement sur la symétrie cristalline ou la déformation des mailles. Par la suite, les biologistes y ont vu un intérêt évident pour la détermination de la structure de protéines plus ou moins complexes. En effet, pour leurs cristaux de petite taille, souvent instables sous rayonnement X, ou simplement aux conditions extérieures, la technique de Laue promettait l'obtention d'informations structurales en un minimum de temps d'exposition au rayonnement. Le projet de cristallographie des protéines CCP4 (Collaborative Computational Project Number 4) [site web CCP4], regroupant des chercheurs dans le développement d'outils informatiques afin de constituer une collection complète de logiciels pour la biologie structurale, démarrait alors en 1979. Il a alors été montré que le problème de la superposition des harmoniques n'était pas aussi handicapant que ce qui avait été imaginé lors des balbutiements de la technique. En effet, les taches multiples ne constituent que 17% de la totalité des réflexions [Cruickshank 1987], et les 83% de réflexions simples restants se révèlent suffisants pour la résolution structurale. Rapidement alors chimistes et physiciens de la matière condensée réalisent le bénéfice qu'ils pouvaient eux aussi tirer de ce type de technique, et l'adaptèrent à leur domaine (gamme de longueur d'onde, géométrie de détecteur…). C'est ainsi que de nos jours, avec l'utilisation récente de détecteurs bidimensionnel de grande dimension, la méthode de Laue « refait surface », et est en constante amélioration : « High-speed neutron Laue diffraction comes from age » titre d'ailleurs une publication de 2006 sur l'instrument VIVALDI [Mc Intyre 2006].

Cette méthode utilise un faisceau incident polychromatique continu ($\lambda_{min} \leq \lambda \leq \lambda_{Max}$) sur un monocristal immobile, contrairement à toutes les autres méthodes de diffraction qui utilisent un faisceau monochromatique sur un échantillon mobile. Un large détecteur bidimensionnel permet d'explorer en une seule fois un grand volume de l'espace réciproque. Ainsi le temps de faisceau est optimisé au maximum, ce qui justifie le retour en force de cette technique. Ce procédé résout partiellement le problème de faiblesse du flux de neutrons en augmentant l'efficacité du gain.

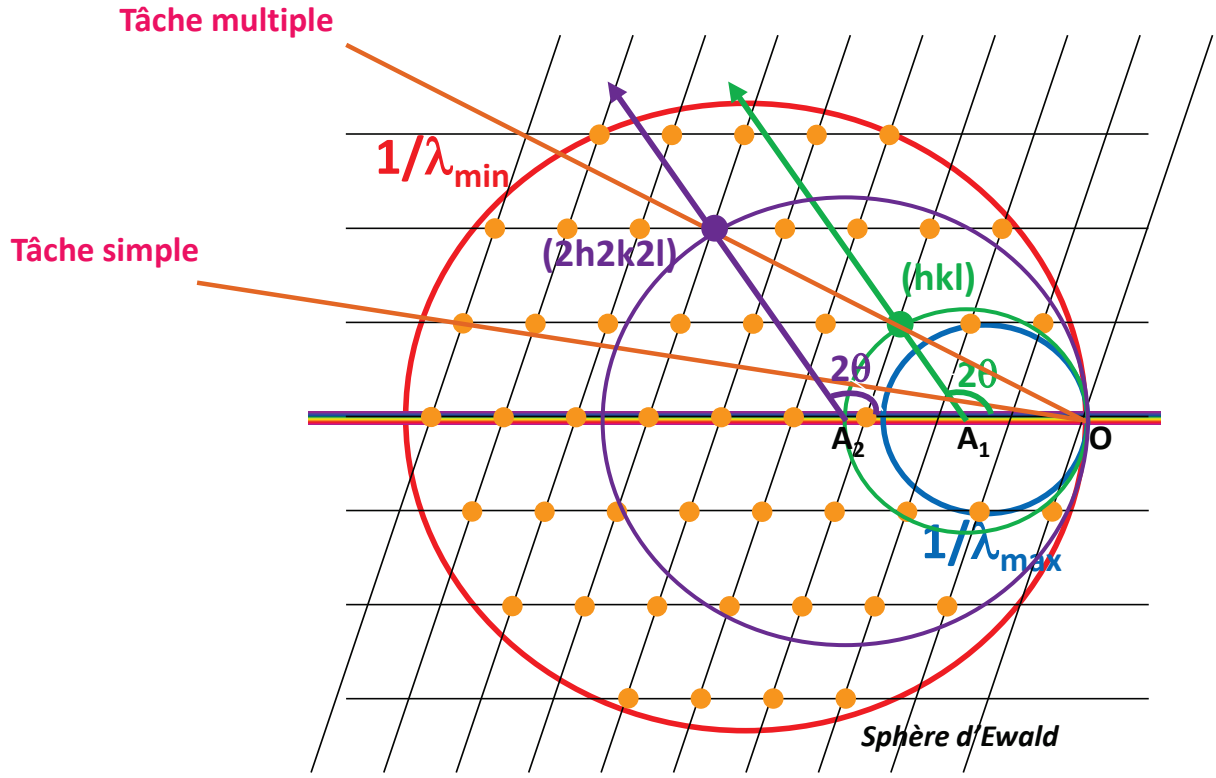


Figure 3 Méthode de Laue et condition de diffraction. Le faisceau incident est polychromatique. Dans cette construction, l'origine du réseau réciproque est fixe (en O), mais la position du cristal dépend de la longueur d'onde diffractée. En rouge et bleu sont représentées les deux sphères d'Ewald limites de rayons $1/\lambda_{min}$ et $1/\lambda_{max}$; en vert et violet sont représentée les sphères d'Ewald pour les longueurs d'onde λ (en vert) et λ/2 (en violet), ces longueurs d'onde sont diffractées par les plans (hkl) et (2h2k2l) et donnent lieu à une tache multiple [Lemée-Cailleau 2005].

En diffraction de Laue, il existe un grand nombre de nœuds dans l'espace réciproque susceptibles de diffracter. Une infinité de sphères d'Ewald aux rayons compris entre $1/\lambda_{min}$ et $1/\lambda_{Max}$ est à représenter schématiquement sur le réseau réciproque d'origine O, et tous les nœuds du réseau réciproque compris entre ces deux sphères d'Ewald limites sont en position de diffraction pour une longueur d'onde spécifique (figure 3). En construction d'Ewald, le cristal est placé au centre de la sphère, il y a donc sur notre représentation d'une expérience de Laue autant de positions du cristal, notées A_i, que de sphères d'Ewald, c'est-à-dire une infinité, comprises entre les deux positions limites que sont les deux centres des sphères d'Ewald limites. La direction du faisceau incident par rapport au cristal reste fixe pendant l'expérience, un plan (hkl) diffractant sélectionne les longueurs d'onde qui satisfont la loi de Bragg $\lambda = 2\, d_{hkl} \sin\theta$. D'un point de vue géométrique, si le rayonnement de longueur d'onde λ peut être diffracté, alors les rayonnements de longueur d'onde λ/2, λ/3, peuvent être aussi diffractés, correspondant alors à la diffraction par les nœuds (2h 2k 2l), (3h 3k 3l)… . Les intensités des rayons diffractés dépendent donc de la composition spectrale du rayonnement incident : une réflexion sur le détecteur peut contenir plusieurs « harmoniques » (nh nk nl) d'une famille de plans (h k l), diffractant tous dans la même direction, i.e. avec le même angle de diffraction θ [Schwarzenbach 2006]. Par exemple, sur la figure 3, la réflexion hkl est en position de

diffraction pour la longueur d'onde λ (en vert sur le schéma), le cristal est en A_1 et le rayon est diffracté dans la direction 2θ, de même que le nœud (2h 2k 2l) est en position de diffraction pour la longueur d'onde λ/2 (en violet sur le schéma), le cristal est en A_2, et le rayon est diffracté dans la même direction 2θ d'après la loi de Bragg, car $d_{2h2k2l}=d_{hkl}/2$. L'intensité est diffractée dans la même direction pour ces deux familles de plans et la tache est dite multiple. Lorsqu'un nœud est en position de diffraction pour un seul ordre d'une longueur d'onde, la tache est dite simple (figure 3).

Cette technique de diffraction a l'avantage d'être matériellement très simple à mettre en œuvre, et l'ajout d'environnements complexes (haute pression, basse température…) est facilement réalisable. Cependant, il est évident que l'analyse des mesures est nettement plus complexe que dans le cas monochromatique habituel, et demande de disposer déjà de certaines informations pour pouvoir exploiter les données. En particulier cette technique ne permet pas ou difficilement la détermination des paramètres de maille. Il est donc indispensable de les déterminer au préalable, par diffraction monochromatique, sur poudre ou sur monocristal.

II-1-2-3- L'instrument VIVALDI

II-1-2-3-1- Localisation au sein de l'ILL

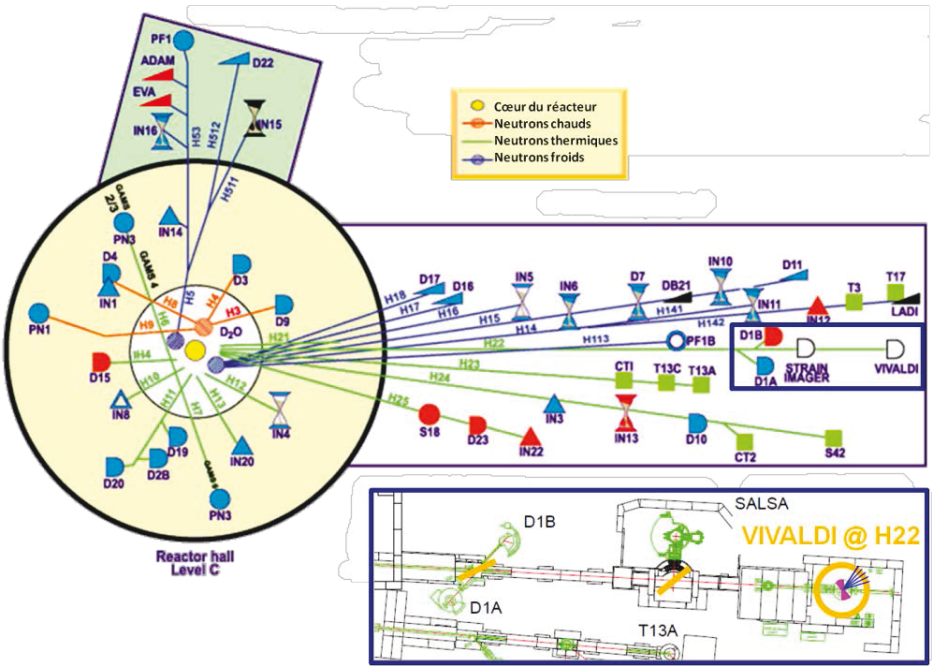


Figure 4 Plan schématique du réacteur et des instruments de l'Institut Laue Langevin. En encart est représenté un grossissement du guide de neutrons thermiques H22, avec les quatre instruments qu'il alimente, en particulier VIVALDI (configuration jusqu'en Juillet 2010).

L'instrument VIVALDI, acronyme de « Very-Intense Vertical-Axis Laue Diffractometer », est un instrument de diffraction de neutrons spécialement conçu pour la diffraction de Laue [Wilkinson

2002]. Il est situé au bout du guide de neutrons thermiques H22 qui alimente par ailleurs trois autres instruments (figure 4). Les neutrons délivrés sont ceux directement produits par le réacteur à haut flux exploité à l'ILL. Ces neutrons sont directement thermalisés à température ambiante par l'eau lourde du modérateur et leur énergie est de l'ordre de 25meV [Wilkinson 2002, Lemée-Cailleau 2005, McIntyre 2006]. Ils arrivent sur l'instrument sous forme d'un faisceau « blanc », c'est-à-dire une plage continue de longueurs d'onde, comprise entre 0,8 Å et 5,2 Å.

II-1-2-3-2- Géométrie instrumentale

Comme son nom l'indique, la géométrie de VIVALDI et de son détecteur est verticale. L'originalité de l'instrument tient dans son large détecteur cylindrique qui permet d'accéder à un grand volume de l'espace réciproque en collectant l'information diffractée sur un large angle solide d'environ 8 stéradians (+/- 144° horizontalement, et +/- 52° verticalement), et optimise ainsi le nombre de réflexions de Bragg enregistrées. L'échantillon est introduit dans le détecteur par le dessus du cylindre-détecteur (figure 5-a) et b)), dont l'intérieur est tapissé par des plaques image (« image plates ») sensibles aux neutrons (figure 5-c)).

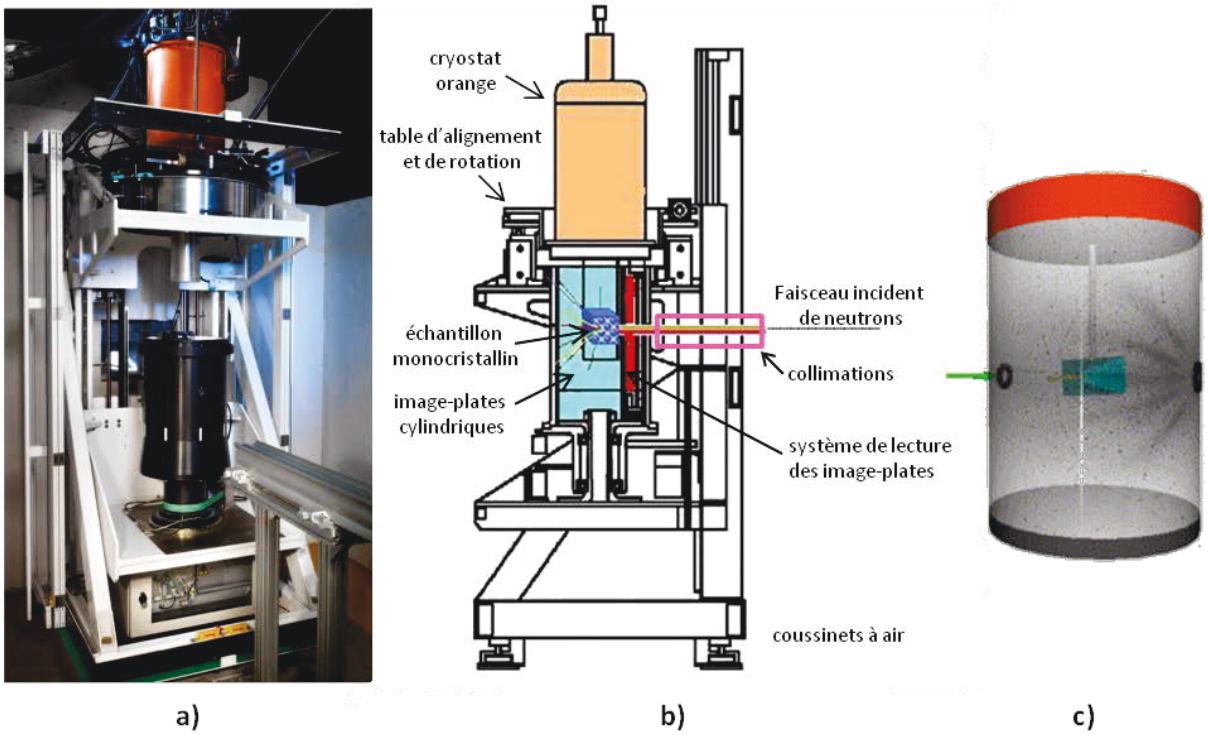


Figure 5 Présentation de l'instrument VIVALDI :

a) Photo et b) Schéma de l'instrument VIVALDI (sur le schéma : en orange: le cryostat, en rouge: le système d'effacement et de lecture, en bleu: les plaques images, en rose : le bloc de collimations ajustables à la taille de l'échantillon),

c) Vue des plaques images du détecteur cylindrique (en vert, faisceau de neutrons incidents), au centre se trouve le cristal.

Les cristaux étudiés sur cet instrument sont souvent complexes : grand nombre d'atomes par maille, grands paramètres de maille, symétrie souvent faible. Avec son détecteur circulaire de près de 160 mm de rayon, VIVALDI est optimisé pour limiter les problèmes de superposition des taches de Bragg pour ce type de matériaux, dont les paramètres de maille se situent entre ceux des matériaux inorganiques souvent petits et ceux des matériaux biologiques.

Enfin, grâce à cette géométrie particulière, des études sous contraintes sont réalisables, par l'ajout d'un cryostat « orange » à hélium 4 directement dans le détecteur, et permettant de contrôler la température de l'échantillon jusqu'à 1,5K, ou par l'utilisation de cellule de pression. Equipé d'un laser à fibre optique, VIVALDI permet aussi des études de photo-cristallographie, comme cela a été fait par exemple pour l'étude du phénomène de conversion de spin photo-induite [Goujon 2006].

II-1-2-3-3- Le détecteur

Les plaques images (figure 5-c)) sont des détecteurs à luminescence photostimulée, basés sur le même principe de stockage d'information que celles utilisées pour les rayons X (BaFBr dopé à Eu^{2+}), auxquelles est ajouté du Gd_2O_3. Le gadolinium, grâce à son importante section efficace d'absorption pour les neutrons thermiques, joue le rôle de scintillateur, ou « convertisseur de neutrons » : lors de l'absorption d'un neutron, le Gd relaxe en émettant des photons gamma [Wilkinson 2009]. La suite du processus de détection est alors commune avec les détecteurs RX : le photon gamma est absorbé par un ion d'Europium Eu^{2+} et provoque son ionisation en Eu^{3+}. L'électron ainsi émis est capturé par un centre F de la matrice cristalline des plaques images (zone chargée positivement et dont l'existence est due au défaut d'un anion (lacune) dans cette matrice) avec un temps de vie long de cet état excité.

L'irradiation par un laser He-Ne (632,8 nm) fournit l'énergie nécessaire à l'électron pour s'extraire du centre F, il se recombine ensuite avec l'Europium ionisé, en émettant un photon de longueur d'onde autour de 390 nm, correspondant à la transition électronique de l'orbitale 5d à l'orbitale 4f de l'ion Eu^{2+}, photon qui est détecté par la photodiode et va permettre de reconstruire l'image de diffraction collectée sur le détecteur.

La présence de gadolinium dans les plaques image, et ce processus de conversion neutron-gamma, sont propres aux plaques images des instruments neutrons. Ces détecteurs fonctionnent donc en double conversion : la première étape neutrons $\rightarrow$ gamma est propre aux neutrons, l'ionisation de l'europium puis sa recombinaison est commune avec les détecteurs RX. Ces détecteurs doivent être protégés des neutrons parasites comme des photons gamma environnants, tous susceptibles de contribuer au bruit de fond. C'est pourquoi ce type d'instrument est placé dans

des zones de l'installation où le bruit de fond est globalement faible, e.g. au bout du hall des guides principal ILL7. A fin de renforcer la protection de l'instrument d'une part mais aussi des scientifiques et techniciens travaillant autour, ils sont isolés par environ 40cm de béton de protection.

Lors d'une exposition aux neutrons, les images de diffraction de Laue sont ainsi enregistrées sur les plaques images, puis l'information est lue par une tête de lecture comportant un laser excitateur, une diode collectrice et un photomultiplicateur, se déplaçant lentement le long de l'axe vertical (axe représenté en rouge sur la figure 5-b)), tandis que le tambour détecteur tourne sur lui-même à la vitesse de 600 tours par minute, pour permettre une reconstitution pixel par pixel (200µmx200µm), ligne par ligne, de l'image sur toute sa hauteur. Ce procédé de lecture tournante lui vaut le qualificatif de « phonographique ».

II-1-2-4-Expérience et traitement des données

Le cristal est choisi avec soin : le plus gros possible, il doit avoir une forme régulière qui garantit sa qualité cristalline. Fixé à la colle « 2-composants » Kwickfill (colle résistant parfaitement jusqu'à 1,5K) sur une tige en vanadium montée sur un porte échantillon adapté à l'instrument VIVALDI, il est introduit par le haut directement dans le détecteur pour des acquisitions à température ambiante, ou au sein d'un cryostat « orange » à hélium pour des expériences à basse température. A l'extrémité de la canne porte échantillon, le cristal doit ensuite être placé au centre optique de l'instrument. On commencera d'abord par sélectionner une collimation adaptée à la morphologie globale de l'échantillon. En parachevant la définition du faisceau incident elle va jouer un rôle décisif dans l'optimisation du rapport « signal sur bruit ». Avant de réellement commencer une expérience, l'utilisateur devra aligner précisément son échantillon dans le faisceau de neutrons incidents. Contrairement au cas des diffractomètres de rayons X, avec leur géométrie ouverte, l'alignement de l'échantillon se fera en utilisant directement le faisceau de neutrons, ce qui *in fine* est garant d'un centrage optimisé pour la mesure de diffraction. Pour ce faire, quelques clichés sont acquis avec une durée d'exposition réduite, rarement de plus de quelques dizaines de minutes, en balayant plusieurs positions successives de l'échantillon suivant les trois axes, et l'étude de l'évolution de l'intensité de quelques pics en fonction de la position de la canne permet de déterminer sa position optimale.

L'acquisition de données commence alors, et entre 4 et 10 images sont acquises en fonction de la symétrie du cristal, en modifiant entre chaque image l'orientation du cristal par rapport au faisceau de 10 à 20° par rotation du porte échantillon autour de l'axe du détecteur. Chaque image est exposée pendant plusieurs heures, voir plusieurs dizaines d'heures, en fonction encore du pouvoir

diffractant et de la taille de l'échantillon. Parfois enfin, l'orientation du cristal sur le porte échantillon peut être modifiée pour avoir une plus grande couverture de l'espace réciproque. Soulignons que dans le cas des matériaux à SCO étudiés dans ce chapitre, l'exposition se compte en dizaines d'heures par image, ce qui constitue aussi en pratique une réelle difficulté. En effet, un temps d'exposition long est parfois même nécessaire pour se rendre uniquement compte si un cristal est ou n'est pas/plus monocristallin.

Méthode techniquement très simple, la diffraction de Laue requiert une analyse des données complexe pour extraire des résultats quantitatifs intéressants.

En utilisant des marqueurs de longueur d'onde, la méthode de Laue permet en principe d'obtenir les paramètres de maille d'un cristal [Marmeggi 1984], et de manière efficace lorsque l'on marque précisément la longueur d'onde la plus courte [Hanley 1997]. Cependant une telle détermination nécessite un temps de faisceau non négligeable et on préfèrera la plupart du temps faire appel aux paramètres de maille déterminés au préalable par diffraction des rayons X.
Ainsi, muni des paramètres de maille et la symétrie du réseau à la même température, il est relativement aisé de déterminer l'orientation de l'échantillon, première étape de l'analyse des données par le programme NEWLAUEGEN [Campbell 1996], est relativement aisée. Le programme NEWLAUEGEN est utilisé pour indexer les taches de diffraction et faire une première intégration sommaire.

L'intégration fine est ensuite menée à l'aide du programme ARGONNE-BOXES [Wilkinson 1988] qui permet de mieux prendre en compte la forme des taches. Ce programme sélectionne un certain nombre de spots intenses, analyse leur forme et le bruit de fond environnant et génère ensuite des boites d'intégration modèles sous forme d'ellipsoïdes.
Pour chaque boite, le programme définit trois types de contours nécessaires à l'intégration : La zone entre les deux ellipsoïdes externes est utilisée pour estimer le bruit de fond, tandis que l'intensité incluse dans l'ellipsoïde médian correspond à l'intensité réelle du pic considéré, le plus petit des ellipsoïdes correspondant généralement au contour à mi-hauteur du pic (figure 6) [Wilkinson 1988].

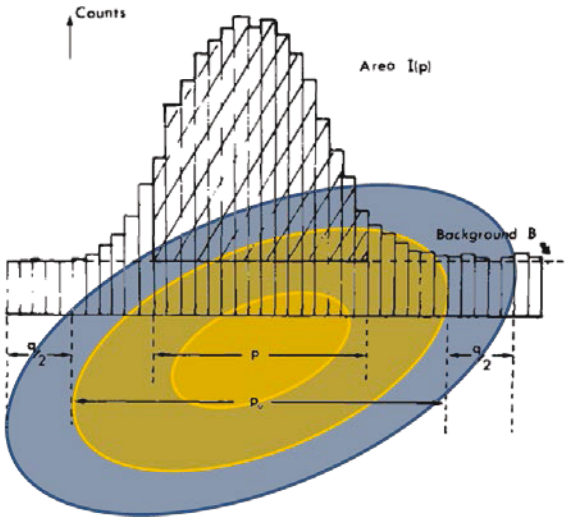


Figure 6 Schéma illustrant l'intégration d'un pic de Bragg à l'aide des trois ellipsoïdes : les deux ellipsoïdes externes définissent le bruit de fond représenté en bleu, l'intensité incluse dans l'ellipsoïde médian correspond à l'intensité du pic, l'ellispoide central délimite le contour à mi-hauteur (d'après [Wilkinson 1988]).

Il est généralement nécessaire de modifier les paramètres d'intégration pour adapter au mieux ces boîtes aux images. Par exemple, le nombre de modèles de formes de pic doit être suffisant pour prendre en compte tout type de formes : sur la figure 7-1, le nombre de modèles créés est insuffisant et la forme des taches de la zone considérée est appliquée sans distinction à tous les pics. De même l'espace pris en compte pour évaluer le bruit de fond autour du pic (espace compris entre les deux ellipses externes créées par le programme, voir figures 7-2, 7-3 et 7-4) doit être suffisant pour une bonne estimation du bruit de fond, mais limité pour ne pas intégrer l'intensité des pics voisins.

D'après l'exemple de la figure 7, il est clair que, plus les pics sont proches, plus l'intégration est délicate. Finalement l'intégration est optimisée (figure 7-5).

Suite à cette procédure d'intégration, l'intensité des pics doit être renormalisée en fonction du spectre de longueur d'onde du faisceau incident. La procédure d'auto-normalisation est effectuée ici à l'aide du programme LAUENORM [Campbell 1980]. Une tache hkl peut être observée sur différentes images et donc mesurée à différentes longueurs d'ondes, or quelle que soit la longueur d'onde diffractée, cette tache devrait avoir la même intensité si le faisceau incident avait une intensité constante. L'analyse de cette dépendance en longueur d'onde d'un jeu aussi complet que possible de tâches permet de recalculer un coefficient de pondération pour chaque longueur d'onde, et donc la courbe complète de distribution en longueur d'onde. Il est évident que plus le nombre de mesures d'une même tache à différentes longueurs d'onde est important, plus l'auto-normalisation est précise. En utilisant toutes les réflexions mesurées chacune à différentes longueurs d'onde, il est possible de reconstruire le spectre de longueur d'onde incident sur le cristal.

Lors de cette étape d'auto-normalisation, l'utilisateur détermine certains paramètres tels que les longueurs d'ondes minimale et maximale, afin de décrire au mieux la distribution de longueurs d'onde à l'aide d'une fonction polynomiale de degré élevé (inférieur ou égal à 9). Systématiquement, les images acquises sont traitées en faisant varier les paramètres libres, puis les jeux de données obtenus sont testés pour résoudre les structures, suite à quoi, le jeu de données le plus cohérent est conservé.

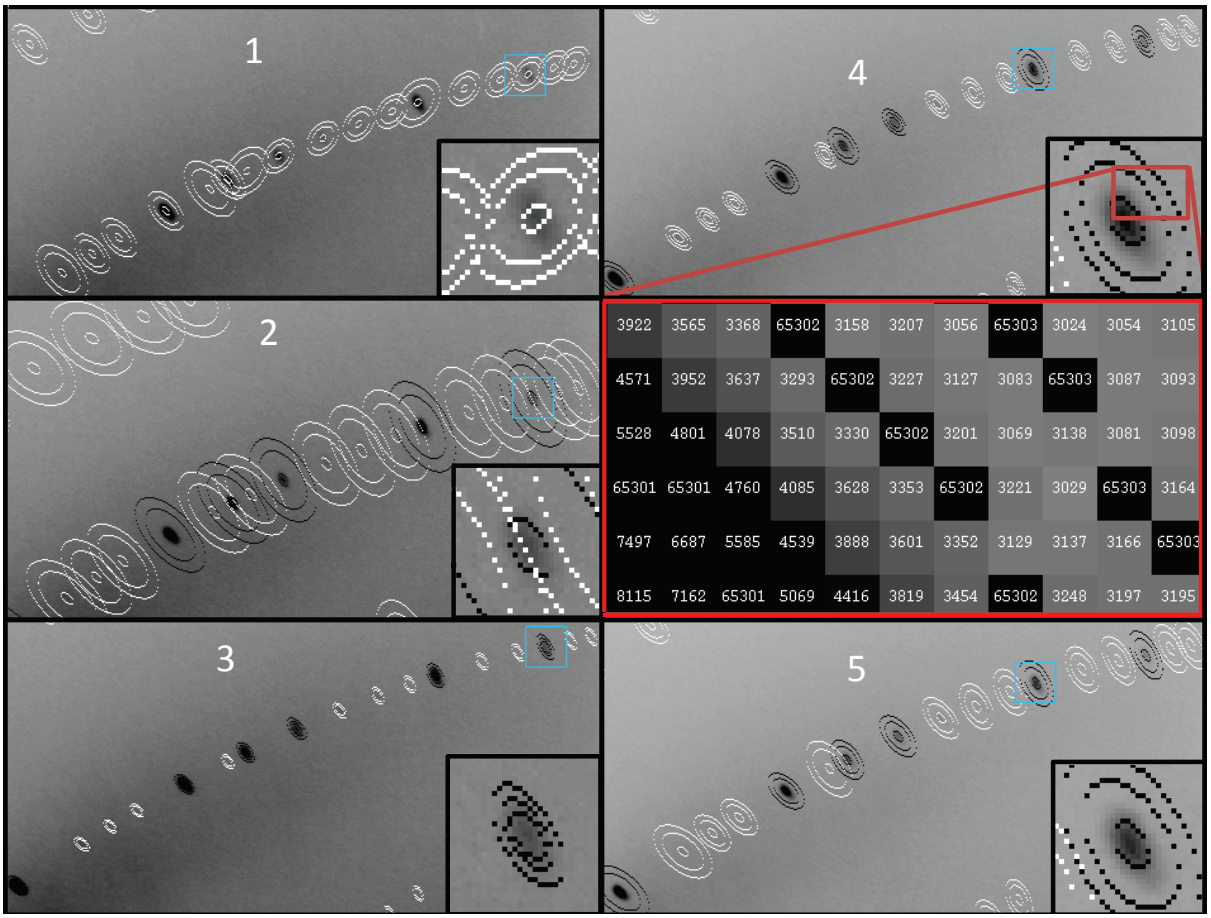


Figure 7 Exemple d'intégration et influence des paramètres d'intégration des taches de diffraction à l'aide du programme ARGONNE-BOXES. Une même zone d'un cliché de diffraction est représentée 5 fois, et les boites d'intégration sont obtenues en faisant varier les paramètres ajustables.

1- Pour cette intégration, trop peu de modèles (ellipsoïdes noirs) de formes sont générés : aucun n'est présent à proximité des pics à intégrer. Il en résulte des taches aux formes mal prises en compte (voir encadré).

2- Les deux ellipses externes sont trop grandes : la mesure du bruit de fond d'un pic inclus l'intensité de pics voisins.

3- Les trois ellipses sont trop petites.

4- Là encore, les ellipses externes sont trop petites, et la zone comprise entre les deux ellipses externes ne contient pas que du bruit de fond, comme elle devrait. Le grossissement montre qu'entre les deux ellipses externes, se trouvent des pixels d'intensité 3200 alors que le bruit de fond est à 3000 (unité arbitraire).

5: Cette intégration présente le meilleur compromis, même si des boites de pics voisins peuvent se recouvrir.

II-1-2-5 Limitations propres à VIVALDI

Comme cela est visible sur le plan du réacteur et du hall des guides représenté en figure 4, trois autres instruments de diffraction travaillant en monochromatique sont situés en amont sur le guide

H22 qui alimente VIVALDI en neutrons. Or les monochromateurs de ces instruments fonctionnement eux aussi sur le principe de la diffraction de Laue : le rayonnement est diffracté à la longueur d'onde voulue par un nœud du réseau réciproque du monochromateur vers l'instrument. Mais le reste du rayonnement blanc arrivant sur le monochromateur est lui aussi diffracté par tous les autres nœuds du réseau réciproque compris entre les deux sphères d'Ewald limites. Toutes ces longueurs d'ondes diffractées se traduisent par des « trous » dans le spectre que reçoit le diffractomètre de Laue en bout de guide, d'autant plus importants que l'efficacité des monochromateurs est grande. Ainsi, le spectre de neutrons que reçoit VIVALDI lorsque les monochromateurs en amont sont présents, représenté en noir sur la figure 8, est non seulement d'intensité très réduite en comparaison avec le spectre obtenu en l'absence de monochromateurs, représenté en rouge sur la figure 8, mais présente de plus une distribution en longueur d'onde très perturbée. Celle-ci est très loin de la distribution quasi-maxwellienne des longueurs d'onde que l'on peut attendre pour un faisceau de neutrons, et il s'en suit que la déconvolution des taches multiples des clichés de Laue obtenus sur VIVALDI, qui constitue une étape généralement délicate mais réalisable dans le cas d'un spectre maxwellien parfaitement caractérisé, devient beaucoup trop complexe dans le cas de ce faisceau « à trous ».

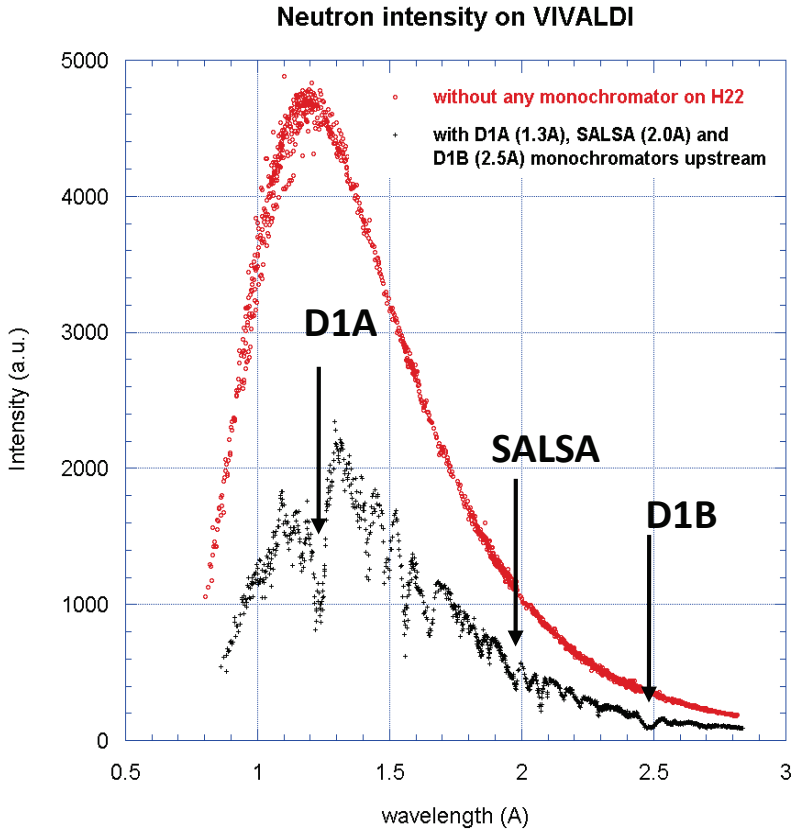


Figure 8 Spectres en longueur d'onde des neutrons que reçoit l'instrument VIVALDI, en rouge lorsque le guide H22 est vide de tout monochromateur, et en noir lorsque les monochromateurs des trois instruments en amont de VIVALDI sont en place [Lemée-Cailleau 2012].

Ce spectre pose déjà problème concernant les réflexions simples. En effet, une réflexion mesurée pour 2 longueurs d'onde très proches devrait avoir quasiment la même intensité si le spectre incident avait la distribution quasi-maxwellienne attendue. Or, les monochromateurs en amont de VIVALDI sont à l'origine de trous tellement importants dans la distribution en longueur d'onde que des pertes d'intensité pouvant atteindre jusqu'à 30% en quelques dixièmes d'Å sont observées sur le spectre de VIVALDI (voir figure 8). Concrètement, différentes valeurs d'intensité d'une réflexion mesurée à deux longueurs d'onde très proches peuvent différer de 30%. Ceci nuit fortement à la cohérence du jeu de données, et rend l'étape d'auto-normalisation très délicate, en particulier lorsque les cristaux étudiés sont petits, et donc les intensités diffractées faibles au dessus du bruit de fond. Il est clair en effet qu'il n'est pas possible de rendre compte des trous du spectre de longueur d'onde réel que reçoit VIVALDI à l'aide d'une fonction polynomiale, mais seulement d'approximer un spectre lissé, sans accident. Les différences entre le spectre modélisé sans défaut et le spectre réel à trous expliquent les valeurs élevées des facteurs d'accord, R_{int} et $R(\sigma)$ souvent rencontrées sur cet instrument.

La localisation de tous les atomes, des atomes lourds comme avec les rayons X ainsi que des atomes légers tels que l'hydrogène, est généralement toujours possible avec les jeux de données issus de VIVALDI. Cependant, lorsque les échantillons sont petits, la précision des structures obtenues n'est souvent pas exceptionnelle. Outre les facteurs de reliabilité globaux, un examen des barres d'erreurs sur les distances interatomiques permet d'avoir une idée correcte de cette précision, et de la limite jusqu'où nous pourrons pousser la discussion. C'est dans ce contexte qu'ont été entrepris l'acquisition des données et la résolution de structures cristallines sur des matériaux à conversion de spin.

II-2-Structures cristallines de composés à conversion de spin par diffraction de neutrons

Les systèmes à conversion de spin possèdent des réseaux d'interactions intermoléculaires complexes impliquant les atomes d'hydrogène que cette étude neutrons a pour but de décrire. Rappelons tout d'abord quelques éléments de base sur ce type de liaison. La notion de liaison hydrogène évolue constamment au fur et à mesure que les connaissances sur cette interaction s'étayent. Ce travail se base sur la définition officielle de la liaison hydrogène donnée par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), publiée en 2011 [Arunan 2011] et rappelée ici:

« Les liaisons hydrogène sont des interactions attractives entre un atome d'hydrogène d'une molécule ou d'un fragment de molécule X-H, dans lequel X est plus électronégatif que H, et un d'atome de la même ou d'une molécule différente, et pour lesquelles il y a *preuve* de la formation d'une liaison. »

Une liaison hydrogène typique peut se décrire ainsi (figure 9-a)):

X-H…Y-Z,

- X-H est le donneur de proton,
- Y est l'accepteur de proton. Ce peut être un atome, un anion, un fragment de molécule Y-Z.

L'accepteur est toujours une région riche en électrons, telle qu'un doublet non liant de Y ou une liaison π de Y-Z.

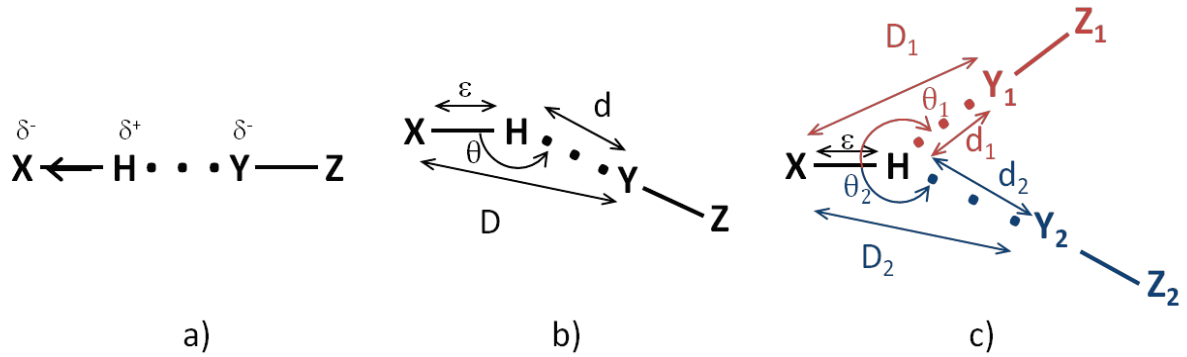
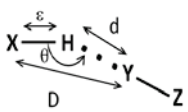


Figure 9 a) Description d'une liaison hydrogène : X est le donneur de proton, chargé partiellement négativement, H est le proton chargé partiellement positivement, et Y l'accepteur de proton, chargé partiellement négativement.
b) Définition des grandeurs d, D, ε et θ décrivant les liaisons hydrogène simples et utilisées dans le texte.
c) Définition des grandeurs d_1 et d_2, D_1 et D_2, ε, θ_1 et θ_2 décrivant les liaisons hydrogène bifurquées.

Il existe aussi des liaisons hydrogène « multifourchées » (*multifurcated*), formées entre un groupement donneur d'hydrogène et plusieurs accepteurs simultanés (voir la représentation schématique d'une liaison bifurquée, figure 9-c)). Ces liaisons multiples représentent environ 25% des liaisons hydrogène rencontrées dans les hydrates de carbone [Ceccarelli 1981, Steiner 2002].

Parmi les preuves énoncées, celles décelables à l'aide de la structure cristallographique sont :

1- Les forces impliquées dans la formation d'une liaison hydrogène sont de type électrostatique, en particulier entre multipôles permanents.
2- Les atomes X et H sont liés par une liaison covalente polarisée, la force de la liaison hydrogène H…Y augmente avec l'électronégativité de X.
3- Plus l'angle θ = X-H…Y est plat dans le cas d'une liaison hydrogène simple, plus cette dernière est forte, et plus la distance d = H…Y est courte. Ainsi, θ doit tendre vers 180°, et doit être de préférence supérieur à 110°. Bien sûr, dans le cas des liaisons bifurquées (figure 9-c)), cette



caractéristique angulaire ne peut pas être prise en compte aussi strictement, d'ailleurs, même pour les liaisons H simples, certains auteurs proposent seulement comme critère un angle supérieur à 90°. Il est bien évident en effet que dans le cas de composés moléculaires comme ceux à SCO, la complexité des molécules ne permet pas de respecter des contraintes aussi strictes que dans le cas de molécules diatomiques.

Concernant la distance H…Y, rappelons qu'il n'est pas toujours aisé de déterminer la position des atomes d'hydrogène par DRX, c'est pourquoi, historiquement, seule la distance D = X…Y était prise en compte. Cette distance devait être inférieure à la somme des rayons de Van der Waals de X et Y. Ce critère très restrictif n'est vrai que dans le cas des liaisons H les plus fortes. Aujourd'hui, le critère fiable se base sur la distance H…Y qui est la plupart du temps inférieure à la somme des rayons de Van der Waals de H et Y.

4- La distance X-H augmente habituellement lors de la formation de liaison H. Dans de rares cas, elle peut diminuer, ou ne pas évoluer [Arunan 2011].

Les liaisons hydrogène sont souvent décrites par la donnée des deux distances D = X…Y et d = H…Y et de l'angle θ = X-H…Y (figure 9-b)) [Steiner 2002]. A ces données est aussi rapportée dans ce travail la distance ε = X-H entre atome donneur de proton et proton, qui complète la description. En effet, comparée à la longueur habituellement mesurée pour ce type de liaison, et rapportée dans les tables internationales de cristallographie [Allen 2006], cette donnée souligne l'éloignement de l'atome d'hydrogène de son atome porteur, et donc sa mise en commun avec l'atome accepteur (figure 9-b)). Dans le travail qui suit, l'évaluation de la force des liaisons hydrogène est uniquement basée sur ces données géométriques et l'électronégativité des atomes impliqués. Par ailleurs, lorsque cela sera utile dans la suite de ce chapitre, le schéma b) de la figure 9 sera rappelé en bas de page.

Le tableau 4 suivant [Jeffrey 1997, Steiner 2002], peut aussi fournir une bonne base pour l'évaluation de la force des liaisons hydrogène. Les valeurs numériques sont données à titre indicatif, et il n'y a pas de limite « naturelle » entre les trois catégories de liaison, forte, modérée et faible. Par ailleurs, ces limites floues impliquent qu'une liaison d'un type de force ne remplira pas forcément toutes les caractéristiques géométriques propres à sa catégorie. Dans le travail qui suit, il sera souvent fait référence à ce tableau pour juger de la force d'une liaison hydrogène. Soulignons tout de même pour finir que les forces des interactions dépendent beaucoup du type de matériau considéré, et on ne peut s'attendre à trouver, dans le monde des composés moléculaires, des liaisons hydrogène fortes, de plusieurs dizaines de $kJ.mol^{-1}$, comme celles rencontrées quand un acide et sa base conjuguée sont en présence, par exemple dans des cristaux de type $R\text{-}COO^{-}$… HOOC-R [Steiner 2002].

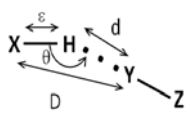


Tableau 4 Quelques caractéristiques des liaisons hydrogène fortes, modérées et faibles, d'après [Jeffrey 1997]. Les valeurs numériques ne servent que de guide.

Force de l'interaction	forte	modérée	faible
Longueur de liaison d = H…Y (Å)	1,2 - 1,5	1,5 - 2,2	> 2,2
Allongement de ε = X-H (Å)	0,08 - 0,25	0,02 - 0,08	< 0,02
ε= X-H par rapport à d = H…Y	X-H ≅ H…Y	X-H < H…Y	X-H << H…Y
D = X…Y (Å)	2,2 - 2,5	2,5 - 3,2	> 3,2
Angle θ (°)	170 - 180	> 130	> 90
Energie de liaison (kJ.mol^{-1})	>60	15-60	< 15

Enfin, toujours d'un point de vue énergétique, situons les liaisons hydrogènes parmi les liaisons rencontrées dans les matériaux moléculaires. Bien que de la même famille que les liaisons de van der Waals, les liaisons hydrogène s'en distinguent par leur énergie, jusqu'à 10 fois supérieure. Elles sont donc équivalentes, d'un point de vue énergétique, aux interactions π, leurs énergies pouvant valoir plusieurs dizaines de kJ.mol^{-1}. Ces deux types d'interaction caractérisent les arrangements cristallins des composés moléculaires. A titre de comparaison, les liaisons de coordination, ou covalentes, ont des énergies de plusieurs centaines de kJ.mol^{-1} (figure 10) [Stoddart 2000].

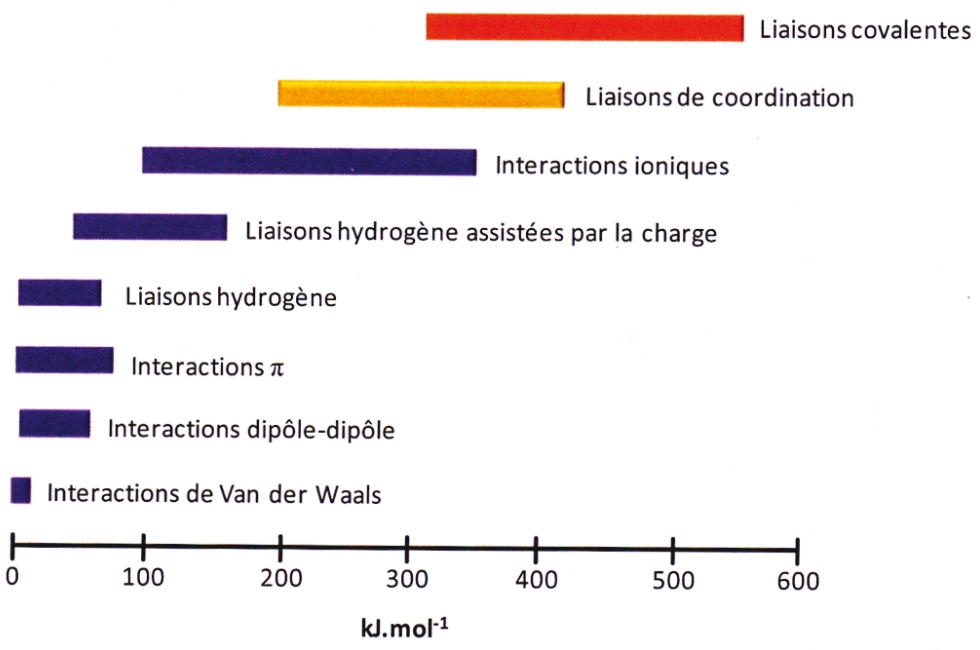
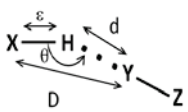


Figure 10 Principaux types d'interactions rencontrés dans les matériaux moléculaires, et énergies associées [Stoddart 2000].

Afin de profiter du potentiel de la diffraction des neutrons, nous avons entrepris l'étude de quatre complexes à SCO sur VIVALDI. Chacun présente un intérêt particulier, et leurs structures, de qualité correcte, sont présentés dans cette partie.

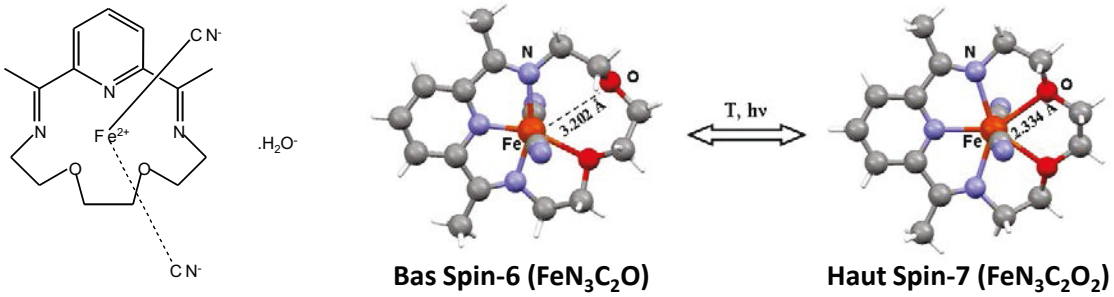


Le complexe macrocyclique $[FeL_{222}(CN)_2].H_2O$ présente un changement de coordinance du fer réversible et non destructif, directement associé à la transition de spin [Guionneau 2007]. Le rôle de la molécule d'eau, et en particulier des interactions hydrogène formées par celle-ci, semble essentiel et la structure par diffraction des neutrons se justifie pleinement pour explorer cet aspect. En parallèle, le complexe $[Fe(L_{222})(NCS)_2]$, très proche d'un point de vue chimique mais qui ne présente ni conversion de spin ni changement de coordinence, est étudié pour la comparaison des réseaux hydrogène de ces deux structures. De plus, deux complexes dinucléaires à SCO connus pour leur diagramme de phase particulièrement complexe [Fedaoui 2008, Kaiba 2010] sont présentés, entre autres, en raison du défi qu'a constitué la résolution de leurs structures cristallines par diffraction de neutrons, avec plus de 430 paramètres à affiner.

II-2-1- Composés macrocycliques

II-2-1-1 $[Fe(L_{222})(CN)_2].H_2O$: l'eau, vectrice de l'interaction

II-2-1-1-1 Présentation générale du complexe



Bas Spin-6 (FeN_3C_2O) **Haut Spin-7 ($FeN_3C_2O_2$)**

Figure 11 $[Fe(L_{222})(CN)_2]\bullet H_2O$: Schéma du complexe et structures moléculaires HS et BS montrant la modification de la sphère de coordination d'un état haut spin hepta-coordiné à un état bas spin hexa-coordiné [Guionneau 2007].

Le composé $[Fe(L_{222})(CN)_2].H_2O$, (figure 11) avec L= 2,13-dimethyl-6,9-dioxa-3,12,18-triazabicyclo[12.3.1]octadeca-1(18),2,12,14,16-pentaene, suscite ces dernières années un réel intérêt dans la communauté des composés à SCO. Rappelons en effet que les propriétés de photoconversion semblent permettre des avancées majeures dans le domaine du stockage de l'information par la miniaturisation des dispositifs, ce qui justifie l'étude des caractéristiques photomagnétiques des divers types de composés à SCO. Le composé $[Fe(L_{222})(CN)_2].H_2O$ présente la température T_{LIESST} la plus élevée de tous les composés à SCO étudiés à ce jour, avec une valeur de 132K [Nelson 1986, Hayami 2001, Sanchez Costa 2005]. Les investigations sur ce composé se sont succédées ces 25 dernières années et ont révélé un diagramme de phase des plus complexes, avec maintenant pas moins de 7 phases cristallines identifiées (figure 12) [Sánchez Costa 2005-a, 2005-b]. Par ailleurs, le

photomagnétisme de ce composé est très riche : en plus d'une T_{LIESST} record, un effet mémoire photomagnétique réversible et bidirectionnel (effet LIESST et reverse LIESST) s'observe à basse température [Liu 2004], ainsi qu'une transition de phase photo induite (effet PIPT) [Liu 2005].

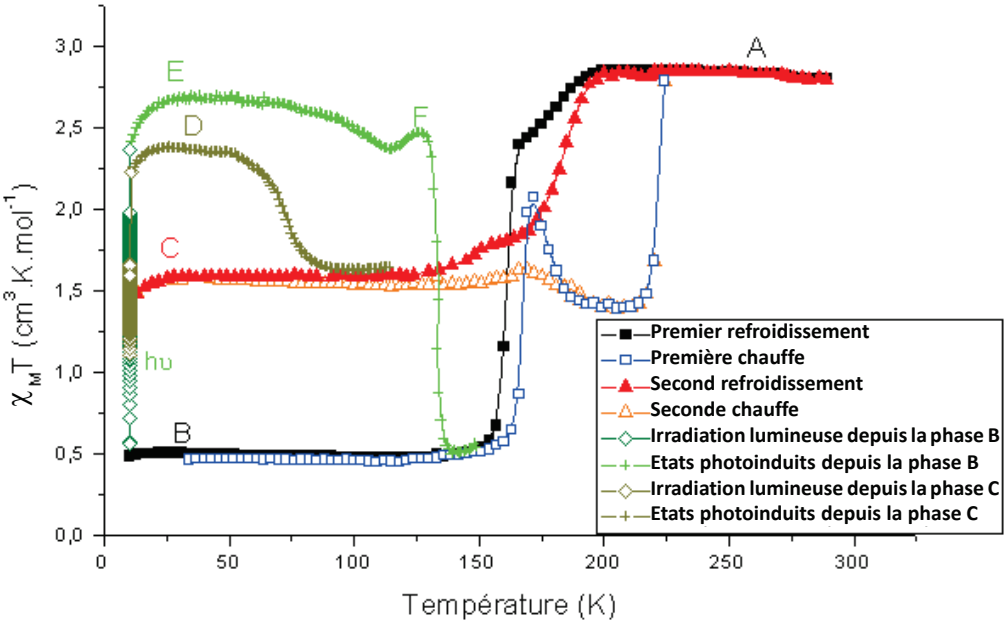


Figure 12 $[Fe(L_{222})(CN)_2]\bullet H_2O$: Propriétés magnétiques et photomagnétiques du complexe [Sánchez Costa 2005-a, 2005-b].

Enfin, ce composé est aussi exceptionnel d'un point de vue structural. Dès les premières investigations, un changement de conformation majeur est suspecté à la conversion de spin : hepta-coordiné dans l'état HS, l'ion Fe^{II} deviendrait hexa-coordiné dans l'état BS, une liaison Fe-O se rompant lors de l'éloignement d'un atome d'oxygène de la première sphère de coordination [Nelson 1986, König 1987]. Les structures cristallines déterminées dans l'état HS [Hayami 2001, Guionneau 2004] et l'état BS [Guionneau 2007] ont par la suite confirmé ce changement de coordinance, et ont permis la détermination structurale de la plupart des phases cristallines [Le Gac 2008], identifiées précédemment par mesures magnétiques [Sánchez Costa 2005-b].

Le rôle important de la molécule d'eau dans ce composé à conversion de spin est alors suspecté. Celle-ci, s'insérant entre les ligands cyanures de deux complexes, lie les molécules de complexes en une chaîne infinie (figure 13), renforçant ainsi la coopérativité du matériau. D'ailleurs, la déshydratation de ce composé semble entraîner la disparition, complète ou partielle, du phénomène de conversion de spin [Sánchez Costa 2005-b].

Ainsi, dans ce complexe $[Fe(L_{222})(CN)_2].H_2O$ où les molécules d'eau semblent jouer un rôle majeur, décrire précisément les liaisons hydrogène au sein de l'arrangement cristallin apparaît

comme une étape importante pour la compréhension de la communication intermoléculaire de ce matériau.

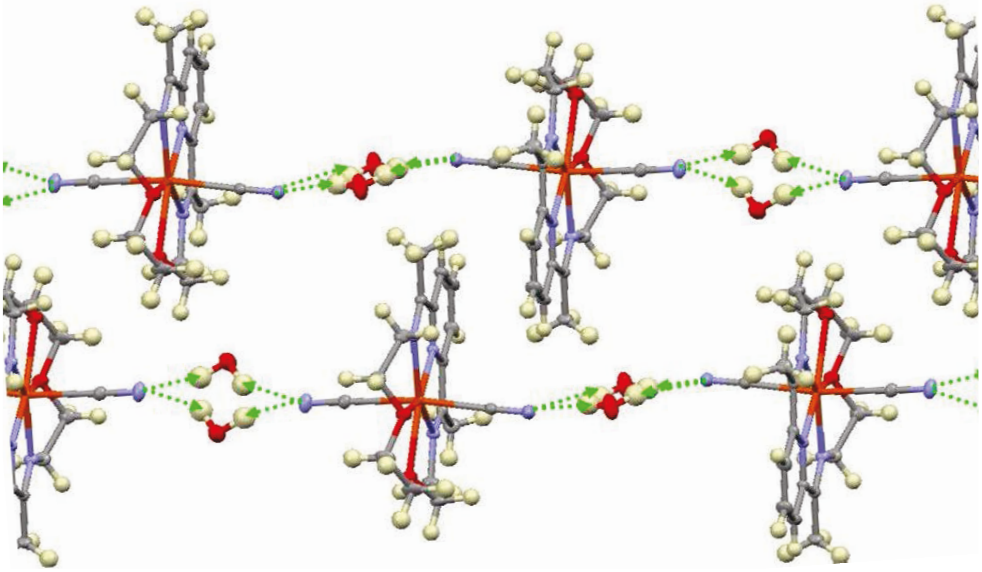


Figure 13 $[Fe(L_{222})(CN)_2]\bullet H_2O$: Arrangement cristallin de la phase A résolue par DRX. Les liaisons hydrogène envisagées entre complexes et solvant aqueux sont mises en évidence par des flèches vertes. Position et paramètres de déplacement atomique isotropes des atomes d'hydrogène ne sont pas mesurés mais fixés de façon théorique.

II-2-1-1-2 Structure cristalline par diffraction des neutrons (HS, 240K)

Un monocristal violet de taille 1,0 x 1,0 x 0,8 mm^3 a été monté sur VIVALDI. La température a été fixée à 240K, et après s'être assuré du caractère monocristallin de l'échantillon, 10 clichés de Laue ont été acquis tous les ϕ = 20°, ϕ étant l'axe de rotation du cristal selon l'axe vertical du détecteur. Chaque image correspond à une exposition de l'échantillon durant 4 heures, temps nécessaire pour avoir une statistique correcte au niveau des taches simples, utilisées par la suite pour l'analyse proprement dite de la structure. Le traitement des images jusqu'à l'obtention de jeux de données a été effectué selon la description précédente (cf partie II-1-2-4). Ces jeux de données ont ensuite été testés afin de garder celui qui conduit au meilleur affinement (meilleurs critères de qualité R_{int}, R(σ), ainsi que nombre de données).

Le meilleur jeu de données a été obtenu avec des longueurs d'onde comprises entre 1,0 Å et 3,0 Å, et la distribution a été normalisée à l'aide d'un polynôme de degré 7. Il a les caractéristiques suivantes : R_{int} = 0,2087, R(σ) = 0,0951, et comporte 6677 réflexions collectées. Ces caractéristiques, R_{int} et R(σ), peuvent paraître mauvaises comparées à celles d'une expérience standard de diffraction des rayons X, mais ces résultats permettent d'obtenir des informations inédites et intéressantes. La redondance des données pour l'affinement, c'est-à-dire le rapport entre le nombre de données utilisées pour l'affinement (Réflexions observées (I > 2σ(I)) sur le nombre de paramètres à affiner, est presque de 6. Il est usuel pour une expérience de diffraction des rayons X d'avoir un rapport supérieur à 9, mais

pour ce type d'expérience, la valeur obtenue ici est tout à fait acceptable et autorise sans problème un affinement de chacun des paramètres libres.

L'affinement structural a été effectué par moindres carrés sur les carrés des facteurs de structure avec le programme SHELXL-97 [Sheldrick 1997]. Ces données ont permis l'affinement de tous les atomes de la structure, y compris les atomes d'hydrogène, en facteurs de déplacements atomique anisotropes (figure 14 et tableau 5). Les caractéristiques de l'affinement sont les suivantes : R_{obs} (all) = 0,092 (0,108), et $wR2_{obs}$ (all) = 0,240 (0,254). Là encore, ces chiffres globaux sont relativement bons pour ce type d'expérience.

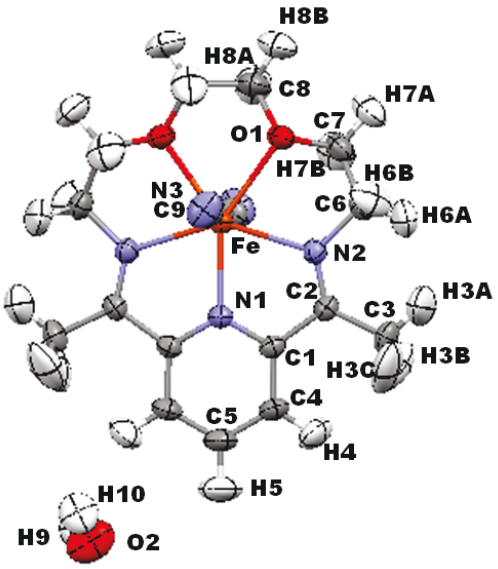


Figure 14 $[Fe(L_{222})(CN)_2]\bullet H_2O$: Représentation de la structure moléculaire affinée par diffraction des neutrons sur VIVALDI à 240K représentée avec des facteurs de déplacement atomique anisotrope à 50% de probabilité.

Tableau 5 $[Fe(L_{222})(CN)_2]\bullet H_2O$: Données expérimentales et cristallographiques pour le complexe à 240K obtenues par diffraction neutronique sur VIVALDI. Les paramètres de maille ont été obtenus préalablement par DRX.

Composé	$[Fe(L_{222})(CN)_2].H_2O$
Formule	$C_{17}H_{23}N_5O_3Fe_1$
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace (Z)	C2/c (8)
a (Å)	17,271(5)
b (Å)	12,020(5)
c (Å)	10,087(5)
β (°)	116,14(1)
V (Å^3)	1879,8(13)
Masse volumique (g.cm^{-3})	1,417
Longueurs d'onde (Å)	1,0 - 3,0
Dimension du cristal (mm^3)	1,0×1,0×0,8
Volume du cristal (mm^3)	0,8

Collecte de données	
Température (K)	240K
H min/max	-21/24
K min/max	-17/17
L min/max	-10/10
Réflexions collectées	6677
Réflexions uniques	1708
Réflexions observées (I>2σ(I))	1418
R_{int} (I)	0,2087
R(σ)	0,0951
Affinement structural	
Nombre de paramètres	237
R_{obs} (all)	0,092 (0,108)
$wR2_{obs}$ (all)	0,240 (0,254)
S	1,051
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ (barn. Å^{-3})	-1,08/1,15

Cette structure offre la possibilité de placer correctement les atomes d'hydrogène et d'affiner leurs paramètres, ce qui constitue la principale avancée de cette structure obtenue par diffraction des neutrons par rapport aux structures préalablement obtenues par diffraction des rayons X. Ceci permet donc de visualiser directement le réseau d'interaction de type liaisons hydrogène. Nous nous concentrerons donc exclusivement sur cet aspect nouveau.

Rappelons que la molécule de solvant est située dans l'alignement des ligands cyanures de deux molécules de complexes. Cette molécule d'eau est très proche de l'axe de symétrie de la structure, de sorte qu'elle ne peut pas occuper à la fois les deux sites équivalents pour des raisons de gène stérique. Ainsi, elle est désordonnée statistiquement sur les deux sites, avec un taux d'occupation ½ pour chacun. Si elle était partiellement ordonnée, alors la symétrie devrait être P2/c avec des extinctions systématiques différentes, ce que nous n'avons pas observé.

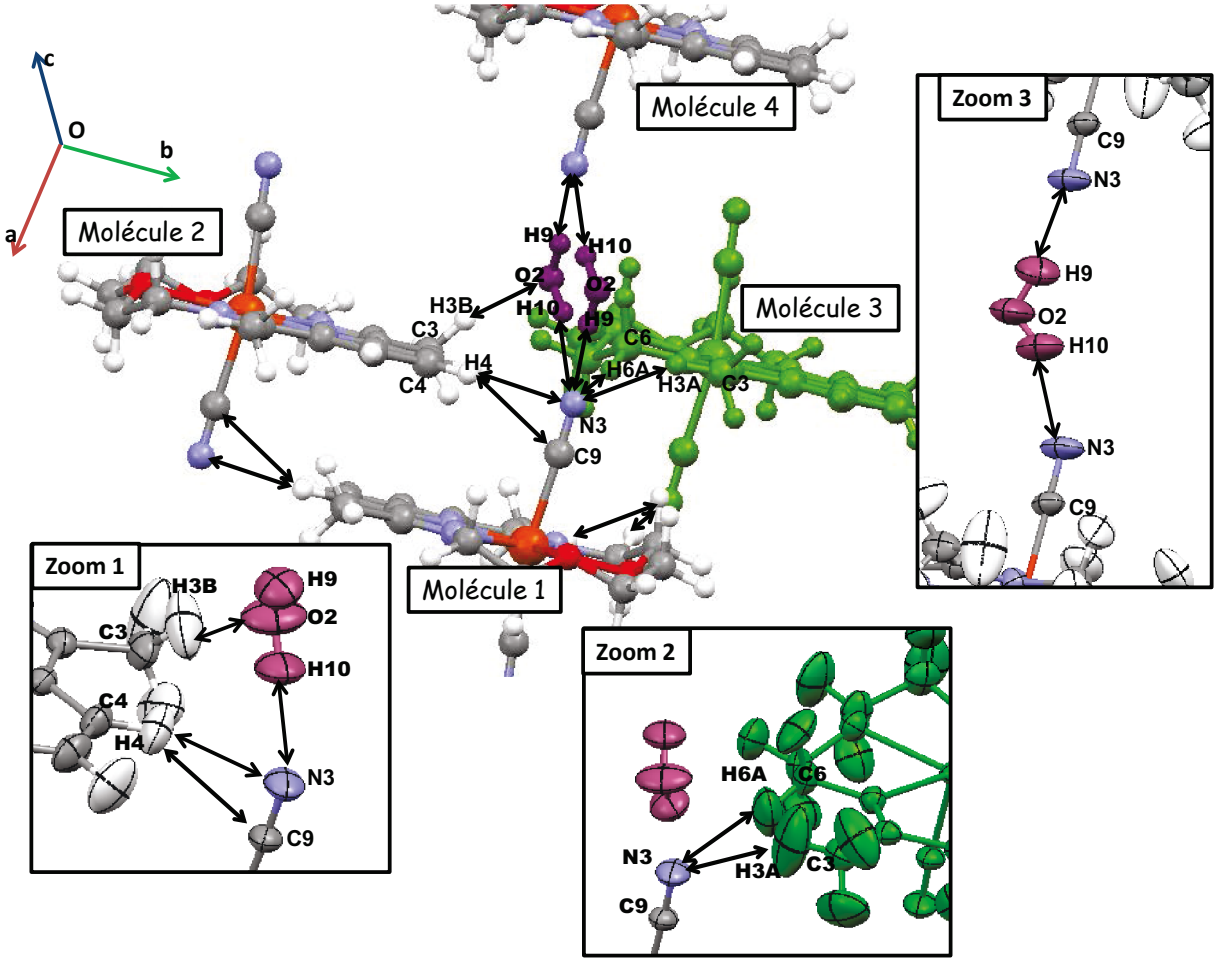


Figure 15 $[Fe(L_{222})(CN)_2]\bullet H_2O$: Réseau des liaisons hydrogène les plus fortes créées entre les complexes 1, 2, 3 et 4 et avec la molécule d' H_2O (les deux molécules d'eau ont un taux d'occupation ½ et ne sont pas présentes simultanément). L'interaction bifurquée entre les molécules 1 et 2 est détaillée dans le cadre « zoom 1 », l'interaction hydrogène simple entre les molécules 1 et 3 dans le cadre « zoom 2 » et l'interaction entre groupements cyanures des molécules 1 et 4 et la molécule d'eau dans le cadre « zoom 3 ».

Les liaisons hydrogène de cet arrangement cristallins impliquent :

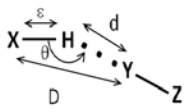
- Soit deux molécules de complexes, l'accepteur de proton est alors le ligand axial
- Soit une molécule de complexe et la molécule d'eau.

Plusieurs commentaires peuvent être faits au regard des liaisons hydrogène au sein de l'arrangement cristallin (figure 15 et tableau 6) :

➢ Celles qui se forment entre molécules de complexes impliquent exclusivement le groupe cyanure C9-N3 comme accepteur de proton. Elles sont au nombre de quatre :

- deux se regroupent en une interaction bifurquée, le groupe méthyle C4H4 donneur de proton est impliqué dans deux interactions avec deux atomes accepteurs C9 et N3 (figure 15 et zoom 1, tableau 6). Cette interaction entre les deux atomes accepteurs C9 et N3 du groupement cyanure de la molécule 1 et le groupe donneur C4H4 du cycle pyridine de la molécule 2 est faible, au sens des travaux de Jeffrey (cf tableau 4). En effet, même si d est inferieure à la somme des rayons de Van der Waals (noté Σr_{vdW}), ces distances correspondent à des interactions faibles, de même que les distances D entre donneur et accepteurs qui excèdent de 0,15 Å et 0,23 Å la somme de leurs rayons de Van der Waals. De plus, la liaison donneur-proton C4-H4 n'est pas étirée mais correspond bien à la distance typique pour ce type de groupement chimique rapportée dans les tables internationales de cristallographie. Les valeurs de l'angle θ sont assez éloignées de l'angle plat, ce qui s'explique par le caractère bifurqué de cette interaction (voir tableau 6).
- les deux autres, avec toujours $d < \Sigma r_{vdW}$, sont formées entre les protons, H3A et H6A provenant du groupement méthyle C3 et méthylène C6 du macrocycle de la molécule 3, et l'accepteur de proton N3 (figure 15 et zoom 2). Ces interactions sont de force équivalente aux précédentes, car D excède Σr_{vdW} des donneurs et accepteurs de plus de 0,3 Å, mais les angles θ sont plus proches de l'angle plat. Le proton est légèrement délocalisé vers l'accepteur, d'environ 0,01 Å dans les deux cas, ce qui caractérise encore les interactions faibles d'après le tableau 4.

➢ Les liaisons hydrogène les plus fortes sont créées entre les complexes et la molécule de solvant. Délocalisée statistiquement sur les deux sites (figure 15 et zoom 3), l'eau crée avec le groupement cyanure de la molécule de complexe 1 soit l'interaction O2-H9…N3, soit l'interaction O2-H10…N3. La première est la plus forte, au vue non seulement des distances d et D plus courtes, mais aussi de la valeur de l'angle θ plus plat, et enfin de la plus grande délocalisation du proton vers l'accepteur N3. Ces deux interactions sont de force modérée d'après le tableau 4 de Jeffrey : elles impliquent des donneurs et accepteurs fortement électronégatifs et vérifient toutes deux non seulement $d < \Sigma r_{vdW}$, mais aussi $D < \Sigma r_{vdW}$ (Σr_{vdW}(H-N)=2,75 Å, Σr_{vdW}(O-N)=3,07 Å).

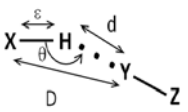


Enfin, une dernière interaction hydrogène, C3-H3…O2 est créée entre le macrocycle de la molécule 2 et la molécule d'eau (figure 15 et zoom 1, tableau 6). Dans le cas de cette interaction, la molécule d'eau joue le rôle d'accepteur de proton. Cette interaction n'est pas axiale comme celles vues juste avant, elle n'est pas non plus dans le plan des macrocycles comme dans le cas des interactions entre molécules de complexes, sa direction est intermédiaire et renforce globalement le réseau de liaisons hydrogène décrit. Les valeurs importantes de d et D caractérisent plutôt une liaison faible, les valeurs de θ et ε (élongation de 0,06 Å) nuancent ce jugement, et font de ce dernier contact une liaison faible à modérée.

Tableau 6 $[Fe(L_{222})(CN)_2]\bullet H_2O$: Sélection des liaisons hydrogène entre complexes moléculaires et molécule d'eau, mesurées par DN, avec les données de D, d, θ et ε (figure 9 et 15). Sont données entre crochets les sommes des rayons de Van der Waals pour d et D [Bondi 1964], et la valeur moyenne de ε ainsi que son écart type rapportés dans les tables internationales de cristallographie [Allen 2006], sauf pour les distances H9-O2 et H10-O2, pour lesquelles les données proviennent d'une étude statistique effectuée dans la CSD (version septembre 2012). La force des liaisons est enfin estimée et qualifiée de faible, moyenne ou forte.

Interaction	d (Å)	D (Å)	θ (°)	ε (Å)	force de la liaison
N3…H4-C4 **(zoom 1)**	2,380(7) [2,75]	3,399(4) [3,25]	156,4(6)	1,082(7) [1,083 ± 0,011]	faible
C9…H4-C4 **(zoom 1)**	2,697(9) [2,90]	3,631(5) [3,40]	144,3(6)	1,082(7) [1,083 ± 0,011]	faible
N3…H3A-C3 **(zoom 2)**	2,59(1) [2,75]	3,543(4) [3,25]	151(1)	1,05(1) [1,059 ± 0,030]	faible
N3…H6A-C6 **(zoom 2)**	2,528(8) [2,75]	3,596(3) [3,25]	168,6(7)	1,083(9) [1,092 ± 0,012]	faible
N3…H9-O2 **(zoom 3)**	1,89 (2) [2,75]	2,83(2) [3,07]	165(2)	0,95(3) [0,968 ± 0,057]	modérée
N3…H10-O2 **(zoom 3)**	2,05(2) [2,75]	2,90(2) [3,07]	155(2)	0,91(2) [0,968 ± 0,057]	modérée
O2…H3B-C3 **(zoom 1)**	2,44 (2) [2,72]	3,50(2) [3,22]	160(1)	1,10(1) [1,059 ± 0,030]	faible à modérée

Outre la description des liaisons hydrogène, cette résolution structurale donne accès pour la première fois à la géométrie de la molécule d'eau dans la structure cristalline de ce complexe à température ambiante : l'angle HOH de la molécule d'eau vaut 108,0(2)°, et les deux liaisons O-H mesurent 0,95(3) Å et 0,91(2) Å (figure 16-a)). Afin de juger de la pertinence de cette description, et de situer la géométrie de la molécule d'eau du $[Fe(L_{222})(CN)_2].H_2O$ parmi toutes les molécules d'eau des structures cristallines publiées, une recheche dans la Cambride Structural Database (CSD) (version septembre 2012) portant sur les 150 structures cristallines contenant de l'eau et determinées par diffraction de neutrons a été effectuée. Elle fournit les résultats représentés sur la figure 16- b), c), d). La distribution des valeurs de l'angle HOH et des distances O-H des molécules



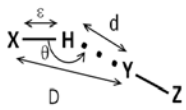
d'eau des structures cristallines répertoriées sont décrites à l'aide de leur valeur moyenne, ainsi que par la donnée des trois quartiles. En statistique descriptive, le premier quartile, le second ou médiane, et le troisième quartile divisent en quatre parts égales l'ensemble des effectifs d'une distribution de données, et leurs valeurs traduisent la dispersion des données.

La molécules d'eau des structures cristallines de la CSD est telle que :

- l'angle HOH moyen vaut 107,89°, avec un écart type de 4,28° (figure 16-c)). La distribution de valeurs trouvées est assez homogène entre le premier quartile à 103,4° (par définition, 25% des effectifs sont inférieurs au premier quartile) et le dernier à 112,4° (par définition, 75% des effectifs sont inférieurs au troisième et dernier quartile) (histogramme d) de la figure 16). La donnée de ces caractéristiques statistiques montre bien la dispersion relativement importante, de presque 10°, des valeurs de l'angle HOH des molécules d'eau des structures neutron de la CSD entre les premier et dernier quartiles, ainsi que l'homogénéité de leur répartition sur ce domaine. Ces données mettent en évidence la flexibilité relativement importante de la géométrie de la molécule d'eau.
- la distance O-H moyenne vaut 0,97 Å, avec un écart type de 0,06 Å. La distribution de valeurs est assez piquée autour de la valeur moyenne, même si les premier et dernier quartiles, séparés de 0,08 Å, révèlent une dispersion assez importante (histogramme d) de la figure 16). En effet, les valeurs extrêmes des distances O-H se situent autour de 0,76 Å pour les plus courtes, et vont jusqu'à plus de 1,20 Å pour les plus longues.

La molécule d'eau moyenne, issue de cette recherche statistique est représentée sur la figure 16-b). Elle est très semblable à celle de la structure du $[Fe(L_{222})(CN)_2].H_2O$: l'angle HOH de la molécule d'eau du complexe est quasiment l'angle moyen des molécules d'eau de la CSD, les distances O-H, de 0,95(3) Å et 0,91(2) Å, sont par contre plutôt courtes, puisqu'inférieures au premier quartile des distances O-H des molécules de cette base de données, mais ces distances se rencontrent tout de même dans la CSD.

La molécule d'eau du complexe à SCO présente finalement une géométrie assez commune dans le domaine des composés cristallins.



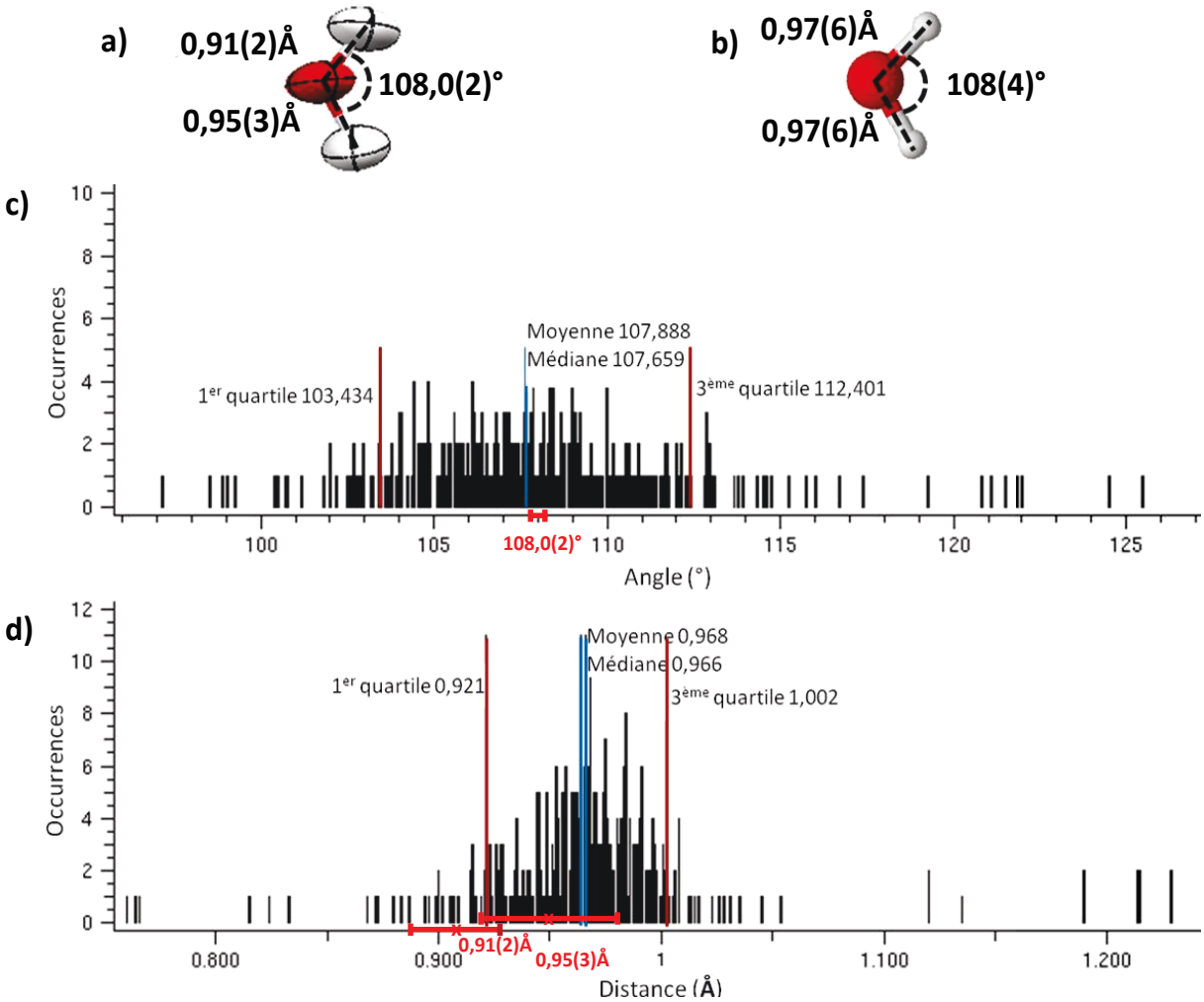


Figure 16 a) Représentation de la molécule d'eau résolue par diffraction des neutrons dans le complexe $[Fe(L_{222})(CN)_2].H_2O$ à 240K ,
b) représentation de la molécule d'eau moyenne des structures de la CSD résolues par diffraction de neutrons,
c) histogramme des angles HOH des molécules d'eau des structures de la CSD résolues par diffraction des neutrons
d) histogramme des distances O-H des molécules d'eau des structures de la CSD résolues par diffraction des neutrons (critères de recherche : structures résolues par diffraction des neutrons sur monocristal (146 résultats) et poudre (4 résultats). Pour les histogrammes c) et d) sont donnés le premier quartile, le second ou médiane, le troisième, la moyenne des valeurs, et enfin les valeurs correspondant à la molécules d'eau du $[Fe(L_{222})(CN)_2].H_2O$ sont situées sur ces distributions.

La structure cristalline du complexe $[Fe(L_{222})(CN)_2].H_2O$ dans l'état HS résolue par diffraction de neutrons à 240K met en évidence le rôle majeur de l'eau dans le caractère coopératif de ce matériau. En effet, hormis quelques interactions faibles entre complexes, notre étude montre que l'essentiel de la communication entre sites se fait de façon axiale par rapport aux macrocycles, par l'intermédiaire des molécules d'eau. En confirmant la présence des liaisons hydrogène mises en évidence par diffraction des rayons X [Hayami 2001, Guionneau 2004], notre travail a permis de les caractériser. Celles-ci, en scellant les contacts entre complexes le long des chaînes (figure 17), s'avèrent ici particulièrement efficaces.

Ce réseau de liaisons H confère à ce composé une grande coopérativité, qui explique au moins en partie son comportement magnétique complexe. Il est très probable aussi que le changement de coordinance de l'ion soit à l'origine de la diversité des phases observées. La particularité à plus d'un titre de ce composé, liaisons hydrogène relativement fortes pour ces matériaux, changement de coordinance du fer, et comportement magnétique complexe, rend très délicate à l'heure actuelle la compréhension complète des mécanismes se produisant lors de la SCO, et le caractère véritablement unique de ce comportement ne facilite pas cette tâche.

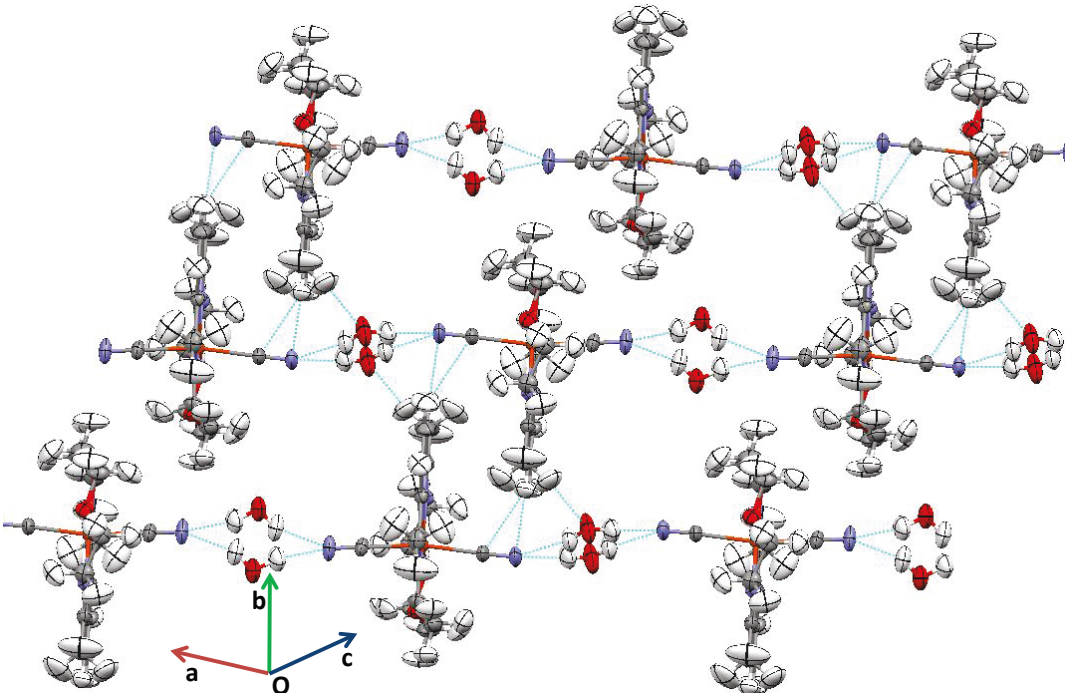


Figure 17 $[Fe(L_{222})(CN)_2]\bullet H_2O$ Arrangement cristallin du complexe à 240K affiné par diffraction des neutrons sur VIVALDI.

II-2-1-1-3 Etude basse température et conclusion

Afin de compléter l'étude de la structure à 240K dans la phase HS, l'exploration du diagramme de phase, comprenant les phases basse température et photo-induites, a été entreprise. En effet, le suivi de l'évolution des caractéristiques des liaisons hydrogène dans les états BS et HS photo-induits pourrait permettre de relier celles-ci aux caractéristiques de conversion de spin et peut-être de mieux comprendre le changement de coordinence qui affecte spécifiquement ce matériau.

Cependant, lors de tous les essais de refroidissement pour atteindre les phases basse température, nous avons observé la fracture des cristaux à la transition et ce quel que soit le protocole suivi (figure 18). Cette casse n'était pas complètement inattendue, en raison du caractère fortement reconstructif de la transition de la phase A à la phase B que subit le $[Fe(L_{222})(CN)_2].H_2O$. D'importants changements structuraux caractérisent en effet cette transition, parmi lesquels la perte de l'axe 2 passant par

l'atome de fer, le changement de la coordinance 7 à la coordinance 6 du fer, dû à l'éloignement de 0,9 Å d'un des deux atomes d'oxygène de centre métallique, et la mise en ordre de la molécule d'eau (figure 18). Cette non-conservation du caractère monocristallin était déjà très fréquente sur les échantillons beaucoup plus petits adaptés aux expériences de DRX, et cette difficulté explique l'obtention tardive de la structure de la phase B par diffraction des rayons X [Guionneau 2007] de ce composé étudié depuis 25 ans [Nelson 1986].

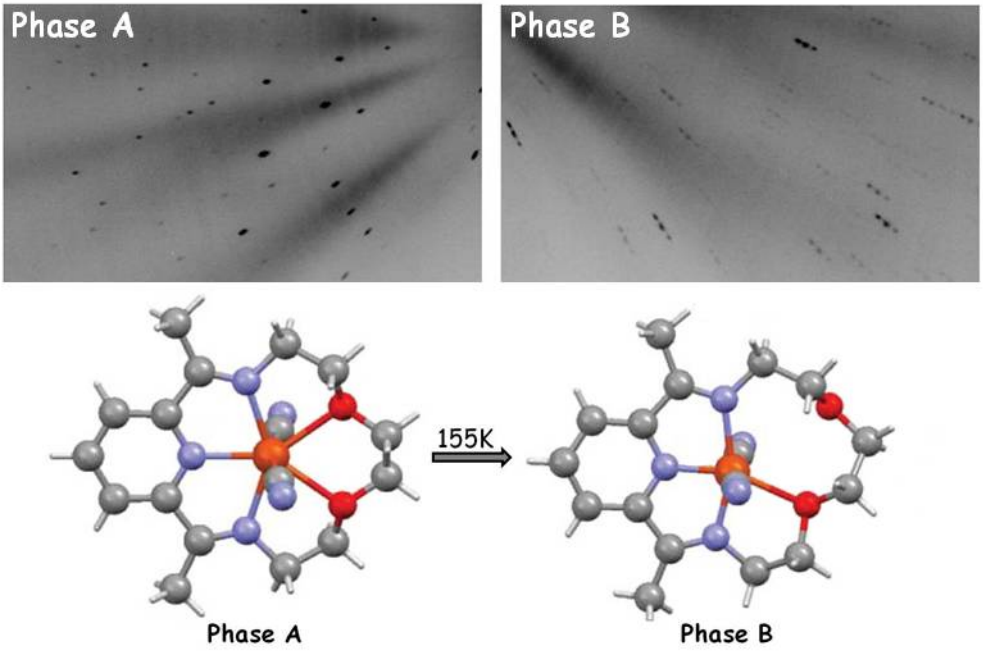


Figure 18 $[Fe(L_{222})(CN)_2]\bullet H_2O$: En haut : images de diffraction obtenues sur VIVALDI avant (gauche) et après (droite) détérioration du cristal au cours d'un refroidissement. Les pics de diffraction du cristal dégradé sont divisés, ce qui rend une procédure d'intégration impossible.
En bas, structures moléculaires dans les phases A et B, d'après [Guionneau 2007].

L'étude des différentes phases du $[Fe(L_{222})(CN)_2].H_2O$ ne semble donc pas réalisable par diffraction des neutrons sur monocristal. Cette conclusion peut certainement s'élargir à tous les composés moléculaires dont la transition de spin s'accompagne de fortes modifications structurales. En effet, alors que la diffraction des rayons X permet d'étudier, même en laboratoire, des cristaux de seulement quelques dizaines de microns [Grosjean 2011], la diffraction des neutrons sur monocristal nécessite des échantillons de bien plus grande taille. Or, le rapport surface/volume diminue pour les gros cristaux, et une bonne partie des possibilités de relaxer les contraintes avec. Ceci explique que les composés à SCO subissant de forts réarrangements structuraux lors de la transition ne les supportent que difficilement sur un si grand volume d'échantillon sans que le caractère monocristallin n'en soit fortement affecté. Au regard de ces conclusions, les expériences suivantes de diffraction des neutrons à basse température et des phases photo-induites seront désormais réorientées vers des études sur poudre.

II-2-1-2 $[Fe(L_{222})(NCS)_2]$: un complexe déshydraté

Une des pistes possibles pour la compréhension du mécanisme de SCO dans le complexe $[Fe(L_{222})(CN)_2].H_2O$ est l'étude du comportement de complexes analogues, à macrocycles. Dans ce cadre, l'étude par diffraction des neutrons du complexe $[Fe(L_{222})(NCS)_2]$ cristallisant sans solvant, et de son réseau d'interactions hydrogène, a été entreprise.

Une recherche dans le Lever [Lever 1984] montre que les forces des champs octaédriques de ligands créés par des ligands cyanures et thiocyanates peuvent être dans un rapport 3 dans certains complexes. La force du champ de ligands dans le complexe $[Fe(L_{222})(NCS)_2]$ est ainsi bien plus faible que dans le $[Fe(L_{222})(CN)_2].H_2O$. En conséquence, le complexe $[Fe(L_{222})(NCS)_2]$ ne subit pas de SCO. Notons que le champ de ligand dépend aussi étroitement de la géométrie de coordination de l'ion et de l'arrangement cristallin, ce qui rend difficilement prédictible le comportement magnétique d'un complexe.

II-2-1-2-1 Intérêt du complexe

Il y a quelques années, le lien entre les propriétés structurales des complexes à SCO et la température T_{LIESST} a été mis à jour : la distorsion de l'octaèdre de coordination régit la T_{LIESST} [Marchivie 2005]. En particulier, cette relation structure-propriété avait aussi été déduite de considérations basées uniquement sur des données magnétiques [Létard 2005] et démontrée récemment par une approche théorique [Boilleau 2012] alors que, de façon générale, la distorsion de l'octaèdre et l'état de spin ont été liés par une approche théorique basée sur la notion de « symétrie continue » [Alvarez 2003].

Il existe de nombreuses façons de décrire une distorsion dans un polyèdre [Guionneau 2002 et références incluses, Buron-Le cointe 2012 et références incluses]. Parmi celles retenues comme pertinentes dans l'étude des relations structure-propriétés des composés à SCO, il y a celle utilisant le paramètre Θ qui, défini dans les complexes hexa-coordinés par $\Theta = \sum_{i=1}^{24} (|60 - \theta_i|)$ représente la somme des déviations à 60° des 24 angles θ= AFeB possibles de l'octaèdre, A et B étant des atomes de la première sphère de coordination de l'ion métallique. Θ est plus élevé dans l'état HS que dans l'état BS, et il a été montré que sa variation lors de la SCO, $\Delta\Theta=\Theta_{HS}-\Theta_{BS}$, est directement proportionnelle à la valeur de la T_{LIESST} [Marchivie 2005].

Dans ce contexte, la distorsion exceptionnelle offerte par le polyèdre du $[Fe(L_{222})(CN)_2].H_2O$ à la SCO confirme cette relation puisque ce composé présente aussi la T_{LIESST} la plus élevée. Notons aussi que, très récemment, il a été montré que certains polymères à SCO présentant un octaèdre FeN_6 très rigide et avec une très faible valeur de Θ ne présentent pas d'effet LIESST [Grosjean 2013].

Cette relation désormais établie entre distorsion et T_{LIESST} a poussé les chimistes à synthétiser des complexes présentant potentiellement une forte distorsion d'octaèdre. L'une des voies suivies est de travailler autour de variantes du $[Fe(L_{222})(CN)_2].H_2O$.

Un travail systématique de synthèse et de mesure de propriétés autour de la famille des complexes de fer macrocycliques a donc été entrepris [Sinito 2011, Wang 2012]. C'est dans ce contexte que le composé $[Fe(L_{222})(NCS)_2]$ a été cristallisé et étudié par diffraction X [Kaiba 2013]. Il possède le même macrocycle que le $[Fe(L_{222})(CN)_2].H_2O$ mais les ligands axiaux sont des groupements thiocyanates et il cristallise sans solvant. Comme la majorité des composés de cette famille à macrocycle, ce complexe ne présente pas de SCO. Cependant il subit une transition de phase cristallographique (de P2/n à P-1) qui, comme pour $[Fe(L_{222})(CN)_2].H_2O$, correspond à la perte de l'axe de symétrie de la molécule. En effet à température ambiante, la molécule présente un axe de symétrie d'ordre 2 dans le plan du macrocycle, passant par l'atome de fer, de sorte que les deux atomes d'oxygène sont équivalents. En abaissant la température, cet axe disparait et une très faible dissymétrie apparait puisque l'une des deux distances Fe-O de la structure basse température n'est pas modifiée alors que l'autre raccourcit de 0,03(1) Å. Le complexe $[Fe(L_{222})(NCS)_2]$ subit donc, à basse température, une perte de symétrie analogue à celle observée dans $[Fe(L_{222})(CN)_2].H_2O$ mais sans présenter ni conversion de spin ni changement de coordinance. L'étude par diffraction des neutrons de $[Fe(L_{222})(NCS)_2]$ a été réalisée afin de comparer les interactions entre complexes dans un réseau sans solvant au cas de $[Fe(L_{222})(CN)_2].H_2O$. L'idée sous-jacente est bien entendue de déceler un éventuel lien entre la présence de l'eau et les propriétés exceptionnelles du complexe à changement de coordinance.

II-2-1-2-2 Structure neutron à température ambiante

Un cristal de taille 0,60 x 0,43 x 0,10 mm^3 a été monté sur VIVALDI. La collecte a consisté en 9 images acquises tous les ϕ = 20°, ϕ étant l'axe de rotation du cristal selon l'axe verticale du détecteur. La durée d'exposition aux neutrons pour chaque image était de 4h. Le traitement des images a été effectué selon la procédure décrite précédemment (cf partie II-1-2-4), et a abouti à plusieurs jeux de données suivant les procédures de réduction. Le meilleur jeu de données a été obtenu pour un domaine de longueur d'onde de normalisation compris entre 1,0 Å et 2,5 Å, et la distribution a été décrite à l'aide d'un polynôme de degré 8. Il a les caractéristiques suivantes : R_{int} (I)= 0,2079, R(σ)= 0,1447. 4540 réflexions ont été collectées, dont 1253 sont uniques et 731 sont observées avec I> 2σ(I). La redondance des données, soit le nombre de réflexions observées / le nombre de paramètres à affiner est de 3,3. Cette valeur est limite pour déterminer proprement une structure cristalline.

Tableau 7 $[Fe(L_{222})(NCS)_2]$: Données expérimentales et cristallographiques pour le complexe à température ambiante obtenues par diffraction neutronique sur VIVALDI. Les paramètres de maille ont été obtenus préalablement par DRX.

Composé	$[Fe(L_{222})(NCS)_2]$
Formule	$C_{17}H_{21}N_5O_2S_2Fe_1$
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace (Z)	P2/n (4)
a (Å)	7,054(5)
b (Å)	11,759(5)
c (Å)	12,420(5)
β (°)	102,097(5)
V ($Å^3$)	1007,3(9)
Masse volumique ($g.cm^{-3}$)	1,474
Longueurs d'onde(Å)	1,0 - 2,5
Dimension du cristal (mm^3)	0,60×0,43×0,10
Volume du cristal (mm^3)	0,026

Collecte de données	
Température (K)	296K
h min/max	-8/7
k min/max	-13/13
l min/max	-14/14
Réflexions collectées	4540
Réflexions uniques	1253
Réflexions observées	731
R_{int} (I)	0,2079
R(σ),	0,1447
Affinement structural	
Nombre de paramètres	219
R_{obs} (all)	0,079 (0,139)
$wR2_{obs}$ (all)	0,175 (0,212)
S	1,039
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ (barn. $Å^{-3}$)	-0,41/0,51

Là encore, ces chiffres sont assez classiques sur VIVALDI, quoique la redondance des données de 3,3 soit plutôt faible. En effet, la redondance exigée pour les expériences de diffraction des rayons X est habituellement supérieure à 9, car cette valeur est généralement facilement accessible, et l'affinement est d'autant plus facile et précis qu'il y a de données. Sur VIVALDI, compte tenu des problèmes inhérents au spectre de neutrons de l'instrument, de la taille très petite ici des échantillons et donc de faibles intensités diffractées, il faut parfois se contenter d'une redondance de données plus faible, pouvant même être inférieure à 4, comme dans le cas présent (sauf à se permettre des temps d'exposition prohibitifs). En effet, l'affinement de la structure avec le programme SHELXL-97 [Sheldrick 1997] est tout de même possible et fournit des facteurs d'accord qui se révèlent même meilleurs que ceux de la structure précédente (tableau 7).

L'affinement de la structure complète, jusqu'aux facteurs de déplacements atomiques anisotropes, y compris pour les atomes d'hydrogène (figure 18 et tableau 7) a été effectué par moindres carrés sur les carrés des facteurs de structure avec le programme SHELXL-97 [Sheldrick 1997].

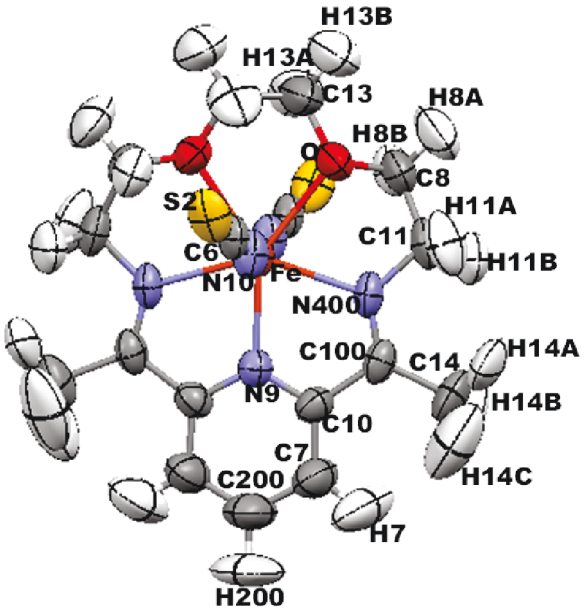


Figure 19 $Fe(L_{222})(NCS)_2$] : Représentation de la structure moléculaire résolue par diffraction des neutrons sur VIVALDI à température ambiante avec des facteurs de déplacement atomique anisotrope à 50% de probabilité. La numérotation des atomes est utilisée dans la suite du texte.

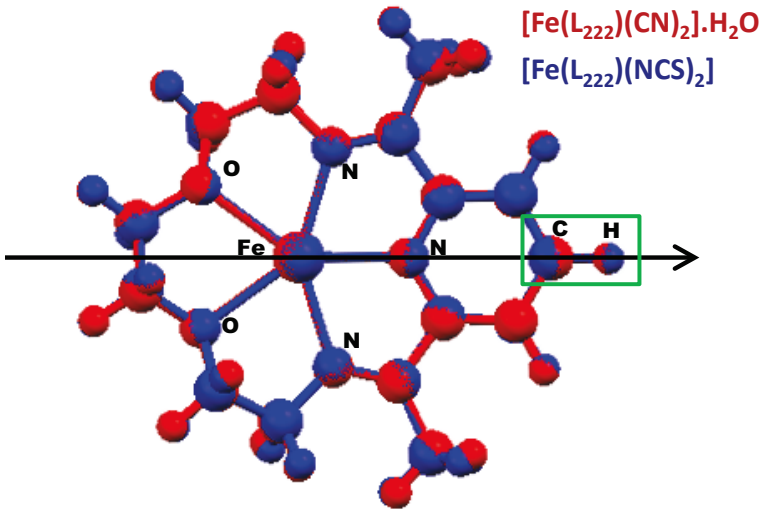


Figure 20 Superposition des macrocycles des structures obtenues par diffraction des neutrons des molécules de $[Fe(L_{222})(CN)_2].H_20$ (en rouge) et $[Fe(L_{222})(NCS)_2]$ (en bleu). Les ligands NCS et CN ainsi que la molécule d'eau sont omis pour plus de clarté. L'axe 2 passant entre les deux atomes d'oxygène, par l'atome de fer et par un groupement CH est représenté en noir. Cette superposition met bien en évidence l'éloignement de l'hydrogène du carbone dans le groupement méthine (encadré en vert) situé sur l'axe 2 du composé $[Fe(L_{222})(NCS)_2]$ représenté en bleu.

➢ La superposition des deux macrocycles des complexes $[Fe(L_{222})(CN)_2].H_2O$ (en rouge) et $[Fe(L_{222})(NCS)_2]$ (en bleu) est représentée sur la figure 20. Elle révèle peu de différence concernant les positions des atomes lourds, par contre, des décalages sont nettement visibles concernant les atomes d'hydrogène. En particulier, la liaison C-H située sur l'axe d'ordre 2, et encadrée en vert sur la figure 20, est clairement plus longue dans le $[Fe(L_{222})(NCS)_2]$ que dans le $[Fe(L_{222})(CN)_2].H_2O$. Nous allons voir si l'arrangement cristallin peut expliquer ces différences. Soulignons encore une fois que

de telles observations, établies grâce aux structures obtenues par diffraction de neutrons sont inédites et ne sont absolument pas réalisables à partir des structures rayons X de la littérature.

➢ La superposition des deux molécules les plus proches selon la direction perpendiculaire au plan des macrocycles des deux structures met bien en évidence les différences concernant les interactions entre ligands axiaux (figure 21) : dans le $[Fe(L_{222})(CN)_2]$. H_20 (représenté en bleu), les interactions se font perpendiculairement au plan des macrocycles par l'intermédiaire des molécules d'eau, alors que dans le $[Fe(L_{222})(NCS)_2]$ (représenté en couleurs par élément), les molécules de complexes sont légèrement décalées les unes par rapport aux autres par rapport à la direction perpendiculaires au plan des macrocycles. Dès lors, la structure en chaîne infinie n'existe plus, et les interactions principales impliquent les macrocycles.

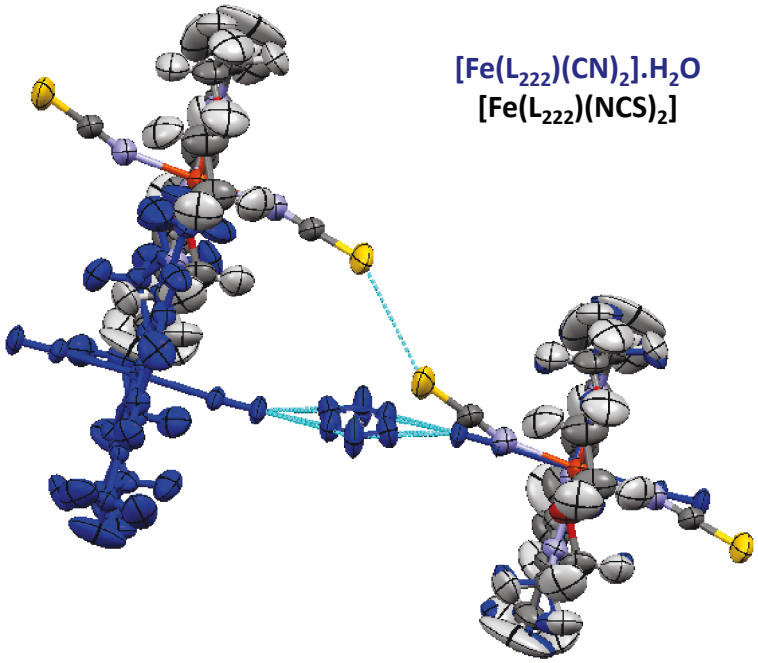


Figure 21 Superposition de l'arrangement cristallin des complexes $[Fe(L_{222})(CN)_2].H_20$ (en bleu) et $[Fe(L_{222})(NCS)_2]$ (en couleurs par élément). Pour chaque complexe, ne sont représentées que les deux molécules les plus proches selon l'axe perpendiculaire au plan des macrocycles.

L'arrangement cristallin du $[Fe(L_{222})(NCS)_2]$ (tableau 8 et figures 22 et 23) dévoile un réseau complexe d'interactions intermoléculaires qui, pour la plupart, impliquent des atomes d'hydrogène, ce qui confirme le rôle important de ceux-ci dans la communication entre complexes. Ces interactions se créent :

- entre les ligands thiocyanates et les macrocycles de complexes voisins
- entre macrocycles entre eux.

➢ Concernant les interactions entre ligands thiocyanates et macrocycles, celles qui vérifient d < Σr_{vdW} impliquent les hydrogènes portés par le carbone C11 d'une molécule, et le ligand thiocyanate de la molécule voisine (figure 22). Ces interactions bifurquées (C11-H11B…S2/C6, C11-H11A…C6/N10) vérifient parfois aussi D < Σr_{vdW} (C11-H11B…C6 : d(H11B…C6) = 2,79(1)Å, C11-H11A…C6 : d(H11A…C6) = 2,84(1) Å, Σr_{vdW} = 2,90 Å; D(C11…C6) = 3,315(7) Å, Σr_{vdW} = 3,40 Å), mais restent faibles parce qu'elles sont bifurquées [Desiraju 1999], avec une géométrie loin d'être optimale, les angles θ n'atteignant pas 110° (tableau 8). Les autres liaisons H présentent des angles θ plus favorables, compris entre environ 130° et 165°, mais les atomes donneurs et accepteurs sont moins proches (par exemple S2…H7-C7, voir tableau 8). Enfin, un contact très court, répulsif celui-ci, se trouve entre deux atomes H11A équivalents par symétrie. Il a les caractéristiques suivantes : H11A…H11A = 2,23(2) Å [Σr_{vdW}=2,40 Å]. Ce type de contact n'est pas rare dans les composés oragniques et inorganiques, et une limite inférieure de 2,05 Å a été mise en évidence dans les bases de données [Steiner 2002].

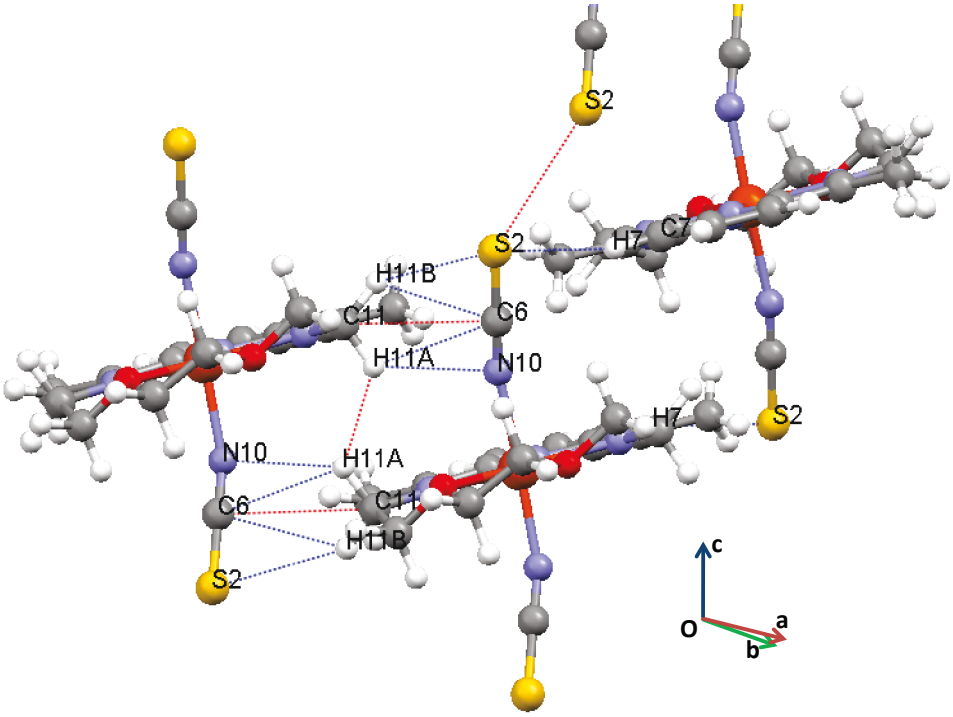


Figure 22 $Fe(L_{222})(NCS)_2$] : Arrangement cristallin à température ambiante (structure résolue par diffraction des neutrons sur VIVALDI), avec mise en évidence des interactions ligands thiocyanates-macrocycles. En pointillés rouges sont représentées les interactions de type Van der Waals, et en pointillés bleus les liaisons hydrogène.

Il ressort de cette étude que la force des interactions entre ligand axial et macrocycle ou entre ligands axiaux n'est nullement comparable à celle des liaisons H, beaucoup plus fortes, impliquant les molécules d'eau dans le $[Fe(L_{222})(CN)_2].H_2O$.

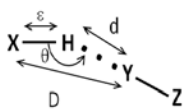
Tableau 8 $Fe(L_{222})(NCS)_2$] : Liste des interactions les plus fortes de type liaisons hydrogène entre ligand thiocyanate et macrocycle mesurées par diffraction des neutrons. Sont données entre crochets les sommes des rayons de Van der Waals pour d et D [Bondi 1964], et la valeur moyenne de ε ainsi que son écart type rapportés dans les tables internationales de cristallographie [Allen 2006]. La force des liaisons est enfin estimée et qualifiée de faible, moyenne ou forte.

Interaction	**d (Å)**	**D (Å)**	**θ (°)**	**ε (Å)**	**force de la liaison**
C11-H11B…S2	2,97(1) [3,00]	3,79(1) [3,50]	129,9(8)	1,12(1) [1,092 ± 0,012]	faible
C11-H11B…C6	2,79 (1) [2,90]	3,315(7) [3,40]	107,9(7)	1,12 (1) [1,092 ± 0,012]	faible
C11-H11A…C6	2,84(1) [2,90]	3, 315(7) [3,40]	106,1(8)	1,10(2) [1,092±0,012]	faible
C11-H11A…N10	2,63(1) [2,75]	3,412(7) [3,25]	127,6(9)	1,0990(5) [1,092±0,012]	faible
S2…H7-C7	2,90 (2) [3,00]	3,94(1) [3,50]	164(1)	1,06(1) [1,083 ± 0,011]	faible

➢ Des interactions directes entre macrocycles caractérisent en outre la structure de ce complexe, de tels contacts étant inexistants dans la structure de $[Fe(L_{222})(CN)_2].H_2O$. Dans le plan ab des macrocycles en effet, les molécules de complexes s'alignent suivant l'axe b, axe de symétrie d'ordre 2 de la molécule passant notamment par les atomes de fer, de carbone C200 et d'hydrogène H200 (figure 23). Des interactions faibles à modérées se créent alors entre macrocyles de molécules voisines selon la direction de l'axe b. Elles impliquent les atomes C200 et H200 d'une part, C13 et H13B d'autre part, *via* une interaction de type liaisons hydrogène C200-H200…C13 caractérisée dans le tableau 9. Cette liaison a certaines caractéristiques des liaisons faibles, car D est grande comparée à la somme des rayons de Van der Walls des donneur et accepteur. Cependant, l'angle θ, proche de 165(1)°, est quant à lui caractéristique d'une liaison de force modérée. Par ailleurs, la liaison C200-H200 mesure ε = 1,12(2) Å dans la structure du $[Fe(L_{222})(NCS)_2]$, alors que les tables internationales de cristallographie rapportent une valeur moyenne de 1,083 +/-0,011 Å pour ce type de liaison (tableau 9)[Allen 2006]. Ainsi l'allongement de la distance entre donneur de proton et proton est de 0,035 Å, ce qui est, là encore d'après Jeffrey, caractéristique d'une liaison hydrogène de force modérée. C'est cet allongement de la liaison C-H, et donc cette interaction hydrogène C200-H200…C13 qui a été mise en évidence avec la superposition des structures moléculaires des complexes $[Fe(L_{222})(CN)_2]$ et $[Fe(L_{222})(NCS)_2]$ (figure 20).

Cette liaison hydrogène est modérée par un contact court répulsif entre les atomes d'hydrogène H200 et H13B (d(H200-H13B)= 2,27(2)Å, [Σr_{vdW}=2,40Å]).

Ces interactions, non révélées par la structure RX, sont principalement dues à l'alongement important de la liaison C200-H200, montrant sa grande implication dans la liaison hydrogène créée.



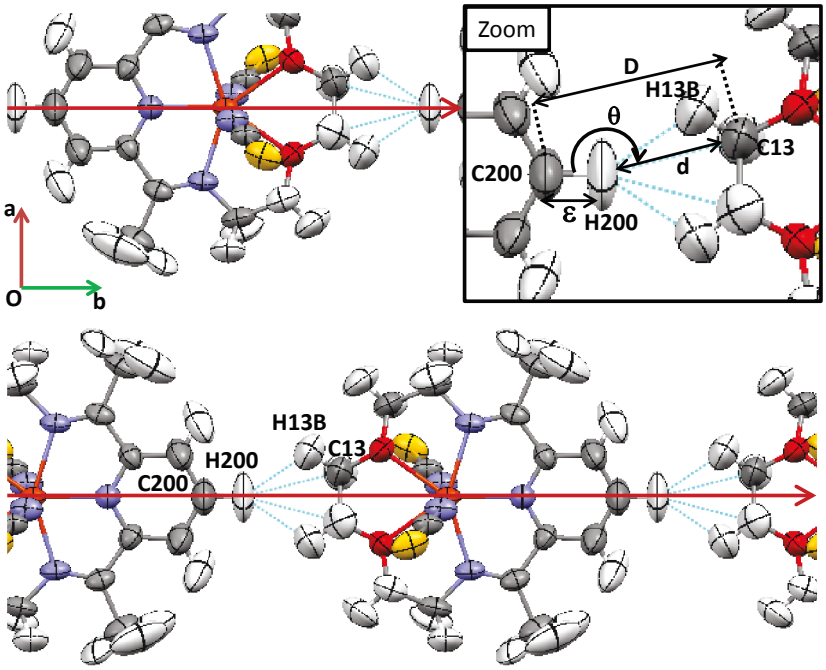
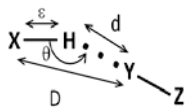


Figure 23 $Fe(L_{222})(NCS)_2$] : Interactions entre macrocycles vues dans le plan des macrocycles mises en évidence par DN. En rouge est représenté l'axe d'ordre 2, de direction l'axe b, passant par les atomes de fer, de carbone C200 et d'hydrogène H200. En cyan, les interactions de type liaisons hydrogène C200-H200…C13 et van der Waals H200…H13B. Un grossissement de l'interaction avec rappel des notations est donné en encart.

Tableau 9 $Fe(L_{222})(NCS)_2$] : Description de l'interaction hydrogène C200-H200...C13 de la structure neutron à l'aide de d, D, θ et ε. Sont données entre crochets les sommes des rayons de Van der Waals pour d et D [Bondi 1964], et la valeur moyenne ainsi que l'écart type de la distance C_{aryle}-H rapportés dans les tables internationales de cristallographie [Allen 2006]. La force de la liaison est enfin estimée et qualifiée de faible, moyenne ou forte.

Interaction de type liaisons hydrogène	d (Å) H200 C13	D (Å) C200 C13	θ (°) C200 H200 C13	ε (Å) C200 H200	force de la liaison
C200 H200 C13	2,83 (2) [2,90]	3,92(1) [3,40]	165(1)	1,12(2) [1,083± 0,011]	faible à modérée

Enfin, il convient de remarquer que dans la structure moléculaire du $[Fe(L_{222})(NCS)_2]$, les paramètres de déplacement atomique anisotropes (ADP) de l'atome H200 sont remarquables, avec un paramètre de déplacement isotrope equivalent U_{eq} valant 0,21(2) $Å^2$. Cette valeur est considérable : les U_{eq} des autres atomes d'hydrogène de la structure ont des valeurs comprises entre 0,09 $Å^2$ et 0,13 $Å^2$, hormi les trois hydrogènes du groupement méthyle dont la rotation est probablement libre, et qui, pour cette raison, ont des ADP élevés. D'une manière générale dans les structures étudiées ici, les ADP des atomes d'hydrogène impliqués dans des interactions intermoléculaires sont très élevés. Peut-être est-ce dû à leur important mouvement de libration. En effet, la géométrie de la liaison, et en particulier les distances d et D et l'angle θ sont fixés par des considérations energétiques (cf tableau 4 [Jeffrey 1997]). Plus la liaison est forte, plus le puits de potentiel selon l'axe de la liaison dans lequel se trouve l'atome d'hydrogène est étroit, et plus son mouvement selon cet axe est limité. Par suite, les seuls mouvements que peut avoir cet atome sont dans les deux directions restantes, ce qui explique la forme alongée des ellipsoïdes (figure 23), qui



est décrite à l'aide de deux axes aux valeurs élevées et du troisième, beaucoup plus petit. Par exemple, les ADP de l'atome H200 sont les suivants : 0,04 Å^2; 0,21 Å^2 ; 0,36 Å^2.

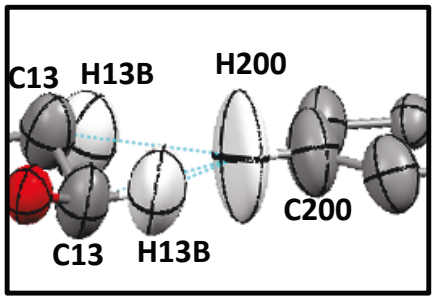


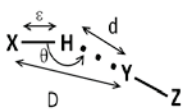
Figure 24 Fe(L_{222})$(NCS)_2$] : Grossissement de l'interaction C200-H200…C13. Les atomes sont représentés en anisotrope, et les ellipses d'agitation thermique sont à 50% de probabilité.

Notons que l'implication du groupement méthine C200-H200 dans une liaison hydrogène était attendue grâce aux structures obtenues par diffraction des rayons X au vue des ADP de l'atome C200 à défaut de ceux du H200. En effet, les structures obtenues par DR X fournissent des valeurs de U_{eq} pour ces atomes de carbone très différentes dans les deux complexes : dans le [Fe(L_{222})$(CN)_2$].H_2O où ce groupement C-H n'est pas impliqué dans une liaison, U_{eq} (C) = 0,048(1) Å^2, alors que dans le [Fe(L_{222})$(NCS)_2$], la liaison C200-H200…C13 de force modérée se traduit sur l'atome de carbone C200 par U_{eq} (C) = 0,107(3) Å^2. Cette remarque se généralise aux autres atomes donneurs de proton dans les interactions hydrogène identifiées : les valeurs élevées des U_{eq} de ces atomes ainsi que l'applatissement de leur éllipsoïde laisse suspecter une liaison hydrogène. La remarque faite ici pourrait sans doute être étendue de façon générale à la description moléculaire obtenue par RX afin de déceler à partir des facteurs d'agitation thermique d'un hétéro-atome X porteur d'atome d'hydrogène si le groupement X-H est impliqué dans une liaison hydrogène.

II-2-1-2-3 Conclusions

L'étude structurale de ce travail montre que si conversion de spin il y avait, celle-ci serait certainement très graduelle, en raison de faibles interactions entre molécules et donc d'un système peu coopératif. **La comparaison des structures cristallines de ces deux composés obtenues par diffraction des neutrons révèle en effet que l'absence de l'eau conduit à un arrangement cristallin régit par des interactions intermoléculaires significativement plus faibles.** Ainsi, dans cette famille de composés à SCO, la force de la coopérativité semble donc effectivement liée à la présence de molécules d'eau assurant la cohésion cristalline.

Par ailleurs, les deux études précédentes démontrent qu'une expérience de diffraction sur VIVALDI peut conduire à des structures cristallines fiables dans le cas de composés moléculaires pour



lesquels le nombre de paramètres à affiner commence à être conséquent (~200). Nous allons voir ci-après si la qualité et la précision des affinements peuvent être conservées pour un nombre de paramètres doublé (~400).

II-2-2- [{Fe(bpp)(NCX_2}$_2$(bpp)].2CH_3OH (X= S ou Se): des complexes dinucléaires

II-2-2-1 Présentation des complexes

Les complexes moléculaires dinucléaires, c'est-à-dire basés sur deux sites de fer au sein de la même molécule et qui présentent une conversion de spin, sont assez peu étudiés dans la littérature, malgré la richesse de comportement qu'ils peuvent présenter, tels que des transitions incomplètes ou en plusieurs étapes [Real 2004]. Ces composés dinucléaires présentent une coopérativité accrue par rapport à celle des complexes monomériques à cause de la communication directe entre les sites métalliques de chaque molécule, alors que cette communication entre sites ne peut se faire que par l'intermédiaire d'interactions faibles de type liaisons hydrogène ou de Van der Waals dans les complexes monomériques [Real 2004]. Par ailleurs, l'élaboration de tels composés permet d'explorer un domaine beaucoup plus vaste de comportements observés dans les matériaux à SCO en combinant différentes propriétés électroniques, telles que le couplage magnétique et la SCO [Real 2004, Murray 2004].

Dans ce contexte, le composé dinucléaire [{Fe(3-bpp)($NCS)_2$}$_2$(4,4'-bipyridine)].2CH_3OH (avec 3-bpp : le 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine), noté par la suite dinNCS, a été synthétisé, cristallisé puis largement étudié à l'ICMCB [Fedaoui 2008]. En effet, ce matériau présente un diagramme de phase très riche basé sur une SCO thermique incomplète (figure 25). Il est l'un des rares exemples de matériaux à SCO dont les structures cristallines ont été déterminées à la fois en variation de température [Fedaoui 2008, Kaiba 2010], en variation de pression [Shepherd 2012] et sous irradiation lumineuse [Kaiba 2010]. L'une des particularités de ce matériau est la présence d'une double brisure de symétrie observée en variation de température, l'une correspondant à une transition purement structurale et l'autre à la SCO partielle, qui conduit à des structures cristallines très différentes pour les phases HS à haute température (notée I), HS à basse température (notée II), BS (notée III), HS photo-induit (III*) et BS sous pression (notée IV) (figure 25). Ainsi, des phases I à II, la première transition purement structurale, de $P2_1/n$ à Cc, quadruple l'unité asymétrique qui se compose alors de 2 molécules, c'est-à-dire de 4 sites de Fe^{II} HS indépendants (figure 25). A plus basse température, la conversion de spin de la phase II (Cc) à la phase III (P-1) est partielle : un seul ion par molécule transite vers l'état BS, et

celui-ci est parfaitement identifié au sein du réseau: la structure III (HS-BS) est donc parfaitement ordonnée. Ceci constitue une originalité de ce composé puisqu'en effet dans la plupart des cas, les sites BS des complexes dinucléaires dans un état mixte HS/BS sont désordonnés [Real 2004, Kaiba 2010, Murray 2004, Leita 2004, Ksenofontov 2004, Amoore 2006, Nakano 2004-a et 2004-b].

Enfin, la phase photo-induite, notée III* (P-1), obtenue après une heure sous irradiation lumineuse (longueur d'onde 670nm, puissance 5mW), est totalement HS mais avec deux sites, notés HS et HS*, qui se distinguent les uns des autres notamment par la géométrie de leur polyèdre de coordination. Cela en fait un exemple rare où les structures cristallines HS et HS* apparaissent radicalement différentes.

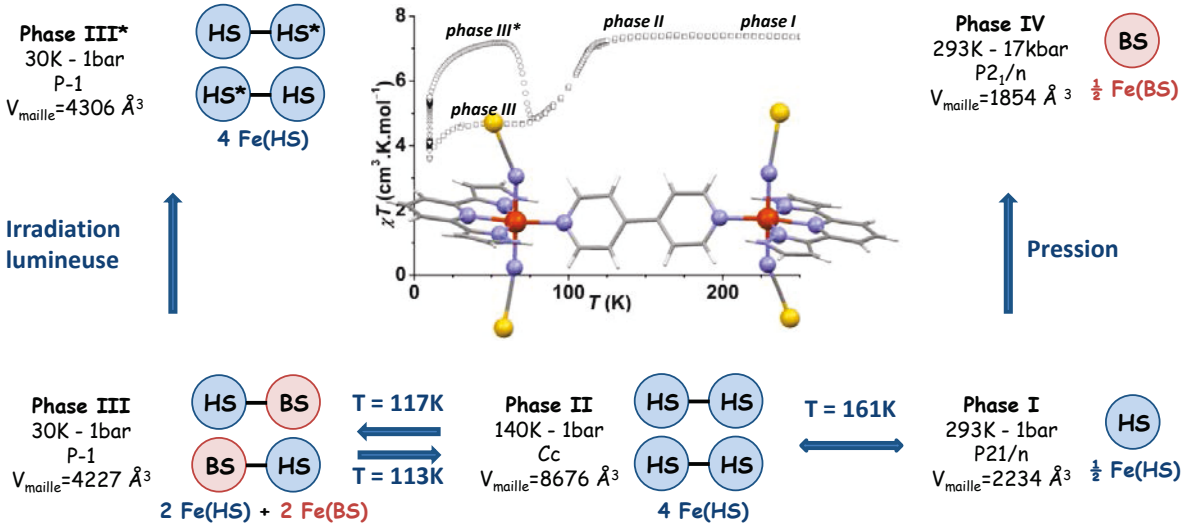


Figure 25 dinNCS : Schéma résumant le diagramme de phase, avec dénomination des phases connues en température, pression et irradiation lumineuse, températures de transition, groupes d'espace et états de spin correspondants [Fedaoui 2008, Kaiba 2010, Shepherd 2012].

Afin de clarifier le rôle des interactions interatomiques mettant en jeu les atomes d'hydrogène, suspectées de jouer un rôle important notamment dans la transition I→II, notre travail a eu trois objectifs.

- Le premier concerne une détermination fiable par diffraction des neutrons de la structure de la phase I, pour permettre la description précise du réseau d'interactions hydrogène.

- Le second, mené en parallèle, concerne le composé isomorphe et isostructural, [{Fe(3-bpp)$(NCSe)_2$}$_2$(4,4'-bipyridine)].2CH_3OH, noté dinNCSe, dans lequel des groupements sélénocyanates remplacent les groupements thiocyanates.

Ce remplacement de ligand thiocyanate par sélénocyanate modifie très peu la force du champ de ligand, de l'ordre de 1%. Cette valeur est estimée par analogie avec des composés dont la force du champ de ligands est connue : le $Fe(NCS)_4^{2-}$ et le $Fe(NCSe)_4^{2-}$. Le nombre d'onde de la première raie d'absorption du $Fe(NCS)_4^{2-}$ vaut 4650 (125) cm^{-1} , et il vaut 4750 cm^{-1} pour le

$Fe(NCSe)_4^2$. Or ce nombre est directement proportionnel à la force du champ créé par les 4 ligands. L'étude des spectres d'absorption d'autres complexes simples aux ligands NCS et NCSe conduit aux mêmes conclusions [Lever 1984]. Cette faible différence n'est cependant pas négligeable : elle influence substantiellement le comportement magnétique des complexes, comme le montrent des études parallèles de complexes à SCO à ligands sélénocyanates et thiocyanates. Ainsi, l'étude de deux couples de complexes dinucléaires analogues a montré pour un couple une différence de 60K dans les températures de transition, l'analogue sélénié, au champ de ligand légèrement plus fort, transitant à plus haute température que le soufré. Pour l'autre couple, le complexe soufré ne présente pas de SCO quand son analogue sélénié présente une SCO partielle [Real 2003].

Le complexe dinNCSe est aussi disponible sous forme de cristaux de taille adaptée à VIVALDI. A ce jour, ce complexe a été bien moins étudié que son homologue et reste à caractériser rigoureusement. Néanmoins, les investigations initiales semblent montrer qu'il subit aussi une SCO partielle et une transition structurale pure induite par la température. Si la nature de cette dernière reste à déterminer, elle semble différente de celle du composé soufré. Ceci étant, la casse récurrente des cristaux lors du refroidissement empêche d'aller plus avant sur cette question. Néanmoins, la structure cristalline HS à température ambiante semble montrer que le réseau de liaisons hydrogène est différent dans le composé sélénié, qu'il est intéressant d'explorer aussi par diffraction des neutrons. Nous avons donc entrepris d'étudier sur VIVALDI à température ambiante le réseau d'interactions hydrogène du dinNCSe.

- Enfin, le troisième objectif de notre étude est l'acquisition par diffraction des neutrons de la phase II du composé soufré. Cette structure neutron permettra l'identification des différences, au niveau des interactions de type liaisons hydrogène, entre les sites voués à transiter et ceux voués à rester HS. Ce troisième point constitue une utilisation aux limites de l'instrument, qui n'est pas prévu pour étudier des mailles aussi grandes. Par ailleurs, la phase II, avec deux molécules dinucléaires par unité asymétrique, comporte 192 atomes, soit, pour un affinement en anisotrope – ce qui est l'intérêt de cette étude – plus de 1700 paramètres libres à affiner !

II-2-2-2 Un réseau dense de liaisons hydrogène et d'interactions π –π

II-2-2-2-1 Aspects expérimentaux

Deux expériences de diffraction neutronique sur VIVALDI ont été effectuées. La première a été menée sur un cristal de dinNCS de taille conséquente : 6 x 4 x 4 mm^3, la seconde sur un cristal de dinNCSe de taille beaucoup plus modeste : 0,4 x 0,4 x 0,3 mm^3.

L'acquisition des données concernant le **dinNCS** a consisté en l'enregistrement de 17 clichés de diffraction, acquis en faisant tourner le cristal de 10° en ϕ (ie autour de l'axe du détecteur) entre chaque image. Le pas de rotation selon ϕ aurait pu être plus grand et permettre la même couverture de l'espace réciproque, mais ici, ce pas a été réduit sciemment pour augmenter la probabilité de mesurer chaque tache avec une longueur d'onde très intense, et ainsi accroître la statistique. Chaque cliché a été exposé pendant 1h. Cette très courte durée d'exposition, comparée aux collectes précédentes, a été possible car le cristal mesuré était particulièrement gros (96mm^3) et diffractait donc énormément, 2000 fois plus gros que le cristal de dinNCSe utilisé ensuite.

Concernant le **dinNCSe**, 12 images ont été acquises dont les orientations et les temps de pose sont donnés dans le tableau 10 suivant. Le cristal a été monté puis placé dans le détecteur, et 11 images ont été acquises suivant cette orientation, en faisant tourner de 18° le cristal par rapport à l'axe du détecteur entre deux images. Le cristal a ensuite été sorti du détecteur, son orientation a été modifiée sur le porte-échantillon, puis il a été replacé dans le détecteur pour l'enregistrement d'une dernière image. Cette douzième image, obtenue selon une nouvelle orientation, permet d'accroitre la zone de l'espace réciproque mesurée.

Tableau 10 dinNCSe : Durées d'exposition et orientations du cristal lors de l'acquisition des images de diffraction à température ambiante sur VIVALDI.

Image	temps de pose	rotation autour de l'axe du détecteur
1	34140s, soit ≅ 9h30	-90°
2	34140s, soit ≅ 9h30	-72
3	34140s, soit ≅ 9h30	-54
4	34140s, soit ≅ 9h30	-36
5	2880s, soit 48 min	-18
6	53500s, soit ≅ 15h	-54
7	53500s, soit ≅ 15h	-36
8	53500s, soit ≅ 15h	0
9	53500s, soit ≅ 15h	18
10	53500s, soit ≅ 15h	36
11	53500s, soit ≅ 15h	54
12	61200s, soit 17h	nouvelle orientation du cristal par rapport à l'axe vertical

Les meilleurs jeux de données ont été obtenus ainsi : pour le dinNCS, le domaine de longueur d'onde conservé est compris entre 1,0 Å et 3,0 Å, puis la distribution en longueur d'onde a été ajustée à l'aide d'un polynôme de degré 7, pour le dinNCSe, le domaine de longueur d'onde est compris entre 1,0 Å et 2,0 Å, et la distribution ajustée à l'aide d'un polynôme de degré 7. Les caractéristiques des jeux de données sont les suivantes :

Tableau 11 dinNCS et dinNCSe : Données expérimentales et cristallographiques pour les complexes à température ambiante obtenues par diffraction neutronique sur VIVALDI. Les paramètres de maille ont été obtenus préalablement par DRX.

notation	dinNCS	dinNCSe
Composé	[{Fe(3-bpp)$(NCS)_2$}$_2$(4,4'-bipyridine)] phase I	[{Fe(3-bpp)$(NCSe)_2$}$_2$(4,4'-bipyridine)] phase I
Formule	$[C_{36}H_{26}N_{16}\ Fe_2S_4].2CH_3OH$	$[C_{36}H_{26}N_{16}\ Fe_2Se_4].2CH_3OH$
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace (Z)	$P2_1/n$ *(4)*	$P2_1/n$ *(4)*
a (Å)	15,683(2)	15,837(2)
b (Å)	8,160(1)	8,177(1)
c (Å)	18,597(3)	18,685(3)
β (°)	110,140(5)	109,690(4)
V ($Å^3$)	2234,4(5)	2278,2(5)
Masse volumique ($g.cm^{-3}$)	1,466	1,711
Longueur d'onde de normalisation(Å)	1,0 - 3,0	1,0 - 2,0
Dimension du cristal (mm^3)	6 x 4 x 4	0,4 x 0,4 x 0,3
Volume du cristal (mm^3)	96	0,05
Collecte de données		
Température (K)	293K	293K
Domaine angulaire θ (°)	3,42 - 23,81	2,75 - 24,37
h min/max	-17/17	-17/16
k min/max	-6/6	-9/7
l min/max	-21/19	-21/21
Réflexions collectées	10920	9455
Réflexions uniques	1816	2545
Réflexions observées (I>2σ(I)	1515	1753
R_{int} (I)	0,163	0,232
R(σ)	0,091	0,164
Affinement structural		
Nombre de paramètres	433	433
R_{obs} (all)	0,086 (0,106)	0,095 (0,152)
$wR2_{obs}$ (all)	0,211 (0,228)	0,202 (0,228)
S	1,12	1,10
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ (barn. $Å^{-3}$)	-0,52/0,52	-0,82/0,63
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ (barn. $Å^{-3}$)	-0,52/0,52	-0,82/0,63

Pour dinNCS : R_{int} (I) = 0,163 et R(σ)= 0,091, 10920 réflexions collectées, dont 1515 observées avec I > 2σ(I), pour dinNCSe : R_{int} (I) = 0,232 et R(σ)= 0,164, 9455 réflexions collectées, dont 1753 observées avec I > 2σ(I) (tableau 11). Malgré un temps de collecte beaucoup plus court, les données obtenues avec le cristal de dinNCS sont bien meilleurs que celles obtenues avec le cristal de dinNCSe. Soulignons à nouveau que le premier cristal a un volume de $96mm^3$, alors que le second a un volume 2000 fois plus petit, de $0,048mm^3$. Cette comparaison montre bien que des durées d'exposition très longues permettent de compenser en partie l'inconvénient lié à la petite taille des cristaux. Il est

cependant préférable de travailler sur les cristaux les plus gros possible, aussi bien pour réduire le temps d'acquisition des données que pour améliorer la qualité de celles-ci.

L'affinement sans contrainte de tous les atomes en paramètres de déplacement atomique anisotropes revient à affiner 433 paramètres libres pour chaque structure, soit un rapport nombre de données / paramètres à affiner de 3,5 pour dinNCS et 4 pour dinNCSe. La redondance des données est plutôt faible, mais encore acceptable, pour ces deux acquisitions. La collecte du dinNCS comporte 1515 réflexions observées (I>2σ(I), celle du dinNCSe 1753. Cette différence s'explique par le changement d'orientation du cristal en cours d'acquisition du dinNCSe.

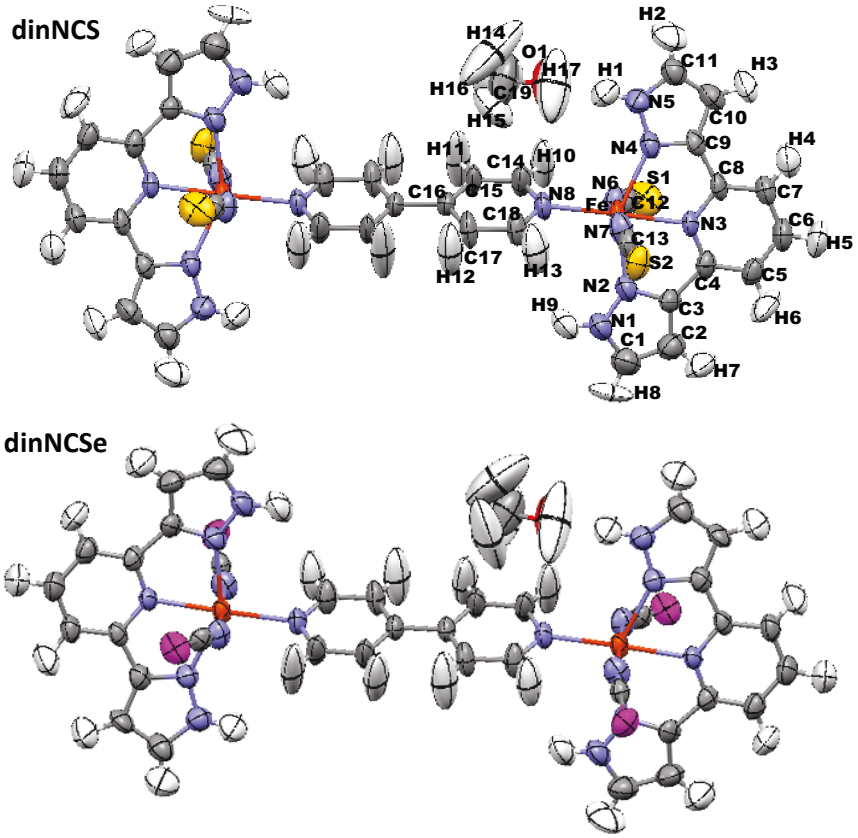


Figure 26 dinNCS et dinNCSe : Représentation de la structure moléculaire des complexes obtenues par diffraction des neutrons sur VIVALDI à température ambiante avec des facteurs de déplacement atomique anisotrope à 50% de probabilité. La numérotation des atomes est la même pour les deux complexes, et est utilisée dans la suite du texte.

L'affinement structural en facteurs de déplacement atomique anisotropes, y compris pour les atomes d'hydrogène, toujours effectué par moindres carrés sur les carrés des facteurs de structure avec le programme SHELXL-97 [Sheldrick 1997], a été possible à partir de ces données, et a fourni des résultats sensiblement similaires pour les deux structures (tableau 11). Encore une fois, ces affinements sont fiables malgré la faible redondance de données et des valeurs élevées des facteurs d'accord, comme le montre la cohérence des ellipsoïdes de déplacement atomique, aussi bien au niveau de leur forme que de leur volume (figure 26).

➢ La superposition des structures moléculaires obtenues (figure 27) révèle des angles dièdres différents entre les plans des groupements pyrazoles et du groupement bipyridine : 66° dans dinNCS et 69° dans dinNCSe. L'orientation de la molécule de solvant diffère elle aussi entre ces deux complexes : les positions des atomes lourds du méthanol (oxygène, carbone) sont globalement les mêmes dans les deux structures, mais celles des atomes d'hydrogène diffèrent de manière significative. En effet, les hydrogènes du groupement méthyle présentent des ellipsoïdes allongés qui signent avec une forte probabilité une rotation assez libre dans les deux complexes (figure 26) mais leurs positions moyennes peuvent tout de même être définies, et elles diffèrent d'une structure à l'autre, de même que celle de l'hydrogène H17 attaché à l'oxygène du méthanol. Nous allons voir si et comment ces différences au niveau des hydrogènes du méthanol, mises en évidences grâce aux structures acquises par DN, influencent le réseau d'interactions hydrogène des structures.

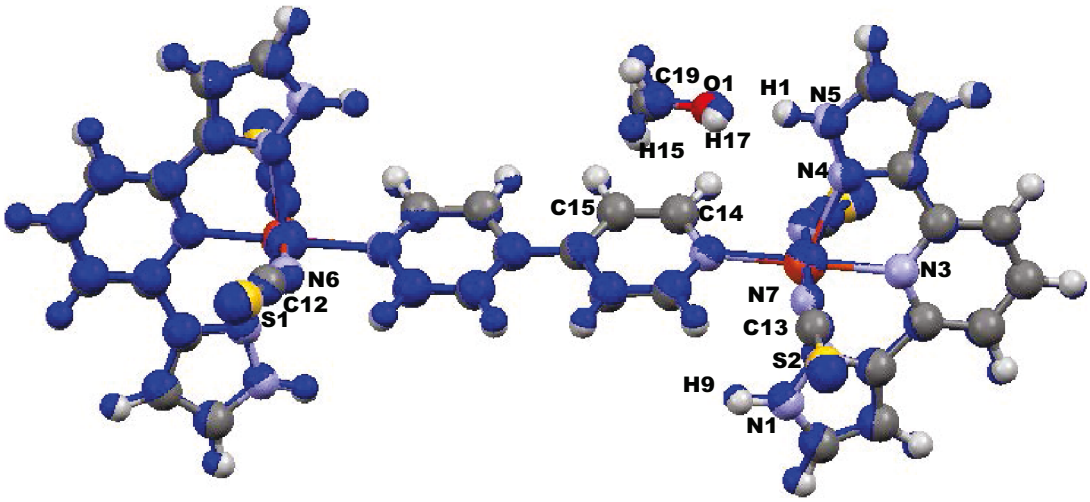


Figure 27 Superposition des structures moléculaires obtenues par diffraction des neutrons des molécules de complexes dinNCS (en couleurs par élément) et dinNCSe (en bleu).

II-2-2-2-2 Interaction hydrogène entre molécules de complexe

L'arrangement cristallin se fait sous forme de feuillets de molécules plus ou moins parallèles au plan bc, l'axe long des molécules ayant une direction proche de celle de l'axe c (figure 28). Ces molécules de complexes sont riches en cycles aromatiques, ainsi l'empilement moléculaire est caractérisé par de nombreuses interactions intermoléculaires de type π-π et des liaisons hydrogène entre groupements pyrazoles, bipyridines et thiocyanates [Kaiba 2010]. Par nature, ce travail s'attache à décrire exclusivement les interactions impliquant les atomes d'hydrogène.

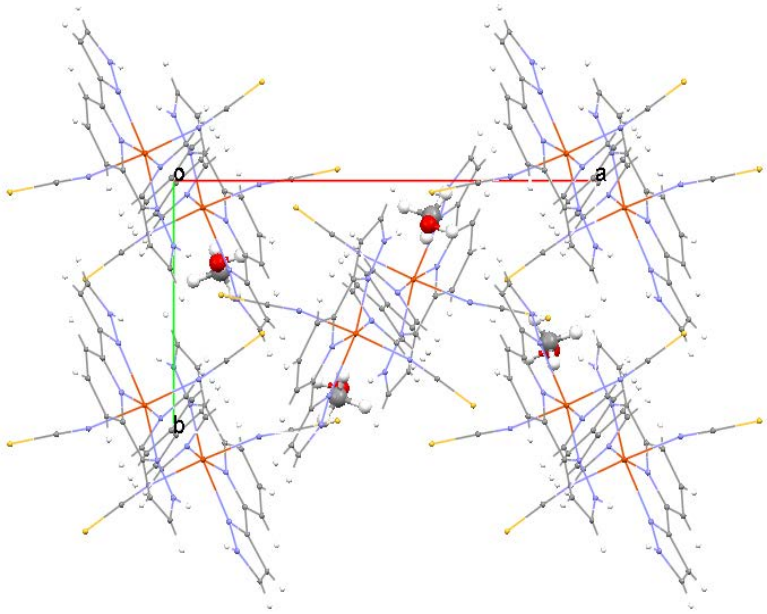
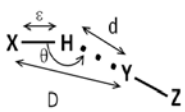


Figure 28 dinNCS : Projection selon l'axe c de l'arrangement cristallin à température ambiante du complexe, affiné à partir des données de diffraction des neutrons obtenues sur VIVALDI. Les molécules de solvant sont mises en évidences. L'arrangement cristallin du dinNCSe est similaire.

Tableau 12 dinNCS et dinNCSe : Géométrie des contacts intermoléculaires les plus forts entre la molécule 1 de complexe dinNCS (ou dinNCSe) et la molécule 2 voisine. Deux valeurs sont données, la première concerne le dinNCS, {la seconde, entre accolades et écrite en bleu le dinNCSe}. Entre crochets sont rappelées les sommes des rayons de Van der Waals pour d et D [Bondi 1964]. Enfin, la valeur moyenne de ε ainsi que son écart type rapportés dans les tables internationales de cristallographie [Allen 2006] sont aussi rappelés. La force des liaisons est enfin estimée et qualifiée de faible, moyenne ou forte.

Molécule voisine concernée (figure 29)	**Interaction**	**d (Å)**	**D (Å)**	**θ (°)**	**ε (Å)**	**force de la liaison**
2 **(interaction 1)**	CN**S1**…H9-N1 (pz) {CN**Se1**…H9-N1 (pz)}	2,44(3) [3,00] {2,52(2) [3,10]}	3,45(2) [3,35] {3,527(8) [3,45]}	162(1) {164(1) }	1,05(2) [1,009 ± 0,019] {1,04 (2) [1,009±0,019]}	faible à modérée
2 **(interaction 2)**	SN**C12**…H9-N1 (pz) {SeN**C12**…H9-N1 (pz)}	2,65(2) [2,90] {2,70(2) [2,90] }	3,358(9) [3,25] {3,42(1) [3,25] }	125(1) {126(1) }	1,05(2) [1,009 ± 0,019] {1,04 (2) [1,009±0,019]}	faible à modérée

Beaucoup de contacts courts entre les molécules de complexes impliquent les ligands thiocyanates. Certains forment de réelles liaisons chimiques, i.e. lorsque la distance d = H…Y entre atome d'hydrogène et accepteur de proton est inferieure à Σr_{vdW}. Les liaisons H entre la molécule 1, colorée par éléments, et ses 4 plus proches voisines, sont représentées sur la figure 29 et détaillées en annexe A-2. Parmi les plus fortes, citons et détaillons (tableau 12) la liaison hydrogène impliquant la liaison N1-H9 du pyrazole de la molécule 2 (molécule représentée en bleu sur la figure 29, voir zoom 1) et les atomes S1 (**interaction 1** dans tableau 12) et C12 (**interaction 2** dans tableau 12) du groupement thiocyanate de la molécule 1. Cette intercation bifurquée présente des distances d entre



H9 et S1 et entre H9 et C12 clairement inférieures à Σr_{vdW} : S1…H9 mesure 2,44 Å pour Σr_{vdW} =3,00 Å, et C12…H9 mesure 2,65 Å pour Σr_{vdW} =2,90 Å. De plus, la distance ε entre donneur et proton mesure 1,05(2) Å, ce qui est plus allongé de 0,03 Å que la valeur de 1,009 ± 0,019 Å que rapporte la littérature pour ces liaisons N-H [Allen 2006]. D'après l'étude de Jeffrey [Jeffery 1997](tableau 4), les valeurs de d et D sont caractéristiques de liaisons faibles, tout comme la valeur de 125° de l'angle θ de l'interaction 2. Par contre, la valeur de l'angle θ de 162° pour l'interaction 1, et l'allongement de la liaison N-H de 0,03 Å pour les deux interactions témoignent pour leur part d'une liaison de force modérée.

Le cas du dinNCSe est analogue : Se1…H9 mesure 2,52 Å pour Σr_{vdW} =3,10 Å, et C12…H9 mesure 2,70 Å pour Σr_{vdW} =2,90 Å. Ces grandeurs, bien qu'inférieures à Σr_{vdW}, sont là encore caractéristiques d'une interaction faible, mais l'allongement de la distance ε = N-H est le même que dans le dinNCS et correspond à une liaison modérée, et les angles θ de 164° et 126° pour les interactions 1 et 2 correspondent respectivement à une liaison modérée et à une faible.

Le détail des autres contacts de type liaisons hydrogène n'est pas jugé primordial. Il révèle, lors de la comparaison des interactions entre molécules de complexe dans ces deux composés, deux réseaux sensiblement identiques de liaisons hydrogène faibles.

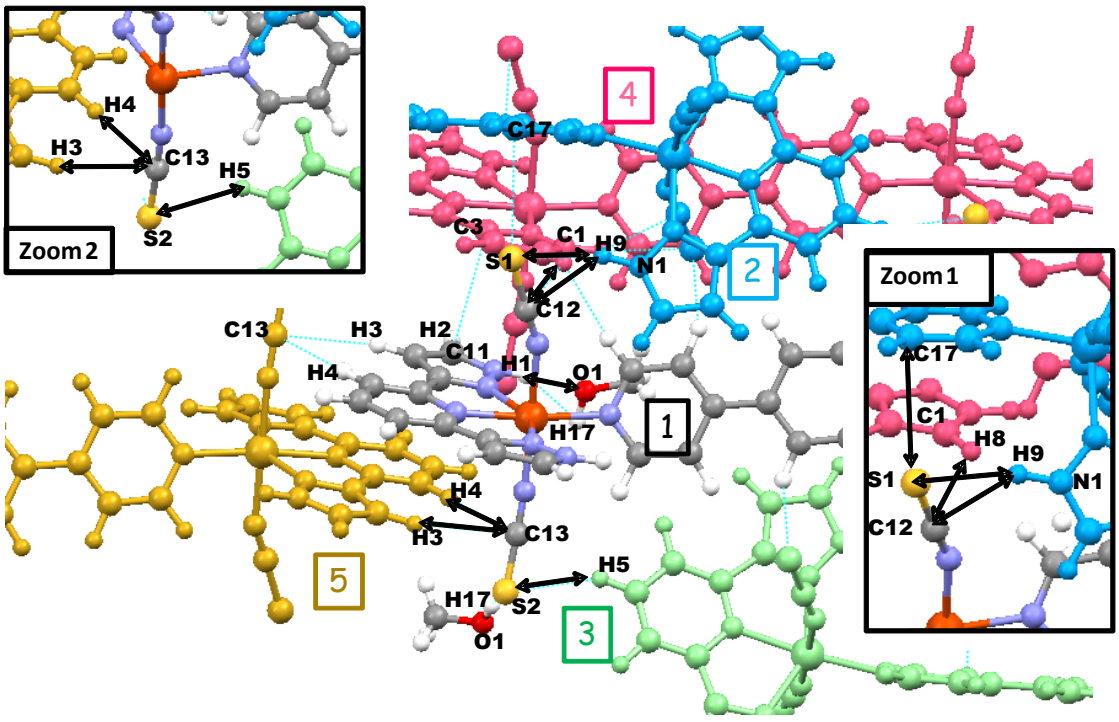
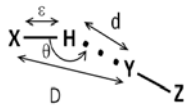


Figure 29 dinNCS : Contacts courts créés au sein de l'arrangement cristallin (296 K, HS) entre les ligands thiocyanates de la molécule 1 (colorée par éléments), le solvant, et 4 molécules voisines en contact direct(en couleurs). Les interactions les plus fortes sont mises en valeur par des flèches noires. Le complexe dinNCS étant sur un centre d'inversion, ces interactions sont symétriques de part et d'autres de la liaison centrale de la bipyridine. Les interactions entre un ligand thiocyanate de la molécule 1 et les molécules 5 et 3 sont détaillées dans le cadre « zoom 2 », les interactions entre l'autre ligand thiocyanate de la molécule 1 et les molécules 2 et 4 le sont dans le cadre « zoom 1 ».



II-2-2-2-3 Interaction hydrogène entre solvant et molécule de complexe

La molécule de méthanol interagit fortement avec l'atome de soufre S2 du complexe dinucléaire, ainsi qu'avec des atomes des groupements bipyridines et pyrazoles. Nous ne détaillerons par la suite que quelques interactions hydrogène parmi les plus fortes créées entre solvant et complexe, le détail des autres interactions mises en évidence sur la figure 30 est disponible en annexe A-2.

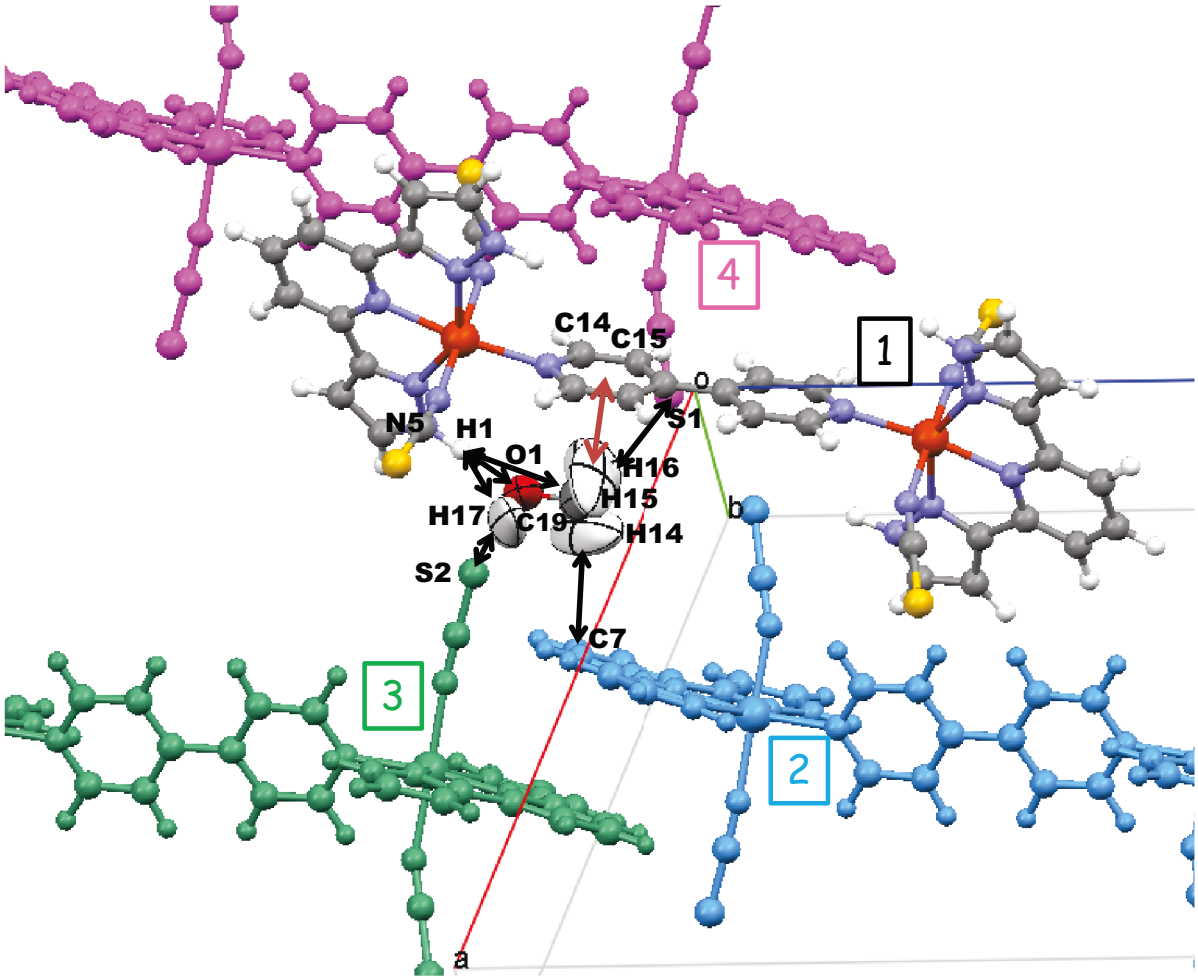
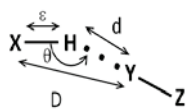


Figure 30 dinNCS : Réseau d'interactions entre la molécule de méthanol, représentée en ellipsoïdes à 50% de probabilité, et les molécules de complexe. La flèche rouge représente une interaction de type H-π avec un cycle pyridine de la molécule 1, les flèches noires représentent des interactions de type liaisons hydrogène avec les molécules 2, 3 et 4.

La figure 30 montre que chaque molécule de solvant est en interaction avec 4 molécules de complexe. L'interaction hydrogène entre un groupement pyrazole de la molécule 1 (colorée par éléments sur la figure 30) et l'oxygène du solvant est particulièrement forte pour ce type de composé moléculaire. C'est réellement une liaison chimique : les nuages électroniques de l'oxygène O1 et de l'hydrogène H1 s'interpénètrent largement (**interaction 3** dans tableau 13) (dans dinNCS : d(O1…H1) = 1,81(2) Å, dans dinNCSe : d(O1…H1) = 1,76(2) Å, Σr_{vdW} = 2,72 Å), de même que ceux des atomes d'oxygène et d'azote (dans dinNCS : D(O1…N5) = 2,81(1) Å, dans dinNCSe : D(O1…N5) = 2,77(1) Å,

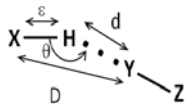


Σr_{vdW} = 3,07 Å). D'après Jeffrey [Jeffrey 1997] (tableau 4), ces chiffres caractérisent une liaison modérée. L'angle θ d'environ 173° se rapproche de la géométrie optimale, et caractérise pour sa part une liaison forte (tableau 4). La nature des atomes composant cette liaison contribue aussi à sa force : oxygène et azote en tant qu'accepteur et donneur de proton sont les deux éléments les plus électronégatifs après le fluor (électronégativité de Pauling χ : χ(O)= 3,5, χ(N)= 3,0). Or, la charge partielle positive de l'hydrogène est d'autant plus forte que l'atome qui le porte est électronégatif, et l'accepteur est d'autant plus fort qu'il est électronégatif. La globalité de ces caractéristiques traduit une interaction entre solvant et complexe forte pour ce type de matériau, avec une légère différence entre les deux complexes : la liaison est plus forte dans le complexe sélénié comme le montrent les distances d et D plus faibles que celles rencontrées dans le dinNCS.

Tableau 13 dinNCS et dinNCSe : Géométrie des contacts les plus forts entre le solvant méthanol et les 4 molécules voisines. Deux valeurs sont données, la première (en noir) concerne le dinNCS, {la seconde, en bleu et entre accolades, le dinNCSe}. Entre crochets sont rappelées les sommes des rayons de Van der Waals pour d et D [Bondi 1964]. Enfin, la valeur moyenne de ε ainsi que son écart type rapportés dans les tables internationales de cristallographie [Allen 2006] sont aussi rappelés. La force des liaisons est enfin estimée et qualifiée de faible, moyenne ou forte.

molécule concernée	Contact	d (Å)	D (Å)	θ (°)	ε (Å)	force de la liaison
1 **(interaction 3)**	O1…H1-N5(pz) {O1…H1-N5(pz)}	1,81(2) [2,72] {1,76(2) [2,72]}	2,81 (1) [3,07] {2,77(1) [3,07]}	172(2) {173(2)}	1,01(2) [1,009±0,019] {1,02 (2) [1,009±0,019]}	modérée à forte
3 **(interaction 4)**	S2…H17-O1 {Se2…H17-O1}	2,54(6) [3,00] {2,69(5) [3,10]}	3,39 (2) [3,32] {3,47(2) [3,42]}	156(4) {143(4)}	0,91 (5) [0,967±0,010] {0,924(5) [0,967±0,010]}	faible à modérée
1 **(interaction π-H)**	C19-H15…C14 (byp) {C19-H15…C14 (byp)}	3,11 (8) [2,90] {3,09(6) [2,90]}	3,68 (2) [3,40] {3,78(2) [3,40]}	129(5) {120(3)}	0,82(6) [1,066± 0,028] {1,14(5) [1,066±0,028]}	faible
1 **(interaction π-H)**	C19-H15…C15(byp) {C19-H15…C15(byp)}	3,13 (9) [2,90] {3,06(6) [2,90]}	3,80(3) [3,40] {3,91(2) [3,40]}	141(5) {131(3)}	0,82(6) [1,066± 0,028] {1,14(5) [1,066±0,028]}	faible
1 **(interaction π-H)**	C19-H15…Centroïde bpp {C19-H15…Centroïde bpp}	3,09 {3,38}	3,84 {3,89}	153,2 {108,3}	0,82(6) [1,066±0,028] {1,14 (5) [1,066±0,028]}	faible

Le contact entre l'atome H17 porté par l'oxygène du méthanol et le soufre S2 du ligand thiocyanate du complexe 3 (molécule représentée en vert sur la figure 29, et notée **interaction 4** dans le tableau 13) est court, et là encore une liaison chimique est établie entre le proton et son accepteur : dans dinNCS, d(H17…S2) = 2,54(6) Å, Σr_{vdW} = 3,00 Å, et dans dinNCSe, d(H17…Se2) = 2,69(5) Å, Σr_{vdW} = 3,10



Å. Cette valeur de d, tout comme celle de D, est caractéristique d'une liaison faible d'après Jeffrey, la valeur de θ fait référence à une liaison modérée. Dans le dinNCSe, le rapprochement entre l'hydrogène et l'atome de sélénium est moins important que dans le dinNCS, la distance D et l'angle θ révèlent eux aussi une interaction moins forte (**interaction 4** dans le tableau 13).

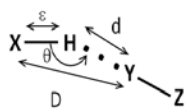
Enfin, une liaison H-π relie le groupe méthyle du solvant et un cycle pyridine de la molécule 1 voisine. Ce type de liaison compte parmi les plus fortes des liaisons hydrogène [Desiraju 1999]. Cette interaction est décrite dans le tableau 13 à l'aide des deux principales interactions de type H créées entre le groupe donneur de proton C19-H15 du méthanol et des atomes de carbone C14 et C15 du cycle, ainsi qu'avec le centroïde du groupement pyridine. Notons d'ores et déjà que la distance ε entre donneur de proton et proton est particulièrement courte dans dinNCS, elle mesure 0,82(6) Å, alors que la littérature rapporte une distance de 1,066 ± 0,028 Å pour ces liaisons C19-H15 [Allen 2006]. Par ailleurs, les atomes d'hydrogène du groupement méthyle du solvant des deux complexes ont des ellipsoïdes allongés, qui témoignent d'un important mouvement de libration. Celui-ci a pour effet de faire apparaitre les distances plus courtes qu'elles ne le sont réellement [Müller 2006]. Ainsi, la géométrie que l'on observe sur la résolution structurale est une géométrie apparente, mais non réelle. Pour la même raison de mauvaise position de l'atome d'hydrogène animé d'un mouvement de libration, la distance d entre hydrogène et accepteur est certainement surévaluée. Si l'on se réfère aux autres caractéristiques géométriques de cette liaison, et au tableau 4 [Jeffrey 1997], cette liaison est faible. Elle est de plus bien moins forte dans le dinNCSe que dans le dinNCS pour deux raisons :

- l'orientation des hydrogènes du groupement méthyle du solvant n'est pas optimale dans dinNCSe, ce que montrent les valeurs de θ plus faibles dans dinNCSe, même si les paramètres d'agitation anisotrope montrent une délocalisation des hydrogènes très importante dans les solvants des deux complexes,
- le méthanol est plus éloigné du groupement bipyridine dans le dinNCSe, les distances entre le plan des cycles et les atomes C19 et O1 valent 3,76(2) Å et 3,66(2) Å dans le dinNCSe contre 3,67(1) Å et 3,65(1)Å dans le dinNCS.

Ainsi, pour cette interaction encore, les deux complexes ne sont pas équivalents, et ici, c'est dans le complexe soufré que se trouve l'interaction la plus forte.

II-2-2-2-4 Bilan

Les structures cristallines de ces complexes dinucléaires soufré et sélénié sont régies par de nombreuses interactions hydrogène, certaines créées entre molécules de complexe uniquement, d'autres impliquant les molécules de solvant.



- Les liaisons H entre complexes sont de force faible à modérée, impliquent les ligands thiocyanates ou sélénocyanates comme accepteurs de protons, les cycles aromatiques des bipyridines et pyrazoles fournissant les protons. Dans les deux complexes, ces réseaux sont équivalents.
- Le solvant méthanol est lui aussi important dans ces réseaux, les interactions solvant-complexes sont nombreuses, et l'une d'entre elles, l'interaction N5-H1…O1 est forte pour ce type de composé moléculaire. Elle est de plus légèrement plus forte dans le complexes sélénié. L'interaction H-π est pour sa part plus favorisée dans le dinNCS, mais reste assez faible dans ces deux structures.

De légères différences entre les réseaux d'interactions hydrogène des deux complexes ont été mises en évidences, elles pourraient peut-être expliquer les distinctions entre leurs comportements magnétiques. Néanmoins, la différence de force de leurs champs de ligands joue certainement elle aussi un rôle important sur les propriétés magnétiques des deux systèmes.

La mise en évidence et la caractérisation géométrique de ces interactions n'ont été possibles que grâce aux structures obtenues par DN.

II-2-2-3 Planéité du groupement bipyridine

Le caractère plan du groupement bipyridine en particulier, et des systèmes à plusieurs cycles aromatiques conjugués plus globalement (figure 31-a)), est une question générale dont la solution résulte de la prise en compte de deux forces intramoléculaires :

- La répulsion des atomes d'hydrogène en position ortho de part et d'autre de la liaison centrale C-C entre groupements cycliques tend à tordre la molécule ;
- La conjugaison entre les cycles aromatiques favorise au contraire la conformation plane des deux cycles. Cependant, elle n'est pas suffisante en général pour compenser la répulsion des hydrogènes, et le potentiel intramoléculaire a la forme d'un double puits (figure 31-b)).

En phase gazeuse, il résulte de ces forces, dans le cas du groupement bipyridine, une conformation non plane : un angle de torsion théorique idéal de 37,2° entre les plans des deux cycles de la bipyridine a été calculé par DFT [Ould-Moussa 2000].

- En phase condensée, liquide ou solide, il faut ajouter des forces intermoléculaires (potentiel intermoléculaire figure 31-c), qui favorisent la compacité du système. En phase cristalline, les mouvements de torsion des molécules à cycles conjugués sont très fortement perturbés par l'action des forces intermoléculaires, et la conformation plane peut alors être favorisée. La pression, en particulier, tend toujours à mettre les molécules à plat les unes sur les autres. Le potentiel résultant

des forces intra et intermoléculaires a alors la forme d'un simple puits dont le minimum correspond à un angle de torsion nul.

- Enfin, la conformation en double puits du potentiel peut cependant être favorisée par le reste de la molécule quand celle-ci ne se limite pas uniquement aux groupes aromatiques, si le reste de l'empilement cristallin a un intérêt à ce que le groupement aromatique soit tordu. Il faut dès lors tenir compte de l'énergie thermique : si elle est supérieure à la barrière centrale du double puits, la conformation de la molécule sera en moyenne plane, l'angle entre les cycles étant libre de valoir toutes les valeurs autorisées énergétiquement par la température (figure 31-d)), si elle est inférieure à la barrière centrale du double puits, alors deux conformations symétriques avec des angles de torsion +φ et -φ seront observées (figure 31-e)).

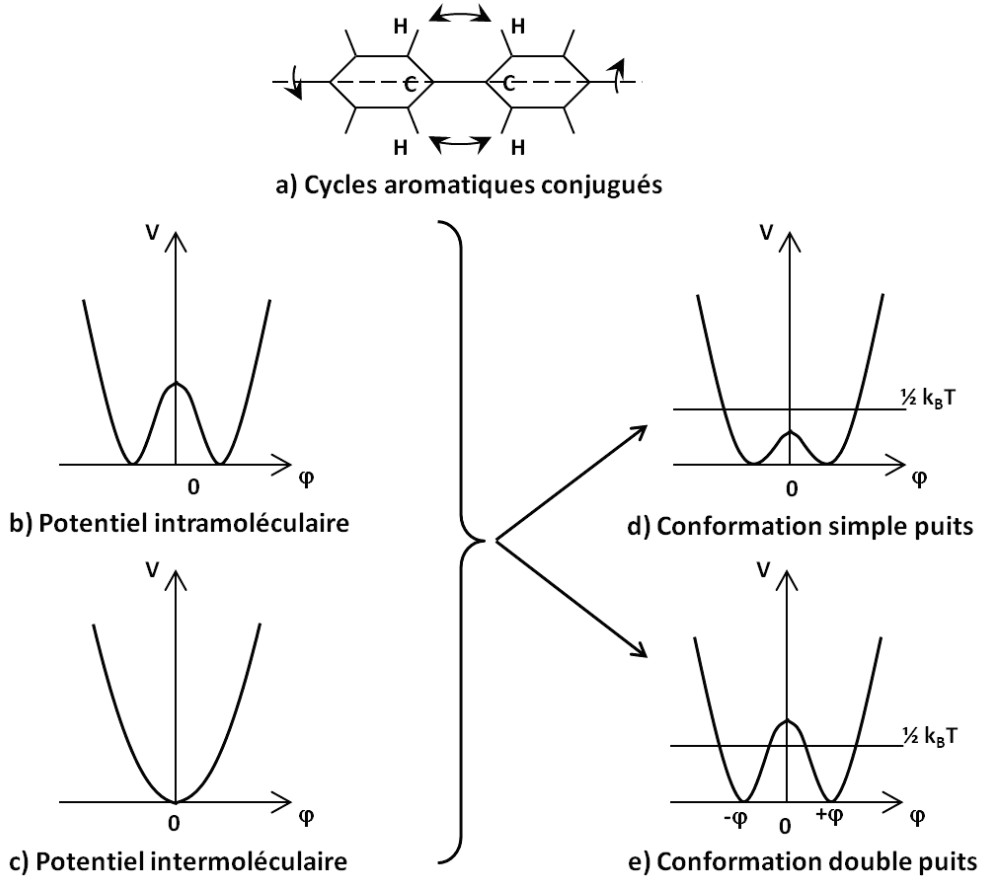


Figure 31 Illustration de la question générale des systèmes à cycles aromatiques conjugués.
a) schéma d'un groupement à cycles aromatiques conjugués,
b) potentiel intramoléculaire double puits,
c) potentiel intermoléculaire simple puits,
d) résultante simple puits quand la barrière énergétique centrale est inférieure à l'énergie thermique. L'énergie thermique est supérieure à la barrière de potentiel pour le mouvement d'oscillation autour de la liaison centrale. La molécule oscillera donc autour d'une conformation plane.
e) résultante double puits quand la barrière énergétique centrale est supérieure à l'énergie thermique. L'énergie thermique est inférieure à la barrière de potentiel de conformation de la molécule. Celle-ci adoptera alors de manière désordonnée l'une ou l'autre des deux conformations non-planes possibles.
(adapté de [Cailleau 1981]).

Une recherche sur la Cambridge Structural Database des structures cristallines de molécules comportant le groupement bipyridine présent dans le complexe dinucléaire étudié ici illustre cette compétition entre les forces favorisant la conformation plane, et celles favorisant le double puits. Ainsi, sur les quelques 5000 structures contenant le groupement bipyridine que compte la CSD (recherche effectuée en septembre 2012), environ 27% présentent un groupement plan, et parmi celles au groupement non plan, une distribution quasi homogène jusqu'à presque 45° est observée (voir l'histogramme de la figure 32).

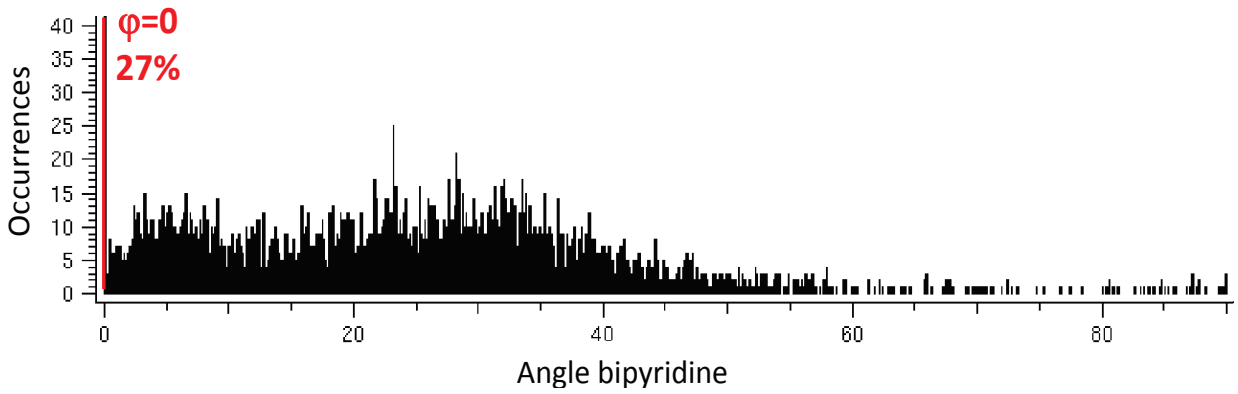


Figure 32 Histogramme des valeurs des angles entre les deux cycles des groupements bipyridines à partir des données de la Cambridge Structurale Data Base (critères de recherche : structures résolues sur monocristal ou poudre, par diffraction des rayons X ou diffraction des neutrons (seules 11 structures résolues par diffraction des neutrons sur les ~5000 répertoriées)). 27% des structures présentent des groupements bipyridines plans (angle nul).

Une discussion menée en 2010 dans la littérature [Kaiba 2010] concerne la planéité de la bipyridine dans le complexe dinNCS. La résolution structurale par diffraction des rayons X de la phase I ne permet pas de distinguer deux configurations pour les cycles de la bipyridine. La transition purement structurale vers la phase II entraîne la perte du centre d'inversion entre les deux cycles pyridines, et la distinction claire d'un angle non nul entre ces deux cycles, qui persiste dans les phases III et III*. La planéité de la bipyridine est en faveur d'un échange électronique entre les cycles, et sa perte lors de la transition de phase structurale rompt cette communication [Kaiba 2010]. Le fait que les deux noyaux métalliques d'une même molécule se comportent différemment vis-à-vis de la conversion de spin après la transition structurale I $\rightarrow$ II conforte cette hypothèse de non-communication entre centres métalliques.

Cependant la planéité moyenne du groupement bipyridine dans la phase I se base uniquement sur l'affinement des atomes de carbone et d'azote en anisotrope. Les atomes d'hydrogène sont affinés en isotrope, et la description exacte de leur mouvement, amplifié du fait de leur localisation en périphérie des cycles, n'est pas accessible à partir des structures DRX.

La structure obtenue par DN peut fournir directement des informations précises sur la planéité du groupement bipyridine à l'aide des ADP de ses atomes d'hydrogène. L'affinement mené à partir des

données neutron conduit toujours à une géométrie plane du groupement bipyridine mais avec des ellipsoïdes d'agitation thermique anormalement allongés (figure 33). La prise en compte de deux positions distinctes pour chacun des cycles de la bipyridine se révèle instable.

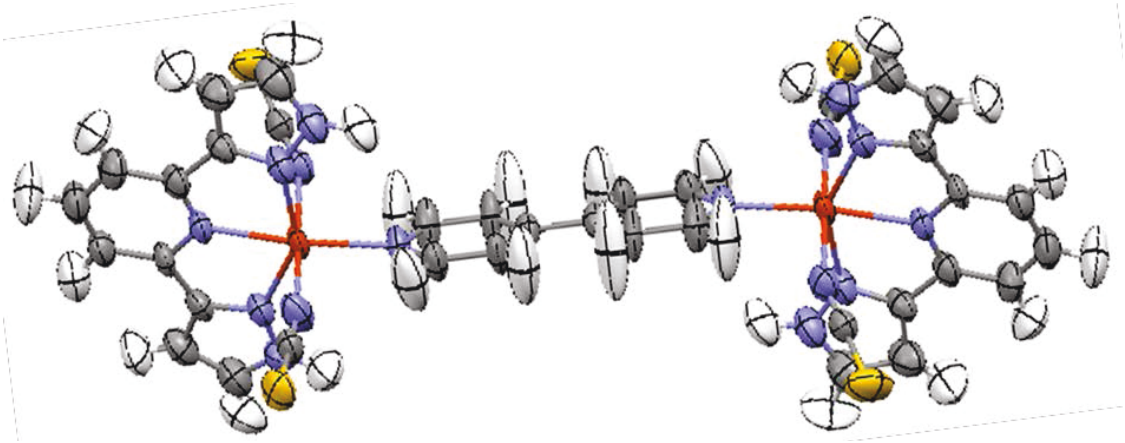


Figure 33 dinNCS : Structure moléculaire résolue par diffraction des neutrons sur VIVALDI à température ambiante avec des facteurs de déplacement atomique anisotrope à 50% de probabilité. Cette structure met en évidence des ellipsoïdes de déplacement anisotrope particulièrement allongées pour les atomes d'hydrogènes des cycles aromatiques, et dans une moindre mesure pour les atomes de carbone de ces cycles.

Ce résultat montre que l'hypothèse de l'existence d'un double puits de potentiel correspondant à deux conformations également représentées présentant des angles $+\phi$ et $-\phi$ entre les cycles (figure 31-e)) est peu probable. Il faut lui préférer l'hypothèse d'un simple puits large, correspondant à l'existence d'un angle ϕ aléatoire, et proche de 0°, pour chaque molécule (figure 31-d)). Cet angle peut être fixé pour chaque molécule (désordre statique) ou bien évoluer rapidement, impliquant un important mouvement de libration de la partie aromatique des molécules (désordre dynamique). La confirmation de cette seconde hypothèse nécessiterait une étude de la dynamique basse fréquence, type RMN du proton.

Concernant ce travail, les structures obtenues par diffraction des neutrons semblent confirmer la planéité moyenne du groupement bipyridine.

II-2-2-4 Structure obtenue par diffraction des neutrons de la phase II

- Le refroidissement du cristal de dinNCS dans le cryostat de VIVALDI s'est déroulé sans que la qualité cristalline ne se détériore. Une collecte de données a donc été effectuée à 140K. Comme lors de la collecte de ce complexe à température ambiante, 17 images ont été acquises en faisant tourner le cristal de 10° en ϕ, ce pas angulaire réduit entre l'acquisition de deux images visant à augmenter la statistique. Chaque exposition a été d'une heure. La taille exceptionnelle de ce cristal à SCO (96mm^3) lui confère un fort pouvoir diffractant, et a autorisé ainsi cette courte durée

d'exposition. La gamme de longueur d'onde conservée pour la normalisation est entre 1,0 Å et 2,6 Å, et la distribution a été ajustée à l'aide d'un polynôme de degré 7.

L'analyse de ces données réduites s'est ensuite révélée très délicate. En effet, lors de la première transition structurale, la maille est multipliée par 4, et son volume est de près de 8700A^3. Les caractéristiques de l'instrument limitent la quantité de données mesurables dans cette phase. En effet, la distance cristal-détecteur sur VIVALDI étant fixe, de grands paramètres de maille dans l'espace réel correspondent à des taches très proches sur le détecteur. Dans le cas présent, le recouvrement des pics de Bragg rend le traitement des images délicat : l'estimation du bruit de fond pour chaque tache est difficile lorsque celles-ci sont trop proches, et les pics qui se recouvrent de façon trop importante doivent être éliminés faute de pouvoir les intégrer proprement. Ainsi, l'étape d'auto-normalisation a été effectuée avec des taches mesurées chacune peu de fois, en comparaison avec une collecte habituelle, et la reconstruction du spectre de longueur d'onde a donc été très délicate. C'est pourquoi, le jeu de données ainsi obtenu est de qualité moyenne (R_{int} = 20%, R(σ) = 13%) malgré la taille importante du cristal (voir tableau 14).

Tableau 14 dinNCS : Données expérimentales concernant la collecte de la phase II du complexe à 140K sur VIVALDI. Les paramètres de maille ont été obtenus préalablement par DRX.

notation	dinNCS Phase II
Composé	[{Fe(3-bpp)$(NCS)_2$}$_2$(4,4'-bipyridine)] phase II
Formule	$[C_{36}H_{26}N_{16}\ Fe_2S_4].2CH_3OH$
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace (Z)	Cc (4)
a (Å)	30,958(3)
b (Å)	16,109(1)
c (Å)	19,613(2)
β (°)	117,500(5)
V ($Å^3$)	8676(4)
Masse volumique ($g.cm^{-3}$)	1,511
Longueur d'onde (Å)	1,0 - 2,6
Dimension du cristal (mm^3)	6 x 4 x 4
Volume du cristal (mm^3)	96
Température (K)	140K
h min/max	-39/39
k min/max	-13/13
l min/max	-25/24
Réflexions collectées	17543
Réflexions uniques	5426
Réflexions observées (I>2σ(I))	3986
R_{int} (I)	0,198
R(σ)	0,130

Par ailleurs, la collecte effectuée comporte près de 4000 réflexions uniques, mais puisque l'unité asymétrique comporte 4 fois plus d'atomes que dans la phase I, l'affinement de tous les

atomes en anisotrope revient à affiner plus de 1700 paramètres, soit un rapport « nombre de données sur nombre de paramètres à affiner » d'environ 2,3. Même si les exigences concernant la redondance des données pour les expériences sur VIVALDI sont moindres que pour des expériences de DRX, un rapport proche de 4 est tout de même raisonnable si on veut obtenir des informations structurales de bonne qualité. Dans le cas présent, cette acquisition, avec une redondance de 2,3, souffre d'un manque de données.

- Ce jeu de données neutron est tout de même cohérent avec la structure RX connue, et l'affinement de cette structure avec les atomes d'hydrogène en isotrope est parfaitement stable. Cependant lors du passage en affinement anisotrope, les atomes d'hydrogène présentent des paramètres de déplacement atomiques clairement erronés, signe d'un manque de données. Les tests visant à fixer les positions et paramètres d'agitation anisotrope des atomes lourds pour n'affiner que les positions et paramètres d'agitation thermique des atomes d'hydrogène ont échoués, là encore par manque de données. Les limites de ce type d'investigation ont donc été atteintes pour cet échantillon. En conséquence, l'intérêt de l'exploitation par DN par rapport à celle déjà faite en DRX étant le positionnement et l'affinement des atomes hydrogène, aucune information structurale supplémentaire fiable n'a pu être obtenue dans ce cas. Il ne convient donc pas de commenter plus avant la structure obtenue par DN de la phase II.

La maille de la phase II de ce complexe est trop grande pour une étude sur VIVALDI. Un autre instrument de Laue, similaire et historiquement antérieur à VIVALDI, LADI (pour Laue Diffractometer), possède un détecteur dont le diamètre est 25% plus grand que celui de VIVALDI, et reçoit une gamme de longueur d'onde plus étroite, ce qui limite le recouvrement des pics en limitant leur nombre. Il permet l'étude de macromolécules, dont les paramètres de maille mesurent jusqu'à 150 Å. Par contre le flux de neutrons qu'il reçoit est environ 5 fois plus faible que celui de VIVALDI, il nécessite donc des cristaux plus gros, de 0,1-0,2 mm^3 au minimum. L'échantillon de composé dinNCS étudié ici, de volume 96mm^3, est particulièrement gros pour un complexe à SCO. Ainsi l'investigation par DN du diagramme de phase du dinNCS pourrait être poursuivie sur cet instrument. L'instrument D19 travaille, pour sa part, en monochromatique entre 0,8 Å et 2,4, Å et possède un très large détecteur (120° x 30°). Il permet l'obtention de données de DN de précision, mais nécessite là encore de gros cristaux, comme tout instrument monochromatique de DN. L'échantillon de dinNCS mesuré sur VIVALDI pourrait donc également être étudié sur cet instrument. Notons tout de même que ces deux instruments sont très demandés, et qu'il est difficile d'y obtenir du temps de faisceau.

II-2-2-5 Conclusions

- Les structures des deux composés dinucléaires soufré et sélénié acquises sur VIVALDI à température ambiante sont de qualité moyenne, mais permettent tout de même d'affiner tous les atomes en anisotrope, y compris les atomes d'hydrogène, ce qui n'avait pas été réalisé par diffraction des rayons X. **Elles révèlent des réseaux denses d'interaction hydrogène.** En particulier le méthanol crée avec les molécules de complexes dinucléaires des liaisons hydrogène de force considérable pour ce type de composé moléculaire, mises en évidences et caractérisées grâce à ces expériences de diffraction neutronique. Cette technique a permis de montrer le rôle important du solvant dans la cohésion du réseau.

- La comparaison des empilements cristallins des deux composés ne révèle que peu de différences concernant les forces des liaisons hydrogène entre molécules de complexes. Par contre les interactions entre solvant et complexe diffèrent entre ces deux matériaux, la position différente du solvant dans chaque complexe favorisant des interactions différentes.
Cette différence structurale pourrait peut-être expliquer les différences de comportements en fonction de la température de ces deux complexes, même si les différences de champs de ligands en sont certainement aussi responsables.

Ces données permettent par ailleurs de confirmer la planéité avec une forte agitation thermique du groupement bipyridine des deux complexes en phase I.

- Concernant la faisabilité de ce type d'expérience sur VIVALDI : aucun problème n'est rencontré lors de l'étude de complexes à maille raisonnable, c'est-à-dire dont les paramètres de maille n'excèdent pas ~25 Å. Les phases cristallines des deux complexes dinucléaires remplissant cette condition à température ambiante, celles-ci ont pu être étudiées sans problème. Par contre, la géométrie expérimentale fixe qu'offre VIVALDI ne permet pas d'étudier la transition subie par le complexe dinNCS : la maille dans la phase II est quadruplée par rapport à celle de la phase I et excède la maille limite que permet d'étudier l'instrument. L'étude des différentes phases de ce complexe-ci demanderait donc de recourir à d'autres instruments mieux adaptés.

Très récemment, le comportement du dinNCS a été étudié par spectroscopie Raman et par DRX sous pression à température ambiante. Cette étude dévoile encore de nouvelles phases [Shepherd 2012]. Cela ne rend que plus intéressante l'investigation du comportement structural de ces matériaux sous environnement température-pression-lumière couplées que seule la diffraction des neutrons peut permettre, à condition d'utiliser des instruments tels que LADI ou D19, mieux adaptés que VIVALDI aux volumes de maille attendus.

II-2-3 VIVALDI et conversion de spin : bilan

L'acquisition et la résolution des structures de complexes moléculaires à SCO sur VIVALDI ont permis de tester la faisabilité de telles expériences sur cet instrument. Il en ressort tout d'abord que la qualité des jeux de données n'est pas aussi bonne que ce que promet l'instrument de par sa construction. Ceci n'est en fait pas dû à VIVALDI mais au spectre de neutrons que l'instrument reçoit, trop irrégulier en longueur d'onde. **Conscient de cette limitation, la relocalisation de VIVALDI sur un guide spécifiquement dédié est actuellement sérieusement envisagée.** C'est le projet ALADIN. A l'heure actuelle, plusieurs emplacements sont à l'étude. La première est la position actuelle de la station de tomographie. Située à l'intérieur de l'enceinte réacteur, celle-ci bénéficie d'un très haut flux mais souffre aussi d'un bruit de fond élevé (neutrons rapides et thermiques, gamma). L'autre option consisterait à profiter du projet de rénovation du guide thermique H24 : le guide actuel, installé dès la construction de l'ILL (1972) serait remplacé par un guide super-miroir, avec une fourche permettant d'alimenter séparément les instruments actuellement en place (IN13, D10), le projet ExtremD de diffractomètre sous conditions extrêmes et le projet ALADIN. Les évaluations tant techniques que financières sont actuellement en cours…

En ce qui concerne l'étude des diagrammes de phase, des complications, plus ou moins prévisibles, ont été rencontrées :

- Les conséquences des très forts réarrangements structuraux, notamment liés à la SCO, sont magnifiées par la taille importante des échantillons nécessaire pour les études par DN, qui rend la casse des cristaux beaucoup plus probable que sur les petits cristaux de taille adaptée aux RX. En conséquence, les études pourraient dans une certaine mesure être réorientées vers des investigations sur échantillons polycristallins (poudres), cette méthode pouvant fournir des structures de bonne qualité, moyennant l'obtention de poudres bien cristallisées, et si nécessaire l'utilisation de contraintes lors de l'affinement.
- Par construction même de VIVALDI, cet instrument accepte des cristaux dont les paramètres de maille peuvent mesurer jusqu'à 25 Å, mais n'est pas adaptable aux mailles les plus grandes. L'utilisation d'un instrument au détecteur plus grand pourrait résoudre ce second problème. Par exemple, la collecte de la phase II du composé dinucléaire étudié ici pourrait peut-être être réalisée sur l'instrument LADI, qui permet d'étudier des structures aux paramètres de maille mesurant jusqu'à 150 Å. L'instrument monochromatique D19 pourrait aussi convenir, mais il est très sollicité. Rappelons tout de même que ces deux instruments sont plus exigeants que VIVALDI concernant la taille des cristaux étudiés.

- Malgré la qualité moyenne du spectre polychromatique que reçoit VIVALDI, les structures cristallines des complexes étudiés ont pu être acquises à température ambiante, et les données ont autorisé une bonne description des structures complètes, y compris des atomes d'hydrogène, et donc de l'ensemble des interactions intermoléculaires. Les deux techniques de diffraction, diffraction des rayons X et diffraction des neutrons, se complètent ainsi avantageusement, l'une par sa relative simplicité et son coût réduit, l'autre par les informations supplémentaires qu'elle fournit sur les atomes d'hydrogène, inaccessibles par diffraction des rayons X.
- De notre point de vue, ce type d'approche demanderait à être développé et systématisé pour obtenir des généralités sur le rôle exact des liaisons hydrogène dans le mécanisme de conversion de spin.

Comme déjà mentionné, outre une description très précise des positions des atomes légers, la diffraction des neutrons présente l'avantage, par rapport à la diffraction des rayons X, de donner un accès aux environnements contraints, notamment en couplage de température et pression. Cet aspect a été exploré dans l'étude suivante.

II-3- $[Fe(ptz)_6]$ $(BF_4)_2$: étude sous contraintes couplées (T, P)

II-3-1 Etude sous pression à basse température

II-3-1-1 Présentation et objectifs

Le complexe $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$, avec ptz= 1-propyltétrazole, compte parmi les composés à SCO les plus étudiés. Les raisons en sont multiples :

- Il présente une SCO thermique dont les caractéristiques dépendent de la vitesse de refroidissement. Refroidi rapidement, il présente une SCO sans hystérèse autour de 130K ; refroidit plus lentement, il présente une SCO avec hystérèse de 7K environ, à $T_{1/2\downarrow} \cong 125K$ [Gütlich 1994, Kusz 2004]. Nous reviendrons sur ce point un peu plus loin.
- C'est sur ce composé qu'a été mis en évidence pour la première fois le phénomène de conversion photo-induite à l'état solide, l'effet LIESST [Decurtins 1984, 1985, Hauser 1986], ce qui a fait de lui le composé phare des effets de l'irradiation lumineuse à basse température [Gütlich 1994, Kusz 2004].

- Par ailleurs, il est l'un des rares complexes à SCO à être transparent dans l'état HS. Ainsi, le passage vers l'état BS dans lequel il est magenta, correspond à une transition optique incolore-magenta vite opaque. Il a donc été utilisé pour développer divers moyens d'investigations optiques [Goujon 2008].
- Enfin, la complexité de son diagramme température-pression-irradiation lumineuse a suscité de nombreuses études [Jeftic 1996, Goujon 2003, Kusz 2004, Moussa 2005, Lemée-Cailleau 2007, 2009], de même que des questions sur le couplage entre transition de phase et SCO, vitesse de refroidissement, vieillissement, et pureté des échantillons [Chong, Varret 2010].

Le complexe $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ cristallise dans le groupe d'espace R-3 à température ambiante [Wiehl 1993] sous forme de plaquettes assez fragiles, et à basse température deux phases se distinguent en fonction de la vitesse de refroidissement. Bien que les conditions exactes de température et de cinétique de refroidissement divergent un peu d'une publication à l'autre, il est possible de résumer le comportement de $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ comme suit :

- Un refroidissement rapide (> 10 $K.min^{-1}$) aboutit à une phase BS R-3, préservant la symétrie de la phase HS par trempe, via une transition de spin, sans hystérèse, autour de 130K [Moritomo 2002],
- Un refroidissement lent, par contre, (< 1 $K.min^{-1}$) entraîne une transition de spin autour de 125K, accompagnée d'une transition de phase fortement reconstructive, avec une hystérèse d'environ 7K [Gütlich 1994, Kusz 2004]. Une fragmentation systématique des pics de Bragg dans cette phase lui vaut son qualificatif « désordonnée » [Wielh 1990]. La littérature rapporte en effet des traces de diffusion diffuse le long de l'axe c*, soulignant la perte de l'ordre à grande distance selon cet axe [Kusz 2004].

Enfin, des études structurales de diffraction des neutrons récentes sous pression montrent que, sous contrôle cinétique, la transition de spin devient de moins en moins discontinue quand la pression augmente, résultat attendu de l'application d'une pression (voir chapitre d'introduction), et peut même être découplée de la transition de phase structurale, comme le montre le suivi du paramètre a sous une pression de 1 kbar [Lemée-Cailleau 2007, 2009] (figure 34-a)). Ce suivi montre en effet clairement la séparation des transitions ferroélastique et de spin : la transition ferroélastique (T_{ferro}) est du premier ordre avec hystérésis, la SCO se produit à plus basse température $T_{1/2}$. Plus précisément, lors du refroidissement sous pression depuis la température ambiante, le $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ subit une transition de phase purement ferroélastique depuis la phase HS hautement symétrique (R-3) vers une nouvelle phase HS vraisemblablement de symétrie P-1 (figure 34-b)). Cette nouvelle phase HS de basse symétrie n'existe que sous pression, car à pression ambiante les transitions de spin et ferroélectrique sont confondues. En effet, la concomitance des transitions

structurale et de spin est clairement visible à pression ambiante sur le diagramme de phase de la figure 34-b). En poursuivant le refroidissement sous pression, le composé subit une SCO d'autant plus graduelle que la pression est élevée, comme prévu théoriquement, et atteint un état BS de basse symétrie. Les points expérimentaux obtenus sous des pressions supérieures à 2 kbar laissent entrevoir un diagramme de phase (T, P) encore plus complexe (figure 34-b)). A de telles pressions en effet, la transition purement ferroélastique se caractérise par une large hystérèse en pression, et une transition de phase fortement reconstructive détruit les monocristaux, ce qui impose des études de diffraction sur poudre pour compléter le diagramme de phase.

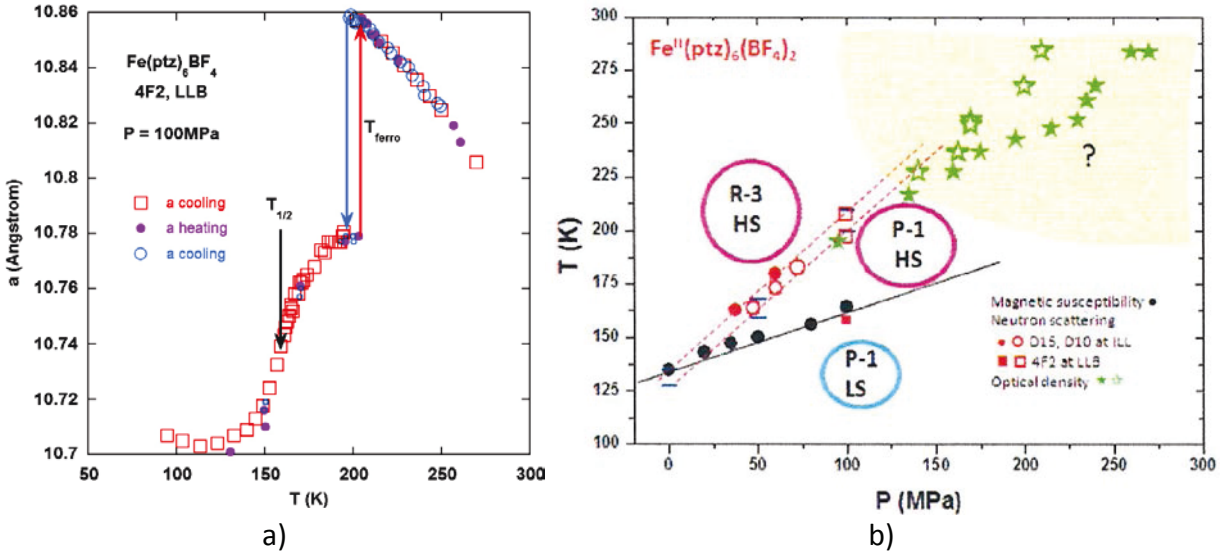


Figure 34 $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$:

a) Evolution du paramètre de maille a en fonction de la température sous une pression de 1 kbar, mesurée sur le spectromètre 3 axes 4F2 du LLB (extrait de [Lemée-Cailleau 2007]).

b) Diagramme de phase (Température, Pression), la transition ferroelastique de R-3 HS à P-1 HS est représentée par deux lignes en pointillés rouges car elle se produit avec une hystérèse thermique. Sous pression, la transition de spin de P-1 HS à P-1 BS se produit à plus basse température (transition représentée par une ligne noire). Les symboles creux correspondent à un refroidissement, les symboles pleins à une chauffe (d'après [Lemée-Cailleau 2009] et communication privée).

Ces dernières observations ont initié le travail présenté ici : des études de diffraction sur poudre en variation de température sous une pression de 2 kbar ont été entreprises sur l'instrument D1A, un diffractomètre de poudres de l'ILL, dans le but de compléter le diagramme de phase température-pression du $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ sous contrôle cinétique, et en particulier de préciser l'évolution structurale du complexe au cours de la transition de phase reconstructive.

II-3-1-2 Expérience et résultats

Une poudre de $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ dans laquelle tous les atomes de bore sont sous forme de ^{11}B a été synthétisée pour cette expérience de DN. A l'état naturel, le bore se présente sous forme d'un mélange isotopique ^{10}B à 20% et ^{11}B à 80%, or, le bore 10 est un puissant absorbant neutronique (cf

annexe A-3). La substitution ^{10}B par ^{11}B a eu pour but de réduire l'absorption des neutrons de la poudre et d'accroître le pouvoir diffractant de l'échantillon.

Notons qu'initialement, il avait aussi été prévu d'utiliser une poudre partiellement deutériée, afin de réduire le bruit de fond lié à la diffusion incohérente des atomes d'hydrogène, mais cette synthèse s'est révélée très délicate et n'a pas abouti au complexes voulu.

La poudre obtenue correspond bien au complexe recherché, comme le montre l'accord relativement bon entre le diffractogramme de RX à température et pression ambiantes de la poudre obtenue (figure 35 en noir) et celui publié dans la CSD à 250K sous pression ambiante (figure 35 en rouge) [Wiehl 1993]. La qualité cristalline de la poudre obtenue apparaît moyenne, comme l'atteste la présence de pics de diffraction relativement larges.

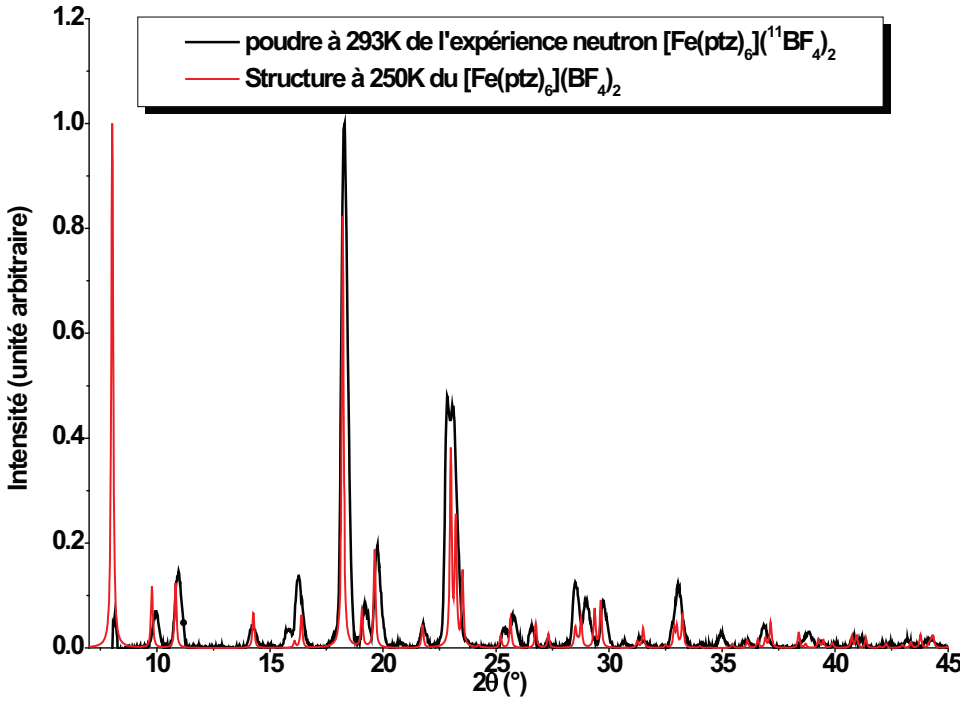


Figure 35 $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$: Superposition du diffractogramme de RX (anode cuivre $\lambda_{moyenne}$ = 1,5418 Å) de la poudre de $[Fe(ptz)_6](^{11}BF_4)_2$ utilisée pour l'expérience de DN, obtenu à température et pression ambiantes (en noir), et du diffractogramme simulé à la même longueur d'onde du $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ à partir de la structure cristalline à 250K publiée (en rouge) [Wiehl 1993]. L'enregistrement du diffractogramme expérimental débute à 2θ=8°, la quasi-totalité du premier pic est ainsi tronquée.

La poudre de $[Fe(ptz)_6](^{11}BF_4)_2$ a ensuite été placée dans une cellule de pression, et soumise à une pression de 200 MPa à température ambiante pour l'acquisition du premier diffractogramme par DN. Les neutrons incidents avaient une longueur d'onde λ de 1,91 Å (diffractomètre D1A, ILL). La température a ensuite été descendue à 280K très lentement (durant 1 heure environ) pour l'acquisition du second spectre, et ainsi de suite de 20 K en 20 K jusqu'à 140K.

Les diffractogrammes obtenus ne sont pas de bonne qualité (figure 36) : les pics sont peu nombreux et très larges. La qualité moyenne de la poudre avait déjà été mise en évidence par DRX. Par ailleurs, la deutériation n'ayant pas été possible, les atomes d'hydrogène de la structure ont créé un bruit de fond très important qui a limité l'exploitation des diffractogrammes obtenus par DN. Soulignons encore une fois que le temps de faisceau, toujours limité sur les instruments neutron, n'a pas permis de faire des mesures plus longues qui auraient amélioré la statistique de comptage.

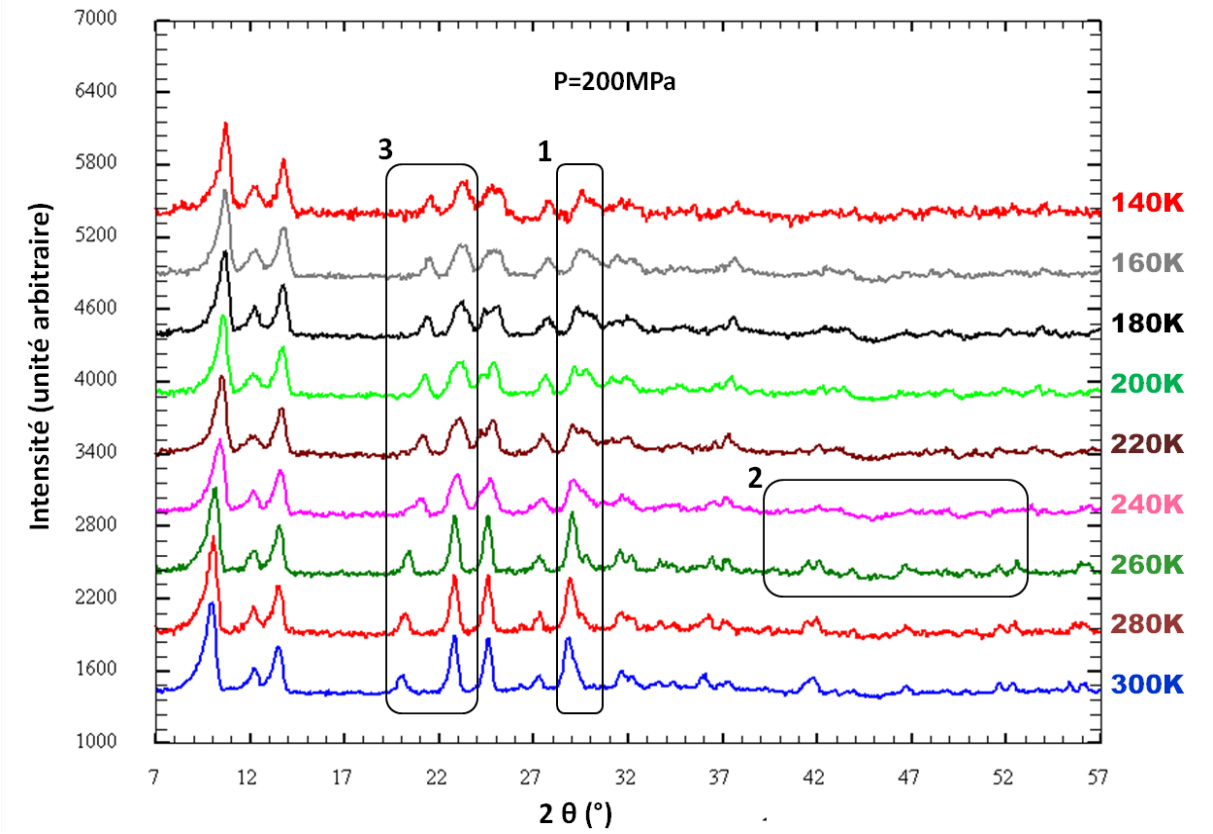


Figure 36 $[Fe(ptz)_6]([^{11}BF_4)_2$: Diffractogrammes neutroniques de poudre à λ = 1,91 Å , obtenus sous une pression de 200 MPa sur l'instrument D1A de l'ILL de 300K à 140K par pas de 20K.

La phase HS de haute symétrie sous pression est bien connue, c'est la phase HS haute symétrie R-3 obtenue à température et pression ambiante. En revanche les deux phases HS et BS basse symétrie, toujours obtenues sous pression en abaissant la température (voir figure 34-b)) ne sont pas caractérisées. En particulier, hormis une idée de leur groupe d'espace, P-1, aucune information structurale n'est connue. Il n'est donc pas possible de comparer les spectres obtenus à ceux des phases recherchées.

L'analyse de ces spectres (figure 36) permet tout de même plusieurs conclusions :

- Une évolution de forme se remarque : entre les diffractogrammes à 260 K et à 240K, les pics trouvés entre 22° et 32° s'élargissent et leur forme change (voir par exemple l'encadré 1 de la figure

36). Par ailleurs, les pics situés à plus de 37° sur le diffractogramme à 300K ne sont plus discernables du bruit de fond lors du refroidissement dès 240K (encadré 2, figure 36).

- Il ressort une impression d'élargissement, voir même de dédoublement des pics situés à $2\theta >$ 17° lorsque la température devient inférieure à 260K (encadré 1, figure 36).
- Enfin, la position de certains pics évolue avec la température. Par exemple le premier des trois pics situés entre ~20° et 25° se rapproche des deux autres lorsque la température descend en dessous de 260K (encadré 3, figure 36).

Un déplacement de pic similaire peut aussi s'observer par exemple par le suivi de l'angle de Bragg du premier pic du diffractogramme, à ~10°. Dans la phase HS de haute symétrie, à température et pression ambiante, ce pic s'indexe 003. Le graphe a) de la figure 37 représente l'évolution de la position en 2θ du maximum de ce pic en fonction de la température sous 200 MPa. En effet, il n'est pas possible d'affiner la position des pics avec précision car ils sont trop larges, mais puisque la forme de ce pic n'évolue quasiment pas en fonction de la température, suivre son maximum permet de suivre ses déplacements. La précision de cette méthode est d'ailleurs validée *a posteriori* par le fait que l'évolution des positions en fonction de la température est cohérente.

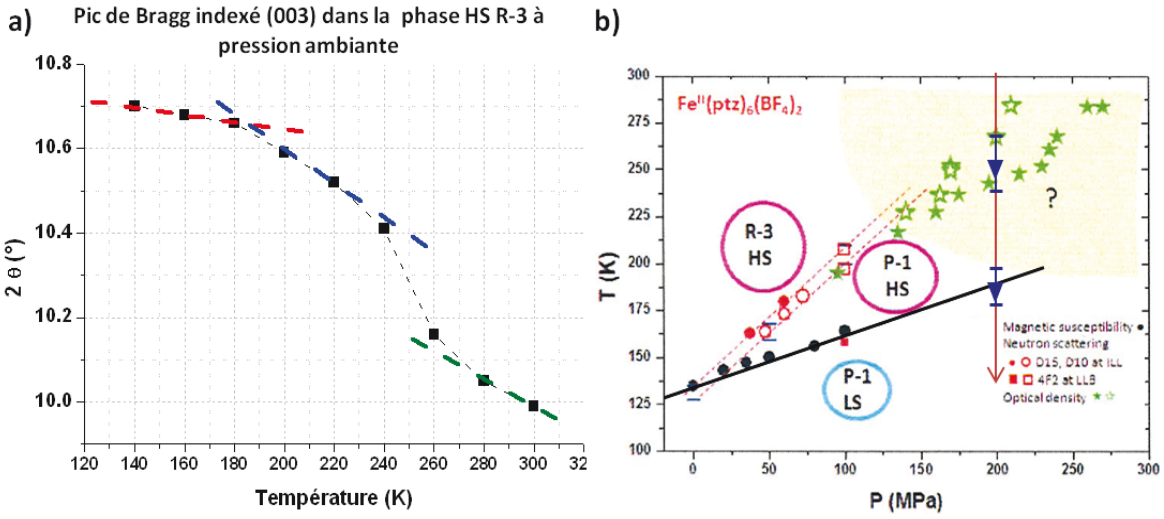


Figure 37 $[Fe(ptz)_6]$ $(^{11}BF_4)_2$: a) Position en 2θ du maximum du premier pic du diffractogramme (indexé (003) dans la phase HS R-3 sous pression ambiante) sous 200 MPa en fonction de la température. La courbe en pointillés noirs liant les points expérimentaux est un guide pour l'œil. Les trois régimes de déplacement du pic sont mis en évidence par des segments en pointillés colorés.

b) Rappel du diagramme de phase (Température, Pression) du $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ de la figure 34-b) avec mise en évidence de l'expérience réalisée sur l'instrument D1A : la flèche rouge verticale représente le refroidissement du composé sous 200 MPa, les triangles bleus marquent les températures auxquelles sont mesurées les deux transitions, ferroélastiques et de spin.

L'angle de Bragg du pic, indexé (003) dans la phase HS R-3 sous pression ambiante, augmente quand la température diminue, et trois régimes se dessinent :

- le premier entre 300 K et environ 270K, est représenté par un segment en pointillés verts sur la figure 37-a). Entre 260K et 240K, l'angle de Bragg 2θ augmente de façon importante, de plus de 0,2° en 20K.
- le secondrégime, mis en évidence par un segment en pointillés bleus, est compris entre environ 230K et 180K,
- le dernier régime, (segment en pointillés rouges sur la figure 37-a)), débute vers 180K et se poursuit jusqu'à 140K, la plus basse température étudiée.

Toutes ces constatations sont en faveur de l'existence de deux transitions de phase sous une pression de 200 MPa, qui peuvent être situées à 250(15) K pour la première lors du refroidissement et autour de 185(10)K pour la seconde (les températures de transition déterminées par cette expérience sont représentés par des triangles bleus sur la figure 37-b). Les températures déterminées ainsi sont en relativement bon accord avec les expériences précédentes [Lemée-Cailleau 2007, 2009], qui montrent que, sous une telle pression (200 MPa) lors d'un refroidissement, il serait observée une transition de phase structurale, vraisemblablement de la phase HS R-3 à la phase HS P-1 pour une température proche de 260K, puis une transition de spin autour de 185K (figure 37-b)) [Lemée-Cailleau 2009]. Notons cependant qu'il est possible que les températures déterminées par mesure de densité optique (étoiles vertes sur la figure 37-b)) soient légèrement surévaluées en raison du chauffage du cristal sous irradiation lumineuse.

Pour finir, ces données expérimentales ne permettent pas de confirmer la symétrie P-1 supposée de la phase basse symétrie, en particulier le morcellement supposé des pics en 3 est indiscernable.

Outre la difficulté d'exploitation de ces résultats, la phase BS obtenue à pression ambiante sous contrôle cinétique souffre elle aussi d'un manque de caractérisation dans la littérature. Alors que Frank, qui synthétise pour la première fois ce complexe [Frank 1982-a], le décrit au cours de sa thèse comme n'étant plus un monocristal dans le sens cristallographique de terme à 100K [Frank 1982-b], en 1990, Wiehl et al reprennent l'étude par diffraction de rayons X avec la méthode de Weissenberg. Incapables de résoudre la structure de la phase BS avec le peu de données que fournit cette méthode, ils ne peuvent que proposer des groupes d'espace possibles moyennant certaines hypothèses. En déclarant le groupe d'espace le plus probable comme étant P-1, ils restent cependant très prudents :

"It was not possible to determine the space group of the LS phase. (…) three possible space groups: P1, P-1 and $P2_1$. (…) All other space groups would need a complete rearrangement of the molecules or a larger cell volume. (…) So P-1 as subgroup of R-3 is the most probable space group of the lower symmetry phase. " [Wiehl 1990].

Depuis lors, et jusqu'aux travaux présentés ici, la structure cristalline de cette phase est restée indéterminée, supposée P-1 ou qualifiée de désordonnée [Kusz 2004].

Il est évident que toute analyse du comportement structural sous pression ne peut s'appuyer que sur une connaissance fiable et précise des propriétés structurales à pression ambiante. Il s'avère que, bien qu'étudiée depuis longtemps, la structure BS du complexe $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ n'est en fait pas précisément décrite dans la littérature et basée sur des investigations désormais anciennes. C'est pourquoi il a été décidé de reprendre l'étude structurale de ce complexe à pression ambiante et notamment de suivre sa transition de spin sous contrôle cinétique par diffraction des rayons X sur monocristal avec les techniques de diffraction actuelles.

II-3-2 Transition HS $\rightarrow$BS-désordonnée

Le résultat de cette étude diffraction des rayons X a fait l'objet d'une publication dans Phys. Rev. B [Lakhloufi 2010] que nous joignons dans le texte. Celle-ci contient tous les éléments et nous ne proposons ci-dessous que le résumé des résultats obtenus.

Résumé : l'étude du $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ est reprise par diffraction des rayons X sous pression atmosphérique sur monocristal. Tout d'abord, la qualité de la structure cristalline de la phase HS (140K) est améliorée par rapport à celles publiées dans la CSD datant de 1989 et 1993 [Ozarowski 1989, Wiehl 1993]. Ensuite, la transition de spin sous contrôle cinétique est suivie, aussi bien à l'aide de l'évolution des paramètres de maille en fonction de la température, qu'à l'aide de la forme des taches de Bragg. En particulier, le dédoublement des pics rapporté dans la littérature [Kusz 2004] est observé lors de la SCO. Ce morcellement est parfaitement réversible et disparait lors de la conversion BS-desord $\rightarrow$ HS. Enfin, et surtout, les images de précession révèlent l'existence de pics de surstructure dans la phase BS-desord correspondant à un doublement des paramètres a et b, associé à la conversion de spin. Ainsi, une structure moyenne de la phase BS-désord est proposée dans le groupe d'espace R-3 qui permet d'indexer la totalité des pics de cette phase BS dans une maille quadruple de la maille HS. Il s'agit de la première proposition de structure cristalline du complexe $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ dans l'état BS-desord. Cette structure est approchée à cause du splitting des pics de

Bragg mais elle constitue une bonne structure moyenne. L'une des informations majeures que permet cette structure est de mettre en avant le rôle primordial de la déformation des ligands propyles dans les propriétés physiques de ce matériau.

Ce travail par diffraction des rayons X a permis de faire avancer un sujet en souffrance depuis de très longues années et ce, uniquement en profitant des avancées technologiques significatives réalisées autour de la diffraction des rayons X de laboratoire au cours des dernières années. D'ailleurs, de nombreuses problématiques autour de la résolution structurale considérées comme insolubles il y a une à deux décennies mériteraient certainement d'être ré-examinées à la lueur des nouvelles possibilités en diffraction des rayons X de laboratoire, et ce avant de se lancer dans des techniques plus lourdes. Dans le champ de la SCO, l'étude présentée ici autour de $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ montre l'intérêt pour ce type de ré-investigation. La récente obtention, pour la première fois, des structures cristallines des composés polymériques à SCO de la famille des trz prouve aussi la pertinence de cette approche [Grosjean 2011].

Dans le cas présent, cette ré-investigation par diffraction des rayons X était notamment nécessaire pour espérer aller plus loin sur l'exploitation des données diffraction des neutrons obtenues sous pression. Cela n'a pas, *in fine*, permis d'aller plus avant sur cette exploitation, la qualité intrinsèque des données de diffraction des neutrons sous pression de ce complexe étant trop faible pour en tirer des informations poussées.

Structural phase transition in the spin-crossover complex $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ studied by x-ray diffraction

S. Lakhloufi,[1,2] P. Guionneau,[1,*] M. H. Lemée-Cailleau,[2] P. Rosa,[1] and J.-F. Létard[1]
[1]*CNRS, Université de Bordeaux, ICMCB, 87 avenue du Dr A. Schweitzer, Pessac, F-33608, France*
[2]*Institut Laue-Langevin, 6 rue Jules Horowitz, BP 156, Grenoble F-38042, France*
(Received 22 July 2010; published 25 October 2010)

The spin-crossover system $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ has been studied for more than 25 years and is used as a model system to the understanding of the eponymous phenomenon in solid-state materials. However, the structural properties of the low-spin phase formed at low temperature after a slow cooling have never been elucidated due to a splitting of the Bragg peaks. We report here a reinvestigation of this low-spin phase by single-crystal x-ray diffraction. This study demonstrates the perfect matching between the structural and magnetic transitions temperatures and hysteresis width through careful unit-cell temperature dependence. The Bragg splitting is also unambiguously associated to the spin transition. Above all, this work reveals a reversible doubling of the unit-cell parameters *a* and *b* corresponding to the spin transition. A preliminary solution for the crystal structure of the low-spin phase notably shows the potential major role of the deformation of the *n*-propyl groups in the physical behavior of this material.

DOI: 10.1103/PhysRevB.82.132104 PACS number(s): 64.70.−p, 61.05.cp, 64.90.+b, 78.20.Ls

The fascinating spin-crossover phenomenon concerns many fields as diverse as the dynamics of Earth mantle,[1] human biology[2] and the race to new materials for the future with potential industrial applications in information storage, display devices, and molecular electronics, in general.[3] To this end, the spin-crossover phenomenon in molecular materials has been extensively studied worldwide resulting in a large amount of data and a detailed knowledge of this phenomenon, revealing, in particular, the paramount influence of the structural features on the magnetic and optical properties.[4] Among the most studied systems is the complex $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ (ptz=1-propyltetrazole) that has been investigated for more than 25 years.[5] The reasons for this interest are multiple. One of them is certainly that this system has been the first to reveal a photoinduced spin-crossover phenomenon.[5,6] The light irradiation effects on this material at low temperature have been very thoroughly investigated.[7] It is also one of the rare spin-crossover materials that is transparent in the high-spin (HS) state, and strongly colored in the low-spin (LS) state, which has allowed, for instance, the use and the development of several optical means of investigation.[8] Another reason is undoubtedly the complexity of the pressure, temperature, and light irradiation phase diagram[7,9–12] as well as the question of synergy between spin and phase transitions and factors such as cooling mode, aging, and purity of the sample.[13] Notably, the $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ system is known to show a different structural phase in the LS state depending on the rate of cooling.[7] The structural properties of the LS phase obtained by slow cooling have never been clearly identified. This work aims to shed light on this phase diagram by mean of single-crystal x-ray diffraction focusing on the thermal spin-crossover at or close to thermal equilibrium.

Numerous magnetic, optical, and spectroscopic investigations have shown that $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ undergoes a HS to LS thermal spin-crossover without hysteresis at ~130 K if rapidly cooled (>10 K min^{-1}) while, if slowly cooled (<1 K min^{-1}) it shows an abrupt thermal spin-crossover at ~125 K with a hysteresis of 7 K.[7] $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ crystallizes in the $R\bar{3}$ (no. 148) space group in the high-temperature HS phase, denoted *HS*-$R\bar{3}$.[14] The LS phase obtained by rapid cooling corresponds[15] to a quenching of the high-temperature structure, denoted *LS-ord* for ordered phase, and shows no major difference from *HS*-$R\bar{3}$, except with the usual iron coordination sphere modifications due to the spin-crossover.[16] The case of the slowly cooled LS phase appears much more problematic. Indeed, a split of the Bragg peaks has been reported in the initial structural studies of this phase, and subsequently confirmed.[7,17] This phase is denoted *LS-dis* for disordered phase since the splitting was understood as a loss of the single-crystal character of the sample. A detailed structural study of the *LS-dis* phase was done by Wiehl and co-workers about 20 years ago.[17] The conclusions of this careful study were that the space group cannot be determined for the *LS-dis* phase, due to the splitting of the Bragg peaks, but that most probably a lowering of the symmetry occurs in LS, provided the unit-cell volume does not change from HS to LS. Since the initial structural study was performed with photographs (Weissenberg method), we thought it deserved a reinvestigation with modern x-ray diffraction techniques.

Fresh single crystals of $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ were obtained using the method initially described in the literature[18] and its subsequent improvements.[19] A single crystal of dimensions $1.22\times1.0\times0.1$ mm^3 was selected and mounted on an x-ray diffractometer. First, the crystal structure in the *HS*-$R\bar{3}$ was solved and refined just before the spin transition, at 140 K.[20] This redetermination has allowed checking the nature and quality of the samples and incidentally the quality of the *HS*-$R\bar{3}$ crystal structure has been significantly improved in comparison with the one previously obtained at higher temperature.[14] Then, 21 short data collections were run in the range (150–80 K) leading to 12 sets of data obtained by cooling from 150 to 80 K and nine sets of data obtained by warming from 112 to 150 K. These temperatures were cho-

 ©2010 The American Physical Society

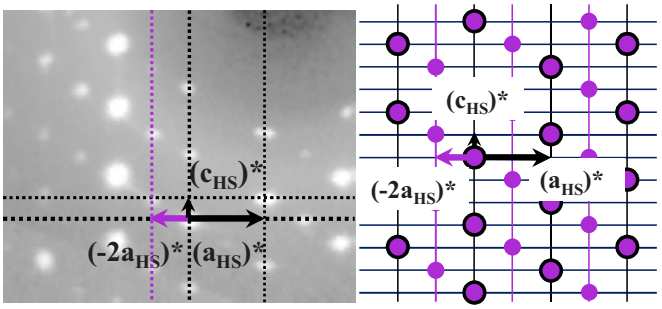


FIG. 1. (Color online) Partial view of the $(h0l)$ plane at 80 K in the *LS-dis* phase of $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$. The reciprocal parameter a^* is drawn in HS, a^*_{HS} to show the additional peaks corresponding to the doubling of a and respecting the $R\bar{3}$ symmetry. The same conclusions are reached for the b lattice parameter. The unit cell of the *LS-dis* phase is thus defined by $(-2a,-2b,c)$. These additional Bragg peaks appear at the HS to LS transition (125 K) and disappear at the LS to HS transition (132 K). Reversibility and reproducibility have been checked.

sen to follow the spin transition, anticipated around 125 K in the cooling mode and 132 K in the warming mode. In our experiments, the speed of cooling used was always 1 K min^{-1}. All these short data collection permit the determination of the unit-cell parameters temperature dependence as well as a significant coverage of reciprocal space to track additional reflections.[21] A full data collection was also run at 80 K.[22]

The inspection of the diffraction images first confirm a splitting of some Bragg peaks in the LS region. Moreover, comparison of the diffraction images reveals straightforwardly a new feature of the structural behavior of the $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$. Supplementary Bragg reflections corresponding to a doubling of the a and b unit-cell parameters are unambiguously observed at the lowest temperatures (Fig. 1). When cooling from 150 K, these supplementary Bragg peaks appear at 125 K and when warming from 80 to 150 K they disappear at ~132 K. These temperatures perfectly match the spin transition from *HS*-$R\bar{3}$ to *LS-dis*. Systematic extinction in *LS-dis* shows the space group remains $R\bar{3}$. The *HS*-$R\bar{3}$ to *LS-dis* transition is thus clearly identified as corresponding, in slow-cooling regime (1 K/min), i.e., quasiadiabatic, to a transition from a (a,c) $R\bar{3}$ phase to a $(-2a,c)$ $R\bar{3}$ phase. The unit cell volume is consequently quadrupled in the low-spin phase. Note that, in their initial work,[17] the diffracting images obtained by Wiehl and co-workers already contained additional reflections on photographs but no deeper analysis was technically possible at that time and such feature seems not to have been taken into account later. The doubling of the unit-cell parameter a (and b) associated with the spin transition demonstrates an important characteristic of the $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ compound, since all previous hypotheses considered no volume change at the spin-crossover, when in fact the unit cell is quadrupled. Note that numerous samples, including ones more than 5 years old, were cooled and investigated to successfully check the reproducibility of the quadrupling of the unit cell.

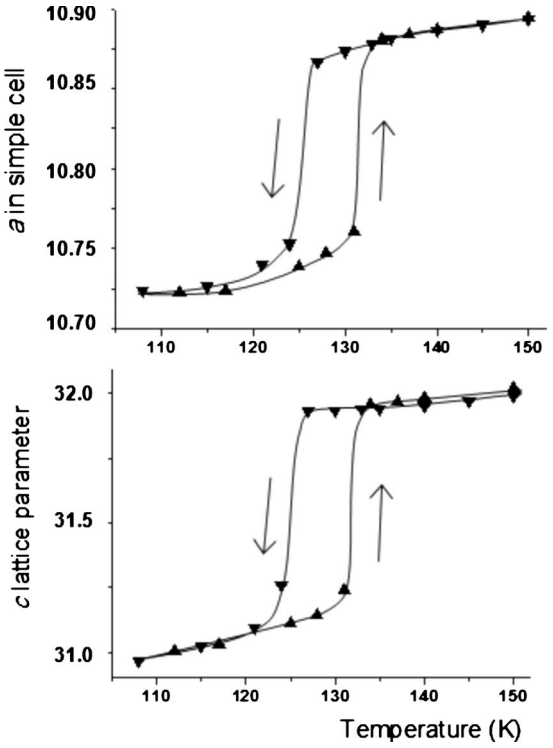


FIG. 2. Temperature dependence in the range (105–155 K) of the unit-cell parameters (Å): (top) a represented in the simple lattice for comparison and (low) c. The structural transition temperatures and hysteresis match the spin-transition ones, 125 K when cooling and 132 K when warming. Drawn lines are guide for the eyes.

The temperature dependence of unit-cell parameters (Fig. 2) is represented in the simple (a,b,c) unit cell for comparison between HS and LS ranges. Temperatures of the structural phase transition [125(2) K when cooling and 132(2) K when warming] and hysteresis width (7 K) are in good agreement with magnetic and spectroscopic measurements on this compound. Considering the simple cell, in the abrupt domain of the transition, between 127 and 121 K, the a parameter decreases by 1.16% while the c parameter decreases by 2.63%. Consequently, despite the lattice being doubled in the a and in the b directions, large structural change is expected in the c direction within the crystal packing. Note that while the doubling of the a parameter induces a quadrupling of the unit-cell volume, the large decrease in the c parameter makes the volume being in fact slightly less than quadrupled in LS. Otherwise, if still considering the simple cell, the volume of the lattice decreases by 6.2% from fully HS (150 K) to fully LS (108 K) state. This value appears significantly higher than the usual unit-cell volume reduction observed as a consequence of the spin-crossover in Fe(II) molecular complexes (1–5 %).[16] Once again, large modifications are thus expected in the *LS-dis* crystal structure.

Besides the quadrupling of the unit cell, another feature observed is a splitting of Bragg peaks in the low-spin temperature range, such a feature being already known.[7] The temperature dependence of the splitting confirms its concomitance with the HS to LS transition (Fig. 3). In addition, it is also reversible on a single crystal when warming back to

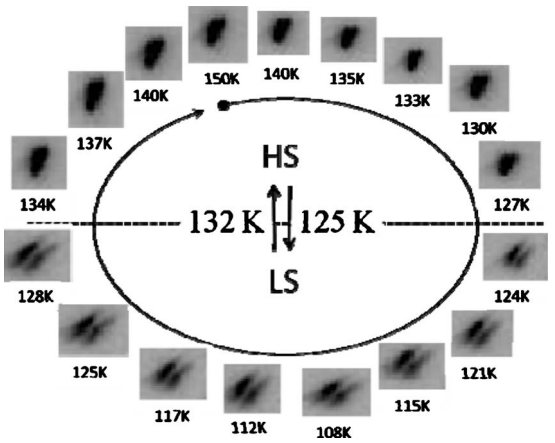


FIG. 3. Temperature dependence of the splitting of a Bragg peak showing the reversibility and the concomitance with the spin-transition features. The single crystal was cooled from 150 to 108 K then warmed back to 150 K.

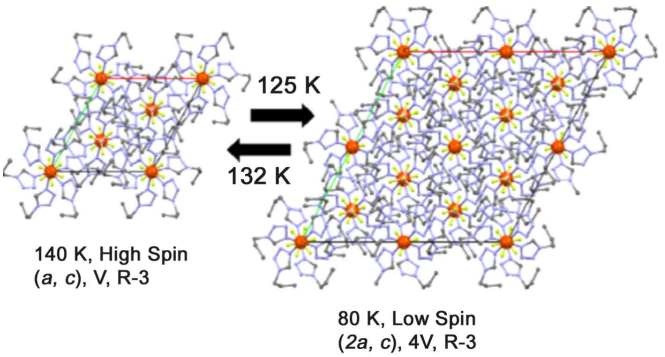


FIG. 4. (Color online) View of the crystal packing along c^* in *HS*-$R\bar{3}$ (left) and *LS-dis* (right) showing the reversible quadrupling of the unit cell and the different iron symmetry sites (balls).

HS. This feature is of importance since it proves the splitting does not correspond to physical cracking of the crystal. Coexistence of LS and HS phases would be possible since the splitting seems not to affect superstructure reflections but single crystal magnetic measurements show that residual HS phase cannot account for more than a few percent at 100 K.[23] Inspection of the diffraction images show that Bragg reflections are essentially split in the c^* direction.

The splitting of the reflections makes almost impossible a good quality crystal structure refinement of the *LS-dis* phase for $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$. However, based on the different features presented here, a preliminary crystal structure can be determined ($R=0.19$) and some comments can be made (Fig. 4), taking into account that such crystal structure represents an average one. Indeed, in an accurate description, a small structural disorder, responsible for the Bragg splitting, should arise. Since c^* is a privileged direction for such splitting, we assume the corresponding disorder affects layers perpendicular to such direction. One of the main consequences of the quadrupling of the unit cell is that the *LS-dis* asymmetric unit contains 2/3 of one iron atom instead of 1/6 in *HS*-$R\bar{3}$. The latter corresponds to one iron lying on the -3 axis. Meanwhile in *LS-dis*, the asymmetric unit contains one iron atom lying on a -3 axis (1/6 occupancy) and one iron atom lying on a center of inversion (1/2 occupancy). For both iron atoms, iron-nitrogen bond lengths clearly indicate a low-spin state at 80 K [$\langle$Fe-N$\rangle$=1.97(1) Å and 1.99(1) Å, respectively]. The main general features of the crystal packing known in *HS*-$R\bar{3}$ remain unchanged in *LS-dis*. No deeper analysis can be done due to the poor crystal structure refinement quality. However, it is worth noting that one of the main limitations in the atomic parameters refinement process arises from the terminal *n*-propyl group atoms, a fact that indicates a strong disorder of this part of the complex. As a consequence, one of the features of the structural phase transition that $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ undergoes at the *HS*-$R\bar{3}$ to *LS-dis* transition concerns the *n*-propyl groups. Recent nuclear scattering experiments and density functional theory (DFT) calculations[24] have concluded that a deformation of the *n*-propyl groups should go together with the Fe-N stretching due to the spin transition. The present structural study tends to confirm this assumption.

To sum up, the single-crystal x-ray diffraction reinvestigation of $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ reveals a reversible quadrupling of the unit cell corresponding to the HS/LS transition in the slowly cooled mode. In addition, the reversibility of the Bragg-peak splitting on this material in single-crystal form clearly infirms that the split can be attributed to a macroscopic crack of the samples. Finally, a preliminary crystal structure solution for the *LS-dis* phase has been proposed, showing two different symmetry sites. These distinct features reveal a unique aspect of the spin-crossover phenomenon in this model material.

Acknowledgments are made to Ministère de la Recherche for S.L. grant and to S. A. Mason for English language corrections.

*Author to whom correspondence should be addressed; guio@icmcb-bordeaux.cnrs.fr

[1] C. McCammon, I. Kantor, O. Narygina, J. Rouquette, U. Ponkratz, I. Sergueev, M. Mezouar, V. Prakapenka, and L. Dubrovinsky, Nat. Geosci. **1**, 684 (2008).
[2] M. F. Perutz, Nature (London) **228**, 726 (1970).
[3] J.-F. Létard, P. Guionneau, and L. Goux-Capes, Top. Curr. Chem. **235**, 221 (2004).
[4] *Spin Crossover in Transition Metal Compounds*, Topics in Current Chemistry Vol. 233, edited by P. Gütlich and H. A. Goodwin (Springer-Verlag, Berlin, New York, 2004), p. 235.
[5] S. Decurtins, P. Gütlich, M. L. Hasselbach, H. Spiering, and A. Hauser, Inorg. Chem. **24**, 2174 (1985).
[6] A. Hauser, Chem. Phys. Lett. **124**, 543 (1986).
[7] J. Kusz, P. Gutlich, and H. Spiering, Top. Curr. Chem. **234**, 129 (2004).

[8] A. Goujon, F. Varret, K. Boukheddaden, C. Chong, J. Jeftic, Y. Garcia, A. D. Naik, J. C. Ameline, and E. Collet, Inorg. Chim. Acta **361**, 4055 (2008).
[9] M. H. Lemée-Cailleau, C. Ecolivet, B. Ouladdiaf, F. Moussa, and J. F. Létard, Physica B **404**, 379 (2009).
[10] A. Goujon, B. Gillon, A. Gukasov, J. Jeftic, Q. Nau, E. Codjovi, and F. Varret, Phys. Rev. B **67**, 220401(R) (2003).
[11] J. Jeftic, H. Romstedt, and A. Hauser, J. Phys. Chem. Solids **57**, 1743 (1996).
[12] N. O. Moussa, G. Molnar, X. Ducros, A. Zwick, T. Tayagaki, K. Tanaka, and A. Bousseksou, Chem. Phys. Lett. **402**, 503 (2005).
[13] C. Chong, H. Mishra, K. Boukheddaden, S. Denise, G. Bouchez, E. Collet, J. C. Ameline, A. D. Naik, Y. Garcia, and F. Varret, J. Phys. Chem. B **114**, 1975 (2010).
[14] L. Wiehl, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. **49**, 289 (1993).
[15] Y. Moritomo, K. Kato, A. Nakamoto, N. Kojima, E. Nishibori, M. Takata, and M. Sakata, J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 1015 (2002).
[16] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J. F. Létard, and D. Chasseau, Top. Curr. Chem. **234**, 97 (2004).
[17] L. Wiehl, H. Spiering, P. Gütlich, and K. Knorr, J. Appl. Crystallogr. **23**, 151 (1990).
[18] L. P. Franke, G. J. Haasnoot, and P. A. Zuur, Inorg. Chim. Acta **59**, 5 (1982).
[19] J. Kusz, H. Spiering, and P. Gütlich, J. Appl. Crystallogr. **33**, 201 (2000).
[20] Experimental data for the crystal structure at 140 K in the HS phase. A single crystal was mounted on a Bruker-Nonius k-CCD diffractometer Mo $K\alpha$ radiation (0.71073 Å) and cooled to 140 K. Data collection was run by means of ω and φ scans, 1° per rotation frame, 40 s per frame, and a crystal-detector distance of 40.0 mm. Results: space group $R\bar{3}$, $a=10.8804(2)$ Å, $c=31.9402(6)$ Å, $V=3274.6(1)$ Å^3, 13 767 reflections measured, 2773 unique ($R_{int}=0.030$) for 128 refined parameters. Final R indices were $R[I>2\sigma(I)]=0.036$ and R(all data)$=0.040$. Full details are given in Supplementary Information as CIF file. The final quality criterions are much better in the present case than in the earlier published data for the *HS*-$R\bar{3}$ phase. Consequently these new data are used for the discussion.
[21] Experimental data for the unit-cell parameter temperature dependence were obtained on the same sample and diffractometer as the 140 K data collection. Between each of the short data collections in the range (150–80 K) the sample was cooled at the rate of 1 K min^{-1} then the temperature was unchanged during the data collection duration of two and a half hours. Short data collections were run by means of φ scans, 2° per rotation frame, 120 s per frame, and a distance crystal detector of 40.0 mm leading to 77 images per temperature.
[22] Experimental data for the data collection at 80 K in the LS phase were obtained on the same sample and the same diffractometer. The sample was cooled to 80 K at the rate of 1 K min^{-1}, note that subsequent trials at slower cooling mode gave the same result. Data collection was run by means of ω and φ scans and a distance crystal detector of 40.0 mm. Results: space group $R\bar{3}$, $a=21.473(2)$ Å, $c=30.875(4)$ Å, $V=12329(2)$ Å^3. Final R indices were $R[I>2\sigma(I)]=0.19$ and R(all data)$=0.29$. The final crystal structure is of poor quality due to the Bragg peak splitting. If the rough crystal structure can be determined, it cannot be reliably refined in detail, this is notably the case for the tetrafluoroborate and the *n*-propyl groups (see text). Many attempts at lower temperature, on other samples and with different experimental setups gave the same results. However, further work is in progress.
[23] See supplementary material at http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevB.82.132104 for magnetic measurements.
[24] L. H. Böttger, A. I. Chumakov, C. M. Grunert, P. Gütlich, J. Kusz, H. Paulsen, U. Ponkratz, V. Rusanov, A. X. Trautwein, and J. A. Wolny, Chem. Phys. Lett. **429**, 189 (2006).

II-3-3 Perspectives

Très récemment, alors que cette thèse est en cours d'écriture, Kusz et al. publient une description très aboutie des phases structurales des états BS obtenues par diffraction des rayons X à pression ambiante du complexe $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ [Kusz 2012]. C'est à l'aide d'une modélisation fine et pionnière des profils des pics de Bragg de la phase BS-desord obtenue sous contrôle cinétique que ces auteurs aboutissent à un modèle en feuillets empilés selon l'axe c*. Le fort réarrangement structural créé lors de la SCO, notamment au niveau des groupements propyles – *dont le rôle avait d'ailleurs été souligné dans notre étude* - est à l'origine de la perte de cohésion du cristal, et de l'évolution de sa structure en feuillets. Les images de diffraction aux pics dédoublées sont interprétées comme correspondant à la superposition de trois macles. La structure, qui peut effectivement être décrite dans le groupe d'espace P-1, est alors résolue plus élégamment dans le groupe d'espace non conventionnel C-1. Cette étude complète a le mérite d'expliquer et de prendre en compte, pour la première fois, le splitting des pics de Bragg. Il y est montré aussi que la phase LIESST issue de la phase BS-desord présente le même type de désordre. C'est donc une phase HS désordonnée du $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$.

La description ainsi obtenue des structures cristallines du complexe $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ sous pression ambiante va permettre la poursuite de l'investigation en pression du $[Fe(ptz)_6](BF_4)$. Il est possible en effet que des similitudes soient rencontrées entre la phase HS basse symétrie obtenue sous pression par refroidissement de la phase HS R-3 [Lemée-Cailleau 2007, 2009] et la phase LIESST-HS-désord induite par irradiation lumineuse de la phase BS basse température obtenue par refroidissement lent [Kusz 2012]. Les structures publiées récemment pourraient apporter des éléments de réponses quand à l'élucidation du diagramme de phase (P,T) du $[Fe(ptz)_6](BF_4)$.

II-4- Conclusion : apport de la diffraction de neutrons

Le travail d'acquisition et de résolution structurale de complexes à SCO par diffraction neutronique sur monocristal présenté dans ce chapitre est inédit.

Il prouve tout d'abord que malgré la petite taille des échantillons monocristallins, des structures de bonne qualité peuvent être obtenues par DN, moyennant le recours à un instrument spécialement conçu pour ce type d'expérience.

Le rôle du solvant a été mis en évidence par ces études de diffraction neutronique, tout d'abord par l'étude conjointe de deux complexes à macrocycles, l'un cristallisant avec l'eau comme solvant, l'autre anhydre. Dans le premier composé, les molécules d'eau s'insèrent entre deux molécules de complexes, dans l'alignement de leurs ligands axiaux, et participent ainsi à la formation de chaînes infinies, *via* des liaisons hydrogène relativement fortes pour ce type de matériaux, relayant l'information de transition de spin. La présence de l'eau et les contacts auxquels elle participe explique certainement pour partie la forte coopérativité de ce composé. L'arrangement cristallin du composé analogue anhydre est tout autre, caractérisé par des contacts peu nombreux et faibles, majoritairement de type liaisons hydrogène, et témoignant d'un composé beaucoup moins coopératif.

Les structures obtenues par DN du deuxième couple de composés étudiés, des complexes dinucléaires analogues et isostructuraux, sont riches en cycles aromatiques qui participent à la formation d'un réseau dense d'interactions hydrogène plutôt faibles. Ici encore, les interactions les plus fortes impliquent la molécule de solvant, qui participe à la formation d'une liaison hydrogène forte pour ces matériaux.

Ces quatre structures montrent l'importance du solvant dans la coopérativité de ces matériaux, qui ne peut être véritablement appréhendée que par la description des liaisons hydrogène. Il convient tout de même de nuancer ces faits en rappelant que le solvant n'est pas toujours vecteur de communication, et que dans certains cas, il la bloquera de façon importante [Hostettler 2004], comme cela a été illustré dans le chapitre introductif (cf. chapitre I, I-2-3-3 Influence du solvant).

Le rôle des interactions hydrogènes est primordial dans le monde des matériaux moléculaires. Dans les composés à SCO, où la communication intermoléculaire régit en grande partie

les propriétés magnétiques, disposer d'une base de données structurales obtenues par diffraction de neutrons permettrait certainement de réelles avancées dans la compréhension du mécanisme de SCO. C'est pourquoi il nous parait essentiel maintenant de développer et généraliser ce type d'investigation de diffraction neutronique.

La diffraction neutronique a aussi permis l'étude d'un matériau à SCO bien connu, le $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$, en environnement complexe, alliant haute pression et basse température. Des transitions de phases sous pression sont mises en évidences, les nouvelles phases restant à caractériser. La publication, contemporaine à ce travail, des structures de phases inédites de ce complexe obtenues sous irradiation lumineuse à pression atmosphérique pourrait aider ce travail de caractérisation. En effet, alors que les expérimentations sous pression commencent à se généraliser, les diagrammes de phase (T, P, hν) révèlent parfois des similitudes entre les phases existant sous pression et celles induites par refroidissement et/ou irradiation lumineuse. De telles similitudes se rencontrent d'ailleurs dans les diagrammes de phase (T,P,hν) du $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ [Granier 1993, Marchivie 2002], et du $[Fe(bapbpy)(NCS)_2]$ [Bonnet 2008, Shepherd 2011, Pillet 2012], mais les contre-exemples existent aussi, tels que le composé dinucléaire étudié précédemment qui présente sous pression des phases non accessibles par variation de température et irradiation lumineuse [Fedaoui 2008, Kaiba 2010, Shepherd 2012]. Compte tenu du peu d'études et de la complexité des diagrammes de phase (T, P, hν) obtenus à ce jour pour les composés à SCO, aucune généralisation ne peut être tirée concernant le comportement des matériaux à SCO sous pression [Guionneau 2013].

Il y a là encore un champ d'investigation dans lequel l'approche par diffraction des neutrons est amenée à jouer un rôle important.

Bibliographie du chapitre II

Allen F.H. (**1986**), Acta Cryst. **B42**, 515-522.

Allen F.H. (**2006**), I.T.C. vol. C, pp. 790-811.

Alvarez S. (**2003**), J. Am. Chem. Soc., **125**, 6795-6802.

Amoore J. J. M., Kepert C. J., Cashion J. D., Moubaraki B., Neville S. M., Murray K. S.(**2006**), Chem.–Eur. J., **32**, 8220.

Arunan E., Desiraju G. R., Klein R.A., Sadlej J., Scheiner S., Alkorta I., Clary D.C., Crabtree R.H., Dannenberg J.J., Hobza P., Kjaergaard G., Legon A.C., Mennucci B., Nesbitt D.J. (**2011**), Pure Appl. Chem., Vol. **83**, No. 8, 1637-1641

Bacon G.E. (**1962**), Neutron diffraction, 2nd Edition (Oxford University Press).

Boilleau C., Suaud N., Guihéry N. (**2012**), J. Chem. Phys., **137**, 224304.

Bondi A. (**1964**), J. Phys. Chem. **68**, 441-451.

Bonnet S., Siegler M.A., Costa J.S., Molnár G., Bousseksou A., Spek A.L., Gamez P., Reedijk J.(**2008**) Chem. Commun.: 5619-5621

Buron-Le Cointe M., Hébert J., Baldé C., Moisan N., Toupet L., Guionneau P., Létard J.F., Freysz E., Cailleau H., Collet E. (**2012**), Phys. Rev. B **85**, 064114.

Cailleau H. (**1981**), Transitions structurales des p-polyphényles : étude par diffusion des neutrons, thèse d'Etat de l'université de Rennes 1.

Campbell J.W., Habash J., Helliwell J. R., Moffat K. (**1980**), Information Quarterly for Protein Crystallography (SERC Daresbury, Laboratory, Warrington, England), Vol. **18**.

Campbell J.W. (**1996**) J. Appl. Crystallogr. **28**, 228-236.

Carpenter J.M. (**2010**), "Neutron Sources for Materials Research", National School on Neutron and X-ray Scattering, Oak Ridge12-26 June 2010.

Ceccarelli C., Jeffrey G. A., Taylor R. (**1981**), J. Mol. Struct. **70**, 255-271.

Chadwick J.(**1932**), Nature **129**, 312.

Chong C., Mishra H., Boukheddaden K., Denise S., Bouchez G., Collet E., Ameline J. C., Naik A. D., Garcia Y., Varret F. (**2010**) J. Phys. Chem. B **114**, 1975

Costa J. S., Guionneau P., Létard J.-F. (**2005**) J. Phys. Conf. Ser., **21**, 67.

Cotton J.P.(**1996**) Diffraction et spectroscopie des neutrons, Techniques de l'Ingénieur, PE 1095.

Cribier D., Jacrot B., Madhav Rao L., Farnoux B. (**1967**), Prog. in Low Temp. Physics V, 920-931,.

Cruickshank D. W. J., Helliwell J. R., Moffat K. (**1987**), Acta Cryst. **A43**, 656-674

Daoud M., Cotton J.P., Farnoux B., Jannink G., Sarma G., Benoit H., Duplessix R., Picot C., de Gennes P.G. (**1975**), Macromolecules (USA) **8**, 804-818.

Decurtins S., Gütlich P., Hasselbach M. L., Spiering H., Hauser A.(**1985**) Inorg. Chem. **24**, 2174

Decurtins S., Gütlich P., Köhler C.P., Spiering H., Hauser A. (**1984**) Chem. Phys. Lett. **105**,1-4

Desiraju G.R., Steiner T. (**1999**), The Weak Hydrogen Bond In Structural Chemistry and Biology, International Union of Crystallography monographs on crystallography; 9, published by Oxford University Press Inc., New York.

Dianoux A-J., Lander G.(eds) (**2003**), Neutron Data Booklet, ocp science

Fedaoui D., Bouhadja Y., Kaiba A., Guionneau P., Létard J.F., Rosa P. (**2008**) Eur. J. Inorg. Chem., 1022-1026.

a-. Franke P.L., Haasnoot J.G., Zuur A.P. (**1982**) Inorg Chim Acta **59**,5-9

b-. Franke P.L. (**1982**) Thesis, Rijks University, Leiden

Friedrich W., Knipping P., Laue M. (**1913**), *Annalen der Physik,* **41**,971

Goujon A., Gillon B., Debede A., Cousson A., Gukasov A., Jeftic J., McIntyre G.J., Varret F. (**2006**), Phys. Rev. B **73**, 104413

Goujon A., Gillon B., Gukasov A., Jeftic J., Nau Q., Codjovi E., Varret F.(**2003**) Phys. Rev. B **67**, 220401(R)

Goujon A., Varret F., Boukheddaden K., Chong C., Jeftic J., Garcia Y., Naik A. D., Ameline J. C., Collet E. (**2008**) Inorg. Chim.Acta **361**, 4055

Granier T, Gallois B, Gaultier J, Real J.-A., Zarembowitch J. (**1993**), Inorg. Chem. **32**, 5305-5312

Grosjean A., Daro N., Kauffmann B., Kaiba A., Létard J.-F., Guionneau P. (**2011**), Chem. Commun **47**, 12382-12384.

Grosjean A., Négrier P., Bordet P., Etrillard C., Mondieg D, Pechev S., Lebraud E., Létard J.-F., Guionneau P. (**2013**), European Journal of Inorganic Chemistry (in press)

Guionneau, P., Marchivie, M., Bravic, G., Létard, J. F. & Chasseau, D. (**2002**), J. Mater. Chem. **12**, 2546-2551.

Guionneau P., Marchivie M., Bravic G., Létard J.-F., Chasseau D. (**2004**), Top. Curr. Chem. **234**, 97-128.

Guionneau P., Le Gac F., Kaiba A., Sánchez Costa J., Chasseau D., Létard J.-F. (**2007**) Chem. Commun., 3723-3725.

Guionneau P., Collet E.(**2013**) Spin-Crossover Materials: Properties and Applications (M. A. Halcrow ed.), Wiley-Blackwell, Chapter 20 (In Press)

Gütlich P., Garcia Y., Goodwin H.A. (**2000**) Chem. Soc. Rev. **29**,419

Gütlich P., Hauser A., Spiering H. (**1994**) Angew Chem. Int. Ed. **33**,2024-2054.

Hanley Q.S., Campbell J.W., Denton M. B. (**1997**) J. Synchrotron Rad., vol. **4**, 214-222

Hauser A. (**1986**) Chem. Phys. Lett. **124**, 543

Hayami S., Gu Z. Z., Einaga Y., Kobayashi Y., Ishikawa Y., Yamada Y., Fujishima A., Sato O. (**2001**) Inorg. Chem. **40**, 3240-3242

HERCULES courses, vol. I, Baruchel J., Hodeau J.-L., Lehmann M. S., Schlenker C. eds (**1993**), Neutron and Synchrotron Radiation for Condensed Matter Studies, Les Editions de Physique_Springer-Verlag.

Herpin A., Meriel P., Meyer A. J. P. (**1958**), C.R. Acad. Sci. **246**, 3170-3172.

Hostettler M., Törnroos K. W., Chernyshov D., Vangdal B., Bürgi H.-B. (**2004**), Angew. Chem. Int. Ed., **43**, 4589-4594.

Jeffrey G. A. (**1997**), An Introduction to Hydrogen Bonding, Oxford, University Press.

Jeftic J., Romstedt H., Hauser A. (**1996**) J. Phys. Chem. Solids **57**, 1743

Jeftic J., Gillon B., Goujon A., Nau Q., Gukasov A., Codjovi E., Varret F. (**2003**) Polyhedron **22**, 2155-2160 & Jeftic J., Gillon B., Goujon A., Nau Q., Gukasov A., Codjovi E., Varret F. (**2003**) Polyhedron **22**, 3555-3556.

Kaiba A., Shepherd H.J., Fedaoui D., Rosa P., Goeta A. E., Rebbani N., Létard J. F., Guionneau P. (**2010**) Dalton Trans. **39**, 2910-2918

Kaiba A. (**2013**) à publier

König E., Ritter G., Dengler J., Nelson S. M.(**1987**), Inorg. Chem. **26**, 3582-3588

Ksenofontov V., Gaspar A. B., Niel V., Reiman S., Real J. A., Gütlich P. (**2004**), Chem.–Eur. J.,**10**, 1291.

Kusz J., Gutlich P., Spiering H.(**2004**) Top. Curr. Chem. **234**, 129

Kusz J., Zubko M., Neder R.B., Gütlich P (**2012**), Acta Cryst. B**68**, 40-56

Le Gac F. (**2008**), Matériaux moléculaires piézo-, thermo-, photo-sensibles : corrélations structures-propriétés, Thèse de l'Université Bordeaux 1.

Leita B. A., Moubaraki B., Murray K. S., Smith J. P., Cashion J. D.(2004),Chem. Commun., 156.

Lemée-Cailleau M.H. (March **2012**) ILL Science day, Grenoble

Lemée-Cailleau M. H., Ecolivet C., Ouladdiaf B., Moussa F., Jeftic J, Létard J. F.(**2007**) J. Magn. Magn. Mat. **310**, 1792-1793

Lemée-Cailleau M. H., Ecolivet C., Ouladdiaf B., Moussa F., Létard J. F.(**2009**) Physica B **404**, 379

Lemée-Cailleau M.H., McIntyre G.J., Wilkinson C. (**2005**), J. Phys. IV France **131**, 335-338

Létard J.F., Guionneau P., Rabardel L., Howard J.A.K., Goeta A.E., Chasseau D., Kahn O. (**1998**). Inorg. Chem. **37**, 4432-4441.

Létard J.-F., Guionneau P., Nguyen O., Sánchez Costa J., Marcén S., Chastanet G., Marchivie M., Goux-Capes L. (**2005**), Chem. Eur. J. **11**, 4582 – 4589.

Lever A.B.P (**1984**), Inorganic electronic spectroscopy (second edition), Elsevier Science Publishers B.V

Marchivie M., Guionneau P., Howard J.A.K., Chastanet G., Létard J.-F., Goeta A. E., Chasseau D. (**2002**), J. Am. Chem. Soc. **124**, 194–195

Marchivie M., Guionneau P., Létard J.-F., Chasseau D. (**2003**) Acta Cryst. B**59,** 479-486.

Marmeggi J.-C. (**1984**), J. Appl. Cryst. **17**, 286-292.

McIntyre G. J., Lemée-Cailleau M.-H., Wilkinson C. (**2006**), Physica B 385-386, 1055-1058

Moritomo Y., Kato K., Nakamoto A., Kojima N., Nishibori E., Takata M., Sakata M.(**2002**) J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 1015

Moussa N. O., Molnar G., Ducros X., Zwick A., Tayagaki T., Tanaka K., Bousseksou A.(**2005**) Chem. Phys. Lett. **402**, 503.

Müller P., Herbst-Irmer R., Spek A.L., Schneider T.R., Sawaya M.R. (**2006**), Crystal Structure Refinement-A Crystallographer's Guide to SHELXL, edited by P. Müller, IUCr Oxford Science Publications

Murray K. S., Kepert C. J. (**2004**), Top. Curr. Chem. **233**, 195-228.

a- Nakano K., Suemura N., Kawata S., Fuyuhiro A., Yagi T., Nasu S., Morimoto S., Kaizaki S. (**2004**), Dalton Trans., 982.

b- Nakano K., Kawata S., Yoneda K., Fuyuhiro A., Yagi T., Nasu S., Morimoto S. Kaizaki S. (**2004**), Chem. Commun., 2892.

Néel L. (**1949**), Annales de l'Institut Fourier, tome **1**, 163-183.

Nelson S. M., Mcllroy P. D. A., Stevenson C. S., König E., Ritter G., Waigel J.(**1986**) J. Chem. Soc., Dalton Trans., 991-995.

Ould-Moussa L., Castellá-Ventura M., Kassab E., Poizat O., Strommen D. P., Kincaid J. R. (**2000**) J. Raman Spectrosc. **31**, 377.

Ozarowski A., McGarvey B. R. (**1989**) Inorg. Chem. **28**, 2262.

Pépy G. (**2006**), Les faisceaux de neutrons, Analyse des traces, imagerie et médecine, Techniques de l'Ingénieur, BN 3016.

Pillet S., Bendeif E.-E.,Bonnet S., Shepherd H. J., Guionneau P. (**2012**), Phys. Rev. B **86**, 064106

Real J.-A., Gallois B., Granier T., Suez-Panama F., Zarembowitch J. (**1992**). Inorg. Chem. **31**, 4972-4979.

Real J. A., Gaspar A. B., Muñoz M. C., Gütlich P., Ksenofontov V., Spiering H.(**2004**) Top. Curr. Chem., **233**, 167.

a- Sánchez Costa J., Guionneau P., Létard J.-F. (**2005**), J. Phys. Conf. Ser. **21**, 67-72.

b- Sánchez Costa J. (**2005**), Propriétés magnétiques et photomagnétiques d'un complexe macrocyclique à transition de spin : Un nouvel exemple de multi-métastabilité., Thèse de l'Université Bordeaux 1.

Schwarzenbach D., Chapuis G. (**2006**) Cristallographie, presses polytechniques et universitaires romandes

Sears V. F. (**1992**), Neutron News, Vol. 3, No. 3, 1992, pp. 26-37

Sears V. F. (**2004**), ITC vol. C, 444-454.

Sheldrick G.M. (**1997**). SHELSX-97 6 A program for automatic solution of crystal structures. University of Goettingen, Germany. Release 97-2

Shepherd H.J., Bonnet S., Guionneau P., Bedoui S., Garbarino G., Nicolazzi W., Bousseksou A., Molnár G.(**2011**) Phys. Rev. B **84**, 144107

Shepherd H.J., Rosa P., Vendier L., Casati N., Létard J.-F., Bousseksou A., Guionneau P., Molnár G. (**2012**) Phys. Chem. Chem. Phys. **14**, 5265-5271.

Shull C. G., Wollan E. O. (**1947**), The diffraction of neutrons by crystalline powders, Phys. Rev. **72** Issue 2 , 168-168.

Skold K. (**1986**), Price D. L. eds., Academic Press.

Sinito C. (**2011**), Cristallografia e termodinamica della disidratazione in composti a transizione di spin, (Cristallographie et thermodynamique de la déshydratation dans un composé à transition de spin), thèse de Laurea, Universita degli studi di Catania et document interne ICMCB

Steiner T. (**2002**), Angew. Chem. Int. Ed. **41**, 48-76.

Stoddart J. F., Lindoy L. F., Atkinson I. M. (**2000**), Self-Assembly in Supramolecular Systems, The Royal Society of Chemistry.

Wang H. (**2012**), Optimisation de matériaux moléculaires bistables, thèse, Université Bordeaux 1.

Wiehl L. (**1993**) Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. **49**, 289

Wiehl L., Spiering H., Gütlich P., Knorr K.(**1990**) J. Appl. Crystallogr. **23**, 151

Wilkinson C., Khamis H. W., Stanfield R. F. D., McIntyre G. J. (**1988**),J. Appl. Crystallogr. **21**, 471

Wilkinson C., Cowan J.A., Myles D. A. A., Cipriani F., McIntyre G. J. (**2002**), Chemistry and Materials Sciences, Neutrons News **13**, 37-41.

Wilkinson C., Lehmann M. S., Meilleur F., Blakeley M. P., Myles D. A. A., Vogelmeier S., Thoms M., Walsh M., McIntyre G. J. (**2009**), J. Appli. Cryst. **42**, 749-757.

Site web

http://www.ccp4.ac.uk/

Chapitre III
Etude multi-structurale de la conversion de spin du complexe $[Fe(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$

III-1- Contexte et objectifs

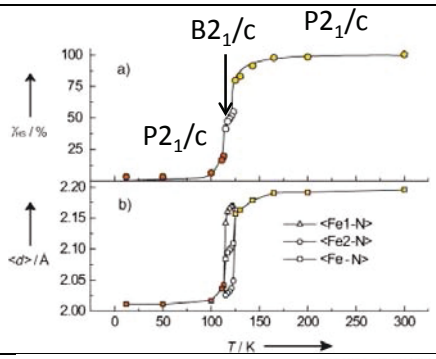
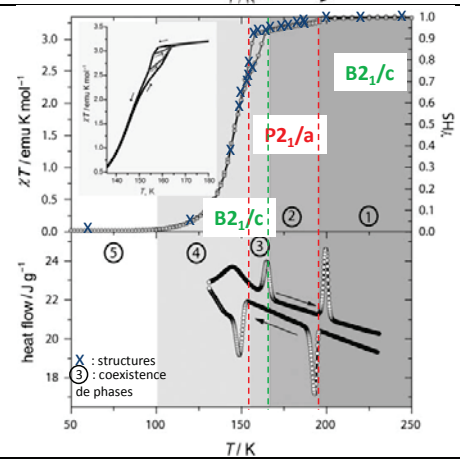
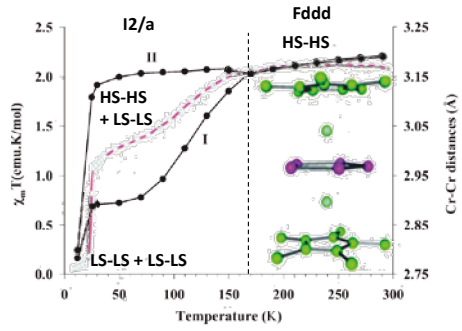
III-1-1 Etudes multi-structurales et Conversion de spin

Les investigations en variation de température de composés moléculaires comprenant un suivi quasi-continu des évolutions structurales sont aujourd'hui peu nombreuses dans la littérature. De façon arbitraire, dans la suite de ce travail, sont qualifiées de multi-structurales les études de transitions pour lesquelles, si la transition considérée est abrupte (1^{er} ordre), éventuellement avec hystérèse, au moins 4 structures à différentes températures avant la transition et 4 après la transition sont déterminées, et si elle est graduelle (2^{nd} ordre ou crossover), au moins 4 structures doivent caractériser le domaine de transition, auxquelles s'ajoutent les deux structures avant et après transition. Malgré ce critère peu contraignant, la Cambridge Structural Database [Allen 2002], qui comporte à ce jour plus d'un demi-million de structures cristallines, ne présente que peu d'études remplissant ces critères et une liste exhaustive peut être donnée [Chernyshov 2003, Hashizume 2003, Nichol 2005, Törnroos 2006, Goeta 2007, Seredyuk 2007, Budzianowski 2008, Haddon 2008, Ovcharenko 2008, Casati 2009, Minkov 2009, Siegler 2011, Shepherd 2012, Buron-Le Cointe 2012]. Pourtant ce type d'étude apparait comme primordial pour déterminer la nature des transitions de phase dans les cristaux moléculaires, et, de surcroît, l'évolution des diffractomètres X et des logiciels associés autorise maintenant ce type d'approche de façon relativement aisée. Les études multi-structurales existantes s'intéressent à des transitions de phase avec ou sans changement de groupe d'espace, au cours desquelles se produisent des modifications de l'arrangement cristallin global, de la conformation des molécules, ou encore des mises en ordre d'ions ou de molécules de solvant. Sept d'entre elles concernent des matériaux à transition de spin, dont trois sont détaillées dans le tableau 1.

Comme cela a déjà été vu précédemment, les conséquences de la conversion de spin (SCO) touchent plusieurs échelles : la configuration électronique de l'ion change, la première sphère de coordination voit son volume et sa géométrie évoluer, ceci implique des modifications structurales sur les molécules, qui se répercutent sur l'arrangement cristallin et par suite sur la force des interactions intermoléculaires. Des contacts intermoléculaires dépend la coopérativité du matériau et par suite son comportement magnétique. Ces modifications sont généralement non-prédictibles,

en particulier dans les systèmes à zéro-dimension pour lesquels la communication entre sites magnétiques se fait uniquement *via* des interactions intermoléculaires. C'est ce que montre la littérature, qui propose de nombreuses études cristallographiques de matériaux à conversion ou transition de spin dans lesquelles sont comparées les structures HS et BS dans le cas de transitions thermiques, induites par la lumière ou encore par la pression [Konig 1986, 1987, Guionneau 2004, Halcow 2011, Shepherd 2011, Shepherd 2012-a], renseignant sur la nature de la coopérativité. Quelques rares études sont même multi-structurales (tableau 1) [Chernyshov 2003, Törnroos 2006, Goeta 2007, Seredyuk 2007, Ovcharenko 2008, Shepherd 2012-a, Buron-Le Cointe 2012].

Tableau 1 Quelques informations sur 3 des études multi-structurales concernant des composés à SCO publiées à ce jour.

Composé [Référence]	**Diagramme de phase [nombre de structures avant, pendant entre parenthèses, et après transition]**	**Conclusions des auteurs**	**Figure illustrant les études multi-structurales [adaptée des références indiquées]**
$[Fe(2\text{-}pic)_3]Cl_2$. EtOH [Chernyshov D. et al.,2003]	transition en deux étapes et 3 plateaux, séquence de phases ré-entrante $B2_1/c \rightarrow P2_1/c \rightarrow B2_1/c$ $V_{maille} \rightarrow 2\ V_{maille} \rightarrow V_{maille}$ [4,(2),3,(2),5]	La structure de la phase intermédiaire contient deux sites du fer, l'un majoritairement haut HS, l'autre majoritairement BS.	
$[Fe(2\text{-}pic)_3]Cl_2$. 2-propanol [Törnroos K. et al., 2006]	5 régimes séparés par 2 transitions du 1er ordre avec hystérèses et une transition graduelle $B2_1/c \rightarrow P2_1/a \rightarrow B2_1/c$ $V_{maille} \rightarrow 2\ V_{maille} \rightarrow V_{maille}$ [1,(4),(6),3,(2),5]	Mécanisme complexe et température dépendant de mise en ordre conjointe des complexes cationiques et des molécules de solvant.	
$[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)Cr(\mu^2:\eta^5\text{-}P_5)Cr(\eta^5\text{-}C_5Me_5)]^+(SbF_6)^-$ [Goeta A. et al., 2007]	transition structurale avec doublement de maille puis transitions de spin, graduelle puis abrupte, $Fddd \rightarrow I2/a$ $V_{maille} \rightarrow 2\ V_{maille}$ [1,(8),7]	Transitions induites par interactions antiferromagnétiques et effets stériques. Apparition d'un état mixte composé d'un complexe dinucléaire HS-HS et l'autre BS-BS.	

D'autres études en outre fournissent la comparaison des propriétés structurales d'un matériau à SCO avec un matériau isostructural ne présentant pas de SCO, permettant ainsi de discriminer les modifications structurales simplement induites par la température de celles induites par les modifications de la première sphère de coordination, essentiellement à l'échelle de la maille cristalline [Kusz 2000, Kusz 2001, Guionneau 2002, Seredyuk 2007].

Enfin, des études multi-matériaux, c'est-à-dire portant sur plusieurs composés différents, existent aussi, comme par exemple celle de Chandrasekhar et Bürgi [Chandrasekhar 1984], dont le but est d'étudier du point de vue des paramètres de déplacement atomique anisotropes la respiration des molécules liée à la transition HS→BS dans la famille de complexes tris(dithiocarbamato)fer^{III} $[(R_2NCS_2)_3Fe^{III}]$ (figure 1). Basée sur 35 structures de complexes de formule générale $[(R_2NCS_2)_3Fe^{III}]$ à différentes températures publiées antérieurement, cette étude établit la corrélation entre la différence des paramètres vibrationnels ΔU(z) et la distance moyenne d(Fe-S), révélant une dépendance quadratique de l'amplitude de vibration de la liaison Fe-S en fonction de l'état de spin déduit de la distance fer-soufre. Cette étude souffre cependant de l'imprécision des données disponibles, des différences de protocole et parfois même de l'absence de détail concernant le traitement des données sur lesquelles elle s'appuie.

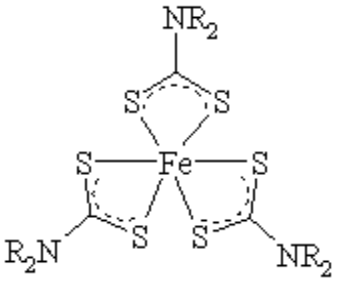


Figure 1 Formule générale des complexes tris(dithiocarbamato)fer^{III} .

III-1-2 Objectifs et stratégie de ce travail

L'objectif de ce travail est l'étude pratiquement en continu de l'évolution structurale d'un complexe à SCO graduelle. Ce type de système, monophasique sur tout le domaine de température, est constitué d'une répartition aléatoire de molécules HS et BS qui transitent indépendamment les unes des autres en fonction des variations de température.

L'approche classique des transitions de phase avec système désordonné conduit à considérer, pour chaque structure obtenue en cours de conversion, la contribution des deux états purs, en tenant compte de leurs proportions relatives. Du point de vue de la diffraction, le facteur de structure de chaque pic de Bragg $F^{hkl}(T)$ correspond donc à la somme des facteurs de structure de chaque état, $F_{HS}^{hkl}(T)$ et $F_{BS}^{hkl}(T)$, pondérés par leur concentration respective. Ainsi, en première approximation : $F^{hkl}(T) = \gamma_{HS} F_{HS}^{hkl}(T) + (1- \gamma_{HS}) F_{BS}^{hkl}(T)$.

Cependant, quand les proportions de chaque type de molécules sont importantes, l'interaction entre sites HS et BS n'est plus négligeable, et elle doit être prise en compte. Le facteur de structure des pics de Bragg s'écrit alors : $F^{hkl}(T) = \gamma_{HS} F_{HS}^{hkl}(T) + (1- \gamma_{HS}) F_{BS}^{hkl}(T)$ + intéraction HS / BS

avec γ_{HS} la fraction HS.

La résolution structurale en cours de SCO basée sur le membre de droite de cette équation permettrait une description très détaillée de la structure, avec pour chaque molécule deux configurations possibles, l'une HS de concentration γ_{HS}, l'autre BS de concentration $(1\text{-}\gamma_{HS})$, traitées indépendamment, sous réserve de pouvoir modéliser correctement l'interaction entre molécules HS et BS. Le terme d'interaction HS/BS semblant difficilement modélisable, la stratégie adoptée ici consiste à mener les affinements de ce travail en structure moyenne, représentée par le membre de gauche de l'équation. Ainsi, l'interaction HS/BS est intégrée dans le résultat sans avoir besoin de la formaliser.

L'étude de ce chapitre s'inscrit dans le cadre des études multi-structurales à diverses températures des composés à conversion de spin, mais elle ambitionne d'en pousser les limites, dans la mesure où le composé étudié, noté $[Fe(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$, fait l'objet de la détermination de 42 structures à différentes températures. Ce matériau subit une SCO très graduelle parmi les transitions paramagnétique/diamagnétique, qui s'apparente à celle étudiée par Seredyuk [Seredyuk 2007] ou Shepherd [Shepherd 2012-a] dans la mesure où elle concerne un composé moléculaire du Fe^{II} en environnement octaédrique. Par ailleurs, en parallèle, une comparaison avec l'évolution du composé isostructural, $[Zn(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$, est faite, et se révèle particulièrement utile pour identifier les caractéristiques propres au phénomène de SCO, comme montré au préalable [Kusz 2000, 2001, Guionneau 2002, Seredyuk 2007].

Cette étude est novatrice : elle va permettre de suivre et de décrire, pour la première fois de façon aussi minutieuse, quasi-continue, l'évolution des caractéristiques structurales principales du mécanisme de la conversion de spin tout au long du processus avec un très bon échantillonnage en température. Elle aboutira à la réalisation, pour la première fois, d'un véritable film de la conversion de spin du point de vue structural.

Par ailleurs, alors que la littérature privilégie les transitions abruptes, souvent avec hystérèse ou transition structurale, cette étude est originale car elle porte sur un composé à SCO graduelle qui s'étend sur une centaine de Kelvin [Guionneau 1999]. Cette conversion est isomorphique, aucune brisure de symétrie ne venant perturber l'évolution douce du composé de l'état HS à l'état BS, ce qui confère à cette étude un intérêt fondamental. Ainsi l'évolution structurale d'un état pur à l'autre peut être suivie pas à pas tout au long de la conversion.

Après une présentation générale du complexe à SCO étudié dans ce chapitre, $[Fe(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$, et la description du protocole des études multi-structurales des complexes $[Fe(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$ et $[Zn(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$ menées ici, la comparaison des comportements de ces deux composés permettra de révéler les phénomènes directement liés à la SCO à toutes les échelles, depuis l'échelle atomique jusqu'à l'échelle de la maille cristalline, en passant par la première sphère de coordination et l'arrangement cristallin. Ces études mettent en évidence par ailleurs des caractéristiques des molécules $[M(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$ étudiées (M = Fe ou Zn), indépendantes du mécanisme de conversion, par l'analyse des paramètres de déplacement atomique anisotropes de leurs atomes.

III-1-3 Le composé $[Fe(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$

Le choix du composé $[Fe(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$, noté par la suite Fe-AzA (figure 2), se prête particulièrement bien à cette étude : les interactions intermoléculaires sont relativement faibles au sein de ce composé qui subit une SCO assez graduelle puisque le domaine de température $\Delta T_{80\text{-}20}$ dans lequel la fraction HS varie entre 20% et 80% s'étend sur une soixantaine de Kelvin.

Les structures HS et BS peuvent être obtenues avec de bonnes qualités de résolution [Guionneau 1999, 2001], et révèlent une SCO isomorphique : au cours de la conversion, le système est constitué de molécules HS et BS réparties aléatoirement et qui transitent indépendamment les unes des autres. Aucune signature structurale, que ce soit sous forme de pics de Bragg additionnels ou d'un dédoublement des pics de Bragg, caractéristiques d'une brisure de symétrie, n'a jamais pu être mise en évidence.

D'autre part, la synthèse du Fe-AzA est parfaitement maitrisée [Ksenofontov 1998], et permet d'obtenir des cristaux en forme d'aiguille de grande taille qui peuvent atteindre le centimètre selon la plus grande dimension. Cette grande taille des cristaux permet d'obtenir des intensités diffractées relativement élevées et ainsi autorise ce suivi structural en un temps expérimental acceptable.

Enfin, la synthèse du $[Zn(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$, noté par la suite Zn-AzA, composé isostructural du Fe-AzA qui ne transite pas, est maîtrisée au sein du groupe, et pour ce composé aussi, des cristaux de taille supérieure à 0,5 mm peuvent être facilement obtenus, facilitant l'approche expérimentale.

III-1-3-1 Description du complexe

Le complexe Fe-AzA (AzA = 4-(phénylazo)aniline) fait partie d'une famille de composés de formule générale $[Fe^{II}(PM\text{-}L)_2(NCS)_2]$ (PM = N-2'-pyridylméthylène, L = ligand aromatique), déjà présentée dans le chapitre d'introduction de ce manuscrit.

La synthèse de monocristaux de Fe-AzA sous forme d'aiguilles parallélépipédiques noir brillant *via* une technique de diffusion lente dans le méthanol à l'intérieur d'un tube en H est maîtrisée à l'ICMCB depuis 1997 [Ksenofontov 1998]. La publication des structures HS et BS et l'étude des modifications structurales lors de la conversion de spin de ce composé suivent rapidement [Guionneau 1999], ainsi que des études structurales à très basse température [Guionneau 2001] de même que, plus tard, une première investigation structurale sous pression [Legrand 2008]. Une bonne connaissance globale des propriétés structurales de ce composé est donc disponible préalablement à ce travail de thèse.

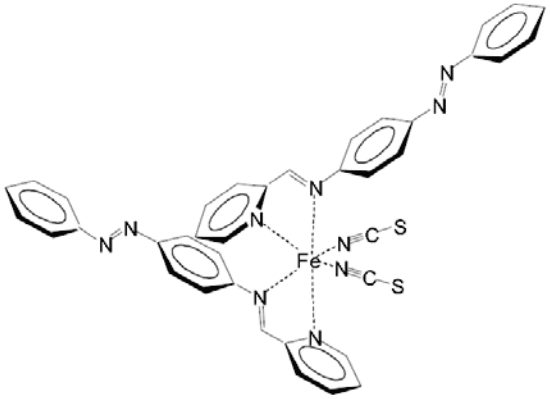


Figure 2 Représentation schématique du complexe Fe-AzA.

III-1-3-2 Propriétés magnétiques et conséquence structurales

III-1-3-2-1 Sur poudre

Le Fe-AzA fait parti des composés à SCO très graduelle. Les propriétés magnétiques, déterminées sur poudre, donnent une température $T_{1/2}$ de 189K et un $\Delta T_{80\text{-}20}$ de 60K, signe d'une coopérativité assez faible [Guionneau 1999, 2004].

III-1-3-2-2 Sur monocristal

Dans le cadre de cette thèse, le comportement magnétique du Fe-AzA a été déterminé sur monocristal, ce qui est novateur dans le domaine des matériaux à SCO. En effet, il est habituellement déterminé sur poudre, même si les propriétés des deux systèmes, poudre et monocristal, peuvent différer notamment en ce qui concerne la conduction thermique ou la coopérativité. La mesure a été

effectuée sur un monocristal de Fe-AzA de masse 0,885mg, synthétisé un an auparavant. Le produit de la susceptibilité magnétique molaire par la température $\chi_M T$ en fonction de la température a été mesuré entre 309K et 75K avec un magnétomètre à SQUID MPMS-55 Quantum Design au cours de 6 cycles thermiques en refroidissements et chauffes successifs, sous un champ de 2000 Oe. Le moment magnétique du porte échantillon vide a été déduit, et la valeur de susceptibilité χ_M corrigée de la contribution diamagnétique de l'échantillon.

L'évolution ainsi obtenue du produit de la susceptibilité magnétique molaire par la température en fonction de la température est totalement reproductible et réversible en refroidissement et chauffe (figure 3). La température $T_{1/2}$ à laquelle la moitié des molécules qui transitent ont changé d'état de spin est de 189K, cela correspond à la température pour laquelle le produit $\chi_M T$ à varié de la moitié de la variation totale qu'il subit sur tout le domaine de température. Les températures pour lesquelles la fraction de molécules HS parmi toutes les molécules qui transitent est de 80% ou 20% se déterminent en considérant 20% et 80% de la variation totale de $\chi_M T$, et donnent $\Delta T_{80\text{-}20}$ = [163,218]K.

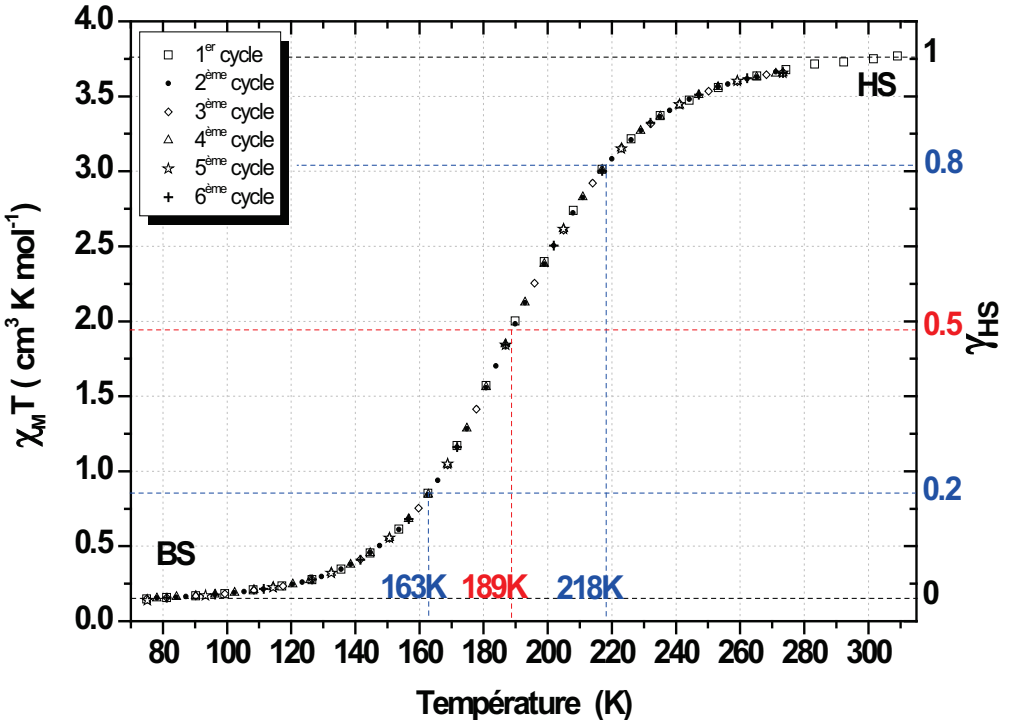


Figure 3 Evolution du produit $\chi_M T$ du Fe-AzA en fonction de la température au cours de 6 cycles thermiques sur monocristal. L'échelle de droite donne la fraction HS γ_{HS} (voir texte). La température $T_{1/2}$ vaut 189K, le domaine de température $\Delta T_{80\text{-}20}$ est compris entre 163K et 218K (voir texte).

En complément, une étude de ce composé par spectroscopie Mössbauer sur poudre, menée dans le cadre de ce travail, a confirmé le caractère 100% HS à température ambiante (résultat donnés dans l'annexe A-4). Le spectre est cependant de qualité médiocre malgré un temps de

comptage long de plusieurs jours, et l'existence d'un résidu BS de quelques pourcents ne peut être écartée.

A 4,2K, la résolution du spectre Mössbauer est nettement meilleure, et révèle de façon fiable la présence d'un résidu HS de l'ordre de 5(1)% clairement visible (voir annexe A-4).

Ainsi, **la poudre analysée, issue de la même synthèse que le monocristal étudié dans ce chapitre et le suivant, présente une conversion de spin incomplète, d'un état 100(5)% HS à température ambiante à un état 95(1)% BS à 4,2K**. Il n'est donc pas impossible qu'il en soit de même pour un monocristal.

Soulignons tout de même que les comportements d'une poudre et d'un monocristal peuvent différer, notamment concernant le degré de conversion, car la conduction thermique d'une poudre est moins bonne que celle d'un monocristal (problème de l'homogénéité de température aux vitesses de refroidissement/chauffe utilisées).

III-1-3-3 Structures cristallines HS et BS : état de l'art

Le complexe Fe-AzA cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/c$. L'unité asymétrique contient une molécule placée en position générale. Il ne présente pas de changement de groupe d'espace lors de la SCO. Sa structure est connue à 293K dans l'état HS, à 110K dans l'état BS, et même à 30K (tableau 2) [Guionneau 1999, 2001].

Tableau 2 Rappel de données cristallographiques des structures du Fe-AzA à 293K et 110K [Guionneau 1999, 2001].

Température(K)	293	110	30
état de spin	HS	BS	BS
Groupe d'espace	$P2_1/c$, Z=4	$P2_1/c$, Z=4	$P2_1/c$, Z=4
a(Å)	15,155(1)	15,038(1)	15,006(7)
b(Å)	14,623(1)	14,396(1)	14,264(6)
c(Å)	17,068(1)	16,677(1)	16,612(7)
β(°)	92,95(1)	92,84(1)	92,849(5)
V(Å^3)	3777(1)	3605(1)	3551(1)
R_{obs}	0,063	0,043	0,035

III-1-3-3-1 Structure HS à 293K

La représentation dans le plan bc de l'empilement cristallin (figure 4) montre que les molécules sont alignées dans les plans ac, les noyaux métalliques dessinant un zigzag selon l'axe c, qui correspond aussi à la direction selon laquelle deux atomes de fer sont les plus proches [Guionneau 1999]. Le long de l'axe c, les molécules s'enchaînent à la suite, les bras thiocyanates d'une molécule s'agrafant sur les ligands AzA de sa voisine. Le plan ac de molécules suivant, translaté

d'un demi-paramètre b par rapport au précédent, présente le même enchaînement, ayant subi une rotation de 180° autour de b (due à la présence de la symétrie hélicoïdale 2_1 selon b).

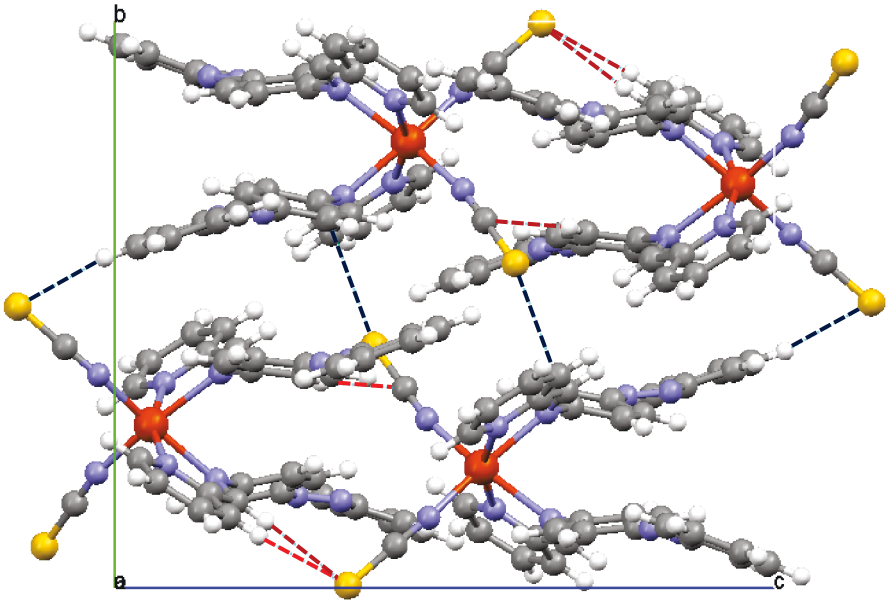


Figure 4 Vue de l'arrangement cristallin du Fe-AzA à 290K projeté selon l'axe a. Ne sont représentées que les interactions pour lesquelles la distance entre deux atomes est inferieure à la somme des rayons de Van Der Waals. Les interactions au sein des plans ac sont représentées en tirés rouges et les interactions entre plans ac en tirés bleus.

C'est dans l'espace entre ces plans ac de molécules que se trouve l'essentiel des contacts intermoléculaires de la structure. La projection de la structure cristalline selon a permet de les visualiser (figure4):

- les interactions au sein des plans ac se créent principalement au niveau des ligands AzA, *via* des contacts de type liaisons hydrogène C…H-C entre cycles aromatiques voisins. Les atomes de soufre des ligands thiocyanates participent aussi aux contacts intermoléculaires *via* des liaisons hydrogène S…H-C dans ces plans. Ces contacts sont représentés en pointillés rouges sur la figure 4.
- les contacts intermoléculaires entre plans ac, représentés en pointillés bleus sur la figure 4, impliquent les atomes de soufre terminaux des bras thiocyanates dans des interactions assez faibles de types hydrogène S…H-C, ainsi que les cycles aromatiques des ligands AzA dans des interactions de type π-π.

La surface d'Hirsfeld [Hirshfeld 1977, Mc Kinnon 2004] de la molécule HS ne met en évidence que peu de contacts intermoléculaires courts (ces contacts sont représentés en rouge sur la figure 5-gauche), visibles au niveau des atomes de soufre des ligands thiocyanates et de quelques atomes de carbone des groupements pyridines.

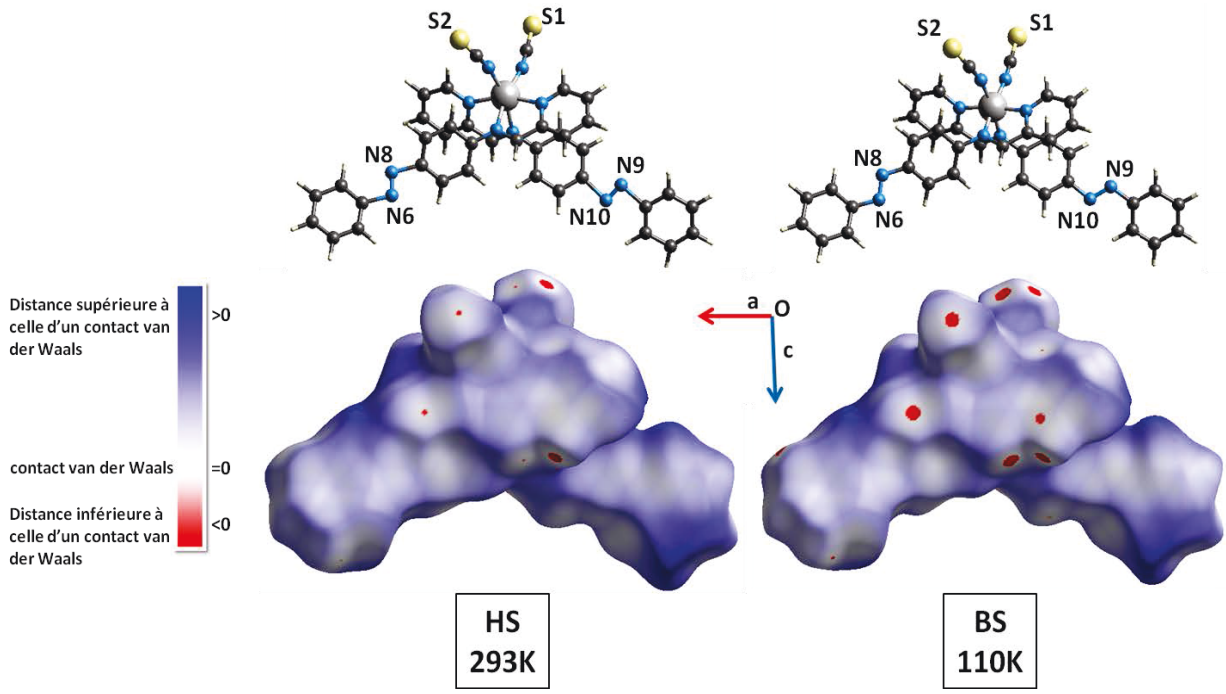


Figure 5 Vue selon b des structures moléculaires (en haut) et des surfaces d'Hirshfeld (en bas) des molécules HS à 293K (à gauche) et BS à 110K (à droite) de Fe-AzA obtenues avec le programme CrystalExplorer. Les zones rouges correspondent aux distances intermoléculaires inférieures à la somme des rayons de van der Waals, les zones bleues aux distances supérieures à la somme des rayons de van der Waals (les structures moléculaires utilisées sont publiées dans la Cambridge Structural Database [Guionneau 1999]).

III-1-3-3-2 -Structure BS à 110K.

A 110K, le composé est dans l'état BS. A la contraction thermique s'ajoute une évolution propre à la conversion de spin dans les variations de paramètres de maille. Au final, le volume de la maille diminue de 172Å^3 entre 293K et 110K, soit une réduction de 4,55% du volume de la maille HS.

Les interactions au sein des plans ac de la structure évoluent peu, hormis un renforcement des interactions S…H-C impliquant les ligands thiocyanates. Les interactions entre plans ac par contre se renforcent, la plus courte distance C…N passe de 3,54(2) Å à 293K à 3,35(2) Å à 110K. Le renforcement de ces interactions par le raccourcissement des distances intermoléculaires sur la surface d'Hirshfeld de la molécule BS (figure 5-droite) met clairement en évidence ces faits.

III-1-3-3-3 -Remarque sur la dissymétrie

La molécule de Fe-AzA est dissymétrique : tout d'abord au niveau de l'environnement métallique, un pseudo axe de symétrie 2 passe par l'ion fer (II), puis au niveau de la molécule dans son ensemble, et en particulier de ses ligands, et enfin par suite de l'arrangement cristallin.

- En effet, les deux bras AzA diffèrent, et dans l'état HS les angles CNN mesurent environ 103° pour un ligand et 93° pour l'autre. Par la suite, ces deux bras seront nommés respectivement le bras N6-N8 et le bras N9-N10, du nom des atomes d'azotes qu'ils contiennent (figure 6). Dans la structure

BS ces angles s'homogénéisent autour de 113° dans chacun des bras AzA et la structure apparait plus symétrique de ce point de vue. Les cycles phényles des bras AzA, quant à eux, ne sont pas coplanaires, dans l'état HS les angles formés par les deux cycles sont de 32,5° et 28,5° respectivement pour les bras N6-N8 et N9-N10, et dans l'état BS les deux ligands se différencient encore plus puisque les angles entre les cycles valent alors 35,3° et 25,6°. De ce point de vue, la structure BS est moins symétrique que la structure HS.

- Au niveau des bras thiocyanates, la dissymétrie est toujours présente, ainsi seul un des deux bras crée un contact intermoléculaire significatif avec les molécules voisines, et ce, quelle que soit la température [Guionneau 1999, 2001, 2002]. Il s'avère que dans la famille des composés [Fe(PM-L)$_2$(NCS)$_2$], ces contacts intermoléculaires *via* les bras thiocyanates sont d'importance majeure, étant directement corrélés à la coopérativité des matériaux [Marchivie 2003].

- En outre, la molécule est fortement désordonnée à température ambiante, et la dissymétrie se retrouve encore au niveau de l'ampleur de ce désordre. Ainsi toute la partie de la molécule comprenant le ligand AzA aux atomes N9 et N10, y compris le groupement pyridine qui lui est lié, est plus agitée à température ambiante que la partie portant les atomes N6 et N8.

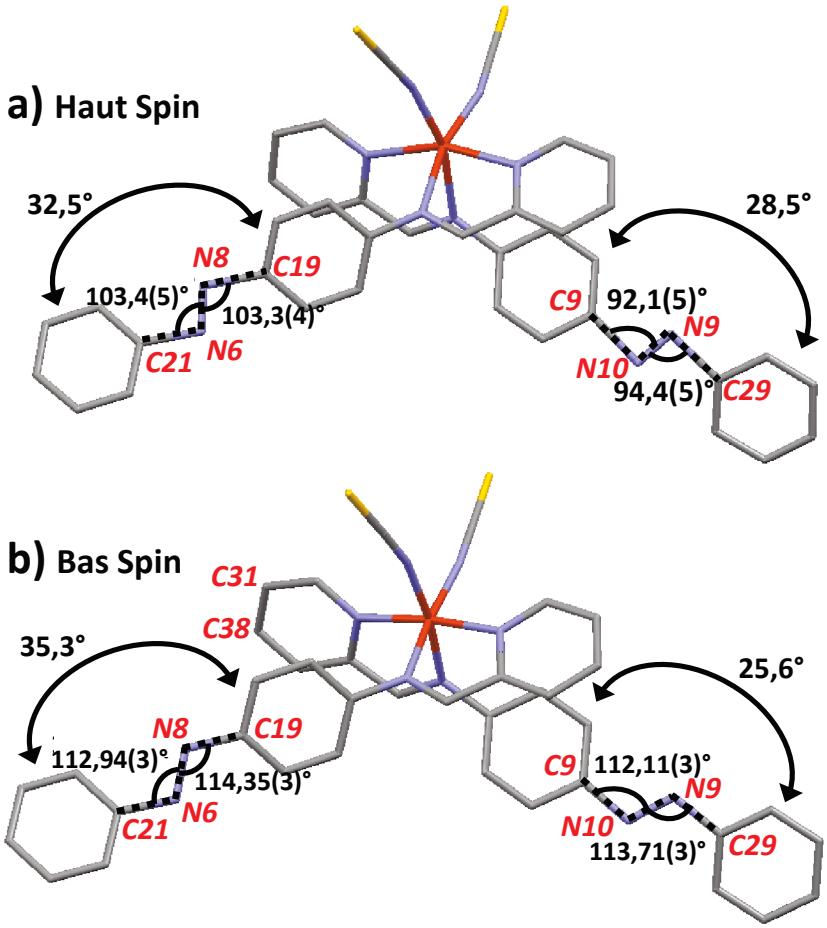


Figure 6 Représentation de la molécule de Fe-AzA dans les états HS à 293K (a)) et BS à 110K (b)). Les mesures des angles CNN des groupements AzA sont données [Guionneau 1999], ainsi que la torsion des bras AzA.

III-1-3-3-4 -Structure à 30K

Entre 110K et 30K, la contraction thermique de la maille se poursuit, le volume de la maille se réduit de 54 $Å^3$, à comparer à la réduction de 172 $Å^3$ entre 293K et 110K [Guionneau 2001].

A l'échelle moléculaire, les effets de la contraction thermique sur les longueurs de liaisons Fe-N sont négligeables, et le paramètre global de distorsion octaédrique Σ n'évolue plus. Les angles CNN des groupements AzA évoluent au maximum de quelques dixièmes de degrés. La comparaison des structures à 110K et 30K montre que la conversion de spin est achevée à 110K et qu'aucun changement structural, hormis une légère contraction thermique, n'est observé entre ces deux températures.

III-1-3-4 Intérêt du Zn-AzA

Un des points forts de cette étude, et qui permet d'en dégager une grande partie des conclusions, est la comparaison du comportement du Fe-AzA avec le composé Zn-AzA, isostructural du Fe-AzA, mais qui ne présente pas de conversion de spin. Le composé Zn-AzA fait lui aussi l'objet d'une étude multi-structurale, qui va permettre la comparaison des comportements de ces deux complexes aux différentes échelles, et ainsi de discriminer les conséquences de la SCO que subit uniquement le Fe-AzA de celles de l'effet thermique, ressenties par les deux composés.

La différence de comportement magnétique entre ces deux composés vient du nombre d'élections que possèdent les ions Fe^{2+} et Zn^{2+}.

L'orbitale 3d de l'ion Fe^{II}, complexé dans le Fe-AzA, contient 6 électrons, qui peuvent se répartir sur les orbitales e_g et t_{2g} de deux façons différentes suivant les conditions extérieures (voir chapitre d'Introduction), le paramètre de contrôle étant dans cette étude la température.
A température ambiante, dans le Fe-AzA, la configuration électronique du fer (Fe : Z= 26, Fe^{2+} : Z= 24) est $e_g^{\,2}\ t_{2g}^{\,4}$, 2 électrons sont appariés sur une orbitale t_{2g}, et 4 sont célibataires, conférant à l'ion son état HS : S=2. A plus basse température, les électrons quittent les orbitales e_g et s'apparient sur les orbitales t_{2g}, laissant les orbitales e_g complètement vides. Tous les spins sont appariés, l'ion est dans l'état BS : S=0 (figure 7).

L'orbitale 3d de l'ion Zn^{II} est, pour sa part, complètement remplie par 10 électrons (Zn : Z=30 ; Zn^{2+} : Z=28). Tous les électrons sont appariés, et toutes les orbitales disponibles sont remplies, aucun transfert d'électrons entre orbitale ne peut avoir lieu, et pour cette raison, le moment de spin de l'ion Zn^{2+} est toujours nul, S=0, quelle que soit la température (figure 7).

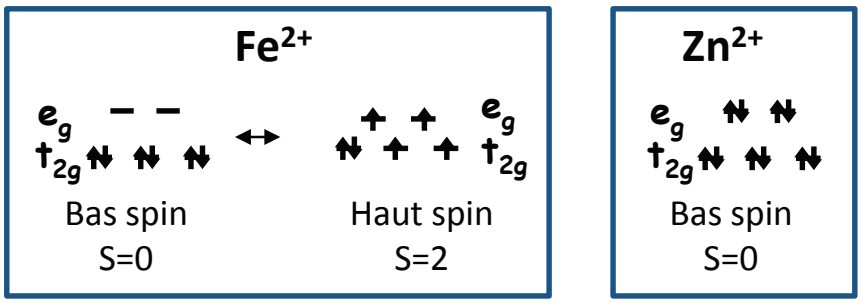


Figure 7 : Remplissage électronique, en environnement octaédrique, des orbitales e_g et t_{2g} du Fe^{2+} (BS et HS) et du Zn^{2+}.

Les liaisons chimiques entre atomes dépendent du remplissage électronique des éléments concernés. Ainsi, l'ion Zn^{2+}, malgré son spin nul, ne ressemble pas de ce point de vue au Fe^{2+} (BS), mais au Fe^{2+} (HS) : chacune des orbitales t_{2g} et e_g du Zn^{2+} contient des électrons comme celles du Fe^{2+} (HS), et crée donc des liaisons chimiques similaires à celles crées par le Fe^{2+} (HS). Cette remarque prendra son importance lors de l'analyse structurale comparative des complexes de fer et de zinc.

III-2- Aspects expérimentaux

III-2-1 Etude du Fe-AzA

III-2-1-1 Description du protocole expérimental

La taille du cristal choisi, initialement prévu pour des expériences de diffraction de neutrons, n'est pas du tout adaptée à une expérience de diffraction de rayon X, et l'étude effectuée dans ce chapitre n'est absolument pas conventionnelle. Mais c'est justement cette particularité d'utiliser un si gros cristal qui procure à cette expérience un caractère totalement innovant : ce protocole a permis l'obtention en un temps expérimental raisonnable d'une très grande quantité d'information, le fort volume diffractant compensant la relative faiblesse des intensités diffractées dans ce type de matériau.

De par la stratégie de mesure adoptée (optimisation du temps de mesure/ qualité de données), les collectes de ce suivi sont partielles, d'où leur appellation « mini-collecte », une partie seulement de l'espace réciproque étant explorée. L'obtention de collectes complètes n'entre pas dans le cadre de ce travail.

42 mini-collectes ont été effectuées par pas de 5K, permettant d'affiner 42 structures en paramètres de déplacement atomique anisotropes pour tous les atomes non-hydrogénoïdes. Un tel

suivi d'évolution structurale constitue à notre connaissance un travail systématique inédit. Toutes les mini-collectes de ce chapitre ont été effectuées sur un diffractomètre 4-cercles BRUKER NONIUS κ-CCD, utilisant la raie Kα du molybdène (λ = 0,71073 Å), et équipé d'un détecteur CCD bidimensionnel. Un cryostat à jet d'azote Oxford Cryosystem pouvant aller de 80K à 400K équipe le diffractomètre.

Le cristal, noir brillant, de taille 1,2 x 0,2 x 0,2 mm^3 a été collé au vernis à ongle sur une tige de verre montée sur la tête goniométrique. Un large scan de 136° en ω a été effectué pour chaque température, la distance cristal-détecteur étant de 50mm, le temps d'acquisition de 50s/image et l'amplitude des oscillations de 2°. L'angle de diffraction θ maximum est d'environ 23°, la résolution maximale correspondante de 0,91 Å. La complétude de chacune des acquisitions est de l'ordre de 80%, et le nombre de réflexions indépendantes autour de 3000. L'importante largeur angulaire des scans fait que l'on peut véritablement parler de « mini-collectes » pour des durées expérimentales courtes : l'acquisition de chaque scan a duré environ 1 heure. Le premier cycle thermique effectué a consisté en 18 « mini-collectes » aux températures variant entre 290K et 110K, par pas de 20K lors du premier refroidissement puis de 140K à 280K toujours par pas de 20K lors de la chauffe. La tige sur laquelle était collé le cristal a été démontée de la tête goniométrique, puis remontée quelques jours plus tard pour effectuer un second cycle thermique. Celui-ci a comporté 24 scans : à 290K, 285K, puis jusqu'à 105K, par pas de 20K pour le refroidissement, puis de 115 à 295K, par pas de 20K pour la chauffe, et enfin 3 scans à 320, 325 et 330K.

III-2-1-2 Exploitation des données

Les intensités collectées de chacune des 42 collectes partielles ont été intégrées avec le programme DENZO/SCALEPACK [Otwinowski 1997]. Les structures ont ensuite été déterminées en utilisant le programme SIR-92 [Altomare 1993], puis affinées par moindres carrés sur les carrés des facteurs de structure à l'aide du programme SHELXL-97 [Sheldrick 1997], l'ensemble de ces programmes étant contenus dans la suite de programmes WINGX [Farrugia 1999].

Chaque collecte comporte environ 3000 réflexions observées, ce qui a autorisé un affinement anisotrope des 51 atomes lourds de l'unité asymétrique, les 28 atomes d'hydrogène restants ont été fixés aux atomes qui les portent (instruction AFIX dans le programme SHELX-97). 460 paramètres par structure ont ainsi été affinés.

Les détails des affinements et tableaux des résultats sont donnés en annexe A-6, et résumés dans le graphe de la figure 8 ci-dessous.

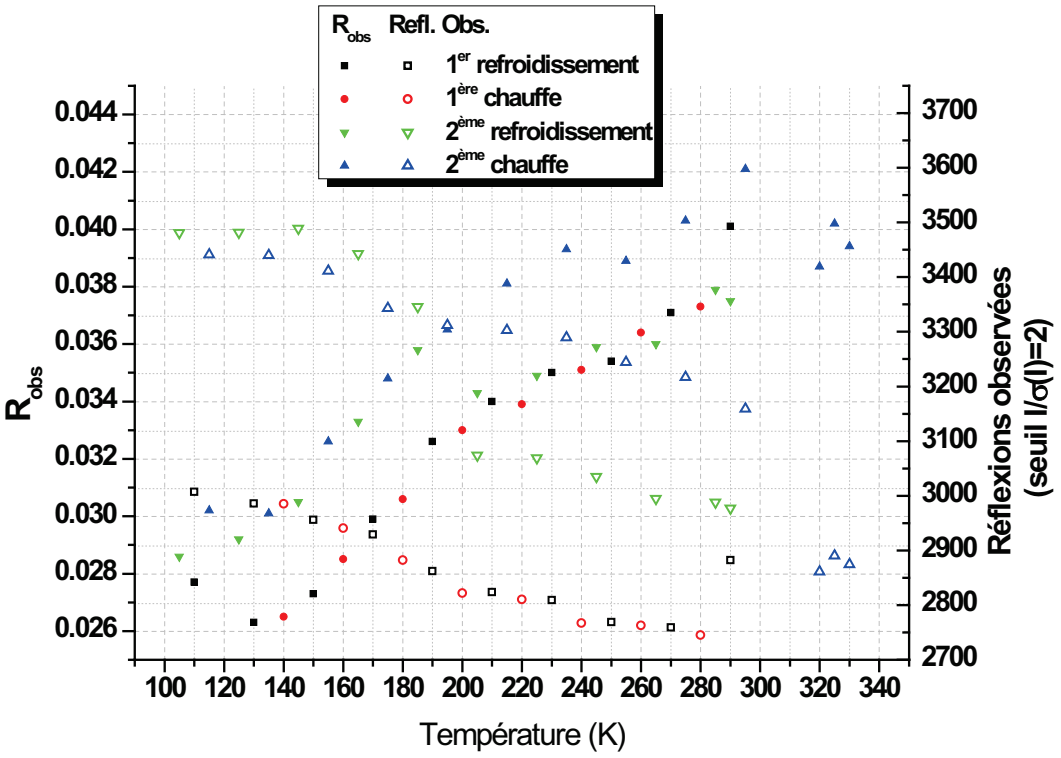


Figure 8 Graphe donnant l'évolution des affinements des 42 structures issues des 42 collectes du Fe-AzA au cours des deux cycles thermiques (détails en annexe A-6). Les symboles pleins correspondent aux Robs (échelle de gauche), les symboles creux aux nombres de réflexions observées (seuil : I/ σ(I)=2) (échelle de droite).

III-2-2 Etude du Zn-AzA

III-2-2-1 Description du protocole expérimental

Pour comparaison, des cristaux de Zn-AzA ont été synthétisés, selon le même protocole de synthèse que celui suivi pour obtenir des cristaux de Fe-AzA, en remplaçant simplement le sel de fer par du sel de zinc. L'évolution structurale du composé Zn-AzA a été étudiée lors d'un refroidissement suivi d'une chauffe. 21 « mini-collectes » tous les 20K, acquises lors du refroidissement de 290K à 90K, puis lors de la chauffe de 100K à 280K à l'aide d'un gros cristal cubique orange de taille 0,6 x 0,6 x 0,45 mm^3 ont permis ce suivi. Ces collectes partielles ont consisté en des scans en ω de 90°, avec des temps d'exposition de 40s/image, une largeur d'oscillations de 1°/image, et la distance cristal-détecteur de 40mm. L'angle de diffraction θ maximum est de 25°, la résolution maximale correspondante de 0,84 Å. La complétude de chacune des acquisitions scans est de l'ordre de 73%, et le nombre de réflexions observées autour de 4000.

Suite à cette série de 21 scans, deux collectes complètes ont été effectuées toujours sur le même cristal, la première à 290K et la seconde à 80K. Les conditions expérimentales étaient identiques à celles des collectes partielles, mis à part le domaine angulaire en θ qui s'étend de 1,00° à

30,03°, la résolution correspondante variant entre 20,40 Å et 0,71 Å. Chacune de ces collectes, effectuée avec le diffractomètre Nonius κ-CCD, a comporté 5 scans: un scan en ϕ de 363° et 4 scans en ω de 67°, 67°, 90° et 118°. La complétude de ces collectes est de 99,9%.

III-2-2-2 Exploitation des données

Les structures cristallines du Zn-AzA sont résolues à 290K et à 80K. L'ensemble des données expérimentales et les principaux paramètres cristallographiques sont rassemblés dans le tableau 3. Les paramètres structuraux sont donnés dans l'annexe A-1.

Tableau 3 Paramètres expérimentaux liés à la résolution structurale de Zn-AzA à 290 K et 80K.

Formule chimique	C38 H28 N10 S2 Zn1	
T(K)	80	290
Dimensions du cristal (mm^3)	0,6 x 0,6 x 0,45 mm^3	
Système	monoclinique	
Groupe d'espace	P $2_1/c$, Z=4	
a (Å)	15,0997(2)	15,1376(3)
b (Å)	14,1762(2)	14,5802(3)
c (Å)	17,1299(3)	17,1465(4)
β (°)	94,3202(9)	93,5485(13)
V ($Å^3$)	3656,4(1)	3777,2(2)
mosaïcité (°)	0,882(1)	0,905(1)
absorption μ (mm^{-1})	0,83	0,80
Domaine angulaire θ (°)	2,25 / 30,04	2,23 / 30,05
Complétude	0,997	0,998
h min / max	-21/21	-21/21
k min / max	-19/19	-20/20
l min / max	-24/24	-24/24
Réflexions collectées	21321	22045
Réflexions Indépendantes (R_{int})	10671 (0,015)	11045 (0,028)
R(sigma)	0,022	0,036
Réflexions Observées ($I/\sigma(I) \geq 2$)	9651	6605
Nombre de paramètres affinés	460	460
R_{obs} (all)	0,043(0,049)	0,058(0,103)
$wR2_{obs}$ (all)	0,1185	0,184
S	1,07	1,03
$\Delta\rho_{max}$ / $\Delta\rho_{min}$ ($e^-.Å^{-3}$)	3,16/ -0,33	0,85/-0,51

La détermination de ces structures démontre le caractère isostructural des composés Fe-AzA et Zn-AzA. En première approximation on peut considérer que la structure cristalline du Zn-AzA est identique à celle du Fe-AzA à température ambiante avec le zinc en lieu et place du fer.

Les 21 collectes partielles du Zn-AzA sont traitées de la même manière que celles du composé Fe-AzA, permettant le suivi de l'évolution structurale de ce composé.

Les détails des affinements et tableaux des résultats sont donnés en annexe A-6 et résumés dans le graphe de la figure 9 ci-dessous.

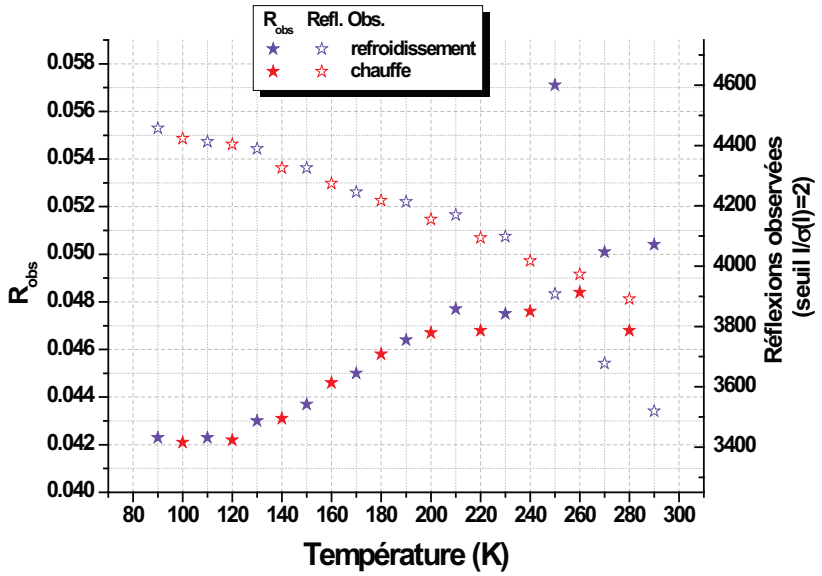


Figure 9 Graphe donnant l'évolution des affinements des 21 structures issues des 21collectes du Zn-AzA (détails en annexe A-6). Les symboles pleins correspondent aux Robs (échelle de gauche), les symboles creux aux nombres de réflexions observées (seuil : I/ σ(I)=2) (échelle de droite)

Tout au long de ce travail, l'étude de la structure du Zn-AzA est menée de la même façon que celle du Fe-AzA, et des parallèles sont effectués tout au long de ce chapitre, permettant l'identification des implications propres à la SCO.

III-3- Résultats et discussions

III-3-1 Evolution de la maille cristalline

III-3-1-1 Maille du Fe-AzA

Le composé Fe-AzA cristallise dans le système monoclinique et dans le groupe d'espace $P2_1/c$ tout au long de la SCO et la description générale évoquée ci-dessus reste valable. L'unité asymétrique comporte une molécule de complexe, et la maille en contient 4.

L'évolution des paramètres de maille donne une vision moyenne de ce qui se passe au cours de la transition.

La SCO s'effectue sans changement de groupe d'espace, mais la maille cristalline évolue. Le suivi de l'évolution de l'angle béta, des paramètres et du volume de la maille cristalline est effectué sur toute la plage de température analysée, de 105K à 330K (figure 10). Les valeurs des paramètres de mailles issues des 42 collectes sont données en annexe A-6.

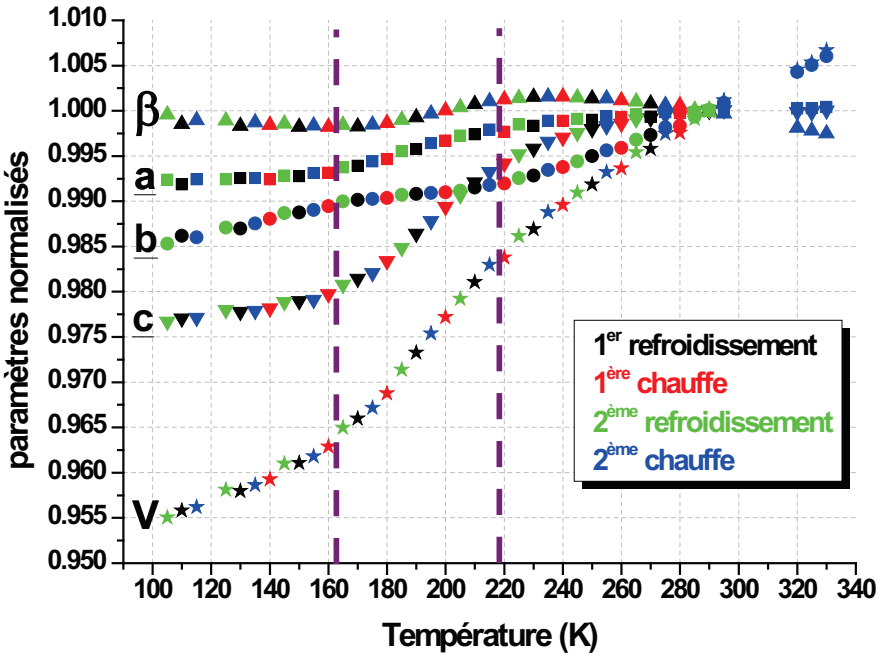


Figure 10 Evolution du volume (en Å^3) et des paramètres de maille (en Å) du Fe-AzA au cours des deux cycles thermiques (a : carrés, b : cercles, c : triangles pointe en bas, β : triangles pointe en haut, V : étoiles). Les paramètres sont normalisés par leur valeur à 290K. En noir : données issues de l'affinement des collectes du premier refroidissement, en rouge : celles issues de la première chauffe, en vert : deuxième refroidissement, en bleu : deuxième chauffe. Les deux droites verticales en tirets délimitent le domaine de température $\Delta T_{80\text{-}20}$ déterminé par mesure magnétique sur monocristal.

Au cours des 2 cycles thermiques l'évolution de ces paramètres est parfaitement reproductible, elle est par ailleurs réversible en chauffe ou refroidissement comme l'atteste le parfait alignement des points expérimentaux de la figure 10. Cette cohérence valide d'ailleurs la pertinence du protocole expérimental adopté.

La SCO dans le composé Fe-AzA se caractérise par une contraction de la maille due à la variation simultanée de chacun des paramètres cristallins. Cependant, les comportements des paramètres diffèrent, la contraction est anisotrope :

- a se contracte peu entre 295K et 105K, d'environ 0,75%, et sa contraction est accélérée lors de la SCO, comme le montre l'accroissement de la pente visible dans le domaine $\Delta T_{80\text{-}20}$.
- b aussi varie peu entre 295K et 105K, de moins de 1,5%, mais contrairement au paramètre a, sa contraction semble freinée par la SCO : autour de $T_{1/2}$, b est quasiment constant.
- c par contre se contracte beaucoup entre 295 et 105K, de plus de 2,3%, et sa contraction est clairement accentuée pas la SCO.

- L'angle β augmente en dehors du domaine $\Delta T_{80\text{-}20}$, mais diminue du fait de la conversion. Au bilan, il a la même valeur à 295 et à 105K.

Les évolutions variées de chacun des paramètres de maille révèlent un comportement anisotrope marqué.

Le comportement du volume V de la maille résultant de ces évolutions montre une contraction thermique accentuée par la SCO dans le domaine $\Delta T_{80\text{-}20}$, de l'ordre de 4,5% au total, mais masque l'anisotropie soulignée précédemment.

Par ailleurs, les dérivées des évolutions de chacun des paramètres présentent toutes un point d'inflexion autour de 190K, c'est-à-dire $T_{1/2}$.

III-3-1-2 Maille du Zn-AzA

De manière équivalente, l'évolution structurale du complexe Zn-AzA a été suivie (figure 11). L'évolution des valeurs de ses paramètres de maille entre 290K et 90K, déduite des collectes, est donnée en annexe A-6.

Les variations des paramètres a, b, c, β et du volume de maille V du composé Zn-AzA sont monotones sur tout le domaine de température étudié, et celles-ci sont uniquement causées par l'effet de la température puisqu'aucune transition n'a lieu dans ce matériau.

La maille se contracte, son volume varie de presque 3% de sa valeur à température ambiante.

- a se contracte très peu entre 290K et 90K, de l'ordre de 0,25% de sa valeur à température ambiante.
- b par contre se contracte considérablement, de plus de 2,5% de sa valeur à température ambiante.
- c n'évolue pas sur le domaine de température étudié.
- L'angle β s'ouvre continument, de moins de 0,8°, en abaissant la température.

III-3-1-3 Contribution propre de la conversion de spin

Le groupe d'espace et les mailles des deux composés à température ambiante sont similaires. A 290K, les paramètres de maille des deux composés sont très proches, la plus grande

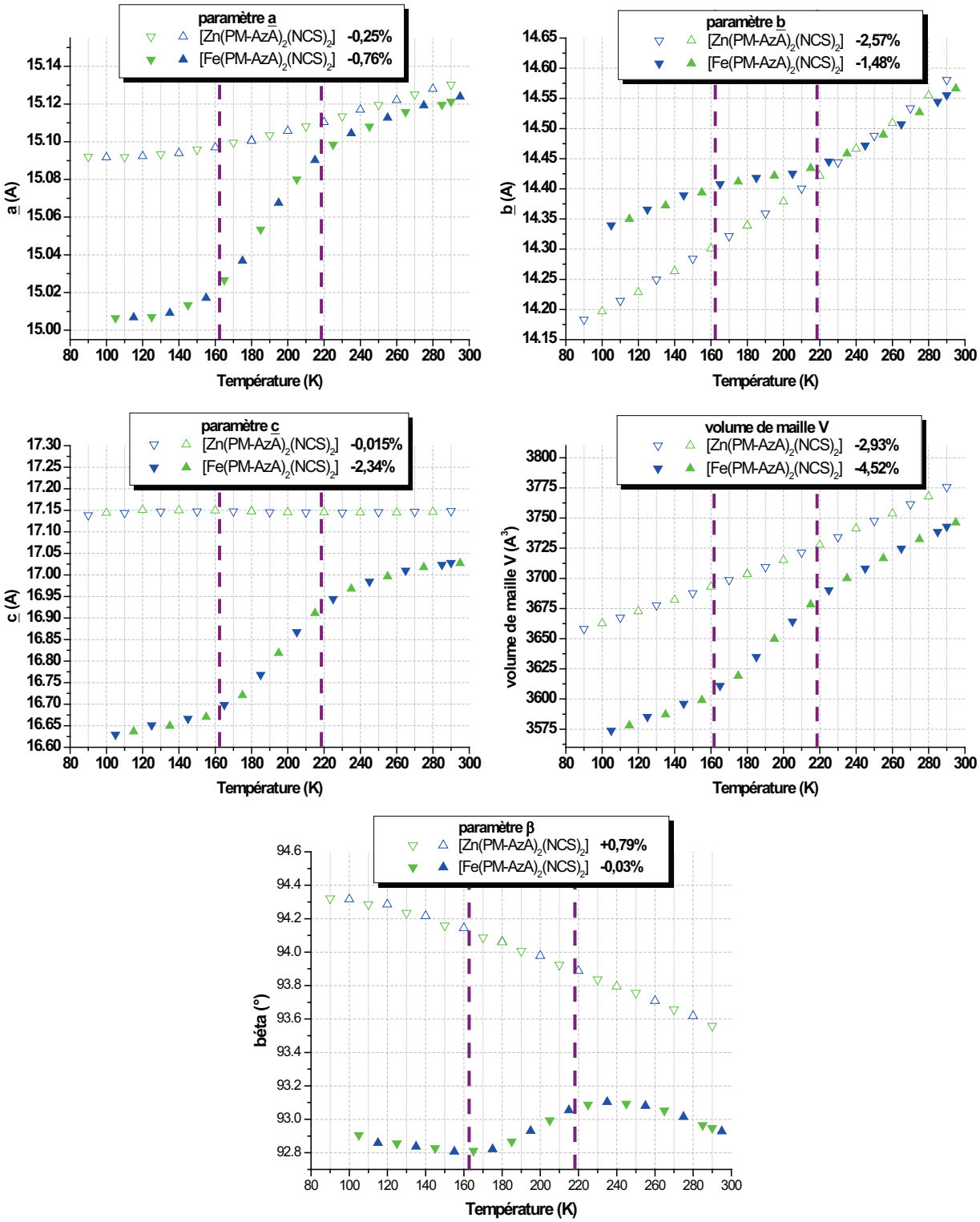


Figure 11 Evolution des paramètres de maille (Å) et du volume de la maille (Å^3) des complexes Fe-AzA (symboles pleins) et Zn-AzA (symboles ouverts) entre 105 et 295K en refroidissement (triangles verts vers le bas) et en chauffe (triangles bleus vers le haut). Les pointillés indiquent le domaine de température ΔT_{80-20} de Fe-AzA, entre 163K et 218K, déterminé par mesure magnétique sur monocristal. Les valeurs indiquées pour chaque paramètre et le volume de chaque complexe correspondent à la contraction observée entre 290K et 105K en pourcentage de la valeur à 290K.

différence est observée sur les paramètres c qui diffèrent de 0,1Å. Les angles β diffèrent de 0,6°, et les volumes de maille d'un peu plus de 30Å^3 soit 0,8%. Concernant les évolutions de ces paramètres,

hors du domaine de température $\Delta T_{80\text{-}20}$, les variations de courbes correspondant aux deux composés isostructuraux sont les mêmes, ces évolutions ayant la même cause thermique (figure 11).

La comparaison de l'évolution des paramètres de maille du Fe-AzA avec le composé à base de zinc qui lui est isostructural sur tout le domaine de température étudié permet d'extraire la contribution purement thermique à la contraction observée lors de la SCO [Kusz 2000, 2001, Guionneau 2002, Seredyuk 2007].

La contribution de la SCO aux variations des paramètres de maille du Fe-AzA se déduit de l'évolution de ces deux composés. Dans le tableau 4 sont donnés les pourcentages de contraction des paramètres cristallographiques des deux composés isostructuraux entre 290K et 105K par rapport à leurs valeurs à 290K. De plus, pour quantifier de façon précise la contribution de la SCO aux variations des paramètres du Fe-AzA, la contraction totale du Fe-AzA a été corrigée de la contraction thermique, elle-même déduite du comportement du Zn-AzA (calcul détaillé en annexe A-5). Cette démarche, effectuée à toutes les températures sur les courbes même, permet de tracer les évolutions des paramètres du Fe-AzA uniquement causées par la SCO (figure 12). Cette présentation est nouvelle dans le domaine de la SCO, sinon dans sa conception [Guionneau 2002] du moins dans l'acuité de la déconvolution rendue possible par le nombre et la qualité des données. **Cette approche permet une vision de la conversion de spin thermique complètement affranchie des effets de température.**

Tableau 4 Pourcentage de contraction, par rapport à leur valeur à 290K, des paramètres a, b, c, de l'angle β et du volume de la maille pour les deux composés isostructuraux Fe-AzA et Zn-AzA entre 290K et 105K, et contribution de la SCO uniquement aux paramètres du Fe-AzA.

	a	b	c	β	volume V
Fe-AzA	-0,76%	-1,48%	-2,34%	-0,03%	-4,52%
Zn-AzA	-0,25%	-2,57%	-0,02%	+0,79%	-2,93%
contribution de la SCO	-0,50%	+1,12%	-2,33%	-0,81%	-1,64%

- La réduction de volume de la maille induite par la conversion de spin, ΔV_{SCO} = 1,64%, est assez faible et cela est probablement imputable au comportement du paramètre b dont la contraction est ralentie par la SCO. Cette valeur est plus faible que celle estimée préalablement à cette étude. La littérature rapporte en effet une réduction d'environ 2% du volume de la maille HS pour les composés de cette famille [Guionneau 2004, Létard 2008]. Cependant, c'est la première fois qu'une déconvolution aussi méticuleuse est faite sur un complexe à SCO, alors que les valeurs de la littérature résultent d'estimations issues de déconvolutions entre contraction thermique et

contraction liée à la SCO approximatives. Il serait intéressant de généraliser l'approche développée ici aux autres conversions de spin pour pouvoir comparer ces valeurs de ΔV_{SCO}.

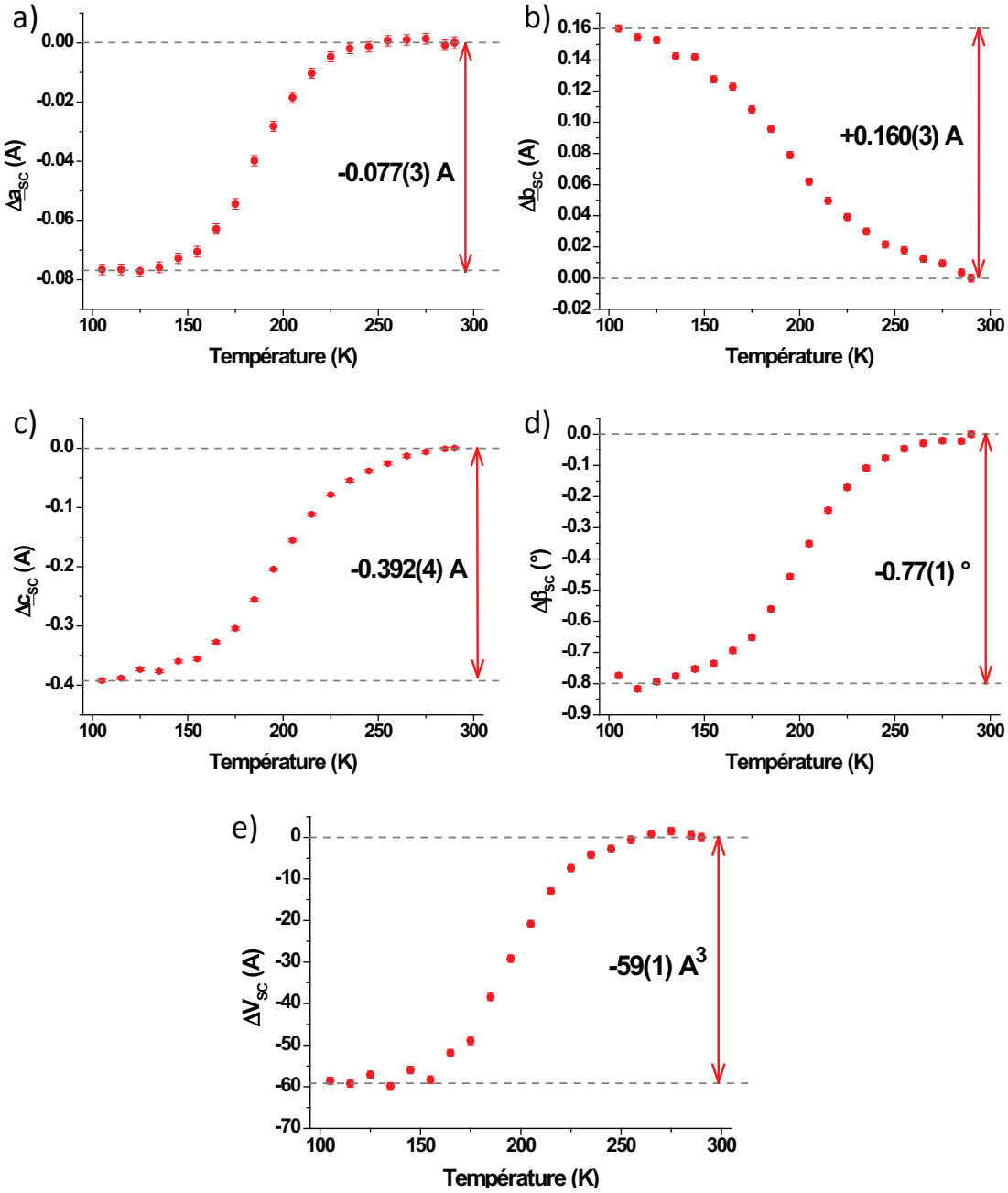


Figure 12 Variations réelles du volume (Å^3) et des paramètres de maille (Å) du Fe-AzA corrigées de la contribution thermique. a) $\Delta \underline{a}_{SC}(T)$, b) $\Delta \underline{b}_{SC}(T)$, c) $\Delta \underline{c}_{SC}(T)$, d) $\Delta\beta_{SC}(T)$, e) $\Delta V_{SC}(T)$. Seuls les effets de la conversion de spin sont donc représentés.

L'évolution de la maille au cours de la SCO reflète la manière dont la molécule et ses contacts intermoléculaires relaxent les contraintes liées à la conversion. La déconvolution effectuée ici permet de commenter de façon détaillée les effets de la SCO seule sur les propriétés structurales.

La SCO dans le Fe-AzA entraîne une importante contraction du paramètre c de 2,33%, une augmentation du paramètre b de 1,12%, et une contraction du paramètre a de 0,50%, l'angle β diminue de 0,81%. A noter que les effets de la SCO s'opposent à ceux de la contraction thermique au niveau du paramètre b et de l'angle β.

L'évolution de la structure moléculaire du Fe-AzA au cours de la SCO permet d'expliquer les variations importantes des paramètres b et c, ainsi que l'expansion induite par la conversion de spin du paramètre b :

- La superposition des représentations moléculaires du Fe-AzA des états HS (en rouge) et BS (en bleu) est représentée sur la figure 13. La projection selon a (figure 13-gauche) met en évidence une rotation du groupement pyridine comprenant les atomes C31 et C38, lié au ligand AzA porteur des atomes N9 et N10 (figure 13-droite). Cette torsion du ligand PM-AzA de HS à BS est en faveur d'une forte contraction selon le paramètre c et d'une dilatation du paramètre b.

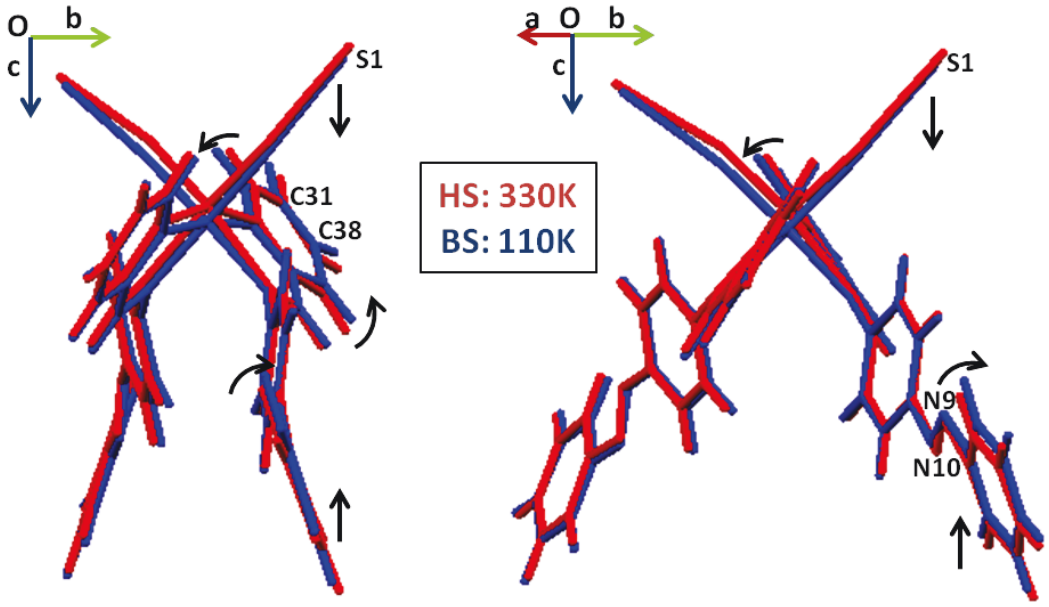


Figure 13 Superposition des structures moléculaires du complexe Fe-AzA dans les états HS (en rouge à 330K) et BS (en bleu à 110K), selon l'axe a à gauche, et après une légère rotation selon c à droite. Les flèches représentent les déplacements majeurs qui ont lieu lors de la conversion de spin HS→BS.

- En revanche, dans le complexe du zinc, la même superposition de structures moléculaires à température ambiante (290K en rouge) et à basse température (90K en bleu) ne met pas en évidence de modification importante induite par l'effet thermique. Seule une très légère rotation des groupements pyridines des ligands PM-AzA est décelable (sur figure 14-a)), elle se fait dans le sens inverse de celle qui se produit dans le Fe-AzA, et peut être à l'origine de la contraction considérable du paramètre b dans cette structure, de 2,56%. En particulier, aucun raccourcissement n'est décelable selon le paramètre c.

En conséquence, l'ampleur et l'anisotropie de l'évolution des paramètres b et c sur le domaine de température étudiée peuvent être directement reliées à la rotation du ligand PM-AzA induite par la SCO qui de surcroît s'oppose à la rotation induite par l'effet thermique seul.

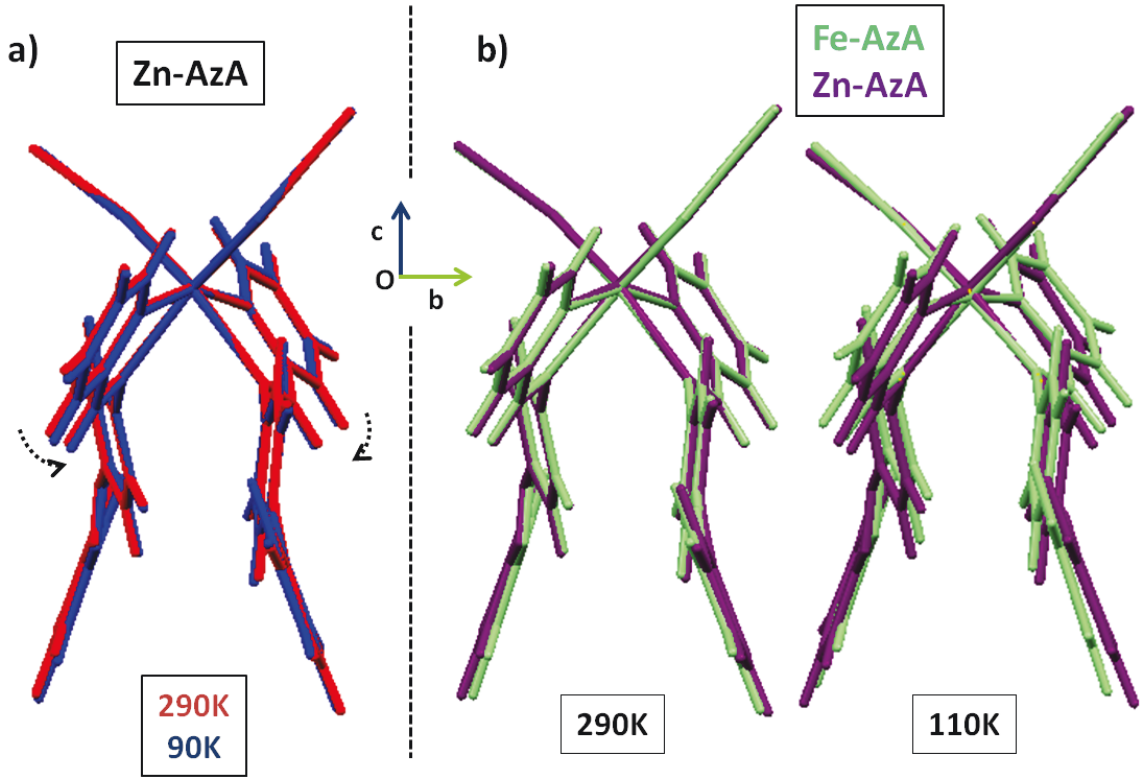


Figure 14 a) Superposition selon l'axe a des structures moléculaires du complexe Zn-AzA à température ambiante (en rouge) et à basse température à 90K (en bleu), les flèches en pointillés indiquent les modifications qui ont lieu lors du refroidissement.

b) Superposition selon l'axe a des structures moléculaires des complexes Fe-AzA (en vert) et Zn-AzA (en violet) à 290K (à gauche) et à 110K (à droite).

Notons que la superposition directe des structures des deux complexes à 290K (figure 14-b) à gauche) et à 110K (figure 14-b) à droite) confirme ces observations : à température ambiante, la structure moléculaire du Fe-AzA est similaire à celle du Zn-AzA, en accord avec les remarques faites sur la configuration électronique du complexe de zinc (III-2-4). A basse température, les rotations en sens opposés des ligands PM-AzA, dues à la SCO d'une part et à l'effet thermique d'autre part, induisent donc des différences visibles entre ces deux structures moléculaires (figure 14-b) à droite).

III-3-1-4 Dilatation thermique

L'utilisation des tenseurs de compressibilité peut s'avérer très efficace dans la description des transitions de phases dans les matériaux moléculaires [Filhol 1994], elle reste néanmoins à ce jour largement sous utilisée dans le domaine des matériaux commutables et très rarement pour la conversion de spin [Shepherd 2012-c]. Dans le cas présent, cette approche peut être utilisée pour

différencier les arrangements cristallins HS et BS du point de vue de leur compressibilité thermique. En d'autres termes il va être possible de comprendre quels ont été les effets de la SCO sur les capacités du réseau cristallin à se compresser, *ie* à supporter une contrainte.

A partir de l'évolution des paramètres de maille, les tenseurs de dilatation thermique peuvent être calculés dans les deux états de spin, HS (tableau 5) et BS (tableau 7). Ceci peut être réalisé à l'aide du programme PASCal (Principal Axis Strain Calculator, http://pascal.chem.ox.ac.uk) [Cliffe 2012]. Un tel calcul mené dans le domaine de température pour lequel la conversion de spin est en cours n'a pas vraiment de sens physique. Ce calcul doit être mené dans les domaines ne comprenant pas de transition. Le calcul pour l'état BS se base sur les variations des paramètres de maille entre 105K et 140K, et pour l'état HS, le domaine considéré est compris entre 260K et 330K, c'est-à-dire dans les deux cas nettement en dehors de la zone $\Delta T_{80\text{-}20}$. Dans ces deux domaines de température, l'évolution des paramètres de maille est linéaire (voir figure 10), et le phénomène de SCO n'y a pas d'influence. On obtient donc les tenseurs de dilatation thermique pour l'état HS et pour l'état BS permettant de décrire la réaction du réseau cristallin à un changement de température.

Rappelons que les axes X1, X2 et X3 de dilatation principaux sont des combinaisons linéaires des trois axes cristallographiques, qu'en monoclinique l'axe b est un axe de dilatation principal, et enfin que les trois axes principaux sont orthogonaux [Cliffe 2012].

III-3-1-4-1 Dans le domaine de température HS, de 260 K à 290 K

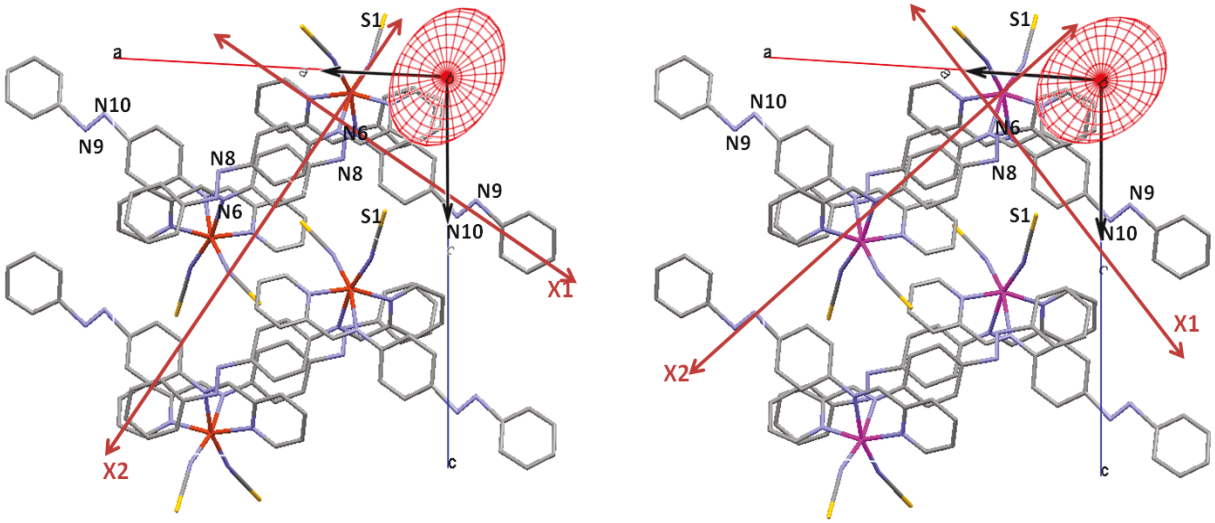
Les valeurs des coefficients de dilatation pour Fe-AzA sont reportées dans le tableau 5 et représentées sur la figure 15-a). Rappelons que plus les valeurs sont élevées plus le réseau aura une facilité à se dilater dans la direction correspondante et qu'une valeur négative correspond à une contraction lorsque la température augmente. Plusieurs informations sont alors données :

Tableau 5 Fe-AzA HS : Axes principaux et coefficients de dilatation thermique avec donnée de leurs composantes selon les trois axes cristallographiques et coefficient volumique de dilatation thermique dans l'état HS, calculés à partir des paramètres de maille dans le domaine de température 260K-330K.

Axes principaux	a	b	c	α ($10^{-6}K^{-1}$)
X1	0,8811	0,0000	-0,4728	-9(8)
X2	0,5824	0,0000	0,8129	56(13)
X3	0,0000	1,0000	0,0000	120(14)
V				222(24)

- L'axe X1 est un axe de dilatation négative : lorsque la température augmente, la structure se comprime selon cette direction. Notons que cet axe décrit quasiment la direction de l'axe d'un ligand PM-AzA, celui dont le groupement AzA porte les atomes d'azote N9 et N10.

- Par symétrie, l'axe X3 est l'axe b. C'est aussi la direction selon laquelle la dilatation est maximale, elle vaut 120(14). $10^{-6}K^{-1}$.



a) Fe-AzA

b) Zn-AzA

Figure 15 Superposition de la surface de dilatation obtenue à partir des coefficients de dilatation thermique [Cliffe 2012] et de l'arrangement cristallin selon l'axe b entre 260K et 290K pour le Fe-AzA (a)) et pour le Zn-AzA (b)).

Le même type de calcul est réalisé pour le Zn-AzA dans le même domaine de température (tableau 6, figure 15-b)). Le cristal de Zn-AzA se comporte d'une manière similaire à Fe-AzA entre 260K et 290K :

- l'axe de dilatation maximale est selon b, et le facteur de dilatation qui vaut 164(1).$10^{-6}K^{-1}$ (tableau 6) est légèrement supérieur à celui du Fe-AzA.
- Les axes X1 et X2 du Zn-AzA ont des directions proches de celles des axes du Fe-AzA (figure 15-b)), et des facteurs de dilatation similaires (tableau 6).
- Les coefficients de dilatation volumique des mailles sont assez similaires dans les deux complexes, la maille du complexe à SCO est légèrement plus compressible que celle du Zn-AzA..

Ainsi, les complexes Fe-AzA et Zn-AzA ont des comportements très proches vis-à-vis de la dilatation thermique dans le domaine de température correspondant à l'état HS de Fe-AzA.

Tableau 6 Zn-AzA : Axes principaux et coefficients de dilatation thermique avec donnée de leurs composantes selon les trois axes cristallographiques et coefficient volumique de dilatation thermique, à haute température, calculés à partir des paramètres de maille dans le domaine de température 260K-290K.

Axes principaux	a	b	c	α ($10^{-6}K^{-1}$)
X1	0,6839	0,0000	-0,7295	-28(2)
X2	0,8014	0,0000	0,5982	58(1)
X3	0,0000	-1,0000	0,0000	164(1)
V				194(2)

III-3-1-4-2 Dans le domaine de température BS, de 105 K à 140 K

Dans l'état BS, les trois axes principaux de dilatation du Fe-AzA, calculés entre 105K et 140K, sont des axes de dilatation positive, X1 n'est plus une direction de dilatation négative (tableau 7). La valeur du coefficient de dilatation volumique montre que la maille est plus rigide (coefficient de dilatation thermique plus faible) en BS qu'en HS.

Tableau 7 Fe-AzA BS : Axes principaux et coefficients de dilatation thermique avec donnée de leurs composantes selon les trois axes cristallographiques et coefficient volumique de dilatation thermique, dans l'état BS, calculés à partir des paramètres de maille dans le domaine de température 105K-140K.

Axes principaux	a	b	c	α ($10^{-6}K^{-1}$)
X1	0,9545	0,0000	-0,2983	4 (10)
X2	0,3970	0,0000	0,9178	50(7)
X3	0,0000	1,0000	0,0000	72(6)
V				129(5)

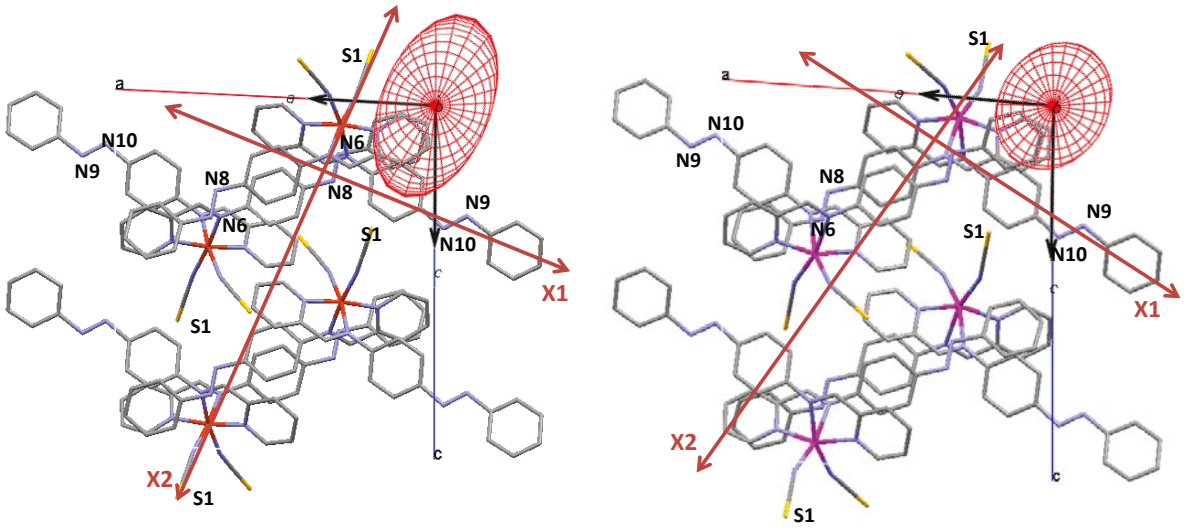


Figure 16 Superposition de la surface du tenseur de dilatation obtenue à partir des coefficients de dilatation thermique [Cliffe 2012] et de l'arrangement cristallin selon l'axe b pour le Fe-AzA entre 105K et 140K (a)) et pour le Zn-AzA entre 100K et 140K (b)).

Par ailleurs (figure 16) :

- L'axe de dilatation maximale X3 est encore l'axe b, la dilatation est cependant deux fois plus faible suivant cet axe dans cet état de spin que dans l'état HS (tableau 7). Ceci met en évidence une modification majeure de la structure selon cette direction au cours de la SCO, à l'origine des modifications de propriétés de dilatation selon cet axe.
- L'axe X1 représente toujours une direction proche de celle du ligand PM-AzA N9-N10, et son coefficient de dilatation thermique est nul aux erreurs expérimentales près (figure 16-a)).

- L'axe X2 passe par l'atome de fer de plusieurs molécules dans la maille, et est orienté dans la direction du ligand thiocyanate qui porte l'atome de soufre S1. Nous verrons par la suite l'importance de ce ligand dans les propriétés de ce complexe.

Le comportement du Zn-AzA entre 100K et 140K est représenté figure 16-b), et les axes et facteurs de dilatation sont donnés dans le tableau 8.

Tableau 8 Zn-AzA : Axes principaux et coefficients de dilatation thermique avec donnée de leurs composantes selon les trois axes cristallographiques et coefficient volumique de dilatation thermique, à basse température, calculés à partir des paramètres de maille dans le domaine de température 100K-140K.

Axes principaux	a	b	c	α ($10^{-6}K^{-1}$)
X1	0,8995	0,0000	-0,4369	-15(1)
X2	0,5645	0,0000	0,8254	31(1)
X3	0,0000	1,0000	0,0000	119(2)
V				135(1)

- De par la symétrie l'axe b est toujours un axe principal de dilatation, c'est aussi l'axe suivant lequel le facteur de dilatation est toujours le plus important, $119(2).10^{-6}K^{-1}$, ce qui confirme que les modifications survenues selon cet axe dans le Fe-AzA n'ont pas eu lieu dans le Zn-AzA et sont donc imputables à la SCO.
- Les axes X1 et X2 ont des orientations assez similaires dans les deux complexes. Cependant, l'axe X1 est toujours un axe de dilatation négative dans le Zn-AzA à basse température, contrairement à celui du Fe-AzA. Ceci confirme que les modifications de ce ligand, notamment la torsion mise en évidence précédemment (figure 13) sont propres au complexe à SCO et ont pour but d' « assouplir » la structure selon cette direction, en la rendant plus dilatable, plus apte à s'adapter aux contraintes.
- La direction de l'axe X2 dans Zn-AzA ne correspond pas à une direction particulière d'un ligand, comme dans le cas du Fe-AzA. Cet axe est par ailleurs presque deux fois moins dilatable que celui du Fe-AzA BS. Cette plus grande souplesse du Fe-AzA BS (coefficient de dilatation thermique plus élevé) est aussi imputable à la SCO.
- La dilatation volumique de la maille est similaire dans les deux structures à basse température, et vaut environ $130.10^{-6}K^{-1}$. Cela veut dire que si Fe-AzA est globalement moins dilatable en BS qu'en HS, cela est du simplement au domaine de température considéré.

En résumé, le calcul des tenseurs de dilatation permet tout d'abord de visualiser les directions principales de dilatation au sein du réseau et donc de faire le lien entre arrangement cristallin, structure moléculaire et dilatation (contraction) de la maille. Dans le cas de Fe-AzA, l'étude comparée des dilatations thermiques en HS et BS ainsi que leur comparaison avec le matériau témoin Zn-AzA permettent de comprendre l'effet de la conversion de spin et d'en tirer quelques enseignements :

→ L'état BS est globalement moins dilatable que l'état HS mais cela est dû au domaine de température différent et non à la conversion de spin elle-même.

→ La conversion de spin HS→BS affecte grandement le réseau cristallin qui devient plus rigide selon la direction b.

→ La conversion de spin HS→BS rend le réseau cristallin plus dilatable le long de l'axe d'un ligand PM-AzA et le long d'un groupement thiocyanate.

Après ce regard sur la conversion de spin à l'échelle de la maille cristalline, voyons maintenant dans un voisinage plus immédiat de l'ion comment se manifeste l'effet structural de la conversion.

III-3-2 L'ion métallique lors de la conversion de spin

Le mouvement des atomes peut s'exprimer en coordonnées fractionnaires des paramètres de maille, et correspondre ainsi au déplacement au sein de la maille. Le mouvement de l'ion métallique des deux complexes Fe-AzA et Zn-AzA au sein de la maille, tout au long du ou des cycles thermiques est représenté en coordonnées fractionnaires sur la figure 17.

Dans le composé à SCO, l'ion métallique adopte trois comportements différents selon les trois directions de l'espace :

- selon x : hors du domaine de conversion, le mouvement de l'ion est régulier en fonction de la température, mais lors de la SCO, il effectue un mouvement de va-et-vient vis-à-vis de la maille (figure 17-a)).
- selon y : le déplacement de l'ion Fe^{II} au sein de la maille est de l'ordre de 3 millièmes du paramètre b, et a lieu quasiment essentiellement dans le domaine de conversion (figure 17-b)).

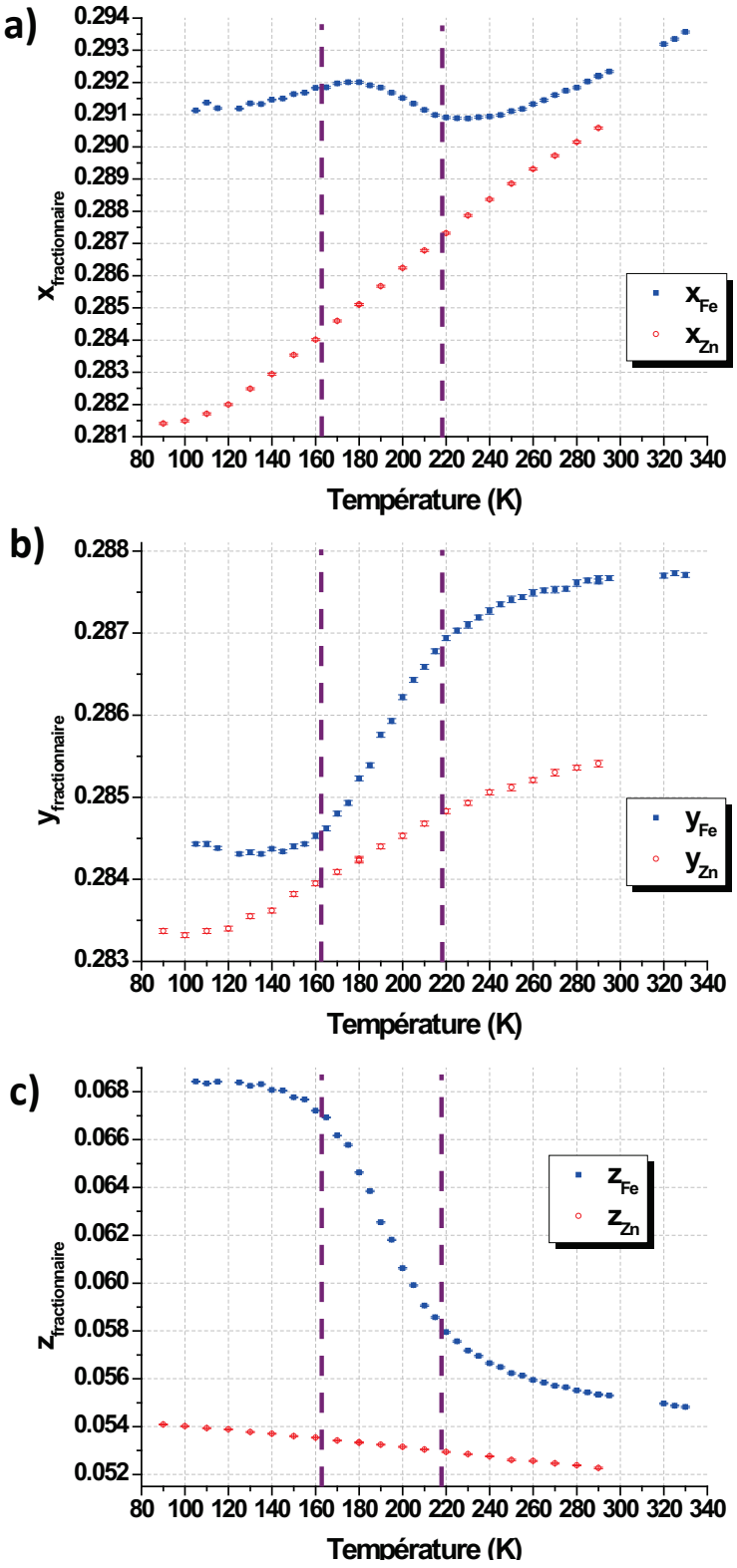


Figure 17 Mouvement de l'ion métallique Fe^{II} ou Zn^{II} au cours du ou des cycles thermiques, en coordonnées fractionnaires.
a) Coordonnées fractionnaires selon a des positions des ions Fe^{II} et Zn^{II}
b) Coordonnées fractionnaires selon b des positions des ions Fe^{II} et Zn^{II}
c) Coordonnées fractionnaires selon c des positions des ions Fe^{II} et Zn^{II}

- selon z : le déplacement de l'ion est considérable lors de la SCO, de l'ordre de 13 millièmes du paramètre c, et situé quasi essentiellement entre 250K et 150K, soit pendant la SCO (figure 17-c)).

Dans le cas de l'évolution continue d'une molécule lors d'une variation de température pendant laquelle n'a lieu aucune conversion de spin, le mouvement des atomes est régulier en fonction de la température comme le prouve l'étude conjointe du composé Zn-AzA. Le comportement du Zn-AzA permet aussi de fixer l'ordre de grandeur du déplacement de l'ion quand la seule évolution de la structure est causée par la température. Ainsi :

- selon a, le refroidissement de la structure cristalline cause un important mouvement de l'ion Zn^{2+} de plus de 9 millièmes du paramètre a, une partie de ce déplacement est visible dans le cas du Fe-AzA hors du domaine de conversion, mais est contrebalancé par les contraintes qu'impose la SCO lorsque celle-ci se produit.
- Selon b, le refroidissement est à l'origine d'un déplacement de près de 2 millièmes du paramètre b, que la SCO accroît légèrement.
- Selon c, un déplacement d'à peine 2 millièmes du paramètre c est causé par l'effet thermique, la SCO est responsable des quelques 11 millièmes supplémentaires.

L'étude de ce cas particulier montre que le déplacement de l'ion moyen dans la maille peut-être légèrement, comme ici selon b, ou fortement accentué, comme selon c, et parfois tout à fait irrégulier et imprévisible en fonction de la température, jusqu'à effectuer même un mouvement de va-et-vient, comme c'est le cas ici selon a.

- **Cette étude prouve ainsi, pour la première fois que, contrairement à l'intuition, la position des atomes de la molécule moyenne au cours de la conversion de spin graduelle n'est pas aisément déductible des structures HS et BS moyennant pondération par la fraction HS, mais au contraire, la molécule moyenne adopte un chemin tout à fait original et *a priori* imprévisible pour évoluer de sa configuration HS à sa configuration BS.**

Elle démontre expérimentalement que le choix de traiter en structure moyenne est cohérent et que l'**on ne peut pas s'affranchir du terme d'interaction HS/BS dans ce cas**. Le déplacement de l'ion Fe^{II} du Fe-AzA au cours de la SCO prouve en effet que l'approximation qui consiste à égaler le facteur de structure de chaque pic de Bragg à la somme des facteurs de structure de chaque état, pondérés par leur concentration respective est inexacte, à cause de l'effet thermique qui n'est pas pris en compte. Seule une étude multi-structurale en température pour déterminer les effets de la conversion de spin, alliée à la connaissance du comportement en température d'un composé isomorphe ne transitant pas, permet de mettre à jour l'antagonisme entre les effets thermique et de la SCO.

Voyons maintenant comment se répercutent les changements structuraux aux différentes échelles.

III-3-3 Géométrie de l'octaèdre de coordination

Un des objectifs de ce travail est l'étude fine de l'évolution de la structure du composé à conversion de spin Fe-AzA tous les 5K, et en particulier de la première sphère de coordination de l'ion Fe^{II} par le suivi de l'évolution des atomes d'azote qui la constituent (figure 18). L'évolution des paramètres géométriques caractéristiques servant à décrire les composés octaédriques du Fe^{II} de cette famille est ainsi analysée. Un travail analogue peut être mené sur les données correspondant au composé à base de zinc. Toutes les valeurs numériques de cette partie sont issues de l'affinement des structures obtenues grâce aux collectes des deux composés isostructuraux.

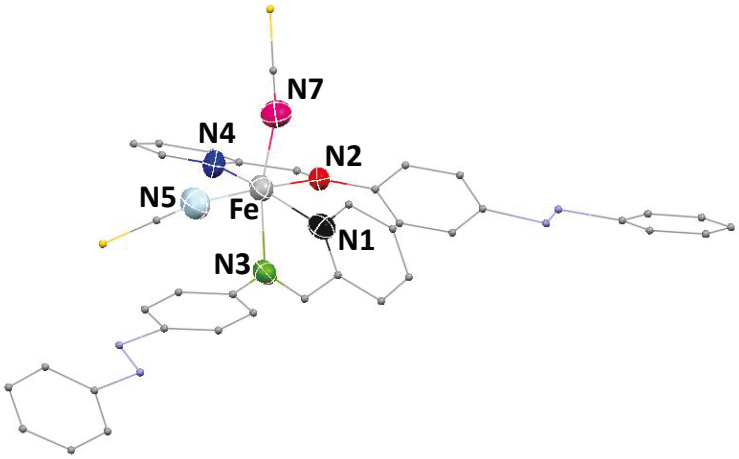


Figure 18 Vue de la molécule de Fe-AzA à 290K, les atomes de fer et d'azote de la première sphère de coordination sont mis en évidence.

III-3-3-1 Distances Fe…N

➢ La moyenne des 6 longueurs de liaisons Fe-N à 290K dans l'état HS vaut $\langle d_{Fe\text{-}L} \rangle$ = 2,154 (2) Å, ce qui est assez faible par comparaison avec les composés de la même famille, pour lesquels $\langle d_{Fe\text{-}L} \rangle$ varie entre 2,146(5) Å et 2,174(5) Å. A 105K, dans l'état BS, $\langle d_{Fe\text{-}L} \rangle$ = 1,960 (1) Å. La variation Δr au cours de la SCO est de Δr=0,194 (2) Å, ce qui représente une contraction de cette longueur moyenne de presque 9%. Cette contraction se fait graduellement sur tout le domaine de température de la conversion. Comme attendu, l'allure de l'évolution de $\langle d_{Fe\text{-}L} \rangle$ avec la température rappelle celle du magnétisme de ce composé (figure 19). Cette évolution est parfaitement réversible et reproductible. Notons que la contraction Δr est habituellement plus élevée dans les complexes de la famille des $[Fe(PM\text{-}L)_2(NCS)_2]$, elle vaut ~0,21 Å. Cette plus faible contraction des liaisons Fe-N dans Fe-AzA peut indiquer une conversion légèrement incomplète, en accord avec l'étude Mössbauer de la partie III-1-3-2-2.

La comparaison avec le composé isostructural au zinc montre que ce raccourcissement de la longueur moyenne $<d_{Fe\text{-}L}>$ est presque uniquement lié au phénomène de SCO. Dans le composé à base de zinc, la distance $<d_{Zn\text{-}L}>$ ne diminue que de 0,2%, passant de 2,168 (2) Å à 290K à 2,164 (1) Å à 90K (figure 19).

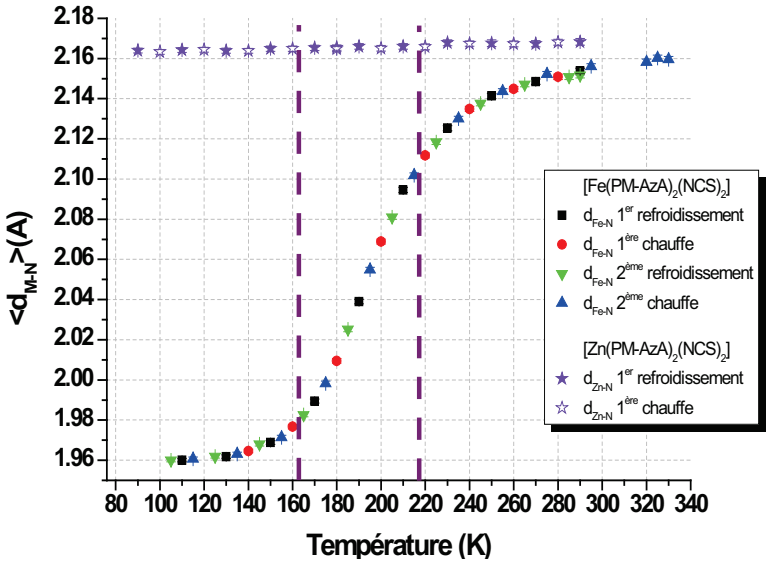


Figure 19 Evolution (en Å) de $<d_{M\text{-}L}>$, (M=Fe, Zn), longueur moyenne des distances Fe-N du Fe-AzA au cours des deux cycles thermiques, et des distances Zn-N du Zn-AzA au cours d'un cycle. Les deux lignes en tirets verticales définissent le domaine de température $\Delta T_{80\text{-}20}$ du Fe-AzA (toutes les données sont issues de l'affinement des structures).

➢ Les 6 ligands du fer étant similaires deux à deux, on peut s'attendre à ce que les longueurs de liaison Fe-N soient semblables deux à deux. De plus, dans la famille des composés $[Fe(PM\text{-}L)_2(NCS)_2]$, les liaisons Fe-NCS sont toujours plus courtes que celles liants le fer aux autres ligands [Guionneau 2004]. Enfin, le classement des longueurs de liaison dépendant de la nature chimique des ligands, et en particulier du nombre d'électrons impliqués dans le contact, il n'a aucune raison de changer avec la température. L'étude de chacune des distances Fe-N individuelle confirme ces considérations (tableau 9) : les liaisons s'apparient deux à deux suivant leur nature chimique, les liaisons Fe-N_5 et Fe-N_7 appartenant aux bras thiocyanates sont les plus courtes, elles mesurent toutes deux 2,055(4) Å à 290K. Les liaisons homologues Fe-N_2 et Fe-N_3 entre l'ion Fe(II) et l'atome d'azote d'une fonction imine sont les plus longues, respectivement 2,265(3) Å et 2,240(3) Å à 290K, et les liaisons Fe-N_1 et Fe-N_4 liant les atomes d'azote des cycles pyridines au Fer(II) sont intermédiaires, respectivement 2,150(3) Å et 2,159(3) Å à 290K (tableau 9). Cette distribution initiale des longueurs de liaison Fe-N à 290K reste respectée dans les deux états de spin purs, ainsi que tout au long de la conversion, de même que l'appariement des Fe-N deux à deux (figure 20).

Tableau 9 Longueurs (en Å) des liaisons Fe-N des l'octaèdre de coordination du Fe(II) du Fe-AzA dans les états HS (290K) et BS (105K); à titre comparatif sont données les mêmes liaisons pour le composé isostructural au Zn à 290K et 90K (données issues de l'affinement des structures).

	N pyridyle		N méthylène N-imine		bras thiocyanates	
	Fe…N1	**Fe…N4**	**Fe…N2**	**Fe…N3**	**Fe…N5**	**Fe…N7**
Fe-AzA 290K HS	2,150(3)	2,159 (3)	2,265 (3)	2,240 (3)	2,055 (4)	2,055 (4)
Fe-AzA 105K BS	1,962 (2)	1,971 (2)	1,979 (2)	1,975 (2)	1,936 (2)	1,937 (2)
Zn-AzA 290K	2,126 (4)	2,146 (4)	2,370 (4)	2,309 (4)	2,032 (5)	2,028 (4)
Zn-AzA 90K	2,123 (3)	2,154 (3)	2,329 (3)	2,299 (3)	2,040 (3)	2,040 (3)

La SCO vers l'état BS impose une homogénéisation de toutes ces longueurs de liaison Fe-N, qui varient alors à 105K entre 1,937(3) Å et 1,979(2) Å, tout en gardant leurs valeurs relatives initiales (figure 20)).

L'évolution de ces distances avec la température rappelle celle du magnétisme de ce composé, et la dérivée des évolutions de chacune de ces distances présente un point d'inflexion à 190K, soit la température $T_{1/2}$.

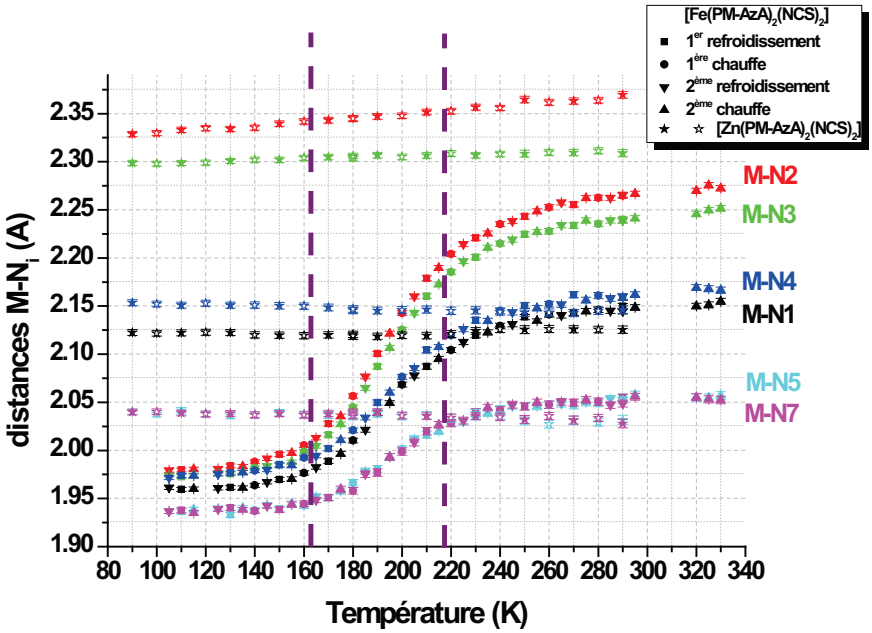


Figure 20 Evolution des longueurs de liaison M-N$_i$ (M=Fe, Zn) (en Å) des octaèdres de coordination du Fe(II) du Fe-AzA au cours des deux cycles thermiques et du Zn(II) du Zn-AzA (symboles étoiles) au cours d'un cycle thermique. Le code de couleurs correspond à celui de la figure 18. Les lignes verticales délimitent le domaine $\Delta T_{80\text{-}20}$ du Fe-AzA (données issues de l'affinement des structures).

Cette partition est même vérifiée pour le composé isostructural au Zn à 290K, les distances Zn-N à température ambiante sont similaires aux distances Fe-N pour les liaisons de l'ion avec les groupements thiocyanates et pyridines. Concernant les liaisons Zn-imine, elles sont plus longues que les liaisons Fe-imine, car l'ion zinc ne peut stabiliser ce ligand par transfert de charge à cause de son

potentiel de troisième ionisation trop élevé, et les imines, au système π^* bas, sont particulièrement affectées [Le Gac 2008]. Cette similitude entre les liaisons Zn-N et Fe(HS)-N se conçoit bien par le remplissage électronique des orbitales (voir I-2-4).

Le composé à base de zinc ne subissant pas de SCO, les distances Zn-N évoluent peu avec la température, et restent similaires aux distances Fe-N de l'état HS.

III-3-3-2 Angles NFeN

Cette étude multi-structurale donne aussi accès au suivi continu de l'évolution individuelle de chacun des angles de l'octaèdre, et permet d'illustrer expérimentalement de façon très minutieuse la distorsion de l'octaèdre de BS à HS, notamment démontrée de façon théorique par Alvarez [Alvarez 2003] (voir chapitre d'Introduction).

Les données, issues de l'affinement des structures des deux composés isostructuraux à base de fer et de zinc, sont regroupées dans le graphe de la figure 21. Là encore, l'évolution de chacun des angles se superpose parfaitement à l'évolution des autres caractéristiques structurales déjà mentionnées, leurs dérivées présentent toutes un maximum à 190K.

Ainsi, on observe effectivement que les angles de morsure des ligands chélates augmentent lors de la conversion HS $\rightarrow$ BS: l'angle N_1FeN_3, tout comme l'angle N_2FeN_4, s'ouvre de plus de 6° lors de la conversion. Les données issues de l'affinement des structures à toutes les températures permettent de vérifier que les distances $N_1…N_3$ et $N_2…N_4$ évoluent peu, elles raccourcissent tout de même d'environ 0,1 Å, ce qui a pour effet de limiter l'ouverture des angles, qui est régie par le raccourcissement des distances Fe-N lors de la conversion HS$\rightarrow$BS.

Tous les autres angles entre ligands PM-AzA s'ouvrent également, de façon plus ou moins importante. Ainsi l'angle N_2FeN_3 s'ouvre de plus de 6°, se rapprochant beaucoup de 90°, alors que les angles N_1FeN_2 et N_3FeN_4, qui, dès la température ambiante sont plus ouverts que l'angle droit, s'ouvrent de moins de 4°. Ce sont les deux seuls angles du polyèdre qui s'éloignent de 90°, du fait du raccourcissement des distances Fe-N et de la rigidité de la molécule.

Enfin, les angles sous-tendus par les ligands thiocyanates, dont un des cotés est FeN_5 ou FeN_7, n'étant pas rigidement liés, se referment, parfois de beaucoup, pour tendre eux aussi vers 90°.

Les valeurs numériques des angles du polyèdre de coordination du fer dans les états HS et BS, à 290K et 105K, et leurs évolutions, sont données dans le tableau 10 suivant :

Tableau 10 Angles NFeN du polyèdre de coordination du Fe(II) du Fe-AzA dans les états HS (290K) et BS (105K), ainsi que leur variation entre ces deux températures (données issues de l'affinement des structures).

	N_2FeN_4	N_1FeN_3	N_2FeN_3	N_1FeN_2	N_3FeN_4
valeur à 290K (°)	74,0(1)	74,4(1)	79,4(1)	90,3 (1)	91,4(1)
valeur à 105K (°)	80,56(8)	80,53(8)	85,92(8)	94,03(8)	94,69(8)
variation (°)	6,6(2)	6,1 (2)	6,5 (2)	3,8(2)	3,4(2)

	N_3FeN_5	N_4FeN_5	N_1FeN_7	N_2FeN_7	N_5FeN_7	N_4FeN_7	N_1FeN_5
valeur à 290K (°)	92,8(1)	92,9(1)	93,8(1)	94,6(1)	95,6(1)	98,5(1)	100,6(1)
valeur à 105K (°)	91,13(8)	92,48(8)	93,86(8)	93,18(8)	90,47(9)	90,79(8)	92,62(8)
variation (°)	-1,7(2)	-0,5(2)	0,1(1)	-1,4(2)	-5,1(2)	-7,8 (2)	-8,0(2)

Le même travail effectué sur le composé à base de zinc montre que les angles du polyèdre de coordination du zinc évoluent très peu avec la température, au maximum de 1,3(2)° (figure 21), ce qui prouve encore une fois que la modification géométrique du polyèdre de coordination du composé Fe-AzA est régie par le phénomène de SCO.

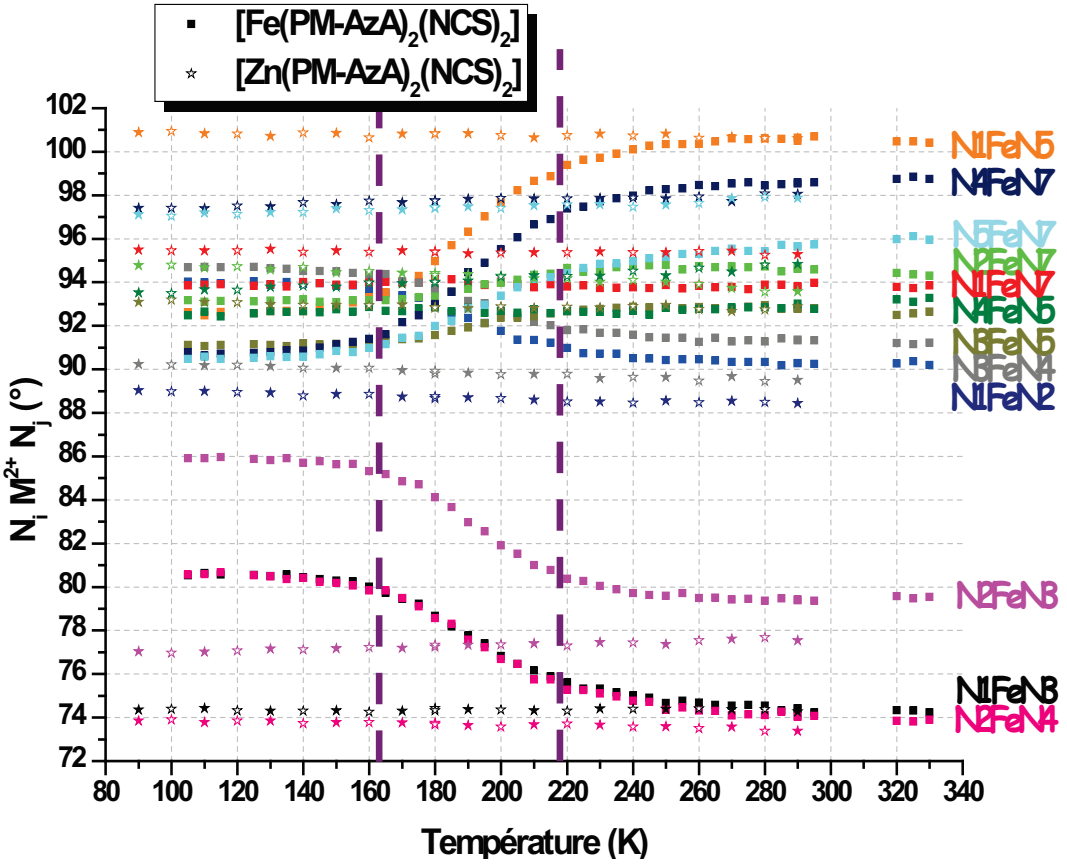


Figure 21 Evolution des angles NMN (M=Fe, Zn) des polyèdres de coordination du Fe-AzA au cours des deux cycles thermiques (symboles carrés) et du Zn-AzA au cours d'un cycle thermique (symboles étoiles). Les barres d'erreurs correspondant aux incertitudes données par shelxL sont inférieures aux tailles des symboles (données issues de l'affinement des structures). Voir figure 18 pour numérotation.

III-3-3-3 Distorsion de l'octaèdre

Le paramètre global de distorsion octaédrique Σ, somme des écarts à 90° des 12 angles cis NFeN de l'octaèdre de coordination du métal, renseigne quant à lui sur la forme de l'octaèdre [Guionneau 2002].

L'évolution de Σ (figure 22) est, elle aussi, superposable à celle des autres caractéristiques structurales. L'octaèdre se régularise lors du passage de l'état HS à l'état BS : le paramètre Σ se réduit de 44% entre 290K et 105K, variant de Σ_{HS}= 82,7(4)° à Σ_{BS}= 46,3(3)°, ce qui correspond aux valeurs habituellement rencontrées dans les composés de cette famille [Guionneau 2004, Létard 2008, Buron-Le Cointe 2012] (voir chapitre d'introduction).

Comme attendu, le polyèdre $Zn\text{-}N_6$ du composé à base de zinc évolue peu avec la température, Σ passant de 90,0(5)° à 290K à 88,2(4)° à 90K, soit une réduction d'à peine 2%. Par ailleurs, ce polyèdre est, dès la température ambiante, plus distordu que celui du complexe à SCO.

La comparaison entre les composés à base de fer et de zinc confirme que cette régularisation est elle aussi due essentiellement au phénomène de SCO, découlant du raccourcissement des liaisons Fe-N, comme il a été vu en III-3-2.

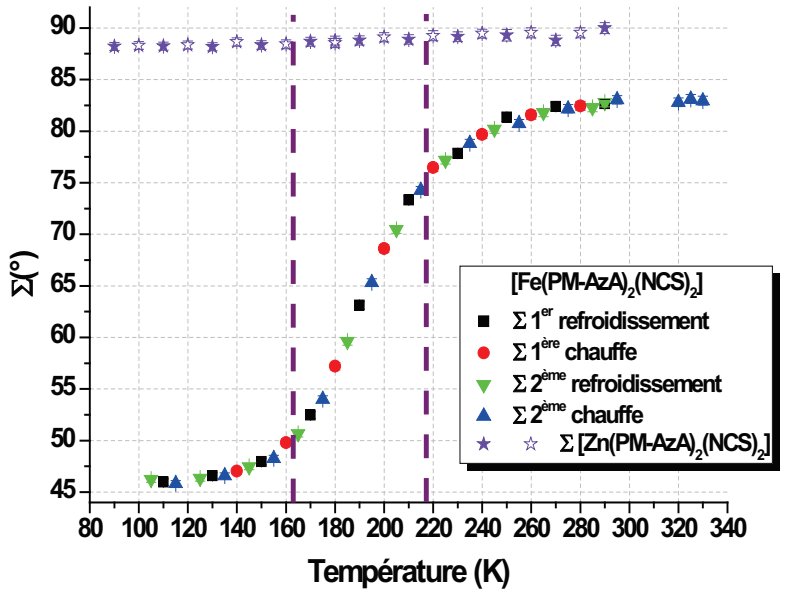


Figure 22 Evolution de la distorsion Σ des octaèdres de coordination du Fe-AzA au cours des deux cycles thermiques et du Zn-AzA au cours d'un cycle thermique.

III-3-3-4 Volume de l'octaèdre

Les composés à SCO du Fe^{II} voient le volume de leur octaèdre de coordination réduire d'environ 25% lors de la SCO, variant de 13,0(2) $Å^3$ à 10,0(1) $Å^3$ entre les états HS et BS [Guionneau

2004]. Le Fe-AzA ne déroge pas à cette règle, le volume de son octaèdre varie de 12,87 $Å^3$ à 290K dans l'état HS à 9,93 $Å^3$ à 105K dans l'état BS, soit 23% de contraction. A titre de comparaison, le volume de l'octaèdre du composé isostructural au zinc passe de 13,06 $Å^3$ à 290K à 12,99 $Å^3$ à 80K soit 0,51% de contraction (figure 23). Cette comparaison prouve encore une fois que la contraction importante observée dans le complexe du fer est massivement causée par le phénomène de SCO. Remarquons que la variation du volume de l'octaèdre lors de la SCO est assez faible, 23%, comparée à celle de 25% habituellement rencontrée dans les complexes du fer(II). Comme dans le cas de la contraction de la distance moyenne $<d_{Fe\text{-}L}>$, on peut voir dans cette variation volumique modérée de l'octaèdre le signe d'une conversion incomplète, que confirme l'étude Mössbauer de la partie III-1-3-2-2.

Le suivi structural tous les 5K du présent travail renseigne de plus sur l'évolution de cette contraction au cours de la SCO (figure 23) : l'évolution du volume de l'octaèdre de coordination du Fe(II) se superpose parfaitement à celle des autres caractéristiques structurales analysées précédemment, et par suite sa dérivée atteint son maximum à 190K.

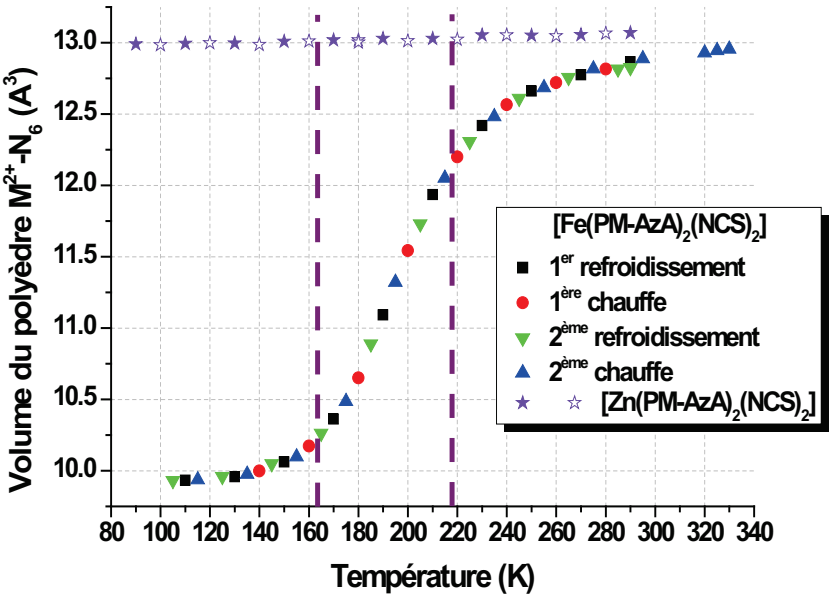


Figure 23 Evolution du volume des polyèdres de coordination Fe-N_6 du Fe-AzA au cours des deux cycles thermiques, et Zn-N_6 du Zn-AzA au cours d'un cycle thermique, calculé à l'aide du programme VOLCAL du logiciel WinGX à partir des coordonnées atomiques, les lignes en tirets verticales délimitent le domaine de température $\Delta T_{80\text{-}20}$ de Fe-AzA.

III-3-3-5 Corrélations entre évolutions magnétique et structurale

Le graphe de la figure 24 est obtenu en superposant l'évolution de la distance moyenne Fer-Ligand $<d_{Fe\text{-}L}>$ (en rouge, et donnée par l'échelle de gauche), à l'évolution du produit $\chi_M T$ déterminé par mesure magnétique sur monocristal (en noir, et donnée par l'échelle de droite) (voir partie III-1-3-2-2). Soulignons que la distance Fe-L moyenne tracée est corrigée de l'effet de la contraction

thermique sur les distances Fe-N, cette contraction a été évaluée à l'aide de la contraction thermique des liaisons Zn-N de l'octaèdre de coordination du Zn-AzA (voir figure 19).

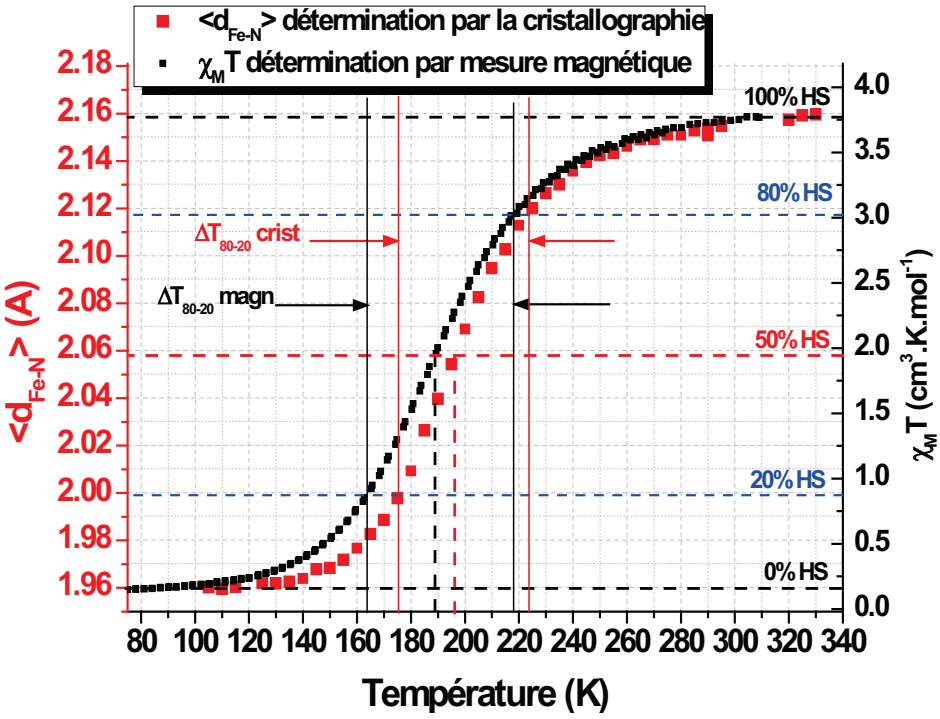


Figure 24 Superposition des évolutions en fonction de la température du produit χ_MT du Fe-AzA déterminé par mesure magnétique sur monocristal (noir) (voir I-3-2-2) et du paramètre cristallographique <d_{Fe-L}> (rouge) déterminé à l'aide de l'étude multi-structurale du Fe-AzA. L'évolution de <d_{Fe-L}> est obtenue après déduction de l'effet thermique déterminé à l'aide de l'étude du Zn-AzA. Les domaines ΔT_{80-20} dans lesquels la fraction HS varie entre 20% et 80% sont indiqués pour les deux déterminations.

Notons que toutes les grandeurs cristallographiques déterminées précédemment, distance <d_{Fe-L}>, angles NFeN, distorsion et volume de l'octaèdre de coordination, se superposent parfaitement entre elles.

La température $T_{1/2}$ est la température pour laquelle la moitié des molécules qui transitent ont transité. Pour les grandeurs cristallographiques et χ_MT, cela revient à déterminer la température pour laquelle les grandeurs physiques ont varié de la moitié de leur variation totale

Ainsi, numériquement,

- la détermination sur SQUID donne : $T_{1/2}$= 189K (voir figure 24 et I-3-2-2),
- les paramètres cristallographiques donnent : $T_{1/2}$= 196K (voir figure 24).

Ces valeurs sont déterminées graphiquement et donc précises à quelques degrés Kelvin près.

Concernant l'allure des courbes, celle de l'évolution des propriétés cristallographiques, comme par exemple la distance moyenne fer-azote représentée sur la figure 24, est similaire à celle de l'évolution du produit χ_MT déterminé par mesure magnétique sur SQUID sur monocristal.

Cependant, une différence d'une dizaine de Kelvin se remarque, principalement dans la moitié BS des courbes. La conversion observée par les variations des paramètres cristallographiques semble moins graduelle que lorsqu'elle est observée au SQUID, le domaine de température$\Delta T_{80\text{-}20}$ déterminé par les paramètres cristallographiques est plus étroit que celui déterminé par mesures magnétiques :

- $\Delta T_{80\text{-}20}$ crist = [175, 223] K= 48K
- $\Delta T_{80\text{-}20}$ magn = [163, 218] K= 55K.

Ces différences de température et d'allure peuvent avoir plusieurs causes :

- Tout d'abord, les protocoles expérimentaux diffèrent beaucoup. Dans le cas de la diffraction X, le cristal, collé sur une tige en verre, est refroidi par un jet d'azote, dans le cas de la mesure SQUID, le cristal est fixé par de la graisse, mis sous vide, puis confiné sous atmosphère d'hélium.
- Une autre source d'erreur pourrai venir de la régulation de la température. En effet, l'erreur sur la température dans le SQUID ne doit pas excéder quelques fractions de Kelvin, par contre, sur le cryostat, l'éloignement entre le cristal et le jet, ou le mauvais alignement du cristal avec le jet pourraient avoir des répercussions possiblement non linéaires sur la température du cristal de plusieurs Kelvin.
- Par ailleurs, ces mesures, effectuées sur de gros monocristaux, sont probablement aussi dépendantes du cristal, de sa forme, de son volume ou encore de ses défauts, notamment concernant le caractère graduel de la conversion. Cela ne peut être exclu puisque ce n'est pas le même cristal qui a été utilisé dans les deux expériences.

Les conditions expérimentales optimales seraient d'avoir un seul monocristal en contact thermique parfait et de travailler avec des temps de mesure longs, permettant une mise en équilibre adiabatique. Enfin, il faudrait pouvoir faire les expériences de diffraction et sur SQUID sur le même cristal.

Il faut souligner enfin qu'une différence similaire de quelques Kelvin entre les températures $T_{1/2}$ déterminées à partir des structure cristallines et des mesures magnétiques sur monocristal a aussi été observée par Shepherd [Shepherd 2012-a], là encore dans le cadre d'une étude multi-structurale d'un complexe à conversion de spin du Fe^{II}. Les différences de température de conversion de spin entre les valeurs issues des mesures magnétiques sur poudre et celles issues des structures cristallines sur monocristal sont en revanche très courantes dans la littérature, mais sont souvent attribuées aux différences volumiques (et surfaciques) inhérentes entre un monocristal et une poudre.

III-3-4 Evolution de la molécule

Après avoir regardé ce qui se passe dans l'environnement moléculaire immédiat du fer, regardons maintenant les caractéristiques de la molécule dans son intégrité.

Un point sur lequel nous allons nous focaliser est la dissymétrie du complexe de Fe-AzA dans sa structure HS à température ambiante. Cette dissymétrie apparaît non seulement au niveau des ligands AzA, dont la géométrie diffère d'un ligand à l'autre au niveau de la double liaison N-N, mais aussi au niveau des bras thiocyanates, dont un crée un contact intermoléculaire fort au contraire de l'autre [Guionneau 2001].

La superposition des structures moléculaires du Fe-AzA dans les états HS et BS (figure 25-gauche) met déjà en évidence un certain nombre de modifications, dissymétriques, qui ont lieu lors du refroidissement. En revanche, la même superposition de structures moléculaires du Zn-AzA à 290K et à 90K (figure 25-droite) ne montre aucune dissymétrie ce qui prouve que l'origine de ces évolutions n'est pas uniquement thermique.

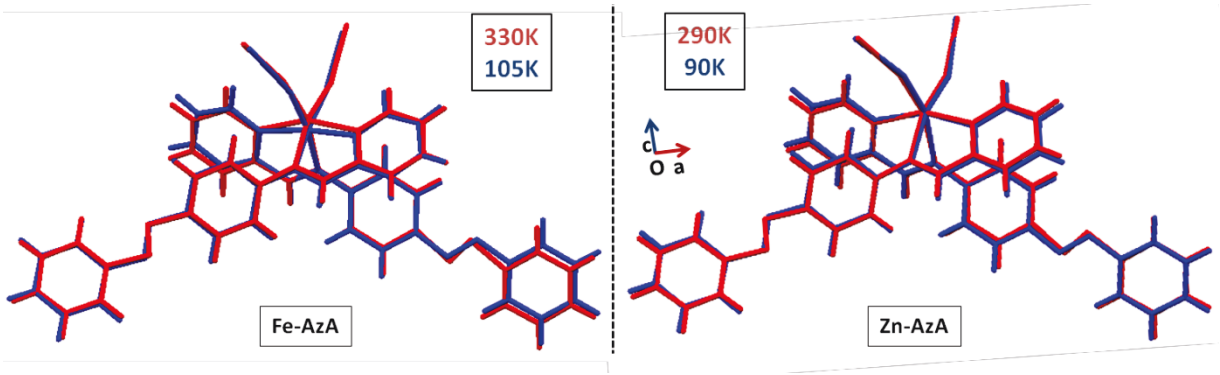


Figure 25 Superpositions des structures moléculaires selon l'axe b, à gauche, du Fe-AzA à 330K (en rouge) et à 105K (en bleu), et à droite du Zn-AzA à 290K (en rouge) et à 90K (en bleu).

A l'aide de l'étude multi-structurale de ce chapitre, ces dissymétries locales peuvent être étudiées en continu tout au long de la SCO et les caractéristiques de ces évolutions, ainsi que la mise en parallèle des comportements des complexes à base de fer et de zinc permettent la mise en relief de corrélations entre structure et comportement magnétique.

Nous nous efforcerons dans cette partie de décrire, pour chaque aspect structural étudié,

- tout d'abord la structure HS du Fe-AzA,
- puis son évolution avec la température,

➢ et enfin nous traiterons le cas du complexe Zn-AzA pour conclure quant à l'origine des modifications observées.

Les symboles ➢ repèreront ces trois aspects.

III-3-4-1 Dissymétrie des ligands AzA

III-3-4-1-1 Géométrie des ligands AzA

Un paramètre rendant compte le mieux de la dissymétrie des ligands AzA est la mesure des angles CNN au niveau des doubles liaisons azote-azote entre cycles benzéniques (figure 26). Ce paramètre sera étudié en détail dans cette partie. Un autre paramètre que nous aborderons, déjà étudié dans le cas d'un autre composé très dissymétrique de cette famille [Létard 2008] est la mesure des angles dièdres entre cycles benzéniques des ligands AzA Φ1 et Φ2, ou encore celle de l'angle dièdre entre le cycle pyridine et le premier cycle phényle du bras AzA attenant α1 et α2 (figure 26).

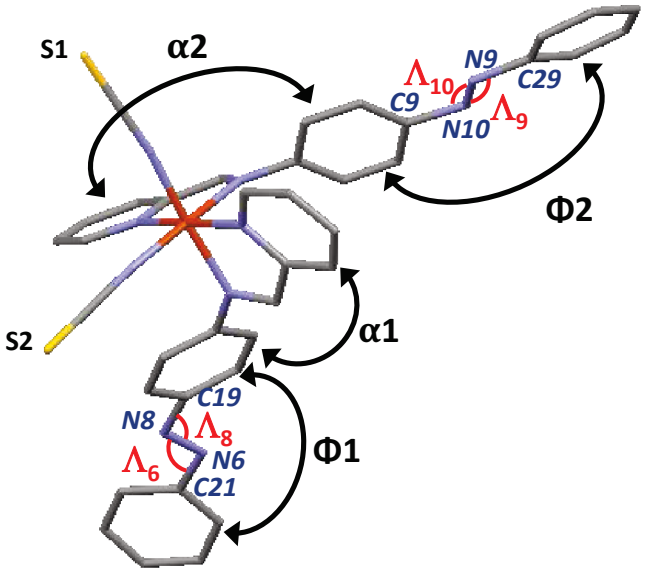


Figure 26 Représentation de la molécule Fe-AzA, nomenclature des atomes d'azote et de carbone d'intérêt, ainsi que des angles Φ et α.

L'étude multi-structurale du Fe-AzA permet de suivre l'évolution des angles C19 N8 N6 et N8 N6 C21 du bras AzA N6-N8, notés Λ_8 et Λ_6 du nom des atomes d'azote N8 et N6 aux sommets des angles, et C9 N10 N9 et N10 N9 C29 du bras AzA N9-N10, notés Λ_{10} et Λ_9 (figure 26). Les courbes de la figure 27 reportent ces évolutions.

Notons que dans la suite de cette partie, toutes les mesures d'angle ou leur évolution en fonction de la température sont des valeurs moyennes sur les quatre angles dans le cas du Zn-AzA, et sur les deux angles de chaque bras dans le cas du Fe-AzA. Le détail des valeurs de chaque angle est disponible dans la figure 27.

➢ A température ambiante, dans le complexe de Fe-AzA, la dissymétrie entre les deux bras est flagrante : du coté du bras N6-N8 les angles Λ_6 et Λ_8 valent en moyenne 105,4(7)° alors que du coté du bras N9-N10, les angles Λ_9 et Λ_{10} sont plus fermés et valent en moyenne 95,1(8)° (figure 27-a)).

➢ Lors du refroidissement, ces angles s'ouvrent, mais leurs évolutions en température diffèrent aussi :

- Les angles du bras N6-N8 évoluent selon deux régimes :

  1- un premier régime entre 290K et 160K où l'ouverture des angles en fonction de la température est de 0,06(1)°/K,

  2- un second en deçà de 160K où cette ouverture est réduite à 0,01(1)°/K.

  Au bilan, ces angles s'ouvrent de 8,2(8)° entre 290K et 110K, passant de 105,4(7)° à 113,6(4)° (figure 27-a), symboles roses et violets).

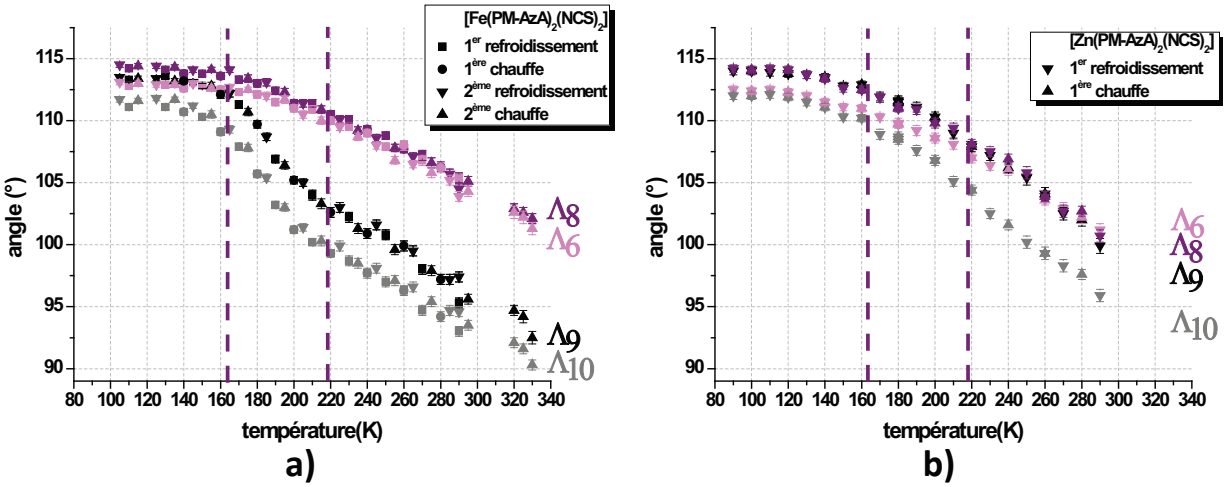


Figure 27 Evolution avec la température des angles Λ_6, Λ_8, Λ_9 et Λ_{10} des bras AzA des deux complexes isostructuraux (voir figure 26 pour définition des angles).

a) Les quatre angles du Fe-AzA

b) Les quatre angles du Zn-AzA

- L'évolution des angles du bras N9-N10 diffère de l'évolution précédente, et trois régimes se distinguent :

  1- Un premier régime entre 290K et 220K au cours duquel les angles s'ouvrent jusqu'à 101,3(8) °, soit une ouverture de 0,09(1)°/K.

  2- Le comportement entre 220K et 160K correspond à une ouverture importante dans le domaine de température correspondant à la SCO, ces angles s'ouvrent en effet de 0,15(1)°/K, pour atteindre une valeur moyenne de 110,8(7)° à 160K.

3- Le dernier régime en deçà de 160K s'apparente au second régime des angles du bras N6-N8, les angles s'ouvrent de 0,02(1)°/K, pour atteindre une ouverture moyenne à basse température de 112,4(5)°.

Au bilan, ces angles Λ_9 et Λ_{10} s'ouvrent de 17(1)° entre 290K et 110K, passant de 95,1(8)° à 112,4(5)° (figure 27-a, symboles gris et noirs).

Ainsi, dans l'état BS, à 110K, les angles des deux bras diffèrent de moins de 2°, et de ce point de vue, la molécule de Fe-AzA est plus symétrique dans l'état BS que dans l'état HS.

L'étude multi-structurale du Fe-AzA montre la dissymétrie des ligands AzA vis-à-vis de leur géométrie, mais aussi de l'évolution en température de celle-ci.

- Dans le cas du complexe Zn-AzA, les géométries des deux bras sont proches, montrant une bonne symétrie de la molécule dès la température ambiante. Les évolutions des différents angles en fonction de la température sont quasiment similaires : en abaissant la température, les quatre angles CNN s'ouvrent de 13,8(4)° en moyenne, et selon deux régimes d'ouverture (figure 27-b)).

1- Le premier régime, entre la température ambiante et 160K, correspond à une ouverture assez importante en fonction de la température : les angles s'ouvrent de 0,09(1)°/K en moyenne,

2- En-deçà de 160K, les angles s'ouvrent moins, de 0,03(2)°/K en moyenne.

Ces angles valent 99(1)° à 290K, et 113,2 (6)° à 90K.

Ainsi, la comparaison des évolutions des deux complexes Fe-AzA et Zn-AzA montre que :

- le bras N6-N8 du Fe-AzA se comporte comme les deux bras AzA du Zn-AzA : aucun changement dans l'évolution des angles de ces bras ne se produit lors de la SCO. Cette similitude de comportement souligne que la SCO n'a aucune conséquence sur l'évolution des angles du ligand N6-N8 du Fe-AzA.
- A contrario, la géométrie du bras N9-N10 est clairement liée à l'état de spin du complexe : dans l'état HS les angles de ce bras sont moins ouverts que ceux du bras N6-N8, et que ceux des deux bras du Zn-AzA. La SCO, en provoquant l'ouverture rapide de ces angles, annule cette dissymétrie, de sorte qu'à l'état BS, les géométries des deux bras AzA du Fe-AzA sont similaires, et identiques à celles des deux bras du Zn-AzA.

- Ces observations sont cohérentes avec l'étude des tenseurs de dilatations (III-1-4) qui ont montré le rôle particulier du bras AzA N9-N10, qui correspond à X1 dans Fe-AzA, et qui subit de forts changements dues à la SCO seule.

En conclusion, du point de vue des bras AzA, la conversion de spin a pour effet de rendre plus symétrique la molécule tandis que la géométrie des bras AzA se révèle, dans son ensemble, considérablement affectée par des effets purement thermiques.

Intéressons nous ensuite à l'évolution des torsions des ligands AzA, Φ1 et Φ2, ou encore à celles des angles entre le cycle pyridine et le premier cycle phényle du bras AzA attenant, α1 et α2 (figure 26).

Nous traiterons uniquement le cas des angles de torsion Φ1 du ligand AzA N6-N8 et Φ2 du ligand AzA N9-N10, et seule l'évolution de Φ2 sera détaillée, le détail de l'évolution des autres angles n'apportant aucune information supplémentaire :

- A température ambiante, la molécule de Fe-AzA présente une asymétrie claire au niveau des angles Φ1 et Φ2, puisque Φ1 vaut 32° et Φ2 28,5°.

- La dissymétrie est conservée en abaissant la température, la torsion Φ1 du ligand AzA N6-N8 augmente de 3° alors que celle Φ2 du ligand AzA N9-N10 diminue de plus de 3°, dans le domaine de température correspondant à la SCO (figure 28, les cercles rouges donnent l'évolution de Φ2).

- Dans le Zn-AzA, les torsions Φ1 et Φ2 augmentent régulièrement, respectivement de 0,4° et de 1,5° environ, lors du refroidissement (figure 28, les carrés noirs donnent l'évolution de Φ2). La comparaison de l'évolution de ces angles Φ1 et Φ2 du Zn-AzA et du Fe-AzA montre que l'effet thermique à tendance à ouvrir légèrement ces angles, alors que la SCO les ouvre ou les referme, et de façon plus importante.

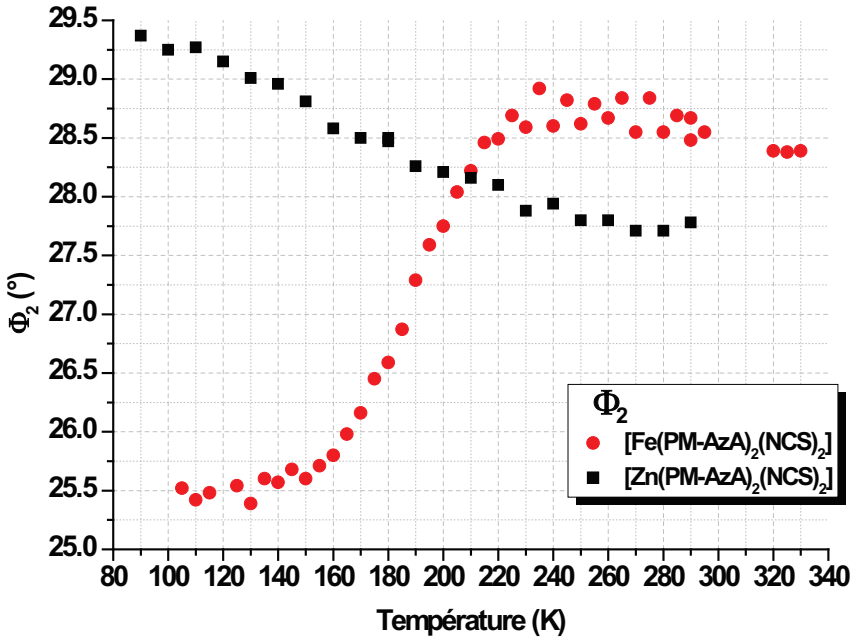


Figure 28 Evolution de l'angle Φ2 (définition en figure 26) des deux complexes Fe-AzA et Zn-AzA au cours des cycles thermiques.

Les autres angles α1, α2 des deux complexes se comportent de façon similaire : ceux du Fe-AzA subissent une évolution considérable dans le domaine de conversion, contrairement à ceux du Zn-AzA qui évoluent peu et de façon régulière sur tout le domaine de température. Par ailleurs, l'évolution de chaque angle dans le Zn-AzA à tendance à symétriser la molécule, alors que dans le Fe-AzA, l'état BS est plus dissymétrique que le HS du point de vue de ces angles.

Ainsi, la géométrie de la molécule est fortement affectée par la conversion de spin qui modifie les angles entre plans des cycles benzéniques et accroît la dissymétrie moléculaire existante dans l'état HS. De ce point de vue, les effets de la conversion de spin sont opposés aux effets thermiques purs.

III-3-4-1-2 Origines des désordres

Pour aller plus avant sur la description et la compréhension de la dissymétrie qui affecte les ligands AzA de la molécule, nous allons nous intéresser maintenant aux paramètres de déplacements atomiques, ADP, paramètres issus des affinements structuraux.

La représentation sous forme d'ellipsoïdes de probabilité de présence des atomes de la molécule de Fe-AzA à 290K obtenue à partir de la résolution structurale issue de la collecte partielle (figure 29-haut), montre que la molécule est très agitée à cette température dans l'état HS. Certains ellipsoïdes ont des formes anormales et/ou des volumes très importants dont la présence dans une structure

d'assez bonne qualité révèle une physique intéressante, et souligne en générale l'inadéquation du modèle utilisé pour l'affinement des atomes concernés [Wilson, 2009]. Notons que la structure complète présente les mêmes caractéristiques [Guionneau 1999, 2001]. Une étude plus détaillée de ces désordres doit passer par un affinement multipôlaire des ADP, qui nécessite des acquisitions structurales extrêmement poussées.

L'étude des désordres par affinement en ADP au premier ordre peut tout de même permettre, en première approche, de mettre à jour les phénomènes physiques sous-jacents. La dissymétrie de la molécule de Fe-AzA déjà soulignée précédemment est, en effet, encore visible sur le désordre, tant au niveau des cycles aromatiques des groupements AzA, dont les atomes de carbone coté N9-N10 présentent des formes plus allongées que ceux du coté N6-N8, qu'au niveau des cycles pyridines, qui présentent eux aussi un désordre important, plus accentué sur le cycle comprenant les atomes C31 et C38 (figure 29). La représentation moléculaire du Zn-AzA à 290K sous forme d'ellipsoïdes (figure 29-bas) met elle aussi en évidence d'importants désordres, similaires à ceux du Fe-AzA, et donc inhérents à cette molécule.

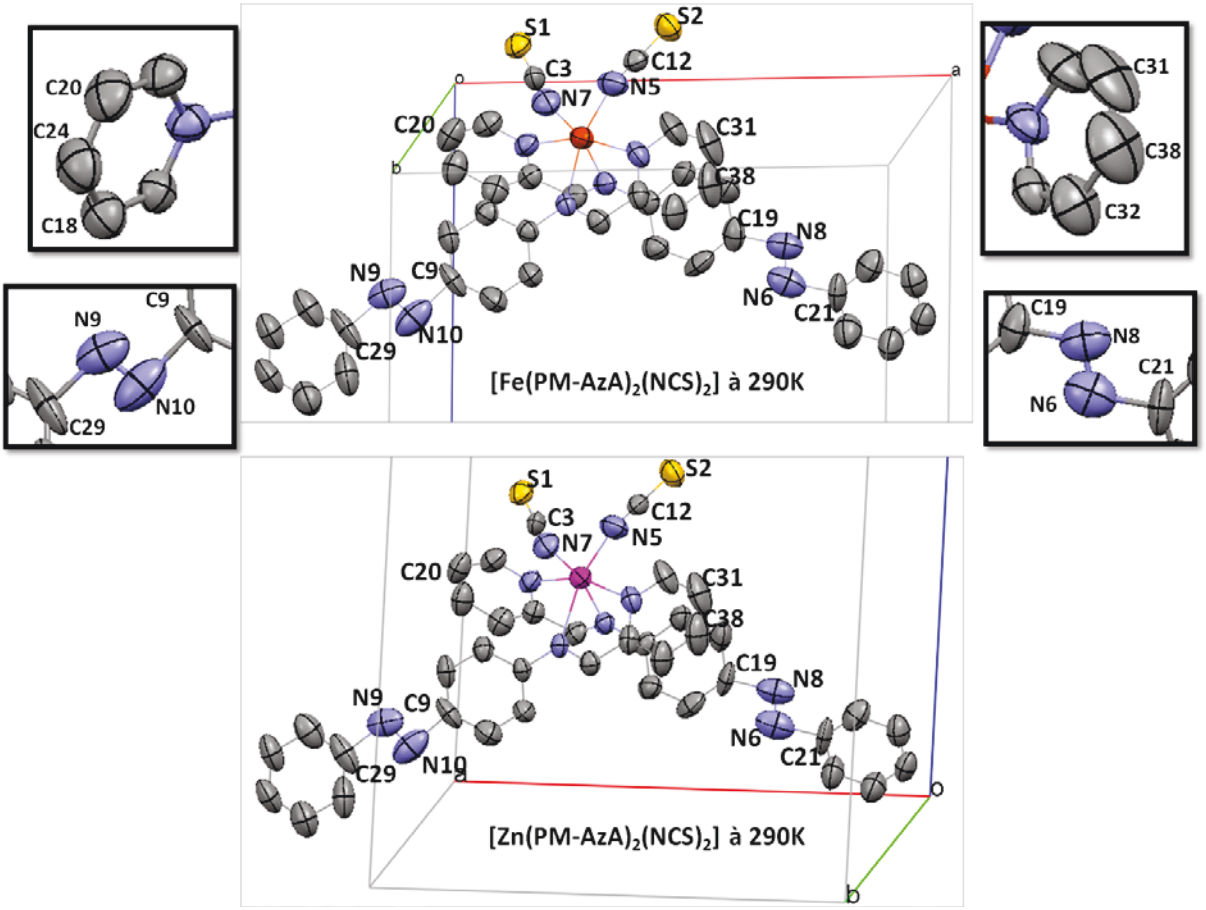


Figure 29 Représentations moléculaires du Fe-AzA (en haut) et du Zn-AzA (en bas) à 290K avec axes cristallins et paramètres de déplacement atomique anisotropes à 50% de probabilité de présence. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Pour mieux se rendre compte des ellipsoïdes de déplacement atomique anisotrope, sont donnés en encart des grossissements de la molécule de Fe-AzA à 290K : les deux paires d'atomes d'azote de chacun des ligands AzA et les deux cycles pyridines.

III-3-4-1-2-a Désordre de position

Les atomes des bras AzA du complexe de Fe-AzA, et notamment les atomes d'azote de ces bras, présentent des ellipsoïdes de forme anormalement allongée (figure 29-haut et 30-b). De même, les ellipsoïdes des atomes de carbone des cycles phényles qui sont liés à ces atomes d'azote, ont des formes aplaties (voir par exemple sur les figures 29 et 30-b), les atomes C9 et C29 du coté N9-N10, et C19 et C21 du coté N6-N8, ainsi que les cycles aromatiques associés). Ainsi, les groupements AzA en intégralité sont désordonnés.

Les mêmes observations peuvent être faites concernant les deux ligands AzA du complexe Zn-AzA (figure 29). Ces formes d'ellipsoïdes révèlent la présence de désordres que nous allons caractériser.

L'observation des cartes de densité de Fourier différence Fo-Fc à température ambiante (figure 30-a)) révèle la présence de pics de densité électronique aux alentours du couple d'atomes d'azote des ligands AzA, marqueurs de la présence de positions secondaires pour ces atomes, ainsi que l'existence de zones de densité électronique négative au niveau des positions nucléaires principales, prouvant que ces positions ne contiennent pas un atome « entier » en moyenne [Muller 2006]. La figure 30 illustre le cas du ligand AzA N9-N10 du complexe Fe-AzA à 290K, mais les mêmes constatations peuvent être faites pour chacun des ligands AzA des deux complexes. Cette représentation dévoile une conformation très minoritaire des atomes de ces ligands, issue d'une rotation de tout le groupement AzA d'environ 180° autour de son axe, de sorte que les atomes de ces deux conformations se situent à peu près dans le même plan (figure 30-c)). Il n'est cependant pas possible d'affiner ces positions secondaires, même en utilisant des données complètes.

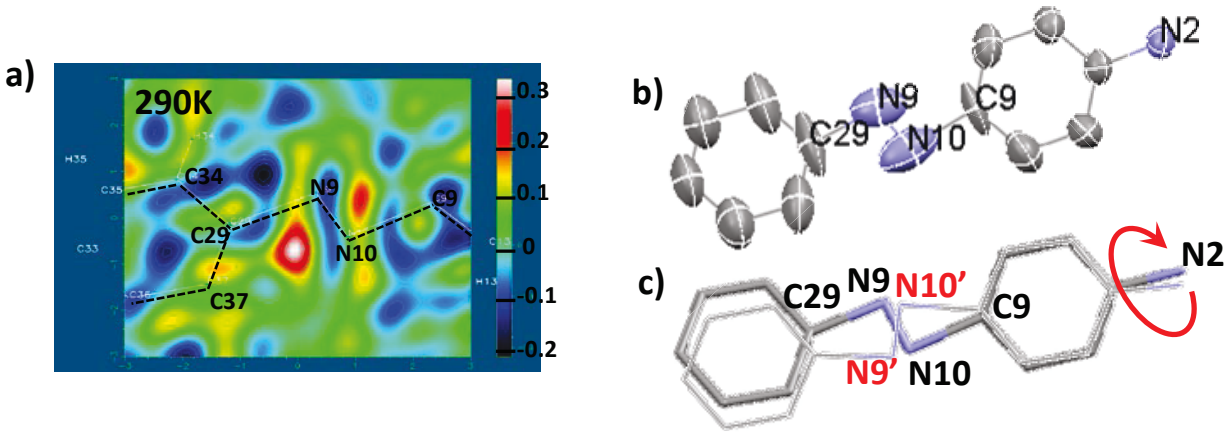


Figure 30 Mise en évidence des deux conformations principales des ligands AzA N9-N10 du Fe-AzA.
a) Carte de densité de Fourier différence Fo-Fc dans le plan défini par les atomes C29, N9 et N10 à 290K du Fe-AzA. Les zones rouges indiquent les résidus électroniques les plus importants, correspondant à la deuxième position possible des atomes N9 et N10.
b) Représentation sous forme d'ellipsoïde à 50% de probabilité du bras AzA N9-N10 du Fe-AzA à 290K.
c) Schéma du désordre de position du ligand AzA N9-N10 du Fe-AzA à 290K. La conformation secondaire N9'-N10' semble issue de la rotation du ligand de 180° autour de l'axe de celui-ci.

Les formes anormales d'ellipsoïdes des atomes des ligands AzA s'expliquent donc par la présence d'un désordre de position [Wilson 2009, Muller 2006] : les multiples positions possibles des atomes n'étant pas modélisables, le programme d'affinement décrit au mieux ces positions à l'aide d'un ellipsoïde unique, et dans le cas d'un désordre non modélisé entre deux positions, cet ellipsoïde a, classiquement, la forme d'un cigare [Muller 2006].

Le plus grand axe des ellipsoïdes des atomes d'azote est quasiment perpendiculaire à celui des ellipsoïdes des atomes de carbone des cycles phényles voisins, ceci s'explique par l'éloignement des positions des pics principaux et secondaires des atomes d'azote. Ainsi, l'ellipsoïde reflète la position principale d'un atome d'azote et la position secondaire de l'autre atome d'azote, plus proche de lui. Dans le cas du ligand N9-N10 du Fe-AzA illustré par la figure 30, l'ellipsoïde de l'atome N9 décrit simultanément la position principale de cet atome et la position secondaire de l'atome N10, notée N10' (figure 30-b) et c)). Cette situation est peu favorable à une bonne description de ce désordre. En conséquence, il est plus aisé de raisonner par la suite sur les atomes de carbone voisins, C9 et C29 pour le ligand N9-N10, dont les ellipsoïdes tiennent bien compte des positions principale et secondaire d'un même atome. Remarquons enfin que, pour la même raison, la distance N9-N10 de 1,084(6) Å mesurée dans Fe-AzA à 290K apparait beaucoup plus courte que la valeur rapportée dans les tables internationnales de cristallographie pour ce type de liaison : C_{aryle}-N=N-C_{aryle} =1 ,255(16) Å [Allen 2006].

III-3-4-1-2-b Influence de la température sur les désordres

Si le type de désordre décrit ici est finalement une caractéristique assez banale dans les matériaux moléculaires en général, le point fort et original de l'étude multi-structurale faite ici est que la résolution des structures cristallines en continu à toute température donne accès au suivi des valeurs des facteurs de déplacement atomique isotropes U_{eq} pour tous les atomes. Les désordres affectant les ligands AzA des deux complexes sont analysés *via* les atomes de carbone C19 et C21 pour le ligand N6-N8 et C9 et C29 pour le ligand N9-N10.

Les évolutions des U_{eq} de ces atomes font l'objet de la figure 31 dans le cas des deux complexes Fe-AzA et Zn-AzA.

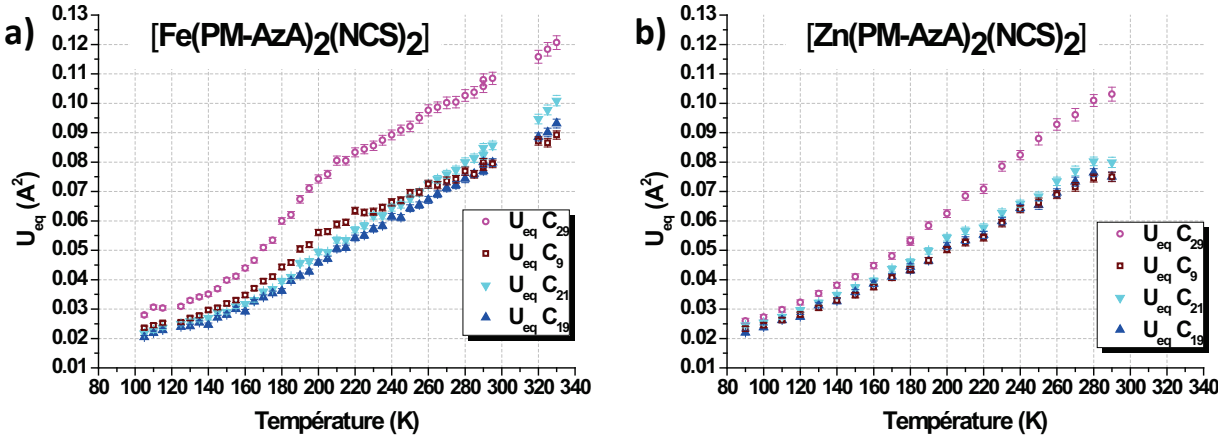


Figure 31 Evolution des paramètres de déplacement atomique isotropes U_{eq} (Å^2) des atomes de carbone C19 C21 C9 et C29 des deux groupements AzA des molécules de Fe-AzA (a) à gauche) et Zn-AzA (b) à droite) en fonction de la température.

➢ Considérons la structure à température ambiante.

L'agitation des atomes des ligands AzA est particulièrement élevée, comparée à celle des atomes dont les ellipsoïdes ont des formes normales. Dans le cas des atomes de carbone voisins des atomes d'azote des ligands AzA, les U_{eq} varient entre 0,08 Å^2 et 0,11 Å^2 selon l'atome (figure 31-a)), alors que les atomes aux ellipsoïdes de forme normale ont des U_{eq} légèrement inférieurs à 0,06 Å^2 à cette température, valeur « habituelle » pour des structures déterminées à température ambiante. L'atome C29 en particulier, et tout le cycle en bout du ligand N9-N10 est plus « agité » que les autres cycles, et ce quelle que soit la température considérée. Ces constatations sont aussi valables dans le cas du Zn-AzA (figure 31-b)), et sont donc indépendantes du phénomène de SCO.

➢ Dans le Fe-AzA, l'évolution des ADP de ces atomes avec la température permet de distinguer le ligand N6-N8 portant les atomes C19 et C21, du ligand N9-N10 portant les atomes C9 et C29. Cette dissymétrie de comportement s'étend à la totalité des ligands AzA, l'agitation de tous les atomes du ligand N6-N8 évolue de la même manière que celle des atomes C19 et C21, et celle de tous les atomes du ligand N9-N10 évolue comme celle des atomes C9 et C29. Les deux ligands seront donc traités indépendamment pas la suite.

Notons que cette dissymétrie des ligands AzA ne se retrouve par contre pas dans le Zn-AzA : les désordres des deux ligands AzA du complexe à base de zinc évoluent de la même manière, et de manière similaire à ceux du ligand N6-N8 du Fe-AzA.

b-1 Cas du ligand N6-N8

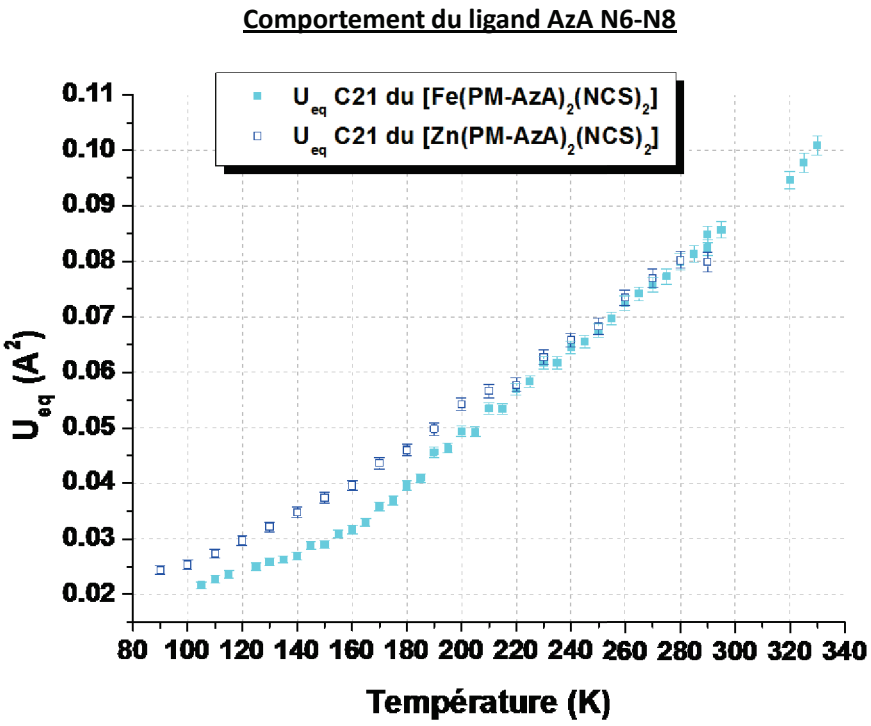


Figure 32 Comparaison des évolutions des paramètres de déplacement atomique isotropes U_{eq} des atomes de carbone C21 des molécules de Fe-AzA et Zn-AzA en fonction de la température.

➢ Considérons l'évolution du ligand N6-N8 du Fe-AzA lors de la SCO. Le paramètre de déplacement atomique isotrope de l'atome C21 diminue lors de l'abaissement de la température du cristal (figure 32). Tout d'abord, cette mise en ordre est assez rapide, et la valeur de U_{eq} diminue de l'ordre de 4,2.10^{-4} Å^2.K^{-1} entre la température ambiante et 160K environ, puis, en-deçà de 160K, cette mise en ordre est moins rapide, de l'ordre de 1,7. 10^{-4} Å^2.K^{-1}. Les valeurs des U_{eq} atteintes à basse température sont parmi les plus faibles mesurées à cette température sur les autres atomes du complexe.

Par ailleurs, l'observation de l'évolution des cartes de densité de Fourier différence Fo-Fc montre la disparition progressive des pics de densité électronique secondaires avec l'abaissement de la température (figure 33). Le désordre observé sur le ligand N6-N8 semble donc un désordre de conformation dynamique, qui disparaît par l'abaissement de la température.

➢ Dans le complexe Zn-AzA, le désordre du ligand N6-N8 se résout lui aussi en abaissant la température, mais moins rapidement que dans le cas du Fe-AzA. En effet, aux températures inférieures à 220K environ, le ligand N6-N8 du Zn-AzA est plus agité que celui du Fe-AzA.

Ainsi, il semblerait que le ligand AzA N6-N8 du Fe-AzA soit plus stabilisé à basse température que le ligand du Zn-AzA, ceci pourrait être lié à un renforcement des contacts intermoléculaires existant au niveau de ce bras AzA dans le complexe à SCO.

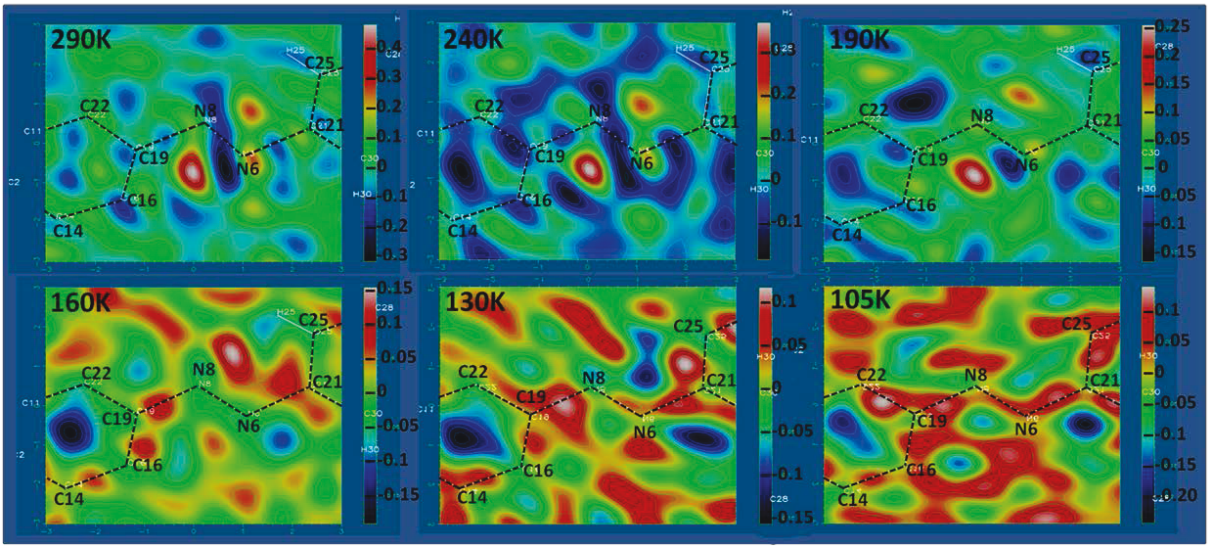


Figure 33 Cartes de densité de Fourier différence Fo-Fc dans le plan défini par les atomes C19, N6 et N8 du complexe Fe-AzA à différentes températures. Les zones rouges indiquent les résidus électroniques les plus importants. L'échelle de couleur à droite de chaque image donne l'intensité des résidus en électron.

b-2 Cas du ligand N9-N10

➢ L'évolution des U_{eq} des atomes C29 des ligands N9-N10 des deux complexes est représentée figure 34. Cette évolution montre que ces ligands se mettent globalement en ordre lors du refroidissement du cristal. Le désordre des ligands N9-N10 des deux complexes est similaire aux extrémités du domaine de température étudié, avec toutefois, ici encore, une meilleure stabilisation à basse température dans le cas du ligand du complexe à SCO.

En outre, comme dans le cas du ligand N6-N8, l'observation des cartes de densité de Fourier différence Fo-Fc révèle l'existence de pics de densité électronique résiduels de part et d'autre de la double liaison N9-N10, témoignant d'un désordre de conformation, mais contrairement au cas du ligand N6-N8, ce désordre persiste jusqu'aux plus basses températures étudiées dans ce travail. Notons que la structure publiée dans la littérature à 30K [Guionneau 2001] confirme encore la présence de ces résidus au niveau du ligand N9-N10. Ainsi, le désordre à température ambiante du ligand N9-N10 est constitué d'une partie dynamique qui disparaît en refroidissant le cristal, ainsi que d'une partie statique, toujours présente à 30K.

Comportement du ligand AzA N9-N10

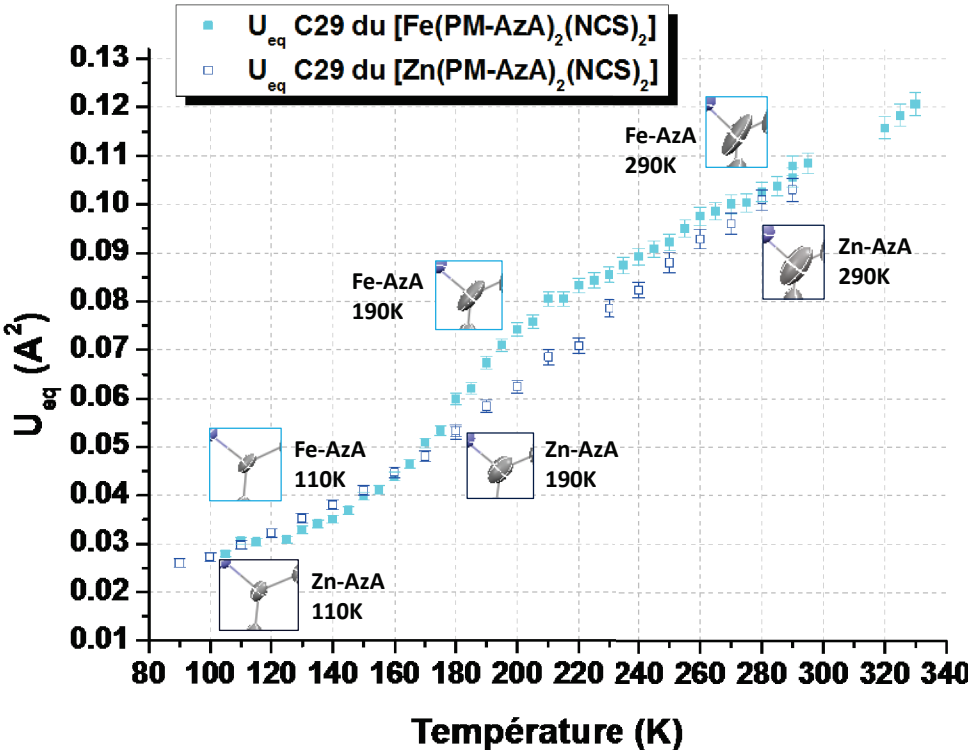


Figure 34 Comparaison des évolutions des paramètres de déplacement atomique isotropes U_{eq} des atomes de carbone C29 des molécules de Fe-AzA et Zn-AzA en fonction de la température, et représentation sous forme d'ellipsoïdes à 50% de probabilité de l'atomes C29 des deux complexes à différentes températures.

➢ Dans le cas du Zn-AzA, les cartes de densité de Fourier des structures issues des collectes partielles ainsi que la collecte complète effectuée à 80K dans le cadre de ce travail confirment, comme dans le Fe-AzA, la persistance de résidus électroniques au niveau de ce ligand, au moins jusqu'aux plus basses températures accessibles avec le dispositif expérimental utilisé.

Enfin, la comparaison de l'évolution des ligands N9-N10 des deux complexes révèle un autre aspect des désordres caractérisant le Fe-AzA, mis en évidence par les évolutions des U_{eq} des atomes C29 par exemple (figure 34). Dans le cas du Fe-AzA, sur la décroissance quasi-linéaire des U_{eq} se greffe une « bosse » entre 280K et 160K environ, dont la contribution est maximale autour de 200K, et qui traduit l'existence d'une contribution supplémentaire au désordre des atomes de ce ligand, d'après l'additivité des contributions des différents désordres agissant sur un atome [Dinutz 1988, Wilson 2009]. Cette « bosse » ne se retrouve pas dans l'évolution des U_{eq} des atomes du Zn-AzA. Un graphe d'évolution des U_{eq} similaire à celui de la figure 34 s'obtient pour les autres atomes de ce ligand, et même ceux du cycle pyridine comprenant les atomes C31 et C38, confirmant la généralisation de ce phénomène non seulement à tout le ligand AzA N9-N10 de ce complexe, mais aussi à une proportion importante de la molécule. Cette contribution apparait dans le domaine de

température correspondant à la SCO, et est inexistante dans le cas du composé diamagnétique à base de zinc, elle est donc liée au phénomène de SCO.

Des parallèles peuvent être faits avec l'étude précédente (partie III-3-4-1-1), purement géométrique, des angles CNN des bras AzA. Cette étude souligne que les modifications géométriques du bras N9-N10 du Fe-AzA sont très importantes au cours de la SCO, et qu'il convient de distinguer une géométrie HS pour laquelle les angles CNN sont proches de 94(2)° à température ambiante, d'une géométrie BS où ils sont proches de 112(2)° à 110K. La résolution structurale fournit une structure que l'on peut interpréter en première approximation comme la moyenne pondérée par la fraction HS de ces deux structures extrêmes lors de la SCO et les ADP font référence à un atome moyen de cette structure [Dunitz, 1988], mais leurs valeurs, quant à elles, rappellent la diversité des géométries existantes, due non seulement au désordre de position des deux conformations du bras mais aussi à celui lié aux deux géométries HS et BS présentes simultanément dans la matrice cristalline. Les ellipsoïdes montrent, par les formes anormales qu'ils adoptent, la complexité des phénomènes qu'ils traduisent.

En conclusion, les ligands AzA du complexe à SCO sont très désordonnés et ce à toute température. En effet, un désordre dynamique anime chacun des ligands, auquel s'ajoute pour le ligand N9-N10 une partie statique, ainsi qu'une troisième contribution dans le domaine de température de la SCO. Ce dernier désordre, vraisemblablement de substitution HS/BS, est dû à la distribution aléatoire des états de spin des molécules en cours de conversion.

En résumé de l'analyse du comportement des ligands AzA de la molécule à partir de nombreux critères structuraux d'investigation, il apparaît que la conversion de spin HS → BS a pour effet de lever partiellement leur dissymétrie alors que l'effet thermique lève partiellement leur désordre. Ces effets sont réversibles et reproductibles. Cette étude met aussi en relief la complexité des comportements en cours de conversion de spin thermique et notamment certains effets contraires de la conversion de spin seule et de l'effet thermique pur.

III-3-4-2 Dissymétrie des ligands thiocyanates

La molécule est affectée d'une autre dissymétrie et d'un autre désordre au niveau des bras thiocyanates.

III-3-4-2-1 Géométrie des bras thiocyanates

L'étude de l'évolution de la géométrie des bras thiocyanates peut se rapporter exclusivement à celle des angles MNS avec M= Fe ou Zn. En effet, l'angle formé par les atomes N, C et S de chaque bras n'évolue pratiquement pas sur toute la plage de température étudiée pour chacun des deux composés (moins de 1,0(3)° d'évolution au maximum), ce qui permet de réduire l'étude à celle de la position de ce bras NCS « rigide » par rapport à l'ion métallique M (figure 35). Par la suite, le bras portant les atomes N7C3S1 sera noté bras S1, celui portant les atomes N5C12S2, bras S2.

Le suivi de l'évolution des angles Fe(Zn)N5S2 et Fe(Zn)N7S1 pour chacun des composés est donné par la figure 36.

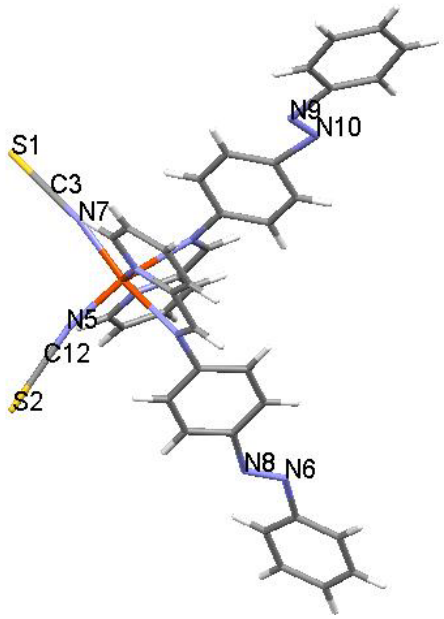


Figure 35 Représentation de la molécule Fe-AzA et nomenclature des atomes d'azote, de carbone et de soufre des deux bras thiocyanates.

- A température ambiante, la molécule de Fe-AzA paraît très symétrique du point de vue de ces angles FeNS puisqu'ils mesurent tous deux 166,0(4)° à 290K (figure 36-gauche)).

- L'évolution des ces angles est par ailleurs identique jusqu'à 240K : les deux angles se ferment légèrement (figure 36-gauche). Entre ~240K et ~150K, c'est-à-dire dans le domaine de température correspondant à la SCO, ces angles s'ouvrent, légèrement dans le cas du bras S2 qui s'ouvre de 1,0(3)°, et de façon importante pour le bras S1, qui s'ouvre d'environ 6,4(2)°. A plus basse température encore, l'angle du bras S1 n'évolue plus et conserve sa large ouverture de 172,3(4)°, alors que l'angle du bras S2 ré-adopte le comportement qu'il avait à plus haute température et se referme légèrement.

➢ Dans le cas du composé à base de zinc, les angles des deux ligands se ferment régulièrement dans le domaine de température étudié, de 4,1(3)° et 3,3(3)° pour les bras S2 et S1 respectivement (figure 36-droite). La température seule a donc pour effet de fermer ces deux angles Fe(Zn)NS.

En dehors du domaine de SCO, l'évolution des angles du Fe-AzA, aussi bien concernant le sens que l'amplitude, correspond à celle des angles du Zn-AzA. L'inversion de l'évolution des angles du Fe-AzA dans le domaine de température de la SCO prouve que c'est bien le phénomène de SCO qui est responsable de l'ouverture angulaire des bras thiocyanates, ainsi que de la dissymétrie de leurs évolutions.

Ainsi, la conversion de spin dans le Fe-AzA, s'oppose à la fermeture « thermique » de l'angle FeNS. L'amplitude de l'action de la conversion de spin aboutit dans ce cas à une forte dissymétrie à l'échelle moléculaire. En effet, du coté S2 les effets thermiques et ceux de la conversion de spin se compensent au final alors que du coté S1 la conversion de spin impose une très large ouverture de l'angle.

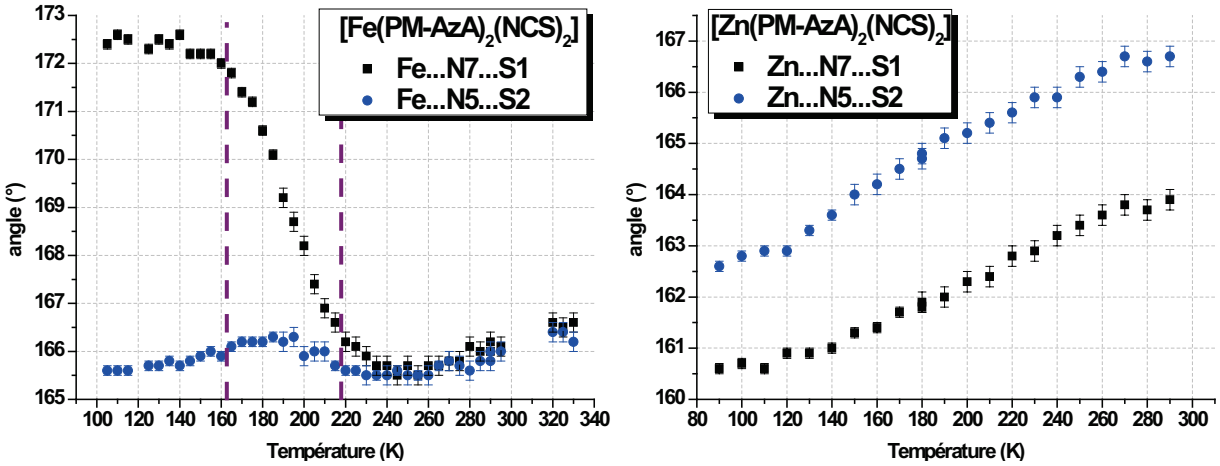


Figure 36 Suivi de l'évolution des angles MN5S2 et MN7S1 pour chacun des composés Fe-AzA (gauche), et Zn-AzA (droite).

Cette évolution des angles des bras thiocyanates a des répercussions sur l'arrangement moléculaire du complexe. En effet, alors que l'étude à l'échelle de l'octaèdre de coordination a montré que lors de la SCO, les distances Fe-N5 et Fe-N7 raccourcissent de 0,118(5) Å, à l'échelle de la molécule, les bras thiocyanates, dont les longueurs sont ici évaluées *via* la distance Fe…S, ne raccourcissent que de 0,073(1) Å coté S2 et de 0,056(1) Å coté S1. Ainsi, malgré la SCO et ses implications au niveau de la première sphère de coordination, les modifications structurales à l'échelle du complexe, comme l'ouverture des angles FeNS, permettent à la molécule de conserver une certaine extension spatiale dans l'état BS.

III-3-4-2-2 Signature de la conversion de spin au niveau des désordres

➢ L'observation des cartes de densité différence Fo-Fc à toutes les températures ne révèle l'existence d'aucun résidu électronique aux alentours des atomes des bras thiocyanates dans les deux complexes étudiés. Par ailleurs, les formes des ellipsoïdes de ces atomes sont conventionnelles à toute température, et seule une augmentation lors de la SCO du volume des ellipsoïdes des atomes des bras thiocyanates du complexe Fe-AzA est décelable, qui ne se retrouve pas dans le Zn-AzA. Celle-ci témoigne d'un désordre que nous allons étudier. Le bras N7C3S1 subit lors de la SCO des transformations géométriques plus importantes que le bras N5C12S2, c'est pourquoi il est choisi ci-dessous pour illustrer la corrélation entre désordre et SCO.

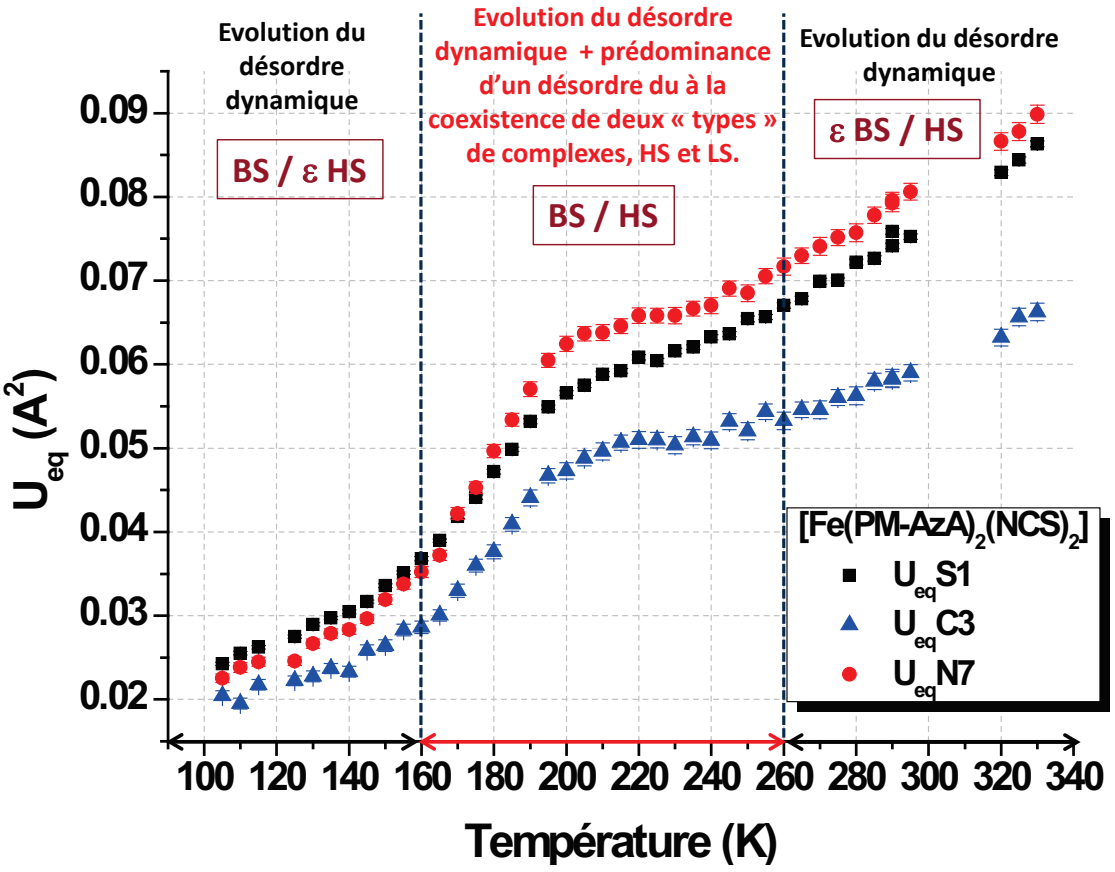


Figure 37 Evolution des U_{eq} des atomes N7, C3 et S1 du Fe-AzA tout au long de la SCO et mise en évidence des contributions des différents types de désordres qui entrent en jeu.

Les évolutions des paramètres de déplacement atomique isotropes des atomes N7, C3 et S1 des deux complexes présentent une diminution régulière lors du refroidissement du cristal, imputable à la mise en ordre du désordre dynamique, à laquelle s'ajoute, dans le cas du Fe-AzA, une contribution supplémentaire dans le domaine de température de la SCO identifiable par la « bosse » qu'elle crée sur cette évolution (figure 37).

Ainsi, comme dans le cas du ligand AzA N9-N10, le bras thiocyanate S1 du Fe-AzA est animé à la SCO d'un désordre de substitution, qui s'ajoute au désordre dynamique évoluant sur tout le domaine de température étudié. Ce désordre dynamique est d'ailleurs l'unique désordre que connaissent les ligands thiocyanates du Zn-AzA, dont les U_{eq} des atomes diminuent régulièrement lors du refroidissement (figure 38). Enfin, notons que contrairement aux ligands AzA du Fe-AzA, dont un seul est animé du désordre de substitution imputable à la SCO, les deux ligands thiocyanates connaissent ce désordre, néanmoins la « bosse » visible sur l'évolution des U_{eq} du bras S2 est de moindre ampleur que celle du bras S1.

L'étude de l'évolution des ADP des atomes des deux complexes informe sur le mécanisme de conversion. En effet, la forte valeur des ADP dans le cas du Fe-AzA au cours de la SCO souligne la présence simultanée des deux types de molécules au sein de la matrice cristalline, *via* la preuve de l'existence d'un désordre de substitution. Dans le cas du Zn-AzA par contre, toutes les molécules de la matrice ont la même structure à une température donnée, et la résolution structurale décrit cette molécule dont la géométrie évolue progressivement avec la température. **Le comportement complexe en cours de conversion de spin est donc encore souligné par cette étude multi-structurale des ADP des bras thiocyanates**.

➢ Enfin, un dernier aspect qui mérite d'être mentionné est la valeur des U_{eq} des atomes du bras S1 du Fe-AzA à basse température, particulièrement faible pour des atomes en extrémité de molécule. La mise en parallèle des U_{eq} de chaque atome du bras S1 des deux complexes montre d'ailleurs que tel n'est pas le cas dans le Zn-AzA (figure 38). Ce fait avait déjà été observé au niveau des ligands AzA des complexes, et prouve que les ligands du composé à SCO sont moins agités à basse température dans la structure BS que ceux du composé à base de zinc. Pourtant, à température ambiante, les ligands du Fe-AzA sont aussi, voire plus agités que ceux du Zn-AzA. **Cette stabilisation à basse température est imputable à la conversion HS→ BS et trouve certainement son origine à l'échelle de l'arrangement cristallin**.

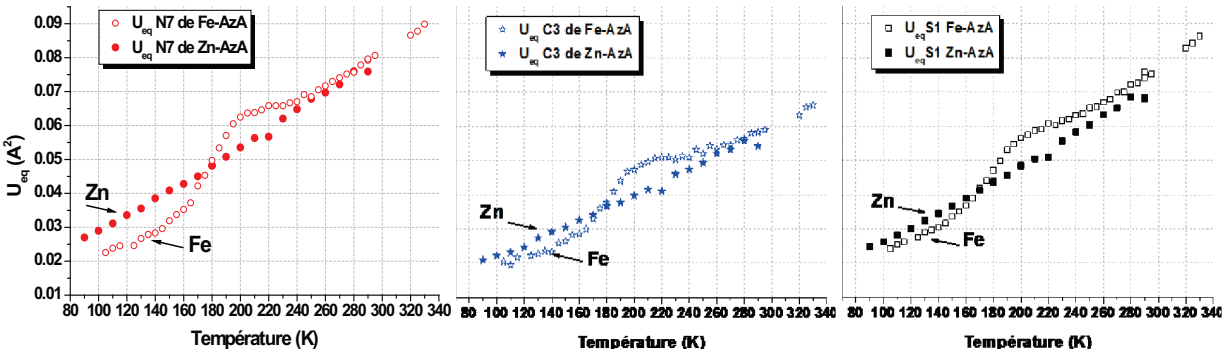


Figure 38 Comparaison des évolutions avec la température des Ueq des atomes N7 (à gauche), C3 (au milieu) et S1 (à droite) des deux composés Fe-AzA et Zn-AzA.

III-3-5 Evolution de l'arrangement cristallin

Comme nous l'avons vu précédemment, lors de la SCO, l'octaèdre de coordination se contracte de 23% de son volume, la maille cristalline se contracte elle aussi, de façon anisotrope, et enfin la structure de la molécule évolue de façon non prédictible. Tout ceci implique qu'on ne peut *a priori* pas prévoir l'impact de la conversion sur l'arrangement cristallin. Le suivi multi-structural offre le moyen de répondre à cette question sans équivoque. En effet, il permet une investigation poussée de l'aspect coopératif du matériau en donnant accès au suivi de l'évolution de la force des contacts intermoléculaires tout au long de la conversion.

L'arrangement cristallin du Fe-AzA décrit des plans de molécules perpendiculaires à l'axe b. La molécule de Fe-AzA interagit avec ses voisines *via* ses ligands AzA, pour créer des contacts C…C intra-plans, et *via* les atomes de soufre de ses ligands thiocyanates pour créer, entre autre, des interactions de type liaisons hydrogène entre plans. Ces interactions ont été mises en évidence dès les premiers travaux sur le Fe-AzA [Guionneau 1999], de même que la dissymétrie de la molécule, notamment au niveau des ligands thiocyanates, et le rôle majeur d'un de ces deux ligands [Guionneau 2001]. De plus, dans la famille des $[Fe(PM\text{-}L)_2(NCS)_2]$, l'étude de complexes isomorphes a confirmé le rôle de la SCO dans le renforcement des interactions à l'état BS [Guionneau 2002], puis finalement, la corrélation entre la force de l'interaction de type liaisons hydrogène *via* l'atome de soufre des ligands thiocyanates et la coopérativité du matériau a clairement été identifiée [Marchivie 2003, Létard 2008].

En raison de leur rôle primordial dans la coopérativité des complexes de la famille du Fe-AzA, les interactions de type liaisons hydrogène entre les atomes de soufre des ligands thiocyanates et les atomes de carbone des molécules voisines sont choisies pour illustrer les modifications de l'arrangement cristallin du Fe-AzA lors de la SCO. On suivra en détail par exemple le contact S1…H5-C5 (cf. figure 39). L'évolution de la structure de la molécule de Fe-AzA (partie III-3-4-2-1) a d'ores et déjà mis en évidence des modifications structurales importantes du ligand thiocyanate S1 lors de la conversion lui permettant de conserver une certaine extension malgré la contraction de la première sphère de coordination. L'étude qui suit s'intéresse à cette interaction intermoléculaire S1…H5-C5. Les suivis multi-structuraux permettent de tracer les évolutions des distances interatomiques S1…C5 et S1…H5 ainsi que celle de l'angle S1H5C5 tout au long de la conversion pour les deux complexes isomorphes (figure 40).

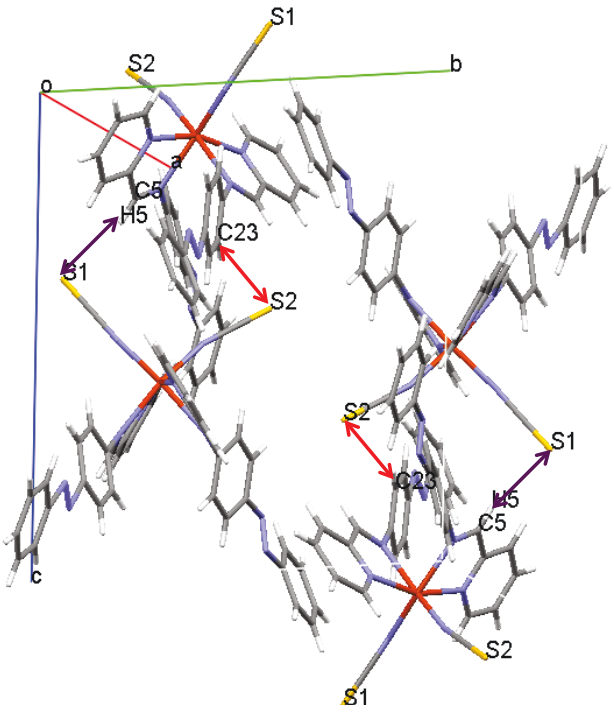


Figure 39 Arrangement cristallin à 290K du composé Fe-AzA, où sont représentées des interactions inter-plan. Les flèches rouges soulignent l'interaction de type liaisons hydrogène S2…H23-C23, les violettes soulignent l'interaction de type liaisons hydrogène S1…H5-C5.

Notons qu'afin de placer précisément les atomes d'hydrogène de cette structure, et ainsi d'obtenir des informations précises sur l'implication de ces atomes dans les contacts intermoléculaires de ce composé, des collectes de diffraction de neutrons ont été tentées sur l'instrument VIVALDI de l'ILL. Les clichés à basse température ont révélé un dédoublement des pics de Bragg, incompris à ce jour, qui disparait à température ambiante. Pour cette raison, ces structures neutrons n'ont pas été collectées. Dans cette étude de DRX les atomes d'hydrogène sont donc placés de façon théorique par rapport aux atomes de carbone auxquels ils sont liés, s'agissant de cycles aromatiques ce positionnement est bien connu et couramment utilisé.

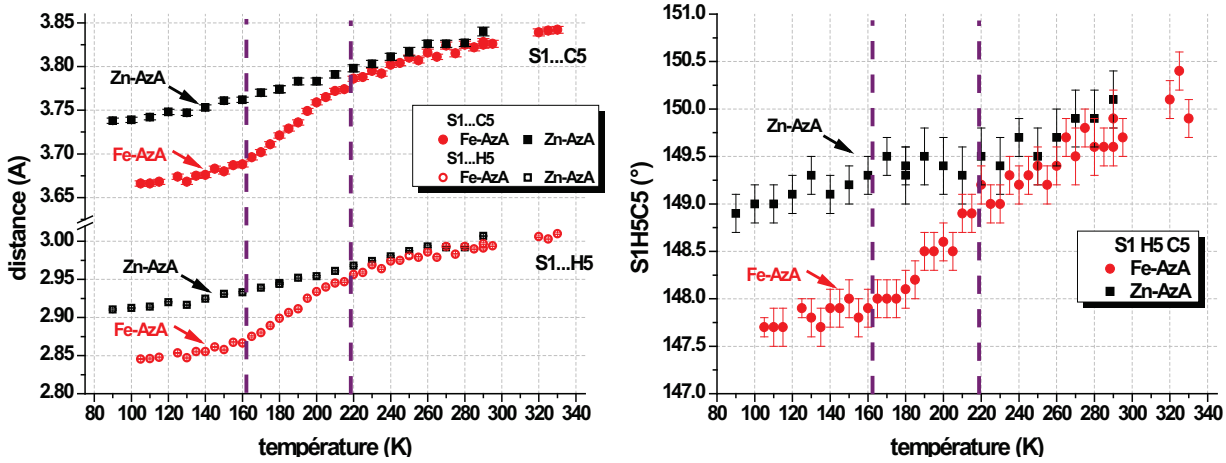


Figure 40 Evolution avec la température de l'interaction de type liaisons hydrogène entre les atomes S1 et C5 pour les complexes du fer (en rouge) et du zinc (en noir). A gauche, évolution des distances S1…H5 (symboles vides) et S1…C5 (symboles pleins) pour les deux composés, à droite, évolution des angles S1H5C5 pour les deux composés (données issues des deux cycles thermiques pour Fe-AzA et d'un cycle thermique pour Zn-AzA.

- Les distances interatomiques S1…C5 et S1…H5 des complexes au fer et au zinc sont du même ordre à température ambiante, S1…C5 mesure respectivement pour les composés à base de fer et de zinc 3,825(4) Å et 3,840(5) Å à 290K, et S1…H5 respectivement 2,991(1) Å et 3,007(1) Å à la même température.

- Ces distances dans les deux composés évoluent de la même façon jusqu'à 220K, température à laquelle les interactions dans le complexe à base de fer commencent à se renforcer. A 110K, les distances interatomiques S1…C5 et S1…H5 du composé à base de fer mesurent 3,666(3) Å et 2,846(1) Å, elles sont plus courtes respectivement de 0,076(5)Å et 0,068(2)Å que celles du complexe à base de zinc.

- Le raccourcissement des distances S1…C5 et S1…H5 uniquement imputable à l'effet thermique est respectivement de 0,098(6)Å et 0,093(2)Å, c'est le raccourcissement observé dans le composé à base de zinc ne présentant pas de SCO. La différence observable entre les deux complexes à 110K est clairement imputable au phénomène de SCO au vu des températures auxquelles a lieu le renforcement des interactions et de l'allure de ce renforcement.

Dans cette interaction de type liaisons hydrogène, l'angle S1H5C5 du composé au fer se ferme de 2,2(4)° entre 290K et 110K, contre 1,1(4)° dans le composé au zinc.

L'autre interaction inter-plan de type liaisons hydrogène S2…H23-C23 mise en évidence sur la figure 39 est moins forte que celle discutée précédemment, et, comme beaucoup d'autres contacts courts caractérisant la structure cristalline du Fe-AzA, la longueur de ce contact dans Fe-AzA et Zn-AzA évolue comme celle de l'interaction S1…H5-C5. En particulier, dans Fe-AzA le renforcement des interactions dû à la SCO est nettement visible. Cette conclusion est en accord avec l'observation de paramètres de déplacement atomique isotropes plus faibles à basse température dans le cas du Fe-AzA que dans celui du Zn-AzA pour les atomes des ligands : pour ces atomes, il avait été suggéré une stabilisation des ligands par un renforcement des contacts intermoléculaires.

Ce travail démontre l'étroitesse du lien entre arrangement structural et SCO. **La conversion de spin seule a pour effet évident de renforcer très significativement les contacts intermoléculaires en BS. Cet effet s'ajoute au renforcement naturel et continu dû à l'effet thermique seul. Au bilan, le réseau de contacts intermoléculaires est beaucoup plus dense en BS qu'en HS. L'état BS est beaucoup plus coopératif que l'état HS.**

III-4- Conclusions

Cette première étude multi-structurale, originale par l'ampleur du nombre de données et l'analyse qui en a suivi, s'avère très riche en conclusions.

Elle prouve tout d'abord la faisabilité de ce type d'étude à partir de collectes partielles, que l'amélioration des instruments, aussi bien au niveau de la précision que du temps de collecte, permet d'obtenir aisément de nos jours pour peu qu'un protocole expérimental rigoureux soit suivi. Elle montre aussi que l'étude multi-structurale, pour être pertinente, doit comprendre un nombre de collectes de données bien supérieur à ce qui est utilisé jusqu'à présent dans ce type d'étude (voir I-1) afin d'aboutir à un suivi quasi-continu du phénomène. La présente étude a été menée de façon pionnière sur un composé qui, *a priori*, ne présente en lui-même que peu d'intérêt pour le développement des matériaux à SCO. Il va de soi qu'il faudrait dans une prochaine étape appliquer cette démarche à l'investigation d'un matériau plus au cœur des problématiques actuelles de la conversion de spin.

Ce type d'étude multi-structurale permet de décrire de façon minutieuse et de visualiser quasiment en « continu » la conversion de spin à diverses échelles, de l'atome à l'arrangement cristallin, et améliore ainsi la connaissance et par suite la compréhension de ce phénomène. Cette étude multi-structurale effectuée non seulement sur un complexe à SCO mais aussi sur le complexe homologue isostructural sans conversion met en évidence les conséquences de la conversion à toutes les échelles. Ainsi, les implications de ce phénomène sont révélées au niveau de la maille, bien que ceci soit déjà accessible par un simple suivi de paramètres de maille du complexe ne transitant pas. Par ailleurs, la résolution des collectes du Fe-AzA et du Zn-AzA permet aussi **le suivi continu de la conversion au niveau de l'ion métallique, de la première sphère de coordination, de la molécule entière et même finalement de l'arrangement cristallin**. Ainsi, l'étude fine des modifications de l'arrangement cristallin a été menée, et les effets propres de la conversion ont été identifiés, grâce à la visualisation du renforcement des interactions intermoléculaires. **Les effets purement imputables à la conversion de spin ont pu être déconvolués de ceux imputables aux effets thermiques purs.**

Notons que la plus petite échelle à laquelle ce type d'étude donne accès est celle des paramètres de déplacement atomique, ADP. L'étude de l'évolution de ceux-ci constitue encore un aspect novateur de ce travail, qui se révèle riche en informations.

En résumé, l'étude des paramètres structuraux montre:

- l'existence d'une **corrélation directe** entre l'évolution des directions de dilatation principales et les paramètres de maille ainsi que le réseau cristallin et les torsions des ligands AzA.
- l'importance du **terme d'interaction HS/BS** dans l'évolution structurale d'un état de spin à l'autre.
- l'existence d'un **désordre conformationnel** au niveau des bras AzA, dont l'importance est dépendante de la température. Cette information ne pouvait être obtenue que de ce type d'étude. Par ailleurs, **ce désordre est indépendant du phénomène de SCO**, mais inhérent à la structure même de la molécule de $[M(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$.
- la présence simultanée de deux entités géométriquement différentes au sein de la matrice cristalline du Fe-AzA au cours de la SCO, les molécules dans l'état HS et celles dans l'état BS. Cette présence simultanée est à l'origine d'un **désordre de substitution**, évoluant lui aussi avec la température, comme la fraction HS.
- que dans ce type de composé $[M(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$, **le renforcement de la coopérativité** à basse température est fortement exacerbé par le phénomène de SCO par rapport à un effet thermique seul.
- la **déconvolution fine** des effets dus à la SCO seule des effets thermiques purs, résumée dans le tableau ci-dessous :

Déconvolution des conséquences structurales d'un refroidissement de **300 à 100 K** dans Fe-AzA	
La conversion de spin seule :	**L'effet thermique pur :**
-modifie le volume de la maille de **1,6%**	-modifie le volume de la maille de **2,9%**
-induit une contraction anisotrope de plus grande variation selon **c**	-induit une contraction anisotrope de plus grande variation selon **b**
-rigidifie le réseau cristallin selon b	-rigidifie globalement le réseau
-modifie fortement la géométrie de l'octaèdre $\mathbf{FeN_6}$	-**n'agit pas** sur la sphère de coordination
-symétrise les ligands **AzA**	- affecte les positions relatives des cycles **benzéniques**
-ouvre les angles FeNS des thiocyanates et augmente leur extension, les dissymétrise dans la molécule	-**ferme** les angles FeNS des thiocyanates
	-lève partiellement les forts désordres de la molécule
-**renforce** les contacts intermoléculaires	-**renforce** les contacts intermoléculaires

- En outre, l'étude du Fe-AzA a permis de prouver que dans le cas d'une conversion de spin, l'évolution de la structure entre les états HS et BS ne se déduit pas simplement des deux structures des états purs auxquelles sont appliqués des facteurs de pondération dépendant de la fraction HS, mais doit tenir compte de l'interaction entre molécules de spin différent en particulier lorsque les concentrations deviennent comparables. Le chemin qu'adopte la molécule est bien plus complexe que le glissement progressif de la structure HS vers la structure BS. Un aspect fondamental de la notion de transitions de phase a été ainsi approché.

Ce travail a montré qu'il était intéressant d'étudier les conversions graduelles avec transition isostructurale. Le phénomène de SCO à l'état solide, impliquant différentes échelles, est très complexe. Les nombreuses structures cristallographiques acquises ont permis d'analyser, tout au long de la conversion, les transformations du composé Fe-AzA depuis l'échelle atomique jusqu'à celle de la maille cristalline, et pour la première fois de visualiser la conversion de spin comme un véritable film.

Pour aller encore plus avant sur les différentes échelles que la diffraction permet d'analyser, soulignons que la modification du remplissage électronique de l'ion Fe^{II} ne se répercute pas seulement jusqu'à l'échelle de la maille. Le cristal lui-même, à l'échelle macroscopique, peut se modifier lors de cette respiration de l'ion métallique. Ces modifications pourraient aussi d'une certaine manière être révélées par l'étude cristallographique car elles participent à la forme des pics de diffraction qui témoignent notamment de la mosaïcité du cristal. L'investigation de cet aspect est nouvelle dans le domaine de la conversion de spin et constitue l'objet du chapitre suivant.

Bibliographie du chapitre III

Allen F.H. (**2006**), I.T.C. vol. C, pp. 790-811.

Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., Gualardi A. (**1993**), J. Appl. Cryst. G, 343-350.

Alvarez S. (**2003**), J. Am. Chem. Soc., **125**, 6795-6802.

Budzianowski, A., Katrusiak, A., Szafranski, M. (**2008**), J. Phys. Chem. **B, 112**, 16619–16625.

Buron-Le Cointe M., Hébert J., Baldé C., Moisan N., Toupet L., Guionneau P., Létard J.F., Freysz E., Cailleau H., Collet E. (**2012**), Phys. Rev. B **85**, 064114.

Casati, N., Macchi, P., Sironi, A. (**2009**), Chem. Eur. J. **15**, 4446–4457.

Chandrasekhar K., Bürgi H.B. (**1984**), Acta Cryst. **B40**, 387-397.

Chernyshov, D., Hostettler, M., Törnroos, K.W. & Bürgi, H. B. (**2003**), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **42**, 3825–3830.

Cliffe M. J., Goodwin A. L. (**2012**), J. Appl. Cryst. **45**, 1321-1329.

Dunitz J.D., Maverick E.F., Trueblood K.N. (**1988**), Angew. Chem. Int. Engl. **27**, 880-895.

Farrugia L.J.(**1999**), J. Appl. Cryst., **32**, 837-838

Filhol A. (**1994**), Organic Conductors : fundamentals and applications. Ed. J.P. Farges. Marcel Dekker, Inc., New York, 147.

Goeta, A. E., Howard, J. A. K., Hughes, A. K., O'Hare, D. & Copley, R. C. B. (**2007**), J. Mater. Chem. **17**, 485–492.

Guionneau P., Létard J. F., Yufit D. S., Chasseau D., Bravic G, Goeta A, Howard JAK, Kahn O., (**1999**), J. Mater. Chem., **9**, 985-994.

Guionneau P., Brigouleix C., Barrans Y., Goeta A. E., Létard J. F., Howard J. A. K., Gaultier J., Chasseau D., (**2001**), C. R. Acad. Sci., Ser. IIc: Chim., **4**, 161-171.

Guionneau, P., Marchivie, M., Bravic, G., Létard, J. F. & Chasseau, D. (**2002**), J. Mater. Chem. **12**, 2546–2551.

Guionneau P, Marchivie M, Bravic G, Létard J F, Chasseau D (**2004**), Top. Curr. Chem. **234,** 97.

Guionneau P., Marchivie M., Garcia Y., Howard J. A. K., Chasseau D. (**2005**), Phys. Rev. **B, 72**, 214408.

Haddon R. C., Sarkar A., Pal,S. K., Chi X., Itkis M. E., Tham F. S. (**2008**), J. Am. Chem. Soc. **130**, 13683–13690.

Halcrow M. A. (**2011**), Chem. Soc. Rev., **40**, 4119-4142.

Hashizume D., Miki N., Yamazaki T., Aoyagi Y., Arisato T., Uchiyama H., Endo T., Yasui M., Iwasaki F. (**2003**), Acta Cryst. B**59**, 404–415.

Hirshfeld F.L. (**1977**), Theor. Chim. Acta **44**, 129-138.

Hirshfeld F.L. (**1976**), Acta Cryst. **A32**, 239-244.

König E., Ritter G., Dengler J., Nelson M. (**1986**), Inorg. chem. **26**,3582

König E (**1987**), Progress Inorg. Chem. **35**,527

Ksenofontov V., Levchenko G., Spiering H., Gütlich P., Létard J.F., Bouhedja Y., Kahn O. (1998), Chem. Phys. Lett. **294**, 545-553.

Kusz, J., Spiering, H. & Gütlich, P. (**2000**), J. Appl. Cryst. **33**, 201–205.

Kusz, J., Spiering, H. & Gütlich, P. (**2001**), J. Appl. Cryst. **34**, 229–238.

Kusz, J., Gütlich, P., Spiering, H. (**2004**), Topics in Current Chemistry, Vol. **234**, pp. 129–153. Berlin: Springer Verlag.

Le Gac F., Guionneau P., Létard J.F., Rosa P. (**2008**), Inorganica Chimica Acta **361**, 3519-3524.

Legrand V., Le Gac F., Guionneau P., Létard J.F. (**2008**), J. Appl. Cryst. **41**, 637-640.

a- Létard J.F., Guionneau P., Codjovi E., Lavastre O., Bravic G., Chasseau D., Kahn O. (**1997**), J. Am. Chem. Soc. **119**, 10861-10862.

b- Létard J.F., Montant S., Guionneau P., Martin P., Le Calvez A., Freysz E., Chasseau D., Lapouyade R., Kahn O. (**1997**), Chem. Commun. , 745-746.

Létard J.F., Guionneau P., Rabardel L., Howard J.A.K., Goeta A.E., Chasseau D., Kahn O. (**1998**), Inorg. Chem. **37**,4432-4441.

Létard J.F., Kollmansberger M., carbonera C., Marchivie M., Guionneau P., (**2008**), C. R. Chimie **11**, 1155-1165.

Marchivie M., Guionneau P., Létard J.-F., Chasseau D. (**2003**), Acta Cryst. **B59**, 479–486.

Marchivie M., Guionneau P., Létard J.-F., Chasseau D. (**2005**), Acta Cryst. **B61**, 25-28.

McKinnon J. J., Spackman M. A., Mitchell A. S. (**2004**), Acta Cryst. B **60**, 627-668.

Minkov V. S., Tumanov N. A., Kolesov B. A., Boldyreva E. V., Bizyaev S. N. (**2009**), J. Phys. Chem. **B, 113**, 5262–5272.

Müller P., Herbst-Irmer R., Spek A.L., Schneider T.R., Sawaya M.R. (**2006**), Crystal Structure Refinement-A Crystallographer's Guide to SHELXL, edited by P. Müller, IUCr Oxford Science Publications

Nichol G. S., Clegg W. (**2005**), Acta Cryst. **B61**, 464–472.

Otwinowski Z., Minor W. (**1997**), Methods in Enzymology, Vol. 276, Macromolecular Crystallography, Part A, edited by C. W. Carter Jr, R. M. Sweet, pp. 307-326. New York: Academic Press.

Ovcharenko V. I., Romanenko G. V., Maryunina K. Y., Bogomyakov A. S., Gorelik E. V. (**2008**), Inorg. Chem. **47**, 9537–9552.

Seredyuk, M., Gaspar, A. B., Kusz, J., Bednarek, G. & Gütlich, P. (**2007**), J. Appl. Cryst. **40**, 1135–1145.

Shepherd H.J., Bonnet S., Guionneau P., Bedoui S., Garbarino G., Nicolazzi W., Bousseksou A., Molnár G.(**2011**), Phys. Rev. B **84**, 144107

a- Shepherd H.J., Rosa P., Vendier L., Casati N., Létard J.-F., Bousseksou A., Guionneau P., Molnár G. (**2012**), Phys. Chem. Chem. Phys. **14**, 5265-5271.

b- Shepherd H. J., Rosa P., Fallis I. A., Guionneau P., Howard J. A.K., Goeta E. (**2012**), Journal of Physics and Chemistry of solids **73**, 193-197.

c- Shepherd H. J, Palamarciuc T., Rosa P., Guionneau P., Molnar G., Létard J.-F., Bousseksou A. (**2012**), Angew. Chem. Int. Ed. **51**, 3910-3914.

Sheldrick G.M. (**1997**), SHELSX-97 6 A program for automatic solution of crystal structures. University of Goettingen, Germany. Release 97-2

Siegler M.A., Parkin S., Angel R.J., Pratt Brock C. (**2011**), Acta Cryst. **B67**, 130-143.

Törnroos, K.W., Hostettler, M., Chernyshov, D., Vangdal, B. & Bürgi, H.-B. (**2006**), Chem. Eur. J. **12**, 6207–6215.

Wilson C.C. (**2009**), Crystallography Reviews, Vol **15**, No. 1, 3-56.

Chapitre IV
Mosaïcité et conversion de spin

Un cristal est la répétition régulière idéalement infinie du même motif cristallin (groupement atomique/moléculaire). Mais il n'existe pas de cristal qui ne contienne de défauts. Ces derniers engendrent du désordre, à moyenne ou grande échelle, au sein de la structure. La diffraction masque ce désordre et magnifie la perfection cristalline en n'étant sensible en première approche qu'à la répétition infinie du motif. La résolution de structures cristallines est alors rendue possible avec une très grande précision, mais l'existence des **défauts cristallins** n'est que peu rendue par la résolution structurale. Pourtant, alors que la position et l'intensité des taches de diffraction informent sur la symétrie cristalline et l'empilement cristallin du motif, l'information sur ces défauts est bel et bien elle aussi présente sur les clichés de diffraction, dans **la forme des taches de Bragg** (géométrie moyennée des zones cohérentes de diffraction du cristal) ou dans le bruit de fond, et est traduite notamment par la notion globalisée de mosaïcité cristalline.

La littérature de la cristallographie des molécules biologiques s'intéresse depuis quelques décennies aux techniques d'analyse de ces défauts, telle l'étude détaillée de la mosaïcité. Ces techniques permettent de caractériser et de quantifier les défauts cristallins, et de déterminer les conditions optimales de cristallisation, afin de réduire le désordre.
La mesure de la **mosaïcité** moyenne (isotrope) *via* la largeur d'une réflexion, une fois les contributions instrumentales déconvoluées, fait partie de ces méthodes. Elle a initialement été utilisée comme un indicateur direct de la perfection cristalline [Helliwell 1988, Colapietro 1992]. Elle offre un moyen simple de mesure de la qualité cristalline, indépendante des paramètres instrumentaux. Elle a permis en particulier de caractériser l'amélioration de la qualité de cristaux macromoléculaires synthétisés en microgravité par la réduction de l'étalement mosaïque des taches de diffraction de ces échantillons [Snell 1995, Helliwell 1996, Ng 1997]. A l'aide de ces cristaux plus réguliers, plus homogènes, les cristallographes macromoléculaires accèdent désormais à des structures cristallines plus abouties.

Dans le domaine des matériaux moléculaires à conversion de spin (SCO pour Spin CrossOver), la qualité des cristaux obtenus est généralement très satisfaisante, et s'intéresser au caractère mosaïque de ceux-ci n'a pas semblé primordial jusqu'à présent. Il n'existe pas dans la littérature, à notre connaissance, d'étude structurale du comportement de ces matériaux à transition de spin

jusqu'à l'échelle macroscopique. Or, il s'avère que la connaissance de l'évolution de la cristallinité au passage de la transition apparait comme indispensable afin d'envisager l'utilisation industrielle de ces matériaux dans le domaine du stockage de l'information ou comme moteurs moléculaires par exemple. Il apparait évident de s'interroger, par exemple, sur ce qu'il se passe lors de la SCO au niveau de la qualité cristalline de ces matériaux. Le cristal peut-il être cyclé thermiquement un grand nombre de fois, comme cela semble indispensable pour des applications, ou va-t-il se dégrader au fur et à mesure ? En d'autres termes, quelle peut être la fiabilité dans le temps de composants à base de matériaux à SCO ? Il faut ainsi s'interroger sur les caractéristiques des matériaux qui seront utilisés à des fins industriels. Quel type de matériau souffrira le moins malgré les nombreuses répétitions des changements structuraux liés à la transition de spin, lequel conservera son caractère monocristallin après transition ?

Des propriétés structurales du cristal dépendent certaines propriétés physiques. L'introduction de défauts au cours des SCO pourrait en effet réduire la coopérativité du matériau, et donc modifier ses propriétés magnétiques, en élargissant le domaine de conversion par exemple. L'étude de l'évolution des propriétés magnétiques des complexes pourrait alors fournir un élément de réponse quand à leur fatigabilité. Cependant la littérature ne rapporte pas, à notre connaissance, ce type d'étude du magnétisme de manière systématique sur un très grand nombre de cycles. Les propriétés mécaniques étant elles aussi en général intimement liées aux propriétés structurales, notamment aux défauts, la connaissance de l'évolution de ces dernières sur un grand nombre de cycles mérite, au minimum, une investigation pionnière, objectif de ce chapitre.

Les matériaux à transition de spin abrupte, étant dans l'état totalement HS ou totalement BS, apparaissent de prime abord comme les candidats idéaux en permettant un codage simple de réponse booléenne. Cependant, l'observation de la casse très fréquente à la transition des monocristaux de matériaux à transition du premier ordre amène logiquement à conclure que les changements structuraux sont tels et apparaissent de façon si soudaine que le caractère monocristallin ne peut être systématiquement conservé lors du cyclage thermique de ces composés [Guionneau 2007]. Ainsi, s'intéressant à la propriété de conservation du caractère monocristallin, privilégier des matériaux à conversion douce, et sans réarrangement structural trop important parait dans un premier temps plus approprié qu'étudier les matériaux à transition abrupte.

Dans le contexte général de l'étude des matériaux à SCO, il est temps de s'interroger sur le comportement structural à l'échelle de l'objet, et de se poser des questions, et d'y répondre, sur des notions telles que la fatigabilité structurale [Guionneau 2004]. Ces notions sont nouvelles dans le

domaine de la conversion de spin, mais paraissent néanmoins primordiales. Quelques groupes déjà commencent à explorer ces aspects de vieillissement cristallin, notamment par des techniques de microscopie [Chong 2011].

Ce chapitre propose l'étude du comportement cristallin des matériaux à SCO à l'échelle de l'échantillon par la diffraction des rayons X *via* l'étude de la mosaïcité cristalline. Cette notion de mosaïcité est explicitée dans une première partie.

Cette étude novatrice demande de mettre en place un protocole expérimental rigoureux et strict mis au point grâce à l'étude d'un cristal test qui permet de caractériser parfaitement les contributions expérimentales de l'instrument à la mosaïcité. Ce protocole expérimental, utilisé par la suite, et indispensable pour effectuer une détermination en variation de température fiable et reproductible de cette grandeur, est élaboré dans une seconde partie.

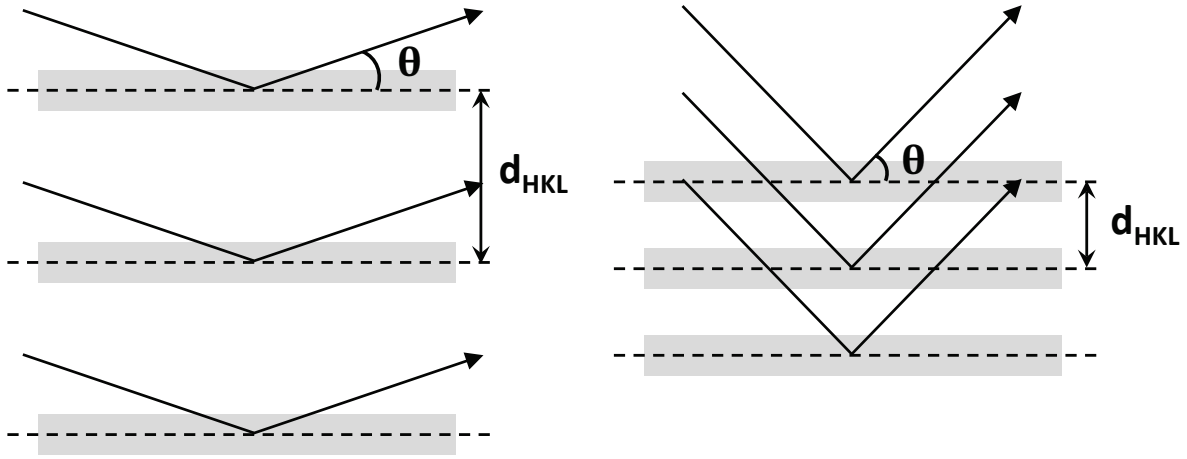
Enfin, cette approche qu'est l'étude de la mosaïcité cristalline appliquée à trois matériaux à conversion graduelle, offre un éventail de comportements différents, étudiés en détails dans une troisième partie.

IV-1- Notion de mosaïcité

IV-1-1 Notion de résolution des réflexions

Le « bon » cristal dépend de l'œil qui le regarde. Pour le joaillier, la taille, la limpidité mais aussi le degré d'impuretés qui donne sa couleur au cristal sont les paramètres essentiels. Pour un cristallographe voulant résoudre des structures cristallines, un « bon » cristal se caractérise par son degré d'ordre interne. Cet ordre à grande distance, ou son manque, dépeint par le concept de mosaïcité, influe grandement sur les propriétés de diffraction du cristal [Snell 2003].

Le moindre désordre, dynamique ou statique, affecte en effet l'intensité des réflexions. Sous l'effet du désordre, par effet de moyenne sur le temps et l'espace, tout se passe comme si les plans atomiques avaient une épaisseur non nulle, de l'ordre de l'écart quadratique moyen du déplacement des atomes par rapport à leur position moyenne (figure 1) [Lauriat 2012]. Cet élargissement détériore les conditions d'interférence entre plans distants de d_{HKL}, puisque les différences de phases sont modifiées. Plus les distances interréticulaires d_{HKL} sont faibles, plus cet élargissement devient considérable par rapport à d_{HKL}, et plus il affecte l'intensité diffractée de ces réflexions [Lauriat 2012].



a) Faibles valeurs de H, K et L
Grandes distances interréticulaires d_{HKL}

b) Valeurs élevées de H, K et L
Faibles distances interréticulaires d_{HKL}

Figure 1 Schéma illustrant l'épaisseur moyenne (en grisée) des plans diffractants, causée par le désordre, dans le cas d'une grande distance interréticulaire par rapport à l'ampleur du désordre (cas a)), et d'une faible distance interréticulaire par rapport au désordre (cas b)) [d'après J.P.Lauriat, 2012].

A partir de la loi de Bragg au premier ordre :

$2d_{HKL} \sin\theta = \lambda$

Avec d_{HKL} : distance interréticulaire caractéristique des plans atomiques (HKL),

HKL étant les indices de Miller (entiers)

on définit la résolution R d'une réflexion : $R_{HKL} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} = d_{HKL}$.

R a ici la dimension d'une longueur. Elle s'apparente à la taille du détail dont cette réflexion HKL fournit l'information, et renseigne ainsi sur la longueur de cohérence cristalline dans la direction perpendiculaire au plan réticulaire (HKL) associé à cette réflexion.

Il découle de cette formule que les réflexions situées à petit angle θ, donc associées à de grandes distances réticulaires, correspondent à une valeur élevée de R, et sont dites de faible résolution. A l'inverse, les réflexions à plus haut θ, qui sont sur le cliché de diffraction d'autant plus rares et faibles en intensité que l'on s'éloigne de l'impact du faisceau direct, sont dites de haute résolution et leurs sont associées de faibles valeurs de R.

Une réflexion mesurée à grand angle de Bragg, donc de haute résolution, provient de la répétition précise d'un élément de taille R= $\frac{\lambda}{2\sin\theta}$ petite : le détail est fin, et le moindre désordre l'affecte. A l'opposé, une réflexion à faible angle de Bragg correspond à une distance réticulaire élevée, et la précision de la périodicité de la structure requise pour contribuer à cette réflexion, de l'ordre de cette distance réticulaire, est plus grossière [Snell 2003, Goeta 2004]. Le désordre affecte donc principalement les réflexions à haute résolution, pour lesquelles d_{HKL} est petite. C'est de la collecte de

ces réflexions, situées à des angles de Bragg élevés, typiquement supérieurs à 30° pour la longueur d'onde Kα du molybdène que l'information nécessaire par exemple à la distinction des atomes d'hydrogène en DRX est accessible. La difficulté est alors d'obtenir des cristaux diffractant à d'aussi grands angles.

IV-1-2 Les différents types de désordre : modèle du cristal mosaïque

Dans cette partie sont décrits les différents types de désordre qui peuvent caractériser des cristaux, ainsi que leur signature sur les images de diffraction.

IV-1-2-1 Le cristal réel est mosaïque

Un cristal « idéal », c'est-à-dire sans défaut, et dont la taille n'excède pas quelques dizaines de micromètres, entre dans le domaine d'application de la théorie cinématique. Celle-ci permet de calculer, lors d'une expérience de diffraction, l'intensité du pic de Bragg résultant des interférences constructives entre les ondes diffractées à l'intérieur du volume total du cristal, par les plans d'atomes du réseau cristallin.

En théorie, dans de plus gros cristaux, l'intensité incidente n'est pas constante dans tout le volume cristallin car une partie est diffractée, une autre absorbée. Par ailleurs, des interférences entre les ondes diffractées, ou avec l'onde incidente peuvent avoir lieu. Tout ceci est pris en compte dans la théorie dynamique de la diffraction.
Or, il s'avère que les effets d'extinction dus au volume du cristal qui justifient la théorie dynamique n'apparaissent que bien au-delà de la limite de quelques micromètres, et la théorie cinématique est encore valable pour des cristaux de quelques dizaines de millimètres [Giacovazzo 1992].

Dès les premières heures de la diffraction comme technique d'analyse des cristaux, en 1922, Darwin interprète ce phénomène en décrivant un cristal comme constitué en fait de blocs cristallins parfaits :

"(A small imperfect crystal) is supposed to be made up of a number of perfect crystals differing slightly in their orientations, and the whole is to be so thin that extinction and absorption are negligible. We shall describe it as *a conglomerate* and the component perfect crystals as *blocks*."[Darwin 1922].

C'est ainsi que le modèle du cristal mosaïque voit le jour, décrivant les cristaux comme des mosaïques tridimensionnelles de blocs cristallins parfaits, appelés domaines, de taille de l'ordre de la centaine de nanomètres, et légèrement désorientés les uns par rapport aux autres. Ce modèle est toujours d'actualité. Pour chacun de ces blocs, la théorie cinématique s'applique et l'intensité diffractée totale est la somme des intensités diffractées par chacun des blocs mosaïques [Giacovazzo 1992].

Dans la suite de ce chapitre, différentes échelles de taille sont utilisées, et il convient de définir le vocabulaire employé.

** **L'échelle microscopique** se rapporte à tout ce qui concerne la structure cristalline à l'échelle atomique, l'étude du chapitre précédent ne concerne que cette échelle, qui va du noyau atomique et son cortège électronique (ADP), à l'échelle de la maille cristalline (arrangement cristallin).*

**** L'échelle mésoscopique** concerne typiquement la taille des domaines cristallins au sens de Darwin, c'est-à-dire la centaine de nanomètres. Par structure mésoscopique s'entend l'arrangement de ces différents blocs cristallins entre eux au sein du cristal macroscopique. Cette échelle est utile dans l'étude des défauts cristallins.*

** Enfin, **l'échelle macroscopique** se rapporte à la globalité du cristal. Dans notre cas, les cristaux ont des tailles adaptées à la DRX ou à la DN, comprises entre le dixième de millimètre et parfois le centimètre.*

Dans le cas d'un cristal mosaïque sans défaut, tous les blocs sont alignés et les contributions de chacun au pic de diffraction se superposent. L'intensité diffractée par ce cristal mosaïque parfait est moindre que celle diffractée par un cristal idéal, mais cependant, elle est bien localisée et se traduit par des pics de diffraction étroits [Snell 2003].

Ce cas de figure est idéal, et en pratique, tous les cristaux présentent divers défauts à différentes échelles :

- les blocs mosaïques sont plus ou moins désorientés les uns par rapport aux autres,
- au sein de ces blocs, ou d'un bloc à l'autre, les paramètres de mailles peuvent varier,
- enfin, divers défauts ponctuels peuvent caractériser la structure.

A tous ces défauts cristallins s'ajoutent des caractéristiques propres à chaque cristal qui ne peuvent pas à proprement parler être qualifiées de défauts dans la mesure où l'ordre n'est pas mis en cause, mais qui induisent tout de même des modifications de forme des taches de diffraction. Ces caractéristiques sont :

- la taille des domaines mosaïques cohérents
- la forme du cristal.

Ces types de défauts, ou caractéristiques, sont détaillés par la suite. Ils se présentent à diverses échelles depuis l'échelle microscopique jusqu'à l'échelle macroscopique, et chacun possède sa signature sur la forme des taches de Bragg.

La modification de la forme des taches de Bragg peut se faire selon deux directions suivant sa cause. Chaque pic de Bragg est caractérisé par deux grandeurs : la norme du vecteur de diffraction $\vec{Q}_{hkl}$ et sa direction. Ces deux grandeurs se traduisent respectivement sur l'image de diffraction par :

- la distance entre la tâche de diffraction et l'impact du faisceau direct, notée $\mathcal{D}_{\theta_{hkl}}$, traduisant l'angle de Bragg θ_{hkl}, qui lui-même traduit une distance réticulaire d_{hkl} par l'intermédiaire de la loi de Bragg,
- sa position sur le cercle de rayon $\mathcal{D}_{\theta_{hkl}}$, qui peut être caractérisée par un angle α_{hkl} défini par rapport à une référence arbitraire, et qui caractérise l'orientation des plans diffractant (voir schéma figure 2).

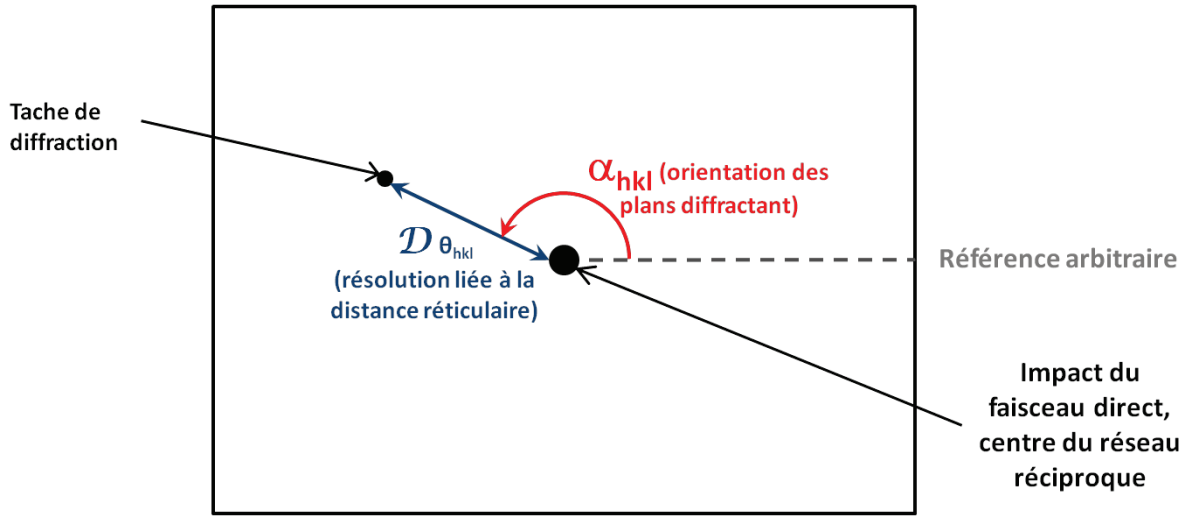


Figure 2 Schéma d'une image de diffraction où sont explicitées les deux grandeurs, $\mathcal{D}_{\theta_{hkl}}$ et α_{hkl}, utilisées dans le texte pour caractériser une réflexion.

Notons que certaines caractéristiques instrumentales et expérimentales influencent aussi la forme des tâches de diffraction. Elles seront abordées dans la partie IV-1-3 suivante, la partie présente étant uniquement dédiée aux défauts cristallins.

IV-1-2-2 Désorientation angulaire des blocs

Ce type de désordre est de loin le plus fréquent. Il se traduit sur le cliché de diffraction par un élargissement des pics de Bragg en arc de cercle car la métrique de l'empilement cristallin reste la

même d'un bloc à l'autre. En effet, soit un nœud hkl d'un bloc qui donne lieu à un pic caractérisé sur l'image de diffraction par la distance $\mathcal{D}_{\theta_{hkl}}$, et la position de la tache sur ce cercle. Le nœud hkl d'un autre bloc mosaïque du cristal, orienté différemment du premier, donnera lieu à un pic caractérisé par le même angle de Bragg θ_{hkl} puisque la distance réticulaire d_{hkl} caractérisant ce nœud ne change pas, mais la direction du vecteur de diffraction étant légèrement différente, ce pic se situera légèrement décalé du pic précédent sur le cercle de rayon $\mathcal{D}_{\theta_{hkl}}$. Le pic hkl du cristal, issu des contributions de chaque bloc mosaïque, aura la forme d'un arc de cercle d'autant plus large que les blocs sont désorientés entre eux (figure 3-2) [Nave, 1998]. Le cas ultime de désorientation angulaire des domaines cohérents n'est autre que la diffraction sur poudre cristalline, et donne lieu à des cercles sur les clichés de diffraction.

IV-1-2-3 Irrégularité des paramètres de maille

Des microdéformations du réseau cristallin, créées par exemple lors de l'application de contraintes, engendrent une dispersion des distances interréticulaires autour de leur valeur moyenne.
Dans ce cas, la direction du vecteur de diffraction est fixée, dictée par le parallélisme des plans (hkl), et par suite α_{hkl} l'est aussi. La distance réticulaire d_{hkl} caractérisant le pic hkl du cristal est par contre variable. D'après la loi de Bragg, une variation de d_{hkl} au sein du cristal se traduit par une variation de l'angle de Bragg θ_{hkl}, donc sur le cliché de diffraction par une variation de $\mathcal{D}_{\theta_{hkl}}$. Ce défaut se traduit donc lui aussi par un élargissement des pics de Bragg, mais cette fois-ci selon une direction radiale (figure 3-3). Cet élargissement est d'autant plus important que la tache de diffraction est éloignée de l'origine du réseau réciproque, il est dépendant de la résolution [Nave 1998, Snell 2003].

Dans un cristal réel, l'orientation des paramètres de maille aussi peut varier légèrement du fait de déformation de type torsion, ou de défauts ponctuels tels que des inclusions, et ceci se traduit comme pour la désorientation angulaire des blocs par un angle de Bragg θ_{hkl} variable, et donc une distance $\mathcal{D}_{\theta_{hkl}}$ variable, puis un élargissement des pics de Bragg en arc, en plus de l'élargissement radial précédent.

IV-1-2-4 Défauts ponctuels

La présence de défauts ponctuels au sein de la matrice cristalline entraîne elle aussi un élargissement des pics de diffraction selon les deux directions radiale et en arc car elle influence aussi bien le parallélisme des plans diffractant que la régularité des paramètres de maille (figure 3-4). Par ailleurs,

ces défauts sont aussi à l'origine d'un bruit de fond sur les images de diffraction, tel que par exemple un fond continu au voisinage des pics de diffraction, appelé diffusion de Huang et caractéristique de défauts ponctuels dus à des déplacements [Huang 1947], ou encore tel que la diffusion diffuse de Laue caractérisant le désordre de composition.

IV-1-2-5 Forme du cristal

La forme des domaines cohérents influe sur la forme des taches de diffraction par l'intermédiaire du facteur de forme. Ce facteur de forme est la transformée de Fourier de la fonction caractéristique du volume cohérent et donne sa forme aux nœuds du réseau réciproque. Or, par propriété de la transformée de Fourier, une petite dimension dans l'espace réel correspond à une grande dans l'espace réciproque de Fourier et réciproquement. Ainsi, une petite dimension du domaine diffractant (de taille inférieure au micron) se traduit par un élargissement des pics de Bragg dans la direction concernée.

IV-1-2-6 Taille des domaines cohérents

Quelle que soit l'orientation des domaines diffractant de façon cohérente les uns par rapport aux autres, leur taille a de l'influence : pour de trop petites cristallites, le réseau ne peut pas être considéré comme infini et les taches de diffraction s'élargissent selon la direction radiale, et indépendamment de la résolution des réflexions. En fait, il n'y a pas assez de mailles dans le volume des cristallites pour donner un pic fin, et la transformée de Fourier de ce volume est alors tronquée. Cet élargissement des taches dû à de très petits domaines cohérents n'est qu'une généralisation dans les trois dimensions de l'influence de la forme des domaines cohérents.

IV-1-2-7 Effet de la température

Les vibrations thermiques du réseau sont à l'origine du phénomène de *thermal diffuse scattering* (TDS). La contribution principale de la TDS est due aux phonons acoustiques, elle est localisée au niveau des pics de Bragg dans l'espace réciproque et est souvent complexe à analyser. Dans une moindre mesure, la TDS peut aussi être due à certains modes optiques des phonons, sa contribution est alors bien plus homogène dans l'espace réciproque, et en pratique elle est déduite simplement de l'intensité d'un pic de Bragg lors de la soustraction du bruit de fond du pic. Enfin, la TDS, comme l'agitation thermique et les vibrations du réseau, est d'autant plus importante que la température du cristal est élevée. Ainsi, l'effet de la température sur les taches de diffraction est d'élargir le pied des

pics de Bragg, sans modifier la finesse du pic, mais en réduisant son intensité maximale (figure 3-5) [Goeta 2004, Lauriat 2012].

IV-1-2-8 Bilan

La figure 3 récapitule l'effet sur les pics de Bragg des désordres vus précédemment.

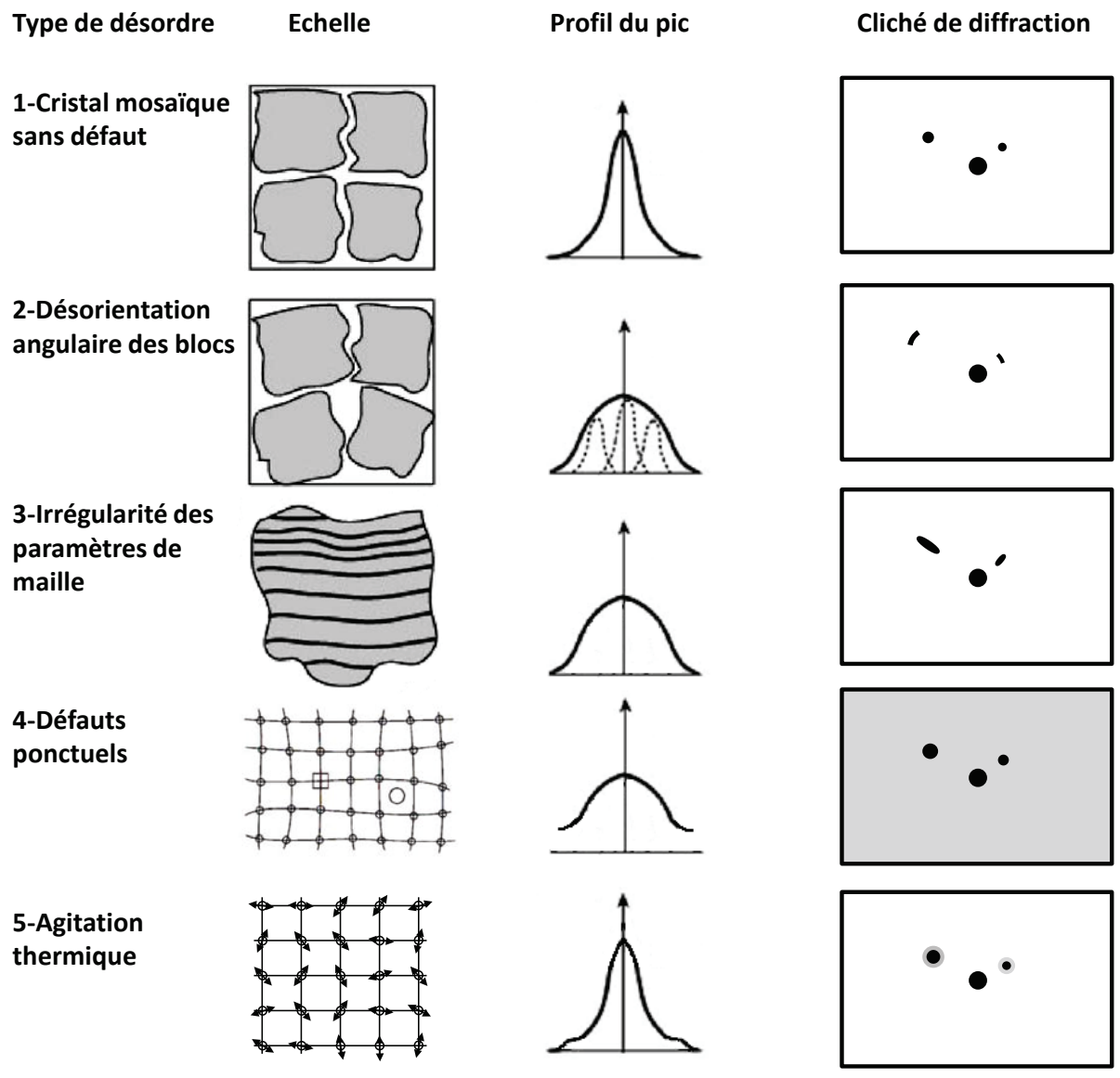


Figure 3 Diagramme schématique illustrant l'influence des diverses propriétés physiques du cristal (à gauche) sur le profil des raies (au centre) et sur un cliché de diffraction (à droite). Voir détails dans le texte [Interprété et complété d'après Snell 2003 et Lauriat 2012].

1- Cas du cristal mosaïque sans défaut, les domaines sont bien alignés, les intensités diffractées par chacun se superposent et donnent naissance à un pic étroit et intense.

2- Les blocs mosaïques sont désorientés, les intensités diffractées par chacun sont légèrement décalées et donnent naissance à un pic étalé en forme d'arc de cercle et d'intensité intégrée constante mais d'intensité maximale réduite.

3- Les paramètres de maille au sein d'un bloc sont irréguliers, des réflexions sont élargies en direction radiale et d'intensité intégrée constante mais d'intensité maximale réduite.

4- La structure cristalline contient des défauts ponctuels (lacunes, inclusion, …), les réflexions sont élargies et atténuées, et baignent dans un bruit de fond continu.

5- Effet de l'agitation thermique, les raies de Bragg sont légèrement atténuées tout en conservant leur finesse, et la diffusion thermique se concentre aux pieds des raies.

IV-1-3 Causes instrumentales d'élargissement des raies

A la largeur des réflexions contribuent la mosaïcité cristalline et les autres paramètres propres au cristal, qui augmentent le volume et modifient la forme des nœuds du réseau réciproque. Des paramètres indépendants du cristal, liés à l'instrumentation y contribuent aussi.

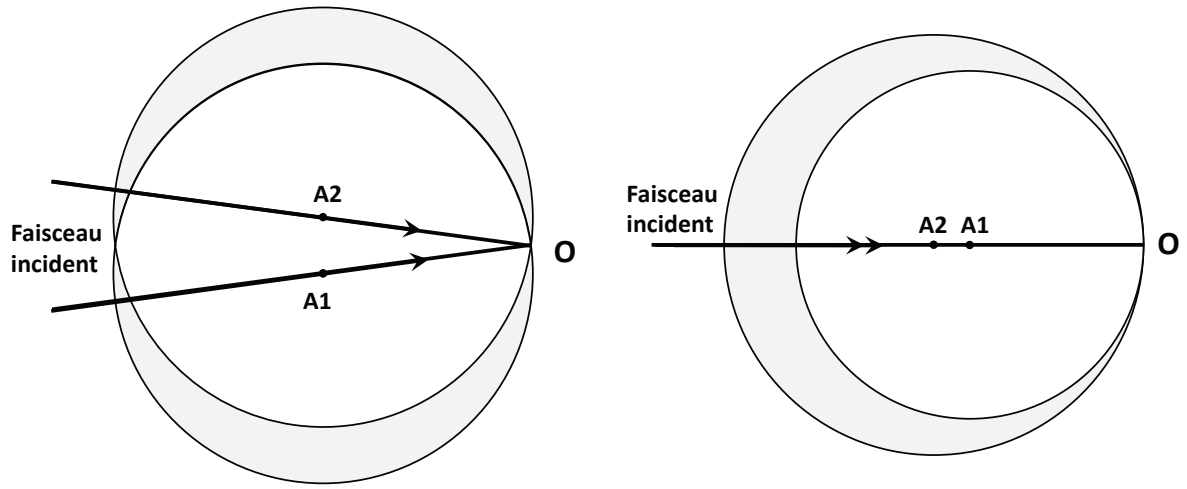
Parmi les paramètres instrumentaux responsables d'un élargissement des pics de Bragg, outre bien sûr la distance échantillon – détecteur, les divergences du faisceau de rayons X, spatiale ou en longueur d'onde, sont les plus importants. Elles sont détaillées dans la suite de ce paragraphe. L'uniformité spatiale du faisceau peut jouer dans une moindre mesure, et, selon les montages, la mosaïcité du monochromateur ou la largeur des fentes est à prendre en compte, ainsi que la qualité du détecteur par la taille de ses pixels.

Parmi les paramètres propres à la géométrie de l'expérience, l'instabilité du montage expérimental contribue évidemment à l'élargissement des pics. Par ailleurs, quand le cristal tourne lors d'une acquisition, les trajectoires que suivent les nœuds du réseau réciproque lorsqu'ils traversent la sphère d'Ewald dépendent de leur angle d'incidence par rapport à la surface de la sphère. Cet effet, l'effet de Lorentz, est aussi à l'origine d'un élargissement angulaire des réflexions, qui dépend de leur position dans la construction d'Ewald, donc de leur résolution [Snell 2003, Giaccovazzo 1992, Lauriat 2012].

Les effets des divergences du faisceau, principale cause d'élargissement indépendante du cristal, sont facilement modélisables. La divergence spatiale du faisceau due à la taille finie de la source, et sa divergence spectrale peuvent être représentées à l'aide de modifications de la sphère d'Ewald. Dans le cas idéal, la sphère d'Ewald est une coquille d'épaisseur infinitésimale, et les nœuds

du réseau réciproque sont ponctuels (fonction delta). Lorsqu'un nœud du réseau réciproque traverse cette sphère, l'onde est diffractée. Les défauts du faisceau se traduisent par une sphère d'Ewald dont l'épaisseur de la coquille est finie.

- La divergence spatiale du faisceau peut être modélisée en remplaçant la sphère d'Ewald par une sphère épaisse résultant de la rotation de la sphère initiale autour de l'origine O du réseau réciproque (figure 4-1). Les effets de cette divergence du faisceau ne sont pas équivalents dans les deux directions. Perpendiculairement à l'axe de rotation du cristal, l'élargissement est uniforme, alors que selon l'axe de rotation du cristal, l'élargissement est dépendant de la position de la tache sur le détecteur.



1) Divergence géométrique du faisceau **2) Divergence spectrale du faisceau**

Figure 4 Schéma des effets des divergences du faisceau de rayons X dans une expérience de diffraction.
1) Effet de la divergence géométrique du faisceau. Cette représentation est à symétrie cylindrique, d'axe le faisceau incident moyen, pour tenir compte des deux composantes, horizontale et verticale, de cette divergence.
2) Effet de la divergence spectrale du faisceau. La symétrie est toujours cylindrique. L'effet de cette divergence sur l'élargissement des taches est fonction de leur angle de Bragg.

- La divergence spectrale, ou dispersion en longueur d'onde, peut être modélisée par deux sphères limites de rayons $\frac{1}{\lambda - \frac{\Delta\lambda}{2}}$ et $\frac{1}{\lambda + \frac{\Delta\lambda}{2}}$, tangentes au point origine O du réseau réciproque (figure 4-2). Les effets de cette divergence du faisceau sont d'autant plus importants que les réflexions sont loin dans le réseau réciproque (haute résolution).

La manière dont les causes instrumentales énumérées ci-dessus contribuent à la largeur des raies est décrite ci-après. Dans le cas du cristal réel, la mosaïcité cristalline élargit les nœuds du réseau réciproque, qui ont alors un certain volume, et les pics de Bragg obtenus par diffraction ont

par suite une largeur finie. Lors de la rotation du cristal, tant qu'un nœud est en position de diffraction, c'est-à-dire qu'une partie de son volume traverse l'épaisseur de la sphère d'Ewald, l'onde est diffractée, et la tâche de Bragg s'élargit. Dans le cas extrême d'un cristal très peu mosaïque et d'un faisceau de qualité moyenne, le volume des nœuds de l'espace réciproque peut être plus faible que la largeur de la sphère d'Ewald et l'élargissement des tâches de diffraction est alors uniquement dû au faisceau de rayons X [Snell 2003, Giaccovazzo 1992, Aslanov 1998, Helliwell 1992, Bellamy 2000]. Les sources classiques de laboratoire n'étaient donc pas indiquées il y a quelques années à cause de l'importance de la divergence du faisceau. Pour des études de qualité cristalline, telles que l'analyse des profils de raies, la topographie ou encore la cartographie de l'espace réciproque, les sources synchrotron, non focalisées, et à monochromateur à très faible bande passante, étaient hautement préférables pour que le volume de l'espace réciproque irradié soit plus faible que celui des nœuds du réseau réciproque. Ces dernières années, les diffractomètres et leurs sources ont connus de grandes améliorations, et un suivi de largeur de raies de bonne qualité est aujourd'hui aisément réalisable par exemple avec des micro-sources de laboratoire.

IV-2- Etablissement d'un protocole de mesure sur κ-CCD en mode de mesure automatique

L'étude présentée dans ce chapitre n'a pas pour but une caractérisation chiffrée précise de la mosaïcité cristalline, mais vise à étudier les possibilités offertes par les instruments de diffraction de rayons X classiques de laboratoire quant à étudier l'évolution qualitative de la qualité cristalline au cours d'expériences de DRX. Il n'est donc fait aucun recours aux techniques dédiées à la caractérisation de la qualité cristalline, mais seulement à l'acquisition de clichés de diffraction par la méthode classique des oscillations avec un diffractomètre NONIUS κ-CCD dont le faisceau est loin d'être parfait, et à son logiciel Denzo.

L'objectif est d'accéder à une investigation rapide, pratique et efficace de cette notion de mosaïcité cristalline en vue d'une exploration pionnière de cet aspect pour les matériaux à SCO.

IV-2-1 La méthode d'oscillation ou de rotation

La taille finie du cristal, sa structure mosaïque, les distorsions du réseau cristallin et les autres défauts contribuent à remplacer chaque nœud du réseau cristallin, théoriquement ponctuel, par un volume fini. Ces nœuds sont donc en contact avec la sphère d'Ewald pour un intervalle angulaire fini, sans oublier que la sphère d'Ewald elle aussi, possède une certaine « épaisseur ». Dans ces conditions, la quantité significative à prendre en compte n'est pas le maximum d'intensité d'un pic

de Bragg mais bien son intensité intégrée. C'est pourquoi, lors d'une collecte, la majorité des dispositifs expérimentaux vise à faire varier l'orientation du cristal dans le but de contraindre chaque nœud du réseau réciproque à traverser progressivement et intégralement la sphère d'Ewald tout en enregistrant continument l'intensité diffractée. [Giacovazzo 1992]. Les grandeurs ainsi accessibles sont bien sûr l'intensité intégrée de la réflexion, mais aussi sa largeur, qui donne accès à la mosaïcité cristalline une fois les paramètres instrumentaux déconvolués [Boggon 2000].

La méthode d'oscillation, aussi appelée méthode de rotation, utilisée dans ce chapitre, ne déroge pas à ce principe : le cristal effectue une rotation sur lui-même d'un petit angle autour d'un axe perpendiculaire aux rayons X incidents. L'angle d'oscillation est choisi assez petit pour éviter le recouvrement des taches de diffraction. Le principe de cette méthode est le suivant : la position du cristal est fixe, ainsi que la direction du faisceau incident. Le cristal tourne d'un angle ΔΦ, donc le réseau réciproque bouge. Une représentation plus aisée de cette méthode, et par ailleurs équivalente, est celle d'un réseau réciproque fixe avec un faisceau incident et un cristal qui bougent (figure 5-a)). Les deux sphères d'Ewald représentées sur la figure 5-a) limitent le début (sphère rouge) et la fin (sphère bleue) de la rotation de ΔΦ, et le volume couvert entre ces deux sphères correspond au volume du réseau réciproque imagé lors de cette oscillation. Sur cette figure sont aussi représentés quelques plans du réseau réciproque. Les nœuds appartenant à l'intersection de ces plans avec le volume compris entre les deux sphères d'Ewald sont en position de diffraction.

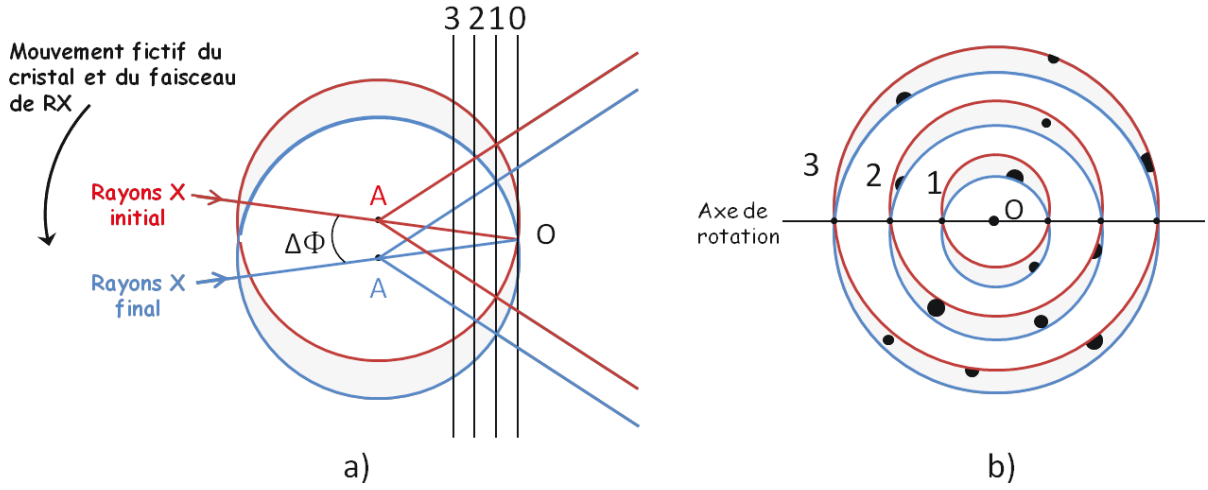


Figure 5 Schémas illustrant la méthode de rotation.

a) Le réseau réciproque est représenté fixe et le cristal, positionné en A, bouge, ainsi que le faisceau de rayons X, qui effectue une rotation d'un angle ΔΦ. 4 plans atomiques sont représentés. La partie grisée représente toutes les positions de la sphère d'Ewald adoptées au cours de l'oscillation.

b) Projection de la sphère d'Ewald et des 4 plans de l'espace réciproque sur l'image de diffraction. Le plan d'indice 0 est tangent à la sphère d'Ewald, et les deux lunes internes correspondent au plan d'indice 1. Pour chaque plan d'indice n (n=1, 2, 3 sur le schéma a)), le cercle rouge correspond à l'intersection de la sphère d'Ewald initiale (représentée en rouge sur le schéma a)) avec le plan d'indice i, le cercle bleu à l'intersection de la sphère d'Ewald finale (en bleu sur le schéma a)) avec le plan d'indice i. La zone grisée entre les lunes i correspond à l'intersection de la zone parcourue par la sphère d'Ewald et le plan i de l'espace réciproque.

Des taches de diffraction sont représentées, elles sont soit complètes, soit partielles (voir texte).
[Schéma inspiré de Giaccovazzo 1992].

La projection de cette intersection, représentée sur la figure 5-b) correspond au cliché de diffraction obtenu au cours de l'oscillation ΔΦ. Elle contient des réflexions entières, mais aussi partielles, pour lesquelles le complément de la tache est contenu sur les images correspondant aux oscillations précédentes ou suivantes. En effet, en fonction de la largeur de la réflexion et de celle des oscillations, la réflexion enregistrée peut être intégralement contenue sur une image si l'oscillation est plus grande que la largeur du nœud du réseau réciproque (figure 6-a)), ou plus fréquemment partiellement enregistrée sur celle-ci si la réflexion « tombe » entre deux images (figure 6-b)), ou si l'oscillation est plus petite que la largeur du nœud (figure 6-c) et d)) [Leslie 2006].

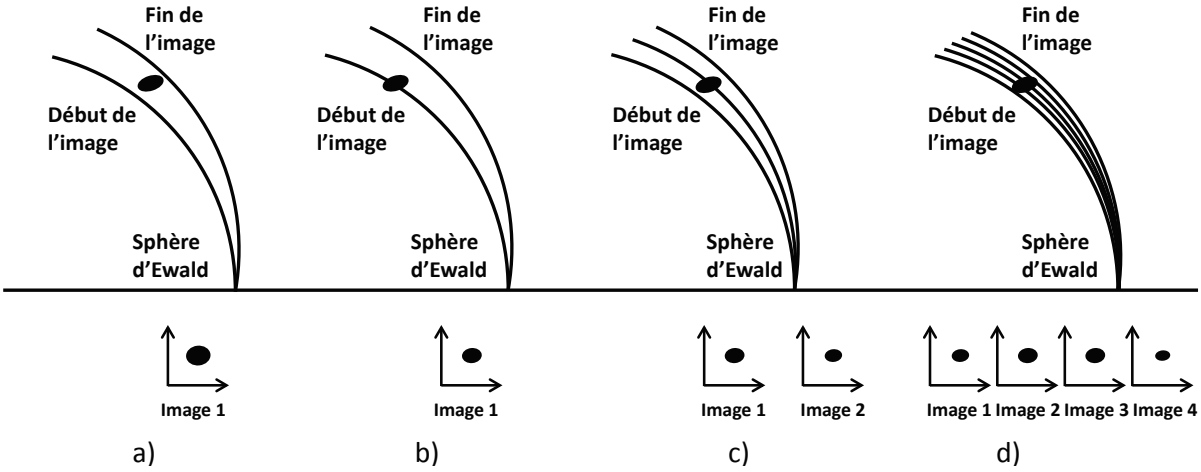


Figure 6 Effet de la taille finie des nœuds du réseau réciproque sur les images de diffraction obtenues par la méthode d'oscillation. En haut, l'ellipse noire représente un nœud du réseau réciproque de taille finie, les arcs de cercle représentent la position de la sphère d'Ewald au début et à la fin de l'acquisition d'une (cas a et b) ou de plusieurs images (cas c et d). En bas : la (les) image(s) de diffraction acquise(s) pendant l' (les) oscillation(s).
Cas a : l'oscillation est grande par rapport à la taille du nœud du réseau réciproque, celui-ci est intégralement compris entre les deux sphères d'Ewald limitant le domaine imagé, et toute l'intensité est enregistrée sur une seule image.
Cas b : l'oscillation est grande par rapport à la taille du nœud du réseau réciproque, mais celui est centré entre deux oscillations, non compris intégralement entre les deux sphères d'Ewald limitant le domaine imagé, et une partie seulement de l'intensité est enregistrée sur une image.
Cas c : l'oscillation est deux fois plus petite, et l'intensité est distribuée sur deux images successives.
Cas d : l'oscillation est très petite par rapport à la taille angulaire du nœud du réseau réciproque et l'intensité est distribuée sur plusieurs images. [Schéma inspiré de Leslie 2006].

IV-2-2 Mosaïcité et χ^2 avec le logiciel Denzo

Le logiciel Denzo de la suite de programme HKL-2000 [Otwinowski 1997] reconstruit les réflexions obtenues par la méthode d'oscillation, et fournit la valeur statistique d'une grandeur ***« Mosaicity »***, notée « mosaïcité » ou $\mathcal{M}$ par la suite. Cette grandeur a pour but uniquement de permettre le choix de la taille des oscillations lors d'une collecte, en évaluant la largeur des réflexions enregistrées.

Le manuel de la suite de programme HKL 2000 [Manuel HKL], dont est issu le programme Denzo, ne contient que très peu d'informations sur la détermination de cette « mosaïcité » $\mathcal{M}$.

- Celle-ci est définie à partir de la largeur angulaire en degrés, dans les deux dimensions, horizontale et verticale, capable de générer tous les pics présents sur une image de diffraction. Aucune déconvolution de facteurs instrumentaux n'est effectuée, ainsi cette largeur comprend les contributions instrumentales telles que les divergences spatiales et en longueur d'onde du faisceau de rayons X.

- Son calcul n'est explicité nulle part, cependant, la documentation du logiciel précise sur quelles données se base ce calcul statistique. Pour évaluer $\mathcal{M}$, le logiciel construit et base son calcul sur un histogramme des largeurs de réflexions. Il ne tient alors compte que de réflexions entières, entièrement contenues sur une seule image, ou qui apparaissent sur seulement 2 images successives, appelées par la suite réflexions partielles simples. Les réflexions apparaissant sur plus de deux images, les réflexions partielles multiples, ne sont donc pas prises en compte dans l'estimation de $\mathcal{M}$. Ainsi dans le cas d'oscillations de 1°, les réflexions de moins de 1° seront sur une à deux images, suivant où tombe le centre de la réflexion. Jusqu'à 2 °, elles peuvent apparaitre sur 2 images et être prises en compte ou bien apparaitre sur 3 images et ne pas être comptabilisées. Les réflexions encore plus larges ne sont pas prises en compte. Enfin, parmi les réflexions entières et partielles simples, il ne tient pas compte des réflexions proches de l'impact du faisceau de rayons X sur le cliché de diffraction, très intenses et plutôt larges, et souvent à la limite de saturation du détecteur, correspondant à de faibles valeurs de θ (réflexions basse résolution).

Les trois catégories de réflexions identifiées ici sont à la base des études d'évolution de $\mathcal{M}$, il convient de retenir leurs caractéristiques :

> ***Réflexion entière*** *: réflexion entièrement contenue sur une seule image, donc de largeur inférieure ou égale à celle d'une oscillation.*
>
> ***Réflexion partielle simple*** *: réflexion qui apparait sur seulement 2 images successives, donc de largeur inférieure à celle de deux oscillations.*
>
> ***Réflexion partielle multiple*** *: réflexion qui apparait sur plus de 2 images successives, donc de largeur moyenne supérieure à celle de deux oscillations.*

Rappelons encore que l'appartenance des réflexions à l'une ou l'autre des catégories dépend aussi d'où tombe la réflexion par rapport au découpage en oscillations (cf. IV-2-1, et en particulier les cas a et b de la figure 6, décrivant deux réflexions de même largeur, l'une « tombe bien » (cas a), elle est

entière, et l'autre « tombe mal » (cas b), elle est partielle simple). Ces effets sont statistiques, et contribuent donc toujours de la même manière aux différentes catégories de réflexions.

- Son affinement se fait conjointement et est corrélé à celui du χ^2.

χ^2 représente le carré de la différence entre l'erreur obtenue par l'affinement sur les positions des pics et l'erreur estimée sur celles-ci, normalisé par le nombre d'observations. Il représente donc l'accord entre erreur observée et erreur prédite.

$$\chi^2 = \sum_{\text{nombre de pics}} \frac{\left|\text{erreur observée sur la position d'un pic - erreur estimée sur cette position}\right|^2}{\text{nombre d'observations}}.$$

Le paramètre χ^2 doit être proche de 1, et une valeur éloignée de 1 révèle un problème du détecteur, de définition des paramètres du faisceau, ou un problème de qualité cristalline. Ainsi, une fois les paramètres définissant le détecteur et le faisceau fixés pour obtenir une valeur de χ^2 proche de 1 dans le cas d'un bon cristal, les variations du χ^2 ne traduisent plus que des propriétés propres au cristal. Une valeur élevée du χ^2 peut alors révéler des problèmes du cristal comme une légère fissure traduite par des taches partiellement séparées en plusieurs morceaux, donc des formes de taches élargies et distordues, révélant la contribution de plusieurs réseaux. Ceci entraine en effet des difficultés lors de la détermination du centre des taches de diffractions, et par la suite de larges valeurs du χ^2.

- Enfin, le logiciel propose deux procédures pour déterminer $\mathcal{M}$:

- **la procédure automatique** n'offre aucun paramètre réglable, affine la taille des boites d'intégration, et sélectionne les réflexions sur lesquelles elle se base. Cette procédure fournit une valeur de χ^2, de $\mathcal{M}$, et le nombre de réflexions entières et partielles simples qu'elle a utilisées pour ses calculs,
- **la procédure manuelle** permet de jouer sur de nombreux paramètres, tels que la taille des boites d'intégration, les paramètres du faisceau, et même artificiellement la largeur des oscillations. Cette procédure est utile pour fixer une fois pour toutes les différents paramètres et s'assurer que l'évaluation de $\mathcal{M}$ se fait toujours sur les mêmes critères de sélection des données.

Aucune autre information sur le calcul de $\mathcal{M}$ n'est disponible, et en particulier, le détail exact du calcul de $\mathcal{M}$ n'est pas accessible à ce jour. Le logiciel n'étant plus développé, cet aspect ne le sera sans doute jamais plus [Léo Straver, ingénieur société Nonius, communication privée].

Il a donc fallu mettre en œuvre un protocole strict permettant un suivi fiable et pragmatique de la grandeur $\mathcal{M}$, c'est-à-dire de l'évolution des taches de diffraction.

IV-2-3 - Influence des différents paramètres instrumentaux

Lors de la programmation d'une collecte, de nombreux paramètres expérimentaux sont réglables et il est impératif de caractériser l'influence de chacun d'entre eux dans le but d'établir un protocole strict permettant un suivi fiable de l'évolution de $\mathcal{M}$. L'objectif étant de réaliser un suivi de la valeur de $\mathcal{M}$ en fonction de la température, il faut se placer dans des conditions instrumentales qui donnent une contribution fixe, à défaut d'être nulle, à la valeur de $\mathcal{M}$. Les différents paramètres réglables sont analysés à tour de rôle à l'aide d'un cristal test afin de dégager leurs effets sur la valeur de $\mathcal{M}$. Ce travail préliminaire, fastidieux, est nécessaire car justement, l'investigation visée est ici pionnière. Le cristal test est un cristal sphérique de bitartrate d'ammonium de 300 μm de diamètre [référence du cristal : TEST CRYSTAL NONIUS Kappa CCD ref : 9967], de bonne qualité cristalline, fabriqué pour la calibration du diffractomètre. Il cristallise dans le système orthorhombique $P2_12_12_1$, et est de maille 7,655 x 7,853 x 11,075 $Å^3$.

Pour établir le protocole, des séries de scans ont été effectuées pour lesquelles tous les paramètres, sauf un, ont été fixés à des valeurs standards que cette étude a visé à optimiser. **Pour chacun de ces paramètres a finalement été énoncée une consigne opératoire.** Ces scans, comme tous ceux de ce chapitre, ont été effectués sur un diffractomètre à géométrie kappa (figure 7). Pour chaque mesure, une vingtaine de paramètres, concernant entre autre le faisceau (divergences, alignement), l'alignement du détecteur, et le cristal (position, orientation, paramètres cristallins, «mosaïcité»), ont été affinés par le logiciel qui a alors fourni une valeur de $\mathcal{M}$ à partir des données contenues dans les réflexions enregistrées. Les paramètres étudiés sont :

1-La distance cristal-détecteur

2-La procédure utilisée

3-La largeur angulaire du scan

4-Le temps d'exposition

5-La résolution demandée

6-Le diamètre du collimateur

7-L'amplitude des oscillations

8-L'effet de la température

Les paramètres instrumentaux, tels que le réglage du centre du faisceau, ou sa largeur dans les 2 directions, horizontale et verticale, ont été fixés.

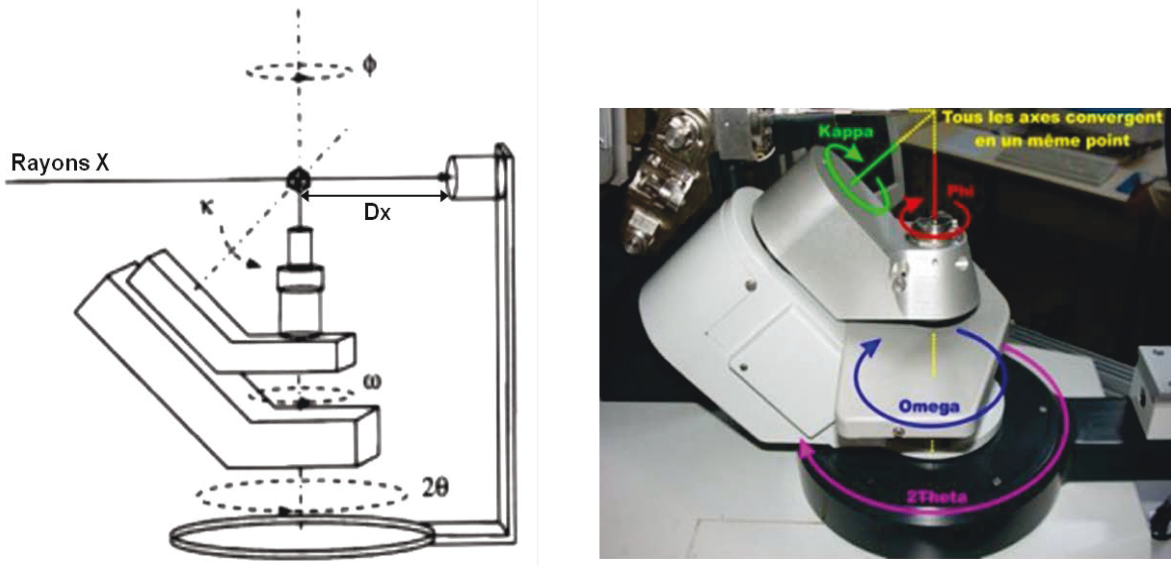


Figure 7 Schéma et photo d'un diffractomètre de rayons X à géométrie kappa. Les angles ω, κ et φ de rotation du cristal sont représentés, ainsi que l'angle 2θ de rotation du détecteur, et la distance Dx entre cristal et détecteur.

La mosaïcité absolue du cristal test n'est pas connue. C'est pourquoi cette étude est uniquement comparative, et seule l'évolution de la grandeur $\mathcal{M}$ a un sens.

IV-2-3-1 Distance cristal détecteur

Une série de larges scans en ω de 93,5° a été effectuée. Les paramètres choisis sont les suivants :

Paramètre étudié : distance cristal-détecteur Dx

Paramètres fixes :

collimateur de diamètre 0,6mm

durée d'acquisition des images : 20s/°

oscillation de 2°

largeur du scan : 95,3° en ω

Les valeurs de «mosaïcité» obtenues avec les deux procédures disponibles, automatique et avec paramètres définis par l'utilisateur, pour différentes valeurs de Dx, sont regroupées dans le graphe de la figure 8.

Le nombre de réflexions collectées, aussi bien entières, que partielles simples, diminue lorsque le détecteur s'éloigne du cristal, ceci vient du fait que le cristal est vu par le détecteur sous un angle solide de plus en plus petit. Notons que l'absorption des rayons X par l'air sur 10cm est négligeable à la longueur d'onde correspondant à la raie Kα du molybdène, elle n'entraîne qu'une perte de ~1,6% d'intensité entre les configurations Dx= 25mm et Dx= 150mm [Buhr 2012].

Les valeurs de $\mathcal{M}$, obtenues par les deux procédures, varient fortement en fonction de Dx. Lorsque Dx varie de 26mm à 76mm, la valeur de $\mathcal{M}$ diminue, alors que le nombre de réflexions sur lequel se base son calcul est de plus en plus petit.

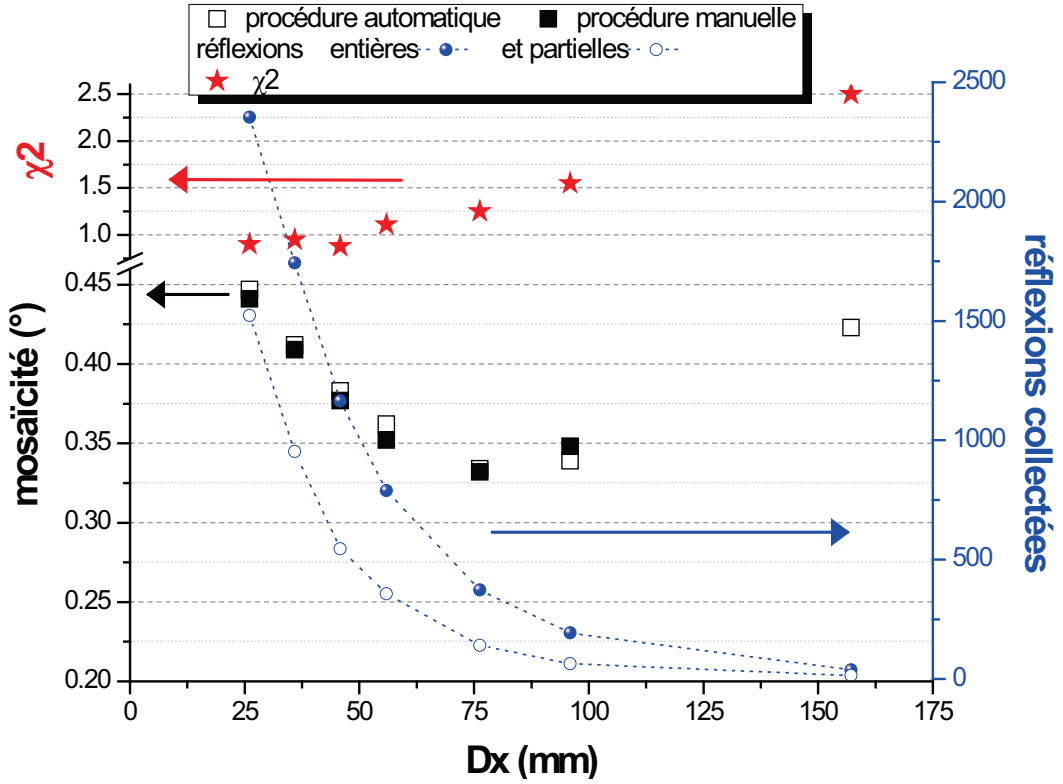


Figure 8 Valeurs de «mosaïcité» obtenues avec les deux procédures, automatique et manuelle, pour différentes valeurs de Dx. Les barres d'erreurs sur $\mathcal{M}$ sont de l'ordre de la taille des symboles. Pour chaque mesure sont donnés les nombres de réflexions acquises entièrement sur une unique image (réflexion entières) et acquises sur deux images (réflexions partielles simples), ainsi que la valeur de χ^2. La procédure manuelle ne renvoie pas d'estimation de $\mathcal{M}$ pour Dx >150mm, par manque de données.

Les deux procédures ne sont plus en accord pour des distances Dx de l'ordre de 150mm. La procédure aux paramètres réglables pour laquelle les paramètres sont choisis et conservés quelle que soit Dx diverge, et renvoie un message d'erreur, alors que la procédure automatique adapte ses réglages pour fournir une valeur de $\mathcal{M}$. Les paramètres de maille incohérents que propose le programme prouvent que cette valeur est erronée, visiblement par manque d'information, car le nombre de réflexions collectées devient très restreint. La qualité de la détermination de la maille cristalline est de moins en moins fiable comme le montrent aussi les valeurs importantes de χ^2 pour ces scans à grandes valeurs de Dx. Le manuel du logiciel souligne d'ailleurs l'instabilité de l'évaluation de la «mosaïcité» si le nombre de réflexions collectées est insuffisant [Manuel HKL].

Des séries de mesures analogues sont effectuées avec les collimateurs plus fins, de 0,35mm et 0,25mm. L'évolution de la valeur de $\mathcal{M}$ est identique, $\mathcal{M}$ diminue quand l'éloignement entre le

cristal et le détecteur augmente, jusqu'à une valeur Dx maximale à partir de laquelle $\mathcal{M}$ atteint une valeur non fiable par manque de données.

Cette étude montre que la distance maximale acceptable entre le cristal et le détecteur est dictée par le nombre de réflexions collectées. Ce nombre dépend aussi des paramètres de maille, du pouvoir diffractant du cristal et de la durée d'exposition, ce qui offre une grande amplitude de possibilités pour collecter suffisamment de réflexions.

Consigne sur le choix de la distance cristal-détecteur

- **Choisir une distance cristal-détecteur « raisonnable », dictée par un nombre de réflexions collectées suffisamment important. Bien sûr, le nombre de données collectées dépend aussi de la largeur angulaire du scan : ici, pour un scan de 95,3° en ω, une distance Dx entre 25 et ~50mm est acceptable. Garder à l'esprit tout de même que des distances Dx courtes permettent bien sûr de collecter plus de réflexions, mais favorisent le phénomène de recouvrement des réflexions, si les paramètres de mailles sont grands donc les taches proches dans l'espace réciproque.**
- **La valeur de $\mathcal{M}$ obtenue dépend de Dx : quelle que soit la distance Dx choisie raisonnablement, il est impératif de toujours conserver cette distance pour pouvoir comparer les valeurs de $\mathcal{M}$ obtenues.**

IV-2-3-2 Comparaison des valeurs données par les deux procédures disponibles

La procédure automatique indexe et affine la maille sans tenir compte de la symétrie cristalline, alors que la procédure manuelle propose des symétries possibles et évalue leur cohérence, puis tient compte du choix de l'utilisateur lors de l'affinement.

Concrètement, lorsque le nombre de réflexions mesurées est suffisant, les deux procédures fournissent des résultats comparables. Par contre, la procédure manuelle diverge facilement lorsqu'il n'y a pas assez de réflexions pour affiner la maille dans la symétrie imposée par l'utilisateur, alors que la procédure automatique, qui affine plus de paramètres simultanément, est plus flexible et ne diverge pas, mais elle fournit une maille dont la cohérence est souvent discutable. Par exemple, sur le graphe de la figure 8, pour les grandes valeurs de Dx, le nombre de réflexions est insuffisant pour obtenir une estimation correcte de la maille, comme le prouve les grandes valeurs du χ^2, la procédure manuelle diverge alors que la procédure automatique propose une maille et une estimation de $\mathcal{M}$ erronées.

Moyennant un nombre de réflexions suffisant, les deux procédures fournissent des résultats similaires pour les mesures de $\mathcal{M}$ effectuées dans la suite de cette partie. Cependant, l'utilisation de la procédure manuelle assure la possibilité de pouvoir comparer les valeurs de $\mathcal{M}$ entre elles, ce qui n'est pas le cas de la procédure automatique, qui modifie des paramètres dont l'influence sur la valeur de $\mathcal{M}$ est non connue, mais certaine.

Consigne sur le choix de la procédure

- **En conclusion, l'allure de l'évolution de $\mathcal{M}$ peut être suivie par ces deux traitements dans le cas du cristal test, à condition que le nombre de réflexions soit assez conséquent - une acquisition de quelques centaines de réflexions est insuffisante - et que celles-ci soient bien réparties dans l'espace réciproque afin d'avoir une vision globale de la structure macroscopique du cristal.**
- **Il faut rester vigilant cependant, car la procédure automatique, en modifiant le choix des paramètres de calcul de $\mathcal{M}$, ne permettra pas la comparaison des valeurs de $\mathcal{M}$ entre elles. Or, l'objet de ce protocole strict est l'étude de l'évolution des valeurs relatives de $\mathcal{M}$. On lui préfèrera donc la procédure manuelle.**

IV-2-3-3 Largeur angulaire du scan

Une zone importante du cristal a été scannée en ω sur 360°. Les paramètres choisis sont :

Paramètre étudié : largeur du scan en ω

Paramètres fixes :

collimateur de diamètre 0,6 mm

distance cristal-détecteur Dx=56mm

durée d'acquisition des images : 20s/°

oscillation de 2°.

Les images ont été ensuite traitées pour les 20 premiers degrés, puis traitées pour les 40 premiers degrés, et ainsi de suite de façon à étudier l'espace réciproque en le découpant en zones de plus en plus larges. Le traitement de ces images montre qu'alors que le nombre de réflexions collectées, aussi bien complètes que partielles, augmente régulièrement avec la largeur de la zone scannée, les valeurs de $\mathcal{M}$ sont assez disparates pour les scans fins, puis tendent vers une valeur constante lorsque les scans s'élargissent.

Le traitement des images par intervalle de 20° sur toute la largeur du scan, puis par intervalle de 40°, et ainsi de suite, permet de comprendre cette évolution. La figure 9 présente le scan en ω de 360° pour lequel les valeurs de «mosaïcité» $\mathcal{M}$ sont déterminées par pas de 20° (histogramme gris), de 40° (histogramme hachuré en rouge), et de 180° (histogramme hachuré en bleu).

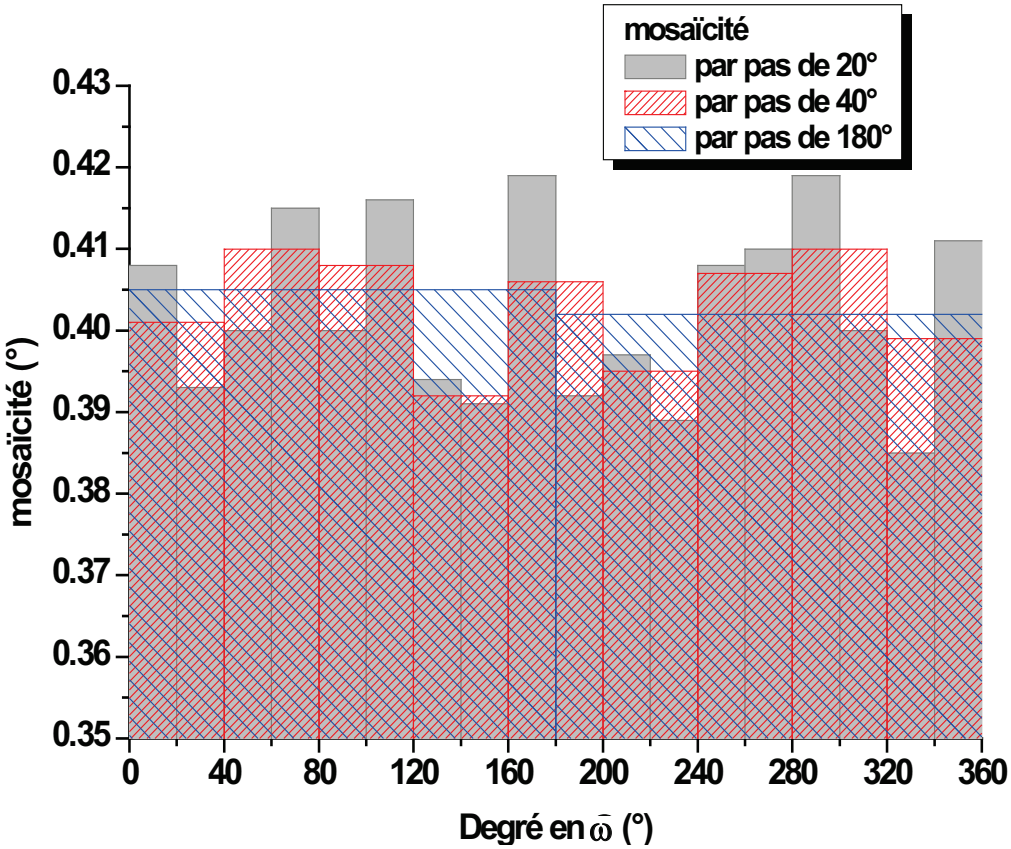


Figure 9 Mosaicité $\mathcal{M}$ pour un scan complet de 360° en ω, traité par pas de 20° (gris), de 40° (hachuré en rouge), et de 180° (hachuré en bleu).

Ce découpage de l'espace scanné en petites zones permet d'expliquer l'homogénéisation de la valeur de la «mosaïcité» avec l'élargissement des scans par un effet de moyenne. Incidemment, cette méthode de traitement des images par pas de quelques degrés permet d'accéder aux inhomogénéités de la mosaïcité cristalline.

Le traitement peut même être effectué image par image (pas de 2°), et les valeurs de «mosaïcité» obtenues sont alors très différentes, variant entre 0,255(3) ° et 0,392(3) ° sur les dix premiers degrés du scan. Ces inhomogénéités sont réelles, et ont notamment été mises en évidence par des techniques bien plus lourdes et couteuses que cette expérience de laboratoire, il y a plusieurs dizaines d'années [Schneider 1974].

Cette étude du cristal en petites zones trouve aussi un intérêt pour comprendre le mode de calcul de $\mathcal{M}$. En effet, entre deux zones scannées, aucun paramètre expérimental ne varie, hormis la zone du cristal étudiée. Le logiciel fournit différentes valeurs de $\mathcal{M}$ pour ces différentes zones en se basant sur l'analyse des images. L'analyse du nombre de réflexions partielles simples ou entières, ou même celle des χ^2, ne permet pas de trouver de relation simple entre ces valeurs et la valeur de $\mathcal{M}$ obtenue. En particulier, il n'existe pas de relation simple entre $\mathcal{M}$ et :

- le nombre de réflexions entières,
- le nombre de réflexions partielles simples,
- le rapport entre ces deux nombres, donc les proportions relatives de réflexions entières et partielles simples,
- la quantité de réflexions collectées,
- la valeur du χ^2,
- ni même des combinaisons évidentes de ces paramètres.

Enfin, l'étude attentive de la figure 9, comme par exemple entre les degrés 200 et 240 par exemple, montre que le programme ne fait pas simplement une moyenne des valeurs de $\mathcal{M}$ des deux zones de 20° pour obtenir la «mosaïcité» $\mathcal{M}$ de la zone de 40°, mais détermine une nouvelle valeur de $\mathcal{M}$ qui tient compte de la globalité de la zone et de la cohérence du jeux de données considéré.

Consigne sur le choix de la largeur angulaire du scan

- **Pour étudier de manière consistante une évolution de $\mathcal{M}$, il faut toujours explorer la même zone du cristal et toujours analyser la même zone de l'espace réciproque. Ceci implique qu'une fois le cristal fixé sur sa tige et monté sur la tête goniométrique, il ne faut plus le démonter jusqu'à la fin du suivi de l'évolution de $\mathcal{M}$.**

IV-2-3-4 Influence de la durée d'exposition

Pour cette étude, le paramètre variable est le temps d'exposition par degré, qui a varié entre 5s/° et 140s/°. Les autres paramètres fixés sont :

Paramètres fixes :

collimateur de diamètre 0,6mm
distance cristal-détecteur Dx=56mm
largeur et type de scan : 95,3° en ω
oscillation de 2°.

Le nombre de réflexions collectées augmente avec la durée d'exposition, jusqu'à un certain seuil de 40s/°pour lequel la majorité des réflexions est collectée (figure 10). Pour des expositions plus longues que 40s/°, le nombre de réflexions total collectées reste quasiment constant, seule la distribution entre réflexions jugées totales et partielles simples évolue, les premières devenant plus nombreuses au détriment des dernières. La valeur de «mosaïcité», quant à elle, augmente avec la durée de la collecte jusqu'à 40s/° où elle atteint un maximum, puis elle diminue aux durées de collectes plus longs.

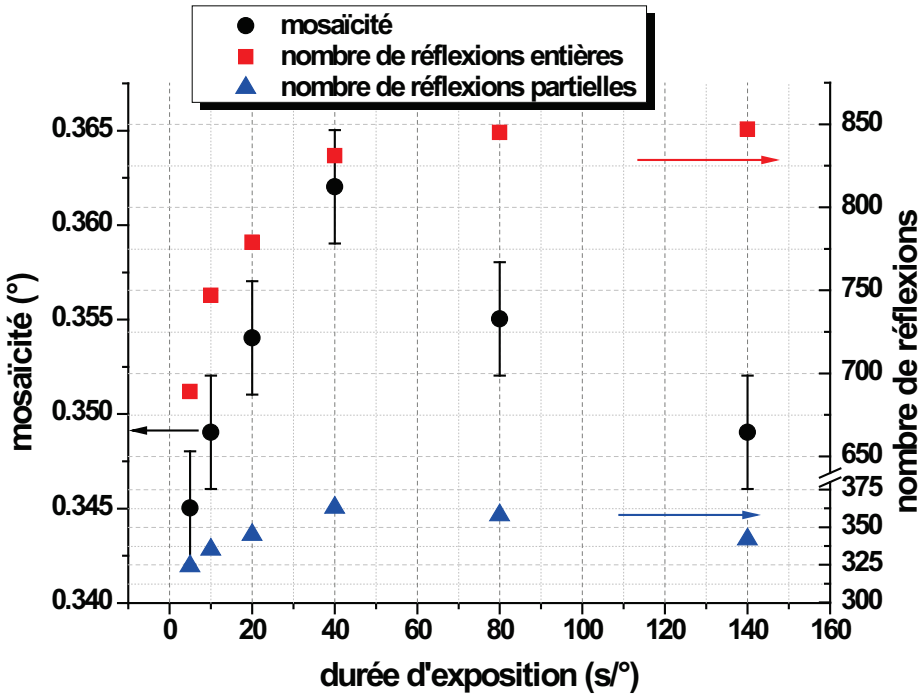


Figure 10 Variation de la valeur de la «mosaïcité» $\mathcal{M}$ ainsi que des nombres de réflexions entières et partielles collectées en fonction de la durée d'exposition des images.

Cette évolution peut s'expliquer ainsi :

- Aux durées d'exposition courtes, seules les réflexions les plus intenses sont collectées et la détermination de la «mosaïcité» se base sur un jeu de données incomplet et ne contenant que les réflexions les plus intenses.
- Plus la durée de collecte augmente jusqu'à 40s/°, plus le jeu de données se complète, et des réflexions peu intenses et dont le pic ne sortait pas du bruit de fond précédemment sont alors prises en compte. Ces réflexions sont cependant encore mal définies, leurs contours ne sont pas nets par manque de statistique, et leur largeur à mi-hauteur est mal évaluée, et peut être élevée, d'où l'augmentation de la valeur de la «mosaïcité» $\mathcal{M}$.
- Au delà de 40s/°, le temps de comptage élevé améliore la statistique. Aucune nouvelle réflexion n'apparait, mais le signal se distingue de mieux en mieux des fluctuations du bruit de fond. Ainsi, les réflexions peu intenses qui pouvaient être considérées comme partielles à tord, se

précisent, et peuvent alors être entièrement mesurées sur une image unique. La proportion de réflexions uniques augmente aux détriments des partielles, d'où la diminution de l'estimation de la valeur de la $\mathcal{M}$ avec l'augmentation du temps de collecte.

La faible fiabilité des valeurs de $\mathcal{M}$ aux temps d'exposition courts se confirme en découpant le scan en morceaux de quelques dizaines de degrés, comme dans la partie IV-2-3-3, et en analysant l'évolution de la distribution spatiale de «mosaïcité» $\mathcal{M}$ avec la durée d'exposition. Cette distribution spatiale n'évolue presque plus pour des durées d'exposition supérieures à 40s/°.

En conclusion, un suivi de $\mathcal{M}$ effectué avec des durées d'acquisition trop courtes ne sera pas fiable, car non seulement les réflexions ne seront pas toutes prises en compte, mais de plus si les intensités relatives des réflexions évoluent, $\mathcal{M}$ ne sera pas toujours évaluée grâce aux mêmes réflexions.

Consigne concernant le choix de la durée d'exposition

- **Choisir des durées d'exposition assez longues. Dans le cas de ce cristal test, une exposition de 40s/° est nécessaire pour une bonne définition de la forme des taches et donc une bonne estimation de leur largeur.**
- **Toujours conserver le même temps d'exposition.**

IV-2-3-5 Influence de la résolution demandée

Cette étude s'est basée sur une collecte complète, composée d'un scan en φ de 140° et de deux scans en ω de 72° et 104°. L'angle de diffraction a varié entre θ_{min} = 0,41° et θ_{max} = 40,25°, ce qui correspond à une résolution comprise entre 49,7 Å et 0,55 Å, avec λ_{Mo} = 0,71073 Å. La complétude de cette collecte était de 99,8% pour la résolution maximale. Les autres paramètres fixes sont :

Paramètres fixes :

collimateur de diamètre 0,6mm

distance cristal-détecteur Dx=56mm

largeur et type de scan : 72° et 104°en ω + 140° en φ

durée d'acquisition des images : 20s/°

oscillation de 2°.

Lors du traitement des images, de nouvelles limites sont imposées au domaine angulaire afin de disposer de collectes à résolution variable.

La valeur de $\mathcal{M}$ reste inchangée en faisant varier raisonnablement θmin. En faisant varier la résolution maximale entre 1,6 Å et 0,55 Å (soit θ_{max} entre 12,83° et 40,25°), les valeurs de $\mathcal{M}$ obtenues sont regroupées dans le graphe de la figure 11.

Bien sûr, le nombre de réflexions, entières ou partielles simples, croît vite avec la résolution : la collecte à θ_{max} = 31° contient 10 fois plus de réflexions que celle à θ_{max} = 12,83°. Cependant, cette étude se basant sur une collecte totale et non sur un scan de largeur angulaire limitée, le nombre de réflexions dont dispose le programme pour estimer chaque valeur de $\mathcal{M}$ est assez conséquent par comparaison avec les expériences précédentes, et un manque de données ne peut être déploré. Les évolutions des nombres de réflexions entières et partielles simples sont identiques : ils augmentent tous deux avec la valeur de θ_{max} jusqu'à θ_{max} = 31°, puis saturent pour des collectes à résolution maximale supérieure. Le rapport réflexions entières / réflexions partielles simples croit pour sa part avec l'augmentation de la résolution maximale de la collecte, puis sature pour les collectes haute résolution : les réflexions haute résolution sont généralement moins larges que celles à bas θ, proches du centre du cliché de diffraction, ce qui explique cette tendance [Manuel HKL].

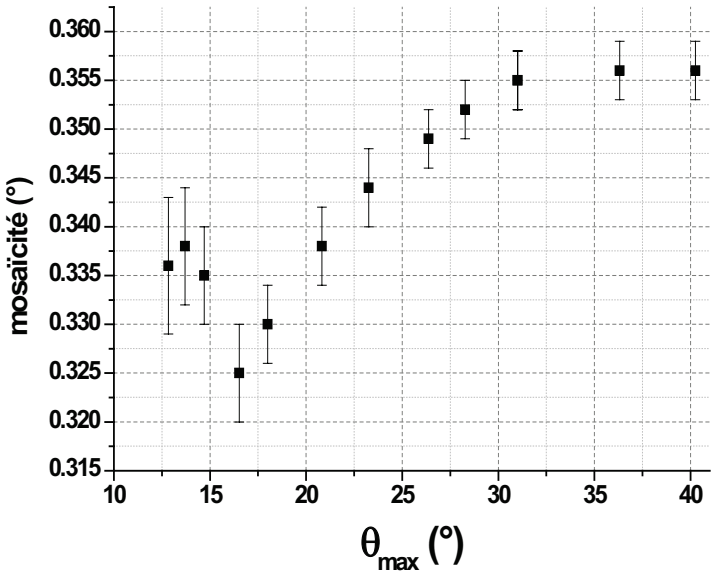


Figure 11 Evolution de la valeur de la «mosaïcité» en fonction de la résolution maximale de la collecte.

Ainsi, pour de trop faibles valeurs de θmax, seules sont prises en compte les réflexions basse résolution, aux indices faibles. Ces réflexions sont souvent larges et intenses, ce qui biaise le jeu de données. Par contre, pour des collectes au θ_{max} assez élevé, la valeur de $\mathcal{M}$ augmente de façon modérée avec la résolution maximale. Enfin, pour des résolutions supérieures à $\theta_{max} \cong 30°$, la valeur

de $\mathcal{M}$ n'évolue plus, de même que les nombres de réflexions entières et partielles. Ce cristal test diffracte peu à haute résolution, pour θ_{max} > 30°, ce qui explique la saturation observée.

Notons pour finir que les barres d'erreurs sur la valeur de $\mathcal{M}$ sont significatives : les mesures sont d'autant moins fiables que la résolution est basse.

Consigne concernant le choix de la résolution

- **Une collecte classique de composés à SCO a généralement une résolution maximale autour de 27° minimum, soit pour la longueur d'onde Kα du molybdène, une résolution de 0,76 Å. Pour ce type de collecte de résolution supérieure à 0,76 Å, $\mathcal{M}$ varie peu en fonction de la résolution maximale. Ce n'est que pour les collectes à très basse résolution que le jeu de données peut être biaisé, car les réflexions ne sont pas assez bien réparties dans l'espace réciproque, elles ne correspondent pas à des valeurs de θ assez diverses.**
- **La valeur de $\mathcal{M}$ dépendant de la résolution des données, il faut étudier le même domaine angulaire en θ tout au long du suivi.**

IV-2-3-6 Influence du diamètre du collimateur

Pour les deux collimateurs de plus petit diamètre : 0,25mm et 0,35mm, une série de scans au cours de laquelle la distance cristal-détecteur Dx varie a été effectuée. Les autres paramètres fixes sont :

Paramètres fixes :

durée d'acquisition des images : 20s/°

largeur et type de scan : 40° en ω

oscillation de 2°.

Pour le plus gros collimateur, de diamètre 0,60mm, une mesure a été effectuée dans les mêmes conditions pour Dx= 56mm, et une étude plus détaillée a déjà été exposée dans la partie IV-2-3-1, avec un scan plus large. Cette largeur de scan plus grande ne change pas l'évolution de la «mosaïcité» avec Dx, mais décale artificiellement sa valeur par un effet de moyenne avec des zones à la «mosaïcité» différente, effet déjà discuté en IV-2-3-3.

Les résultats sont regroupés dans le graphe de la figure 12.

Les nombres de réflexions collectées, partielles simples et entières, sont équivalents avec les trois collimateurs.

Le cristal a un diamètre de 0,30mm, il n'est donc par intégralement baigné dans le faisceau lorsque le collimateur de 0,25mm est utilisé, mais cela ne semble pas impacter le nombre de réflexions, ni l'intensité, collectés.

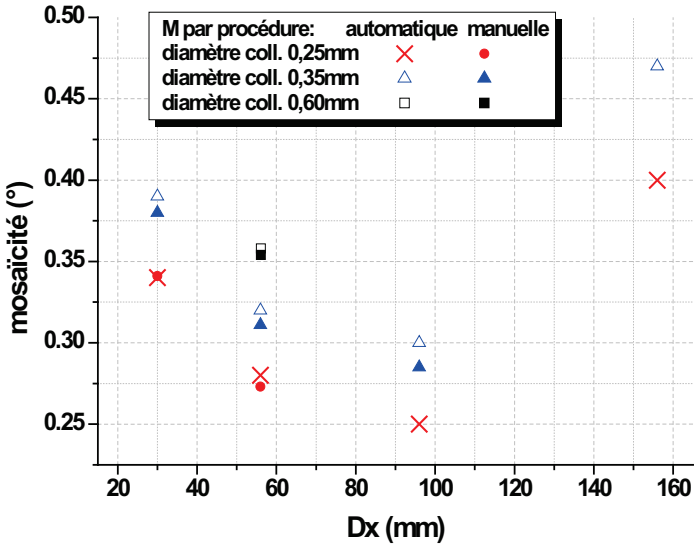


Figure 12 Valeurs de «mosaïcité» $\mathcal{M}$ en fonction de la distance cristal-détecteur Dx mesurées avec les différents collimateurs, de 0,25mm, 0,35mm et 0,60mm.

L'allure de l'évolution de la «mosaïcité» $\mathcal{M}$ avec Dx, déjà étudiée dans la partie IV-2-3-1, se retrouve avec les deux autres collimateurs. La valeur de $\mathcal{M}$ diminue avec l'éloignement Dx ou la finesse du collimateur.

Pour un éloignement entre le cristal et le détecteur de 96 mm, quel que soit le collimateur utilisé, les valeurs de $\mathcal{M}$ obtenues sont erronées par manque de données, comme cela est expliqué dans la partie IV-2-3-1. La procédure manuelle diverge dès Dx= 96 mm avec le plus petit collimateur, et pour Dx= 158 mm avec le collimateur de 0,35 mm. Ces divergences sont dues aux faibles statistiques de comptage. Rappelons que ces données sont acquises avec des scans de 40° en ω, augmenter la taille de la zone scannée permettrait de s'affranchir de ces problèmes.

La «mosaïcité» $\mathcal{M}$ augmente avec le diamètre du collimateur à Dx fixée, ce qui est cohérent avec une contribution instrumentale à la largeur des taches de diffraction, due à la largeur du faisceau (voir I-3). Ainsi, quels que soient les paramètres Dx et diamètre du collimateur choisis, ils doivent être conservés tout au long du suivi.

Enfin, d'un point de vue pratique, les expériences de suivi de «mosaïcité» prévues utilisent de gros cristaux pour réduire le temps d'exposition, il est donc préférable de choisir un collimateur de diamètre important pour que la zone du cristal irradiée change le moins possible. Pour autant, l'utilisation systématique du collimateur au plus gros diamètre n'est pas conseillée. En effet, la

contribution instrumentale à la valeur de $\mathcal{M}$ est dominée par la divergence du faisceau incident. Pour les gros collimateurs, l'utilisation d'un monochromateur plat en graphite peut résulter en des contributions différentes aux divergences horizontale et verticale. Ce problème ne se pose pas avec les collimateurs de diamètre 0,25 et 0,35mm, mais peut se présenter avec le collimateur de 0,60mm [Léo Straver, ingénieur société Nonius, communication privée].

Consigne concernant le choix du collimateur

- **L'utilisation du collimateur à large diamètre n'est pas recommandée pour une étude de $\mathcal{M}$ du fait de sa contribution à la largeur des taches de diffraction. Le volume irradié d'un cristal de taille trop importante par rapport au diamètre du collimateur varie fortement au cours d'une collecte, et nuit à sa cohérence. Pour ces raisons, le collimateur de diamètre 0,35mm semble présenter le meilleur compromis.**
- **Quel que soit le collimateur choisi, ce choix doit être conservé tout au long du suivi, dans un souci de cohérence des résultats.**

IV-2-3-7 Influence de l'amplitude des oscillations

Les clichés de trois scans en ω ont été acquis en choisissant différentes largeurs d'oscillations : 0,5°, 1° et 2°. Les autres paramètres fixés sont :

Paramètres fixes :

collimateur de diamètre 0,6 mm

largeur et type de scan : 40° en ω

distance cristal-détecteur Dx=56mm

durée d'acquisition des images : 20s/°.

Les résultats du traitement des scans : valeurs de $\mathcal{M}$, nombre de réflexions entières et partielles simples, sont regroupés dans le graphe de la figure 13. Les valeurs de «mosaïcité» obtenues avec des oscillations de 0,5° et 1° sont similaires, alors qu'avec des oscillations de 2°, $\mathcal{M}$ est plus élevée.

Le rapport réflexions partielles sur réflexions entières est d'autant plus élevé que la largeur des oscillations est petite. Bien sûr, plus la largeur des oscillations diminue, plus il est probable qu'une réflexion ne soit que partiellement contenue sur une unique image, d'où cette augmentation du nombre de réflexions partielles aux faibles oscillations. Le nombre de réflexions entières diminue lui aussi lorsque les oscillations s'élargissent. Cela peut être dû au fait que pour des oscillations larges, il devient probable que plusieurs réflexions se superposent sur le même cliché et soient alors

confondues [Manuel HKL]. Ceci peut arriver si les réflexions sont proches, donc avec des cristaux aux paramètres de maille importants. Ce phénomène de superposition peut poser de réels problèmes lors de la résolution des structures, et est donc à éviter. Les valeurs de $\mathcal{M}$ obtenues dans ce cas sont donc jugées moins fiables.

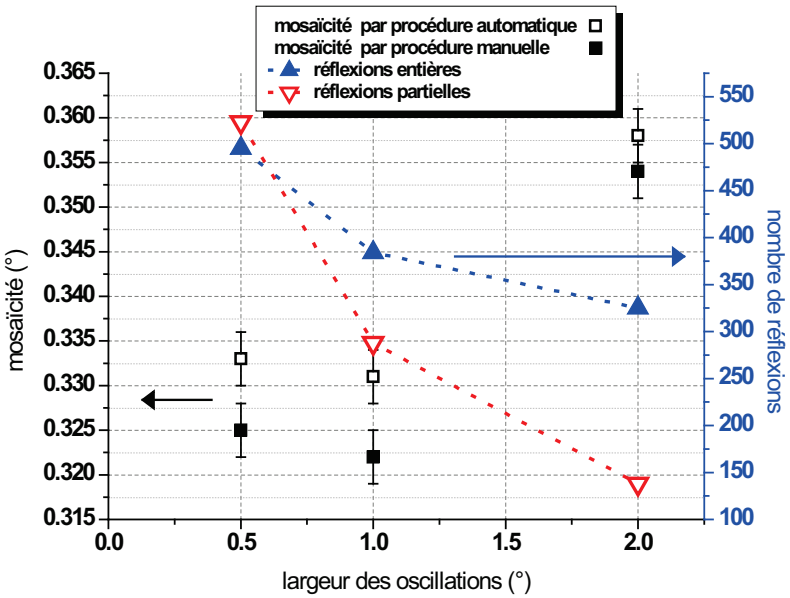


Figure 13 Valeurs de «mosaïcité» obtenues avec les deux procédures pour différentes largeurs d'oscillations, et nombre de réflexions entières et partielles collectées dans chaque cas.

Consigne concernant le choix de l'amplitude des oscillations

- **Afin de limiter le phénomène de recouvrement des réflexions, la largeur des oscillations ne doit pas être excessive, et doit être choisie en tenant compte des paramètres de maille du cristal. D'ailleurs le but initial de la détermination de $\mathcal{M}$ par le logiciel est de déterminer la largeur des oscillations afin d'éviter le phénomène de recouvrement. Un optimum est à trouver, car dans le cas d'oscillations trop fines, le nombre de réflexions partielles augmente, et l'intensité intégrée reconstituée de celles-ci est toujours moins fiable que celle des réflexions entièrement contenues sur une même image.**

IV-2-3-8 Influence de la température

Pour étudier l'effet de la température sur les réflexions et la «mosaïcité» $\mathcal{M}$, un scan a été acquis tous les 10K lors du refroidissement du cristal test de 300K à 110K. Les paramètres fixes sont :

Paramètres fixes :

collimateur de diamètre 0,35 mm

largeur et type de scan : 30° en φ

distance cristal-détecteur Dx=30mm

durée d'acquisition des images : 30s/°

oscillation de 1°.

Sur tout le domaine de température étudié, la valeur de $\mathcal{M}$ est constante.

Concernant les nombres de réflexions entières et partielles, ceux-ci varient légèrement lors du refroidissement du cristal (figure 14) :

- le nombre de réflexions entières croît régulièrement et de plus de 7(1)% entre 300K et 110K
- le nombre de réflexions partielles décroît régulièrement d'environ 5(1)%
- et finalement le total de ces réflexions croît de 1 à 2,5%.

Ces valeurs sont déterminées par régression linéaire.

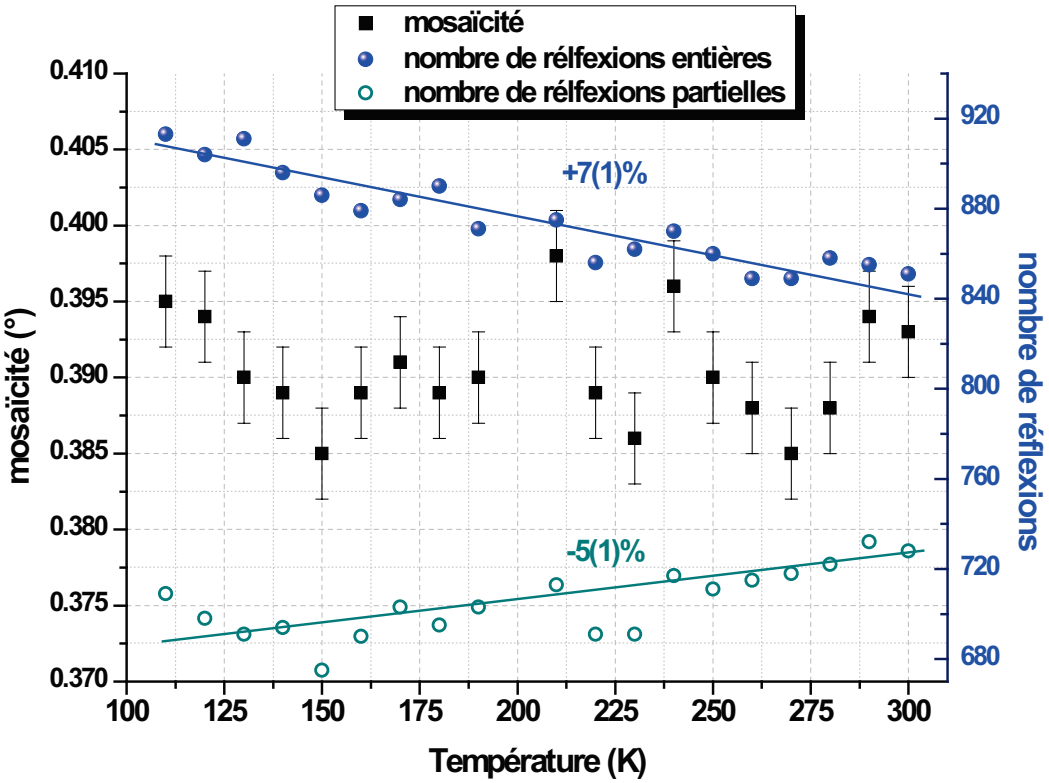


Figure 14 Variations en fonction de la température de la «mosaïcité» $\mathcal{M}$ obtenue en mode automatique et du nombre de réflexions entières et partielles simples prises en compte pour son estimation. Les valeurs numériques indiquées représentent les évolutions des nombres de réflexions entre 300K et 110K en pourcentage de la valeur à température ambiante.

L'effet de la température sur la forme des taches permet d'interpréter ces résultats. En effet, les facteurs de diffusion atomique dépendent de la température : en refroidissant le cristal, l'amplitude diffusée augmente [Goéta 2004], et le rapport signal sur bruit des réflexions s'améliore. Ainsi, des réflexions peu intenses, et dont l'intensité trop faible ne ressortait pas du bruit de fond à température ambiante, sont prises en compte à plus basse température. Ces réflexions contribuent à plus basse température aussi bien au nombre des réflexions entières que partielles simples. Par

ailleurs, les effets non-linéaires, tels que la Thermal Diffuse Scattering, s'atténuent, ce qui entraîne un affinement des réflexions (voir effet de la température, partie IV-1-2-7), et certaines d'entre elles, mesurées à température ambiante sur deux images s'affinent assez pour être mesurées entièrement sur une image à plus basse température. Ainsi, le nombre de réflexions entières augmente au détriment des partielles.

Tout ceci peut se résumer à l'aide d'un schéma (figure 15), sur lequel trois groupes représentent l'ensemble des réflexions à toute température :

- **Les réflexions entières** constituent le **groupe 1**.
- **Les réflexions partielles simples** constituent le **groupe 2**.
- **Les réflexions partielles multiples**, trop larges pour n'apparaitre que sur deux images au maximum, et **les réflexions d'intensité trop faible** pour ressortir du bruit de fond, constituent le **groupe 3**.

Le programme ne prend en compte que les réflexions entières (groupe 1) et partielles simples (groupe 2) pour l'estimation de $\mathcal{M}$.

Lors du refroidissement, plusieurs effets contribuent au déplacement des réflexions d'un groupe à l'autre :

- Des réflexions du groupe 3, peu intenses à 300K, sortent du bruit de fond. Le groupe 3 alimente alors les groupes 1 et 2 en fonction de la largeur de ces réflexions.
- D'autre part, les réflexions s'affinent, et ainsi des réflexions partielles multiples deviennent partielles simples (groupe 3 $\rightarrow$ groupe 2), et des partielles simples deviennent entières (groupe 2 $\rightarrow$ groupe 1).

Sur le schéma (figure 15), les flèches représentent l'effet de l'abaissement de la température.

Dans le cas présent de l'évolution de la «mosaïcité» $\mathcal{M}$ du cristal test en fonction de la température, les proportions de réflexions entières et partielles simples ainsi que le nombre total de réflexions prises en compte par le programme évoluent légèrement lors du refroidissement, mais la valeur de $\mathcal{M}$ reste constante. Il parait vraisemblable que l'effet soit assez négligeable dans ce cas-ci pour ne pas se traduire au niveau de la $\mathcal{M}$.

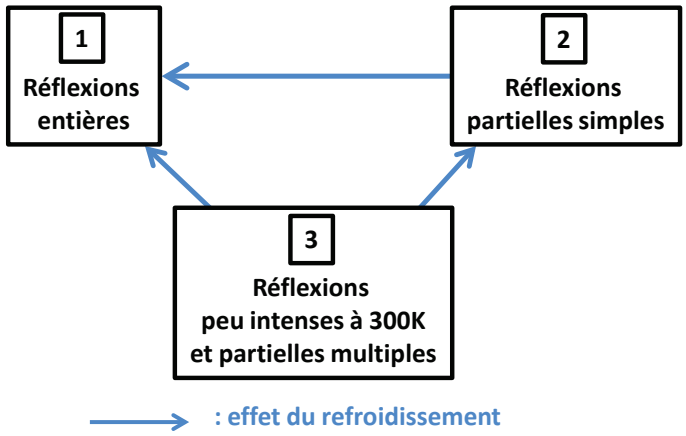


Figure 15 Schéma des trois groupes de réflexions à température ambiante, et de leur évolution lors du refroidissement, symbolisée par les flèches bleues.
Groupe 1 : réflexions entières,
Groupe 2 : réflexions partielles simples,
Groupe 3 : réflexions peu intenses à 300K et partielles multiples.
Les trois flèches ne sont pas d'épaisseur équivalente : les effets du refroidissement (affinement et amélioration du rapport signal/ bruit) favorisent les groupes 1 et 2 de manière égale, et le nombre décroissant de réflexions du groupe 2 indique un transfert vers le groupe 1 (affinement) plus important que l'apport qu'il reçoit du groupe 3.

Consigne concernant le choix de la température

- **Sur un cristal initialement bien ordonné, à «mosaïcité» faible, la température n'a pas d'effet notable sur la valeur de $\mathcal{M}$. Ainsi, si lors d'un suivi de $\mathcal{M}$ en fonction de la température une évolution apparait, il faudra y voir un effet physique réel.**

IV-2-4 Synthèse sur le protocole de mesure de «mosaïcité»

Résumons ici les précautions à prendre pour effectuer un suivi de «mosaïcité» avec le logiciel Denzo :

- Utiliser la procédure manuelle de Denzo.
- Choisir une distance Dx fixe adaptée aux paramètres de maille du cristal étudié. Pour l'étude de complexes moléculaires à SCO aux paramètres de maille compris entre 10 et 20 Å, choisir Dx compris entre 30 mm et 50 mm.
- Observer toujours la même zone du cristal (mêmes largeur et localisation). Ceci implique qu'une fois le cristal monté sur la tête goniométrique, et orienté face au faisceau de rayons X, il ne doit plus être démonté jusqu'à la fin du suivi.
- S'assurer d'une bonne statistique de comptage (durée d'exposition et largeur de scan suffisantes).
- Choisir une résolution de collecte au moins égale à 0,76 Å (soit θ_{max} ~27° pour λ_{Mo} = 0,71073 Å).
- Privilégier les collimateurs de petit diamètre, mais tels que la majeure partie du cristal soit dans le faisceaux de rayons X.

- Le choix de l'amplitude des oscillations doit éviter autant que possible le recouvrement des pics de Bragg. Des oscillations de 1° conviennent pour les complexes à SCO.
- La température ne modifie pas la valeur de $\mathcal{M}$ dans le cas du cristal test très bien ordonné, de mosaïcité faible, et ne subissant pas de modifications structurales.

Les études de cette partie montrent que la valeur de $\mathcal{M}$ est fortement dépendante de ces paramètres initiaux, et confirment que certains choix sont à exclure pour des raisons assez évidentes. Il est par ailleurs impératif de conserver les paramètres initiaux tout au long du suivi d'évolution de $\mathcal{M}$. Il sera ainsi possible de réaliser un suivi de la valeur relative de $\mathcal{M}$, à défaut d'une valeur absolue.

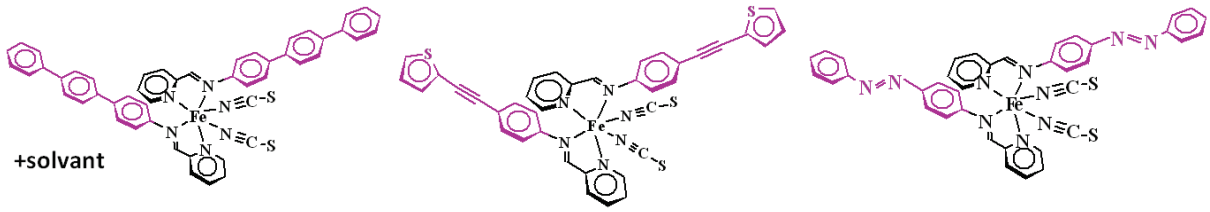
Une dernière mise en garde s'impose concernant l'interprétation des variations de $\mathcal{M}$: la valeur donnée par le programme ne distingue pas les contributions instrumentales et imputables aux choix de paramètres de celle de l'échantillon. Ne pouvant évaluer et chiffrer les premières, la valeur numérique de $\mathcal{M}$ n'a pas de sens absolu, et seule l'allure relative de son évolution en a. La déconvolution de la mosaïcité de l'échantillon de la fonction d'instrument dépasse en effet largement le cadre de cette étude.

IV-3- Mosaïcité et conversion de spin graduelle dans les composés $[Fe(PM\text{-}L)_2(NCS)_2]$

Lors de la conversion de spin, les modifications structurales sont significatives à l'échelle microscopique, comme cela a été décrit dans le chapitre précédent dans le cas du $[Fe(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$, mais on peut s'attendre aussi à des effets notables aux échelles mésoscopique et macroscopique.

Différentes prédictions de comportement de la mosaïcité des composés à SCO peuvent alors être formulées, ces hypothèses sont présentées dans une première partie.

Un protocole expérimental pour utiliser l'outil «mosaïcité» du logiciel Denzo étant maintenant établi, il est possible de tester ses aptitudes dans la visualisation des effets de la SCO aux diverses échelles. Pour tester ces aptitudes et les hypothèses d'évolution de la mosaïcité lors des SCO, trois complexes de la famille des $[Fe(PM\text{-}L)_2(NCS)_2]$ dont est issu le $[Fe(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$ sont étudiés. Il s'agit du $[Fe(PM\text{-}TeA)_2(NCS)_2].0{,}5MeOH$, qui présente une conversion très graduelle et incomplète, et la particularité de cristalliser avec inclusion de solvant dans la structure, et du $[Fe(PM\text{-}TheA)_2(NCS)_2]$, qui présente une transition graduelle et un désordre statistique de position à chaque extrémité des branches aromatiques (figure 16). Enfin, le cas du $[Fe(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$ est étudié à son tour en détail.



[Fe(PM-TeA)$_2$(NCS)$_2$] [Fe(PM-TheA)$_2$(NCS)$_2$] [Fe(PM-AzA)$_2$(NCS)$_2$]

Figure 16 Schémas moléculaires des trois complexes [Fe(PM-TeA)$_2$(NCS)$_2$].MeOH, [Fe(PM-TheA)$_2$(NCS)$_2$] et [Fe(PM-AzA)$_2$(NCS)$_2$] étudiés dans ce chapitre pour tester l'outil «mosaïcité» du logiciel Denzo. Les ligands TeA, TheA et AzA qui distinguent ces complexes sont colorés en rose.

IV-3-1 Mosaïcité et SCO : hypothèses raisonnables

De manière générale, la SCO des complexes du Fe(II) se caractérise à l'échelle microscopique de la molécule par une variation de 25% du volume de la première sphère de coordination, et, par l'intermédiaire de toute une série d'importants réarrangements structuraux moléculaires, se traduit à l'échelle de la maille par une variation de 1 à 5 % du volume de la maille cristalline [Guionneau 2004]. Au cours de la conversion graduelle, sans brisure de symétrie, la conversion des molécules s'opère de manière quasi aléatoire et est à l'origine d'un désordre de substitution, maximal lorsque les proportions de molécules HS et BS sont égales (voir chapitre précédent). L'apparition de ces défauts ponctuels, de plus en plus nombreux à mesure que la composition du système se rapproche de HS/BS = 50/50, entraîne un élargissement des pics de Bragg et doit donc se traduire par une augmentation de la mosaïcité. Le désordre HS/BS maximal doit ainsi correspondre à une valeur maximale de la mosaïcité.

En l'absence totale de données dans la littérature, différentes hypothèses d'évolutions de la mosaïcité au cours de la SCO peuvent être formulées *a priori* :

Il est possible que les réarrangements microscopiques liés à la SCO se cantonnent à cette échelle et qu'aucune détérioration cristalline n'ait lieu aux échelles supérieures une fois un état pur recouvré (figure 17-Cas 1).

Il est aussi concevable que les modifications structurales se répercutent à plus grande échelle, par exemple au niveau mésoscopique si la conversion entraine une modification de la forme et/ou de la taille des blocs mosaïques, en étant à l'origine de la brisure de ces blocs, ou si les contraintes engendrées par la conversion sont à l'origine de clivages… A l'échelle macroscopique, la conversion de spin pourrait alors entrainer la casse des cristaux, même si ce phénomène semble plutôt se produire dans les matériaux à transition du premier ordre reconstructive.

Ces défauts mésoscopiques et macroscopiques peuvent se créer :

- au passage de l'état HS vers l'état BS, puis disparaitre lors du retour à l'état HS (figure 17-Cas 2-1), ou persister (figure 17retour par le chemin du Cas 2-2). Dans le premier cas l'état BS, de moins bonne qualité cristalline, sera caractérisé par une mosaïcité supérieure à celle de l'état HS, mais il est possible qu'aucune fatigabilité ne soit observée au fil des cycles (Cas 2-1), dans le cas contraire (Cas 2-2), le cristal se dégradera de cycle en cycle, et la mosaïcité augmentera au fil des conversions.
- bien sûr, la dégradation peut avoir lieu au retour de l'état BS vers l'état HS, avec les mêmes implications (figure 17-Cas 3),
- ou encore avoir lieu lors de chaque conversion (figure 17-Cas 4).

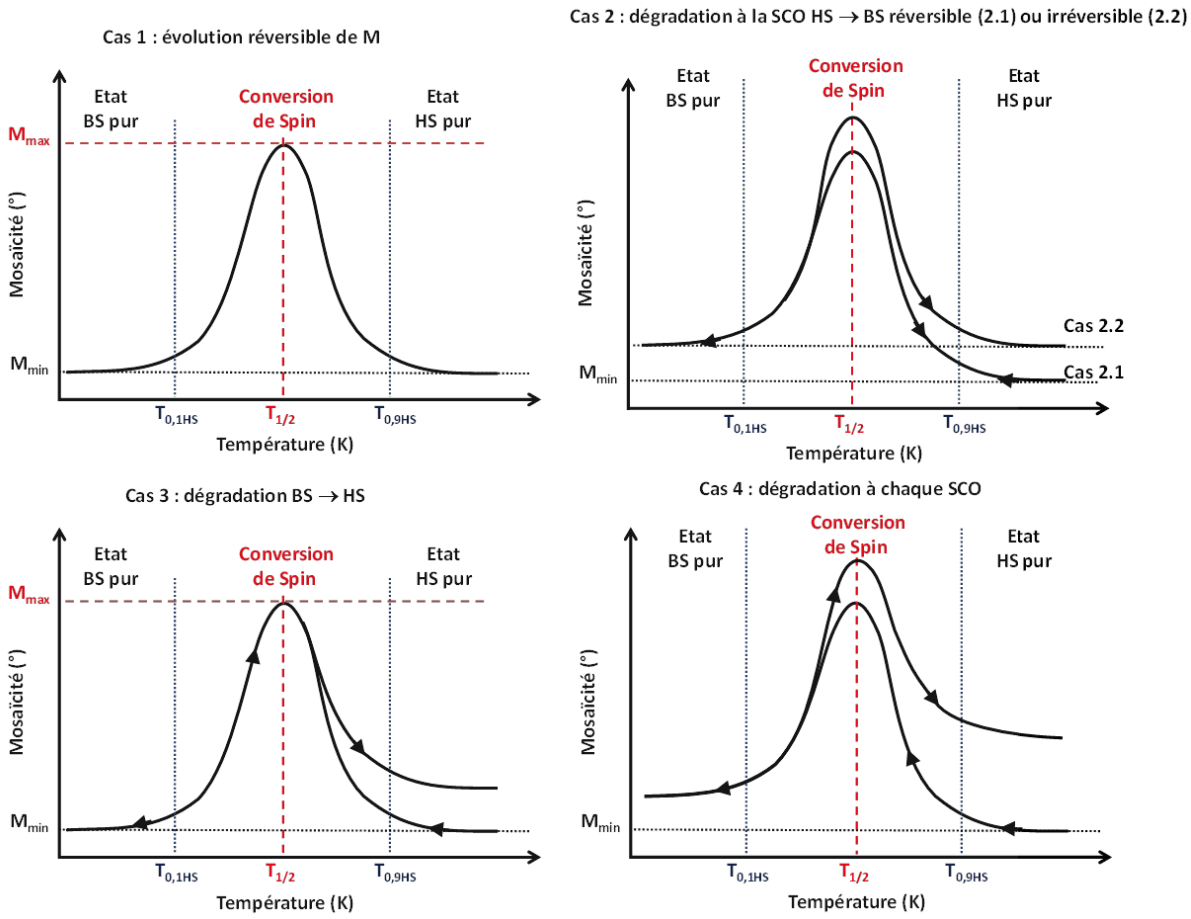


Figure 17 Schéma des différentes hypothèses d'évolution sur un cycle de SCO.
Cas 1 : conversion réversible, aucune dégradation de la qualité cristalline en dehors du domaine de SCO.
Cas 2 : dégradation de la qualité cristalline lors de la conversion HS → BS, réversible lors de la SCO BS→ HS (cas 2.1) ou non (cas 2.2).
Cas 3 : dégradation de la qualité cristalline lors de la conversion BS → HS.
Cas 4 : dégradation de la qualité cristalline lors des conversions HS → BS et BS → HS.

Ces différentes hypothèses sont mises à l'épreuve dans la partie suivante, où l'évolution de $\mathcal{M}$ de trois complexes à SCO est étudiée à l'aide du protocole développé précédemment.

IV-3-2 Mosaïcité et SCO incomplète :

[Fe(PM-TeA)$_2$(NCS)$_2$] . 0,5MeOH

IV-3-2-1 Propriétés

Le composé [Fe(PM-TeA)$_2$(NCS)$_2$].MeOH, noté Fe-TeA par la suite, subit une SCO particulièrement graduelle et incomplète : vers 75K, 60% des molécules sont dans l'état BS et cette composition est conservée à plus basse température (voir comportement magnétique figure 18).

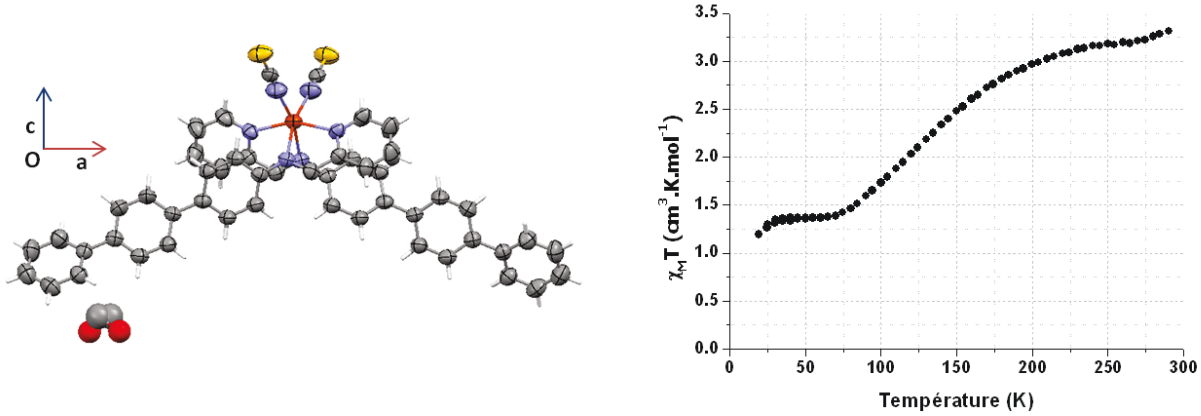


Figure 18 Fe-TeA : Structure moléculaire du complexe à température ambiante et comportement magnétique [Guionneau 1999].

Trois cycles aromatiques composent le ligand 4-(aminoterphenyl)aniline noté TeA (figure 18). Fe-TeA cristallise dans le groupe d'espace Pccn avec inclusion de méthanol comme solvant [Guionneau 1999, 2001]. L'unité asymétrique contient une demi-molécule, et la maille quatre molécules. Les atomes de fer, ainsi que les molécules, s'alignent le long des axes d'ordre 2 parallèles à l'axe c (figure 19).

L'arrangement cristallin est caractérisé par des interactions de type liaisons hydrogène entre les atomes de soufre des ligands thiocyanates et un C(H) des ligands TeA, interactions communes à tous les complexes de cette famille, ainsi que par quelques contacts courts C-C entre ligands de molécules voisines, et enfin par des interactions entre ligands TeA et molécules de solvant. Le caractère peu coopératif de cette conversion s'explique par l'inclusion de molécules de méthanol, qui entraîne une forte diminution du nombre d'interactions π- π entre ligands aromatiques en comparaison avec les autres membres de cette famille.

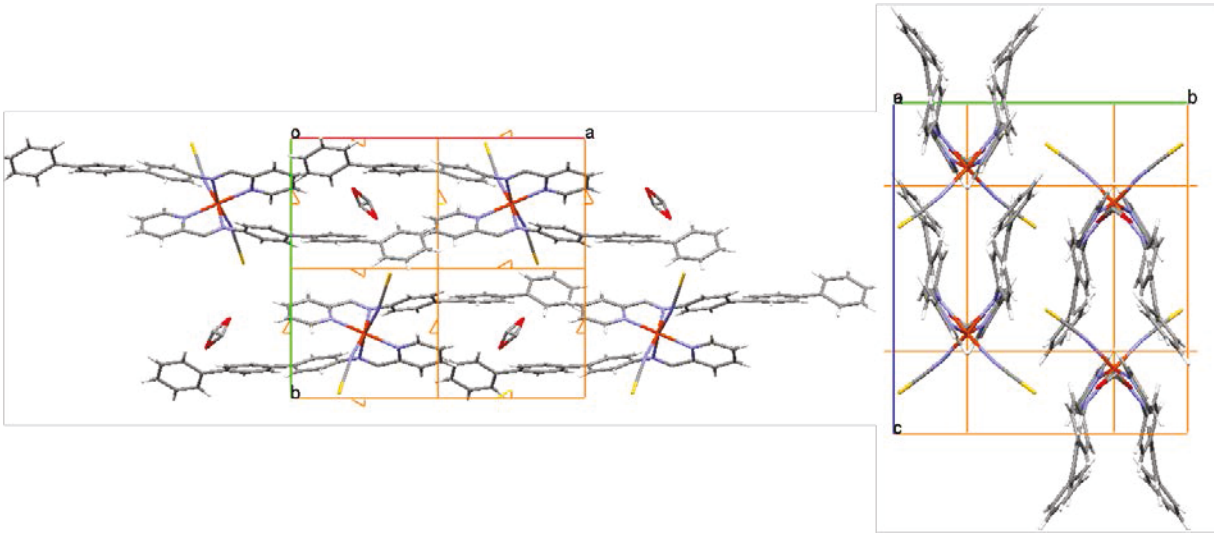


Figure 19 Fe-TeA : Arrangement cristallin à température ambiante projeté selon l'axe c (à gauche) et selon l'axe a (à droite). Les axes d'ordre 2 sont représentés en orange.

IV-3-2-2 Description de l'expérience

Parmi de petits cristaux noirs, en aiguille de sapin, de Fe-TeA.0,5MeOH cristallisés 6 mois plus tôt, une aiguille de taille 0,100 x 0,125 x 0,325 mm^3 a été sélectionnée et collée sur une tige de verre. Après vérification du caractère monocristallin de l'échantillon, l'étude de l'évolution de la «mosaïcité» $\mathcal{M}$ avec la température a été entreprise.

Deux cycles thermiques ont été effectués. Ils sont constitués de larges scans en φ, tous les 10K, dont les caractéristiques sont les suivantes : 45° en φ, 60s/° d'exposition, Dx = 40mm, oscillations de 1° d'amplitude. Vue la taille du cristal, pour que le maximum de son volume soit baigné dans le faisceau de rayons X, on a choisi le collimateur de diamètre 0,35 mm. Le premier cycle comporte des scans de 300K à 80K puis retour à 300K, à la suite duquel 6 scans espacés de 5K ont été acquis entre 295K et 270K pour vérifier la qualité cristalline de l'échantillon à la suite de ce cycle, puis l'orientation du cristal a ensuite été modifiée pour explorer une autre zone du cristal au cours d'un second cycle de 300K à 90K puis retour à 300 K.

Enfin, puisque la «mosaïcité» dépend de la zone du cristal étudiée et que les deux cycles étudient des zones différentes, il a fallu évaluer les inhomogénéités de «mosaïcité» pour différentes orientations du cristal. Ainsi, 3 scans aux caractéristiques identiques à celles des scans des deux cycles thermiques ont été acquis à température ambiante pour différentes zones en φ observées.

IV-3-2-3 Résultats et interprétation

IV-3-2-3-1 Evolution de la «mosaïcité» $\mathcal{M}$

➢ L'évolution de $\mathcal{M}$ pour chacun des cycles est la suivante (figure 20) : $\mathcal{M}$ est initialement constante entre 300K et environ 200K, puis elle augmente progressivement pour atteindre son maximum autour de 100K, et enfin diminue en deçà de 100K. Le parallèle avec le comportement magnétique est immédiat puisque, lors du refroidissement jusqu'à 200K environ, le composé est majoritairement HS et que cette fraction HS n'évolue quasiment pas, puis la conversion douce commence pour atteindre un état mixte HS/BS : 50/50 à 95K [Marchivie 2003], et poursuivre vers un état majoritairement BS à plus basse température. **Dans la suite de ce chapitre, la température particulière du système correspondant à un état mixte comprenant autant de molécules HS que BS sera notée T_m.**

➢ Les valeurs de $\mathcal{M}$ des 6 scans acquis entre 295 et 270K à la suite du premier cycle sans changer l'orientation du cristal sont en accord avec les valeurs mesurées lors de ce cycle, ce qui est en faveur d'une reproductibilité de l'évolution de la «mosaïcité».

En d'autres termes, cette expérience ne met pas en évidence une dégradation de la qualité cristalline à la suite d'un cycle complet HS→BS→HS.

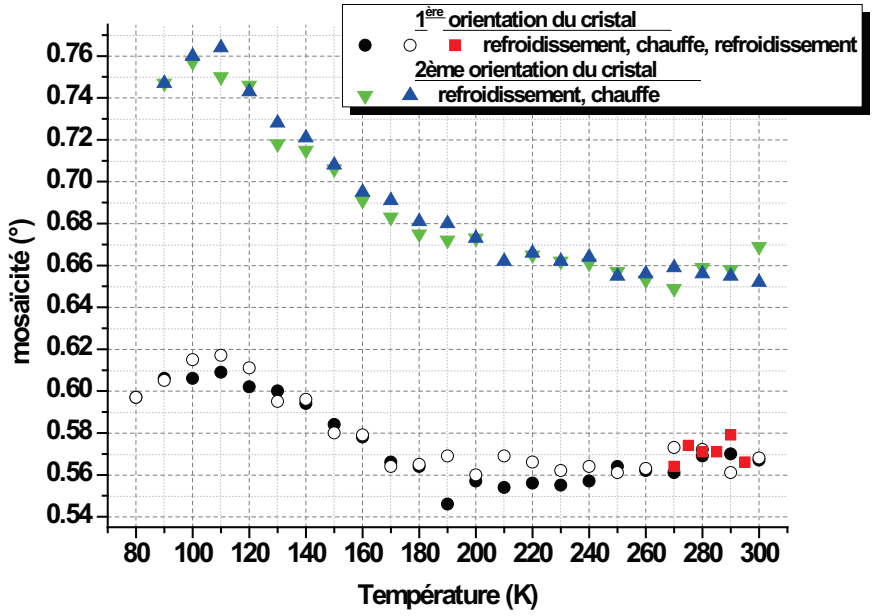


Figure 20 Fe-TeA : Evolution de la «mosaïcité» en fonction de la température au cours de cycles thermiques dans différentes zones du cristal.
1ère orientation : 1er cycle en noir, cercles pleins : refroidissement, cercles creux : chauffe
Carrés rouges : nouveau refroidissement
2ème orientation : 2ème cycle thermique, triangles verts pointe en bas : refroidissement, triangles bleus pointe en haut : chauffe.
Les barres d'erreurs sur les valeurs de $\mathcal{M}$ sont de l'ordre de la taille des symboles.

- L'orientation du cristal vis-à-vis du faisceau a ensuite été modifiée pour l'exploration d'un second cycle, la zone et le volume du cristal explorés sont alors différents. La «mosaïcité» $\mathcal{M}$ se comporte, lors de ce deuxième cycle, qualitativement de la même manière que lors du premier cycle. Ainsi, l'évolution de $\mathcal{M}$ est réversible et son comportement est reproductible dans différentes zones du cristal. Les valeurs atteintes par cette grandeur sont cependant plus élevées dans la seconde zone explorée.

- Enfin, les valeurs de $\mathcal{M}$ mesurées à température ambiante lors des 4 derniers scans effectués sur le cristal sous différentes orientations sont regroupées dans le tableau 1.

Tableau 1 Fe-TeA : Valeurs de «mosaïcité» obtenues pour 4 scans correspondant à des orientations différentes du cristal. La première ligne correspond au dernier scan de la 2ème zone du cristal.

φ initial (°)	φ final (°)	«mosaïcité» (°)
0	45	0,652(5)
40	85	0,611(5)
100	145	0,547(5)
150	195	0,573(5)

Cette série de mesures montre que sur ce cristal, à température ambiante et selon le même protocole de mesure, des écarts de valeurs de $\mathcal{M}$ de plus de 0,1° se rencontrent selon la zone étudiée du cristal. Les écarts visibles sur les valeurs de $\mathcal{M}$ entre les deux cycles thermiques sont donc compatibles avec les inhomogénéités cristallines de «mosaïcité» du cristal.

Les deux cycles thermiques de ce composé à SCO ainsi que les mesures de $\mathcal{M}$ pour différentes zones du cristal confirment l'inhomogénéité spatiale de la «mosaïcité», mais révèle cependant le caractère uniforme de son évolution avec la température dans le cristal.

- Au niveau quantitatif, lors du premier cycle, la valeur de $\mathcal{M}$ varie autour de 0,56° environ, et atteint son maximum à 110K autour de 0,61°, soit une augmentation de 0,05°. Lors du second cycle, initialement à 0,66°, $\mathcal{M}$ atteint 0,76° à son maximum, soit une augmentation de 0,10°. La première zone étudiée est donc peu mosaïque, et la SCO a des effets modérés sur la qualité cristalline dans cette zone, alors que la deuxième zone étudiée, plus mosaïque, c'est-à-dire plus riche en défauts cristallins, voit sa qualité se dégrader plus fortement lors de la SCO.

Ainsi, de la qualité initiale de la zone étudiée du cristal dépend l'ampleur de la « dégradation » cristalline provoquée par la SCO lors de celle-ci. Le mot « dégradation » est à utiliser avec précaution cependant : il sous-entend le nombre et l'importance des imperfections cristallines créées pendant la conversion, mais n'a pas de caractère définitif puisque chaque cycle est parfaitement réversible dans ce cas.

➢ Cette évolution de $\mathcal{M}$ peut être mise en parallèle avec les paramètres sur lesquels se base le calcul de $\mathcal{M}$, à savoir les évolutions des nombres de réflexions entières et partielles simples (voir annexe A-7). Celles-ci confirment **une « dégradation » réversible de la qualité cristalline aux alentours de T_m, qui reflète le désordre structural caractérisant ce matériau au cours de la SCO.**

L'évolution de $\mathcal{M}$ et la composition du système HS/BS sont liées : le désordre de substitution HS/BS devient important dès 190K, créant des défauts cristallins dans le composé à l'origine de l'augmentation de la «mosaïcité». Autour de T_m, la composition 50/50 du système rend ce désordre maximal, ce qui se traduit par la valeur de la «mosaïcité» la plus haute observée au cours du cycle. En poursuivant le refroidissement du cristal, la «mosaïcité» diminue, traduisant la réduction du nombre ou de l'importance des défauts alors que le composé devient majoritairement BS.

IV-3-2-3-2 Corrélation structure-propriété

Le suivi des paramètres de maille obtenus par le traitement des scans effectués au cours des deux cycles est représenté sur la figure 21. Les valeurs des paramètres de maille à toutes les températures étudiées sont données en annexe A-8.

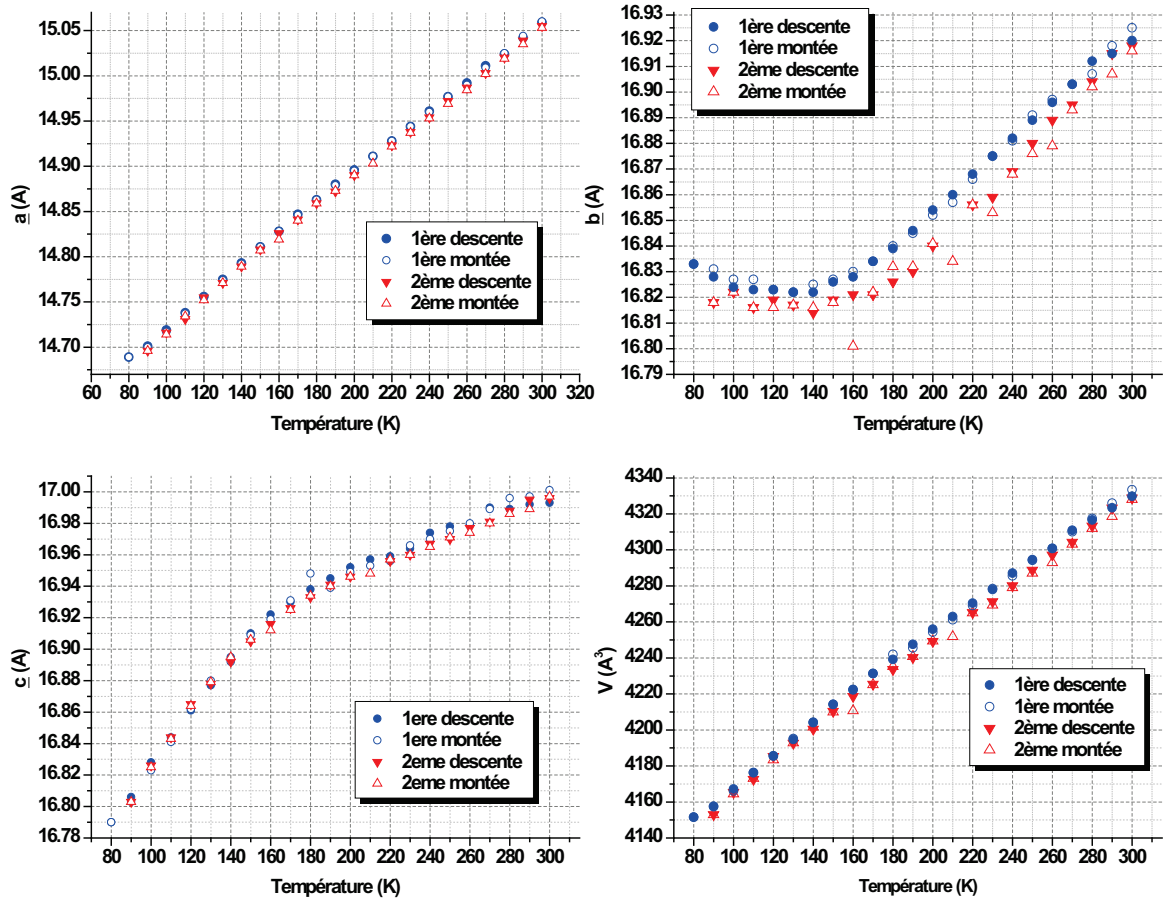


Figure 21 Fe-TeA : Evolution des paramètres de maille (Å) et du volume (Å^3) au cours des deux cycles thermiques.

➢ L'évolution du paramètre c est caractérisée par deux régimes : entre 300K et 190K environ, c diminue lentement avec la température, de $0{,}5.10^{-3}$ Å / K, puis cette diminution est de plus en plus conséquente au fur et à mesure que le cristal refroidit, pour atteindre un second régime où c diminue bien plus rapidement avec la température, de $1{,}5.10^{-3}$ Å / K. L'arrangement cristallin montre que la plus courte distance entre centres métalliques se trouve selon la direction c. Par ailleurs, le lien entre l'évolution du paramètre c et le comportement magnétique peut s'obtenir en comparant la dérivée de l'évolution du paramètre c (figure 22-a)) avec celle du produit $\chi_M T$ (figure 22-c)) :

- Entre 300K et 190K environ, la contraction du paramètre c est régulière, comme l'atteste la valeur constante de sa dérivée (figure 22-a)), et a pour cause l'effet thermique uniquement. La fraction HS évolue peu (voir comportement magnétique figure 18).
- Dès 190K, la dérivée de c augmente régulièrement, traduisant une accélération de la contraction en accord avec l'accélération de la SCO observable sur l'évolution du produit $\chi_M T$ en fonction de T (figure 22-c)).
- A 110K environ, la dérivée de c change de pente. La dérivée du produit $\chi_M T$ présente, quant à elle, un plateau d'une quarantaine de Kelvin autour de 120K, où sa valeur est maximale, avant de changer de pente.
- En deçà de 110K, la SCO et la contraction du paramètre c se poursuivent toutes deux en ralentissant : les valeurs des dérivées de ces grandeurs en fonction de la température diminuent.
- Le suivi des paramètres de maille s'arrête à 80K mais les données magnétiques montrent que la conversion se poursuit jusqu'à 70K environ, en ralentissant progressivement.

Les corrélations structures-propriétés sont bien connues dans les composés à SCO [par exemple Guionneau 2004], le phénomène de SCO modifie la maille cristalline, et ici la similitude entre l'évolution du paramètre cristallographique c et les propriétés magnétiques peut servir d'exemple. En effet, même si le composé n'est pas 100% HS à 190K, c'est à partir de cette température que la conversion débute réellement et que la proportion de molécules BS apparaissant dans la structure HS commence à être considérable. C'est aussi à cette température que la contraction du paramètre c s'accélère, car le phénomène de SCO y contribue (cf. Chapitre I, I-2-3-4 Modification de la maille cristalline).

Comme dans le cas du Fe-AzA étudié au chapitre précédent, une donnée cristallographique, l'évolution du paramètre c, permet de déterminer la température T_m correspondant à la composition mixte HS/BS=50/50 du système, qui vaut ici 110K environ. Les données magnétiques confirment ce chiffre à une dizaine de Kelvin près, erreur que l'on pourrait imputer, comme précédemment, à un mauvais calibrage en température du cryostat du diffractomètre.

L'étude de la «mosaïcité» de ce composé met en évidence un autre type de corrélation. Sur la figure 22 est représenté en b) le graphe de l'évolution de la «mosaïcité» du Fe-TeA au cours des deux cycles thermiques. Les trois graphes de la figure 22 représentant les évolutions de $\mathcal{M}$, de la dérivée du paramètre c et de celle du produit $\chi_M T$ en fonction de la température ont même allure. Ces trois évolutions sont liées.

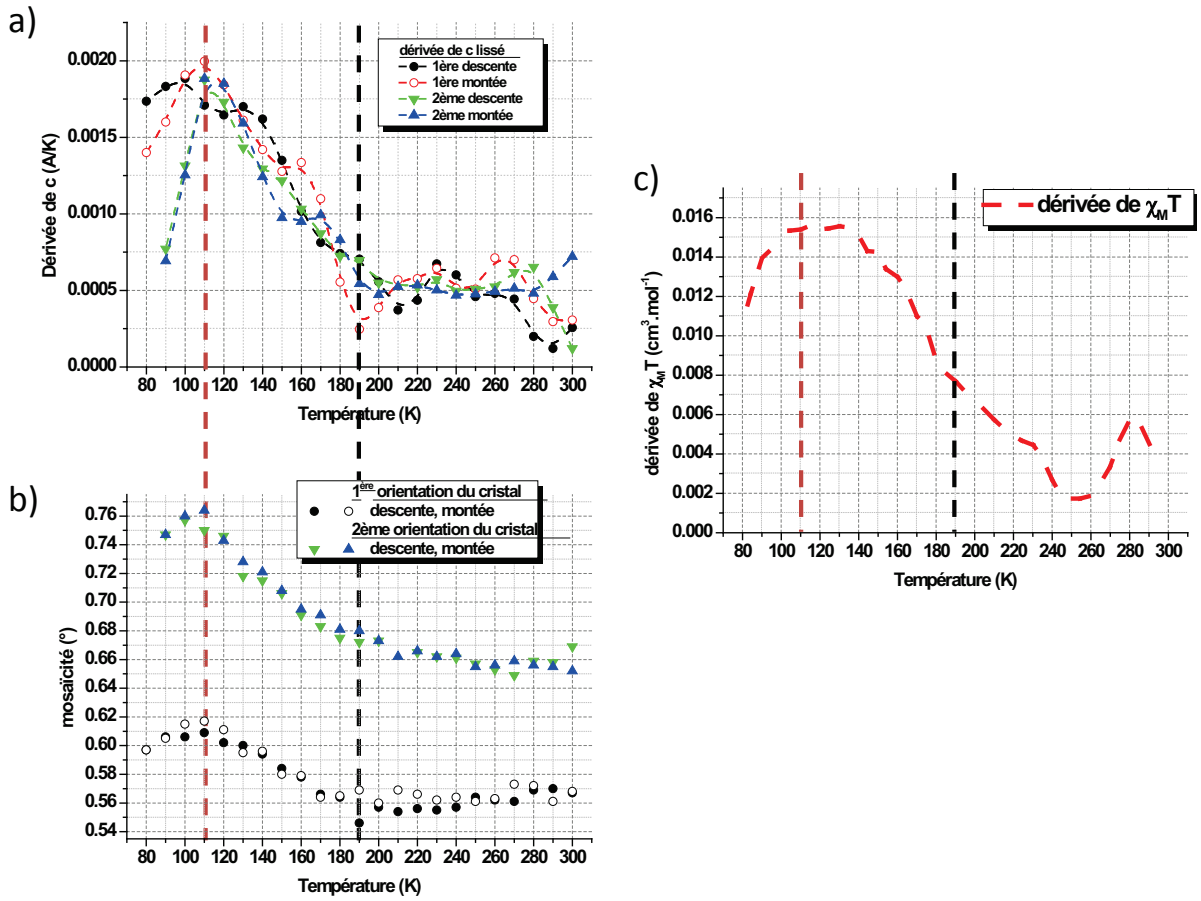


Figure 22 Fe-TeA : Evolution en fonction de la température, lors des deux cycles thermiques, de :
a) la dérivée du paramètre c,
b) la «mosaïcité» cristalline,
c) la dérivée du produit $\chi_M T$.
Les lignes en tirets noirs marquent la température de 190K où la SCO commence à devenir importante
Les lignes en tirets rouges marquent la température 110K.

Cette étude de la «mosaïcité» $\mathcal{M}$ du Fe-TeA met ainsi en évidence la corrélation entre les effets de la SCO à l'échelle microscopique et ceux aux échelles supérieures, meso et macroscopique du cristal.

IV-3-2-4 Conclusions sur Fe-TeA .0,5MeOH

L'augmentation de la «mosaïcité» lors de la SCO est bien conforme aux hypothèses de la partie IV-3-1. Dans ce cas, c'est l'hypothèse de dégradation réversible de la qualité cristalline lors de la SCO qui est vérifiée : l'apparition de molécules BS de façon conséquente dans une structure majoritairement

HS, et inversement, crée des défauts cristallins et cette augmentation du désordre cristallin se traduit par une augmentation de la «mosaïcité» $\mathcal{M}$. Ce désordre disparait lorsque le système revient à l'état HS initial.

L'étude de $\mathcal{M}$ dans ce composé à SCO met à jour un nouveau type de corrélation structure-propriété, en liant la structure interne à grande échelle aux propriétés magnétiques du cristal, et, incidemment, l'étude de $\mathcal{M}$ propose une nouvelle méthode de détermination de la température T_m par la détermination du désordre HS/BS maximal.

IV-3-3 Mosaïcité et désordre dynamique : [Fe(PM-TheA)$_2$(NCS)$_2$]

IV-3-3-1 Propriétés

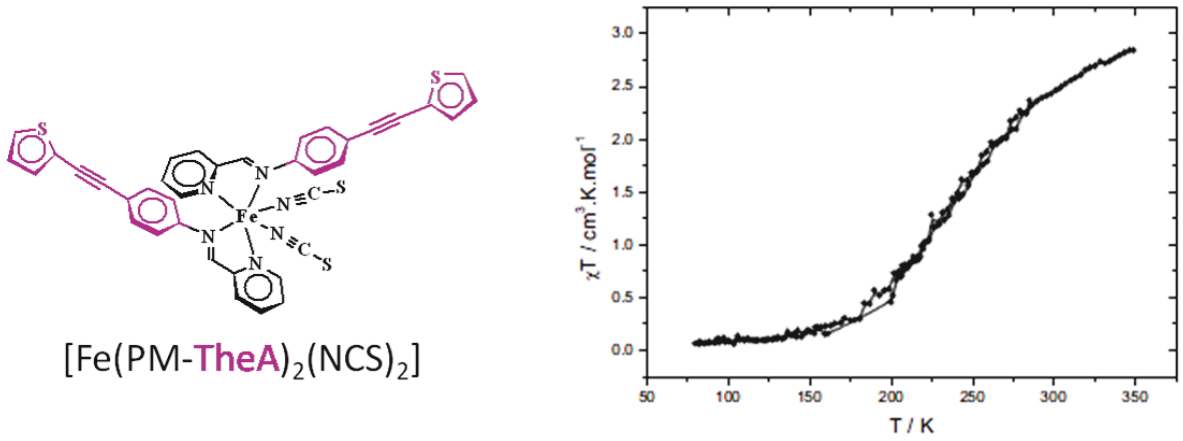


Figure 23 Fe-TheA : Représentation schématique et comportement magnétique du polymorphe II du complexe [Marchivie 2003].

Le complexe [Fe(PM-TheA)$_2$(NCS)$_2$], noté Fe-TheA par la suite, existe sous deux formes polymorphiques à température ambiante. Le polymorphe de la phase II, noté Fe-TheA-II, subit une SCO thermique graduelle, ayant les caractéristiques suivantes : T_m=243K et ΔT_{80-20}(K)=85K (figure 23) [Marchivie 2003]. Notons que ce polymorphe n'atteint pas un état 100% HS à température ambiante.

Le ligand TheA: 4-(thienylethynyl)aniline est constitué d'un cycle aromatique lié à un cycle thiophène via deux carbones triplement liés (figure 23). Il est caractérisé par un désordre statistique de position au niveau du cycle thiophène.

Le polymorphe II étudié dans ce travail appartient au système orthorhombique Pccn à température ambiante, et le reste à l'état BS. L'arrangement cristallin de ce complexe est similaire à celui du Fe-

TeA étudié précédemment : les plans de molécules parallèles au plan (ac) se retrouvent, les atomes de fer s'alignant parallèlement à l'axe c.

IV-3-3-2 Description de l'expérience de mesure de $\mathcal{M}$

Un cristal d'assez grande taille : 0,5 x 0,5 x 2mm, grâce auquel une structure de bonne qualité a été obtenue à température ambiante, a été utilisé ensuite pour effectuer 2 cycles thermiques au cours desquels ont été acquis des scans dont les caractéristiques sont les suivantes : 45° en φ, exposition de 45 s/°, Dx=40mm, oscillations de 1° d'amplitude. Là encore, parce que le cristal étudié est gros, on a utilisé le collimateur de diamètre 0,35mm. Le premier cycle thermique a consisté en une série de 40 scans espacés de 10K, de 300K à 100K aller et retour. Le second cycle effectué en suivant, sans démonter le cristal, a comporté 19 scans espacés de 15K, de 300K à 165K aller et retour. L'orientation du cristal vis-à-vis du faisceau de rayons X a été conservée entre les deux cycles.

IV-3-3-3 Résultats et conclusions

IV-3-3-3-1 Evolution de la maille et de la «mosaïcité» $\mathcal{M}$

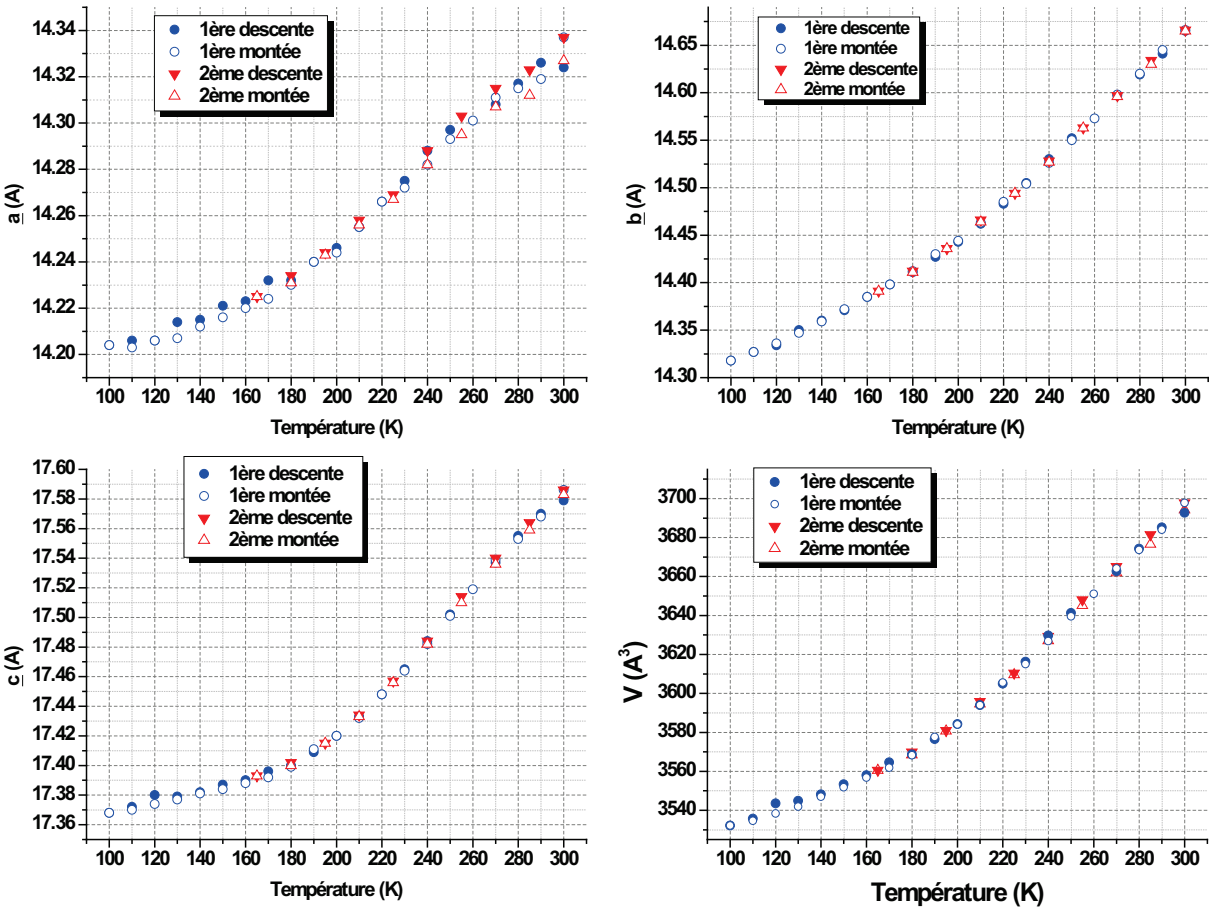


Figure 24 Fe-TheA-II : Suivi des paramètres de maille (Å) et du volume (Å^3) au cours des deux cycles thermiques.

Le suivi tout au long de la conversion à l'aide de larges scans donne accès à l'évolution des paramètres de maille (figure 24) (cf tableau en annexe A-8). Celle-ci illustre la contraction anisotrope de la maille, avec contraction de tous les paramètres de maille. Ce suivi met en évidence un changement de pente à environ 190K, visible sur l'évolution de chaque paramètre. Entre 300K et 190K, la contraction des paramètres de maille est plus importante qu'en-deçà de 190K. Cette évolution est en accord avec les données magnétiques : la conversion, déjà en cours à 300K, se poursuit jusqu'à 190K, accompagnée classiquement d'une contraction de la maille plus importante que la seule contraction thermique, cette dernière s'exprimant seule en deçà de 190K. Par ailleurs, les dérivées des évolutions de chaque paramètre de maille présentent un maximum plus ou moins marqué aux alentour de 250K, en accord avec la valeur de T_m déterminée par mesures magnétiques.

A nouveau, l'évolution des paramètres de maille s'avère être un bon révélateur de la SCO, celle-ci étant achevée vers 190K, et déjà en cours à température ambiante, et pour laquelle T_m=243K.

L'évolution de la «mosaïcité» $\mathcal{M}$ est elle aussi obtenue au cours des deux cycles thermiques (figure 25).

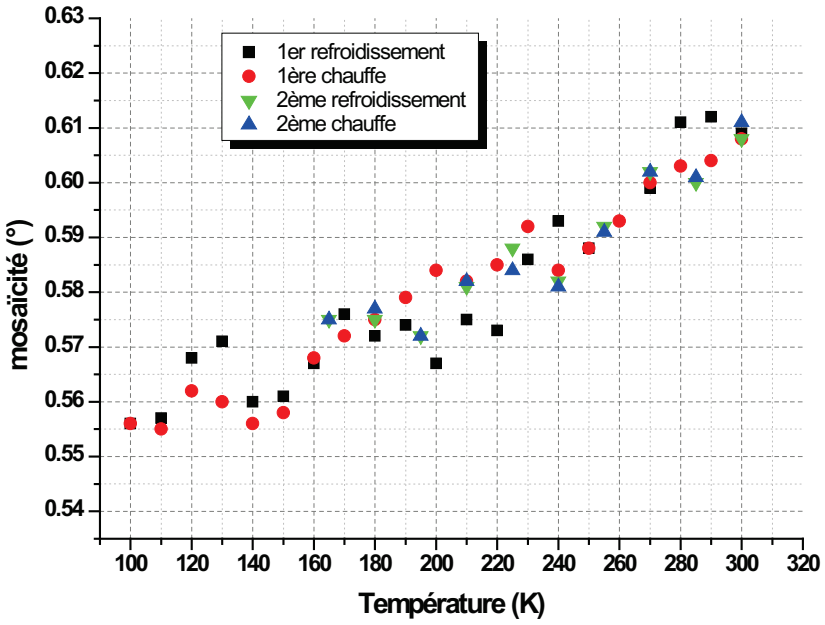


Figure 25 Fe-TheA-II : Evolution de la «mosaïcité» au cours des cycles thermiques.

➢ Dans ce composé, l'évolution de $\mathcal{M}$ est réversible et reproductible. Ceci prouve qu'**il n'y a pas dégradation de la qualité cristalline au cours d'un cycle HS →BS→ HS décelable par cette analyse**, ni même après deux tels cycles, puisque la «mosaïcité» $\mathcal{M}$ mesurée à 300K après deux cycles est la même que celle du cristal vierge de toute expérience.

➢ L'évolution de $\mathcal{M}$ est monotone : elle décroît régulièrement lors du refroidissement du cristal : environ 0,055° différencient les valeurs de $\mathcal{M}$ entre 300K et 100K. Par ailleurs, cette évolution est très chaotique. En effet, des écarts de plus de 0,01° autour de l'évolution moyenne se rencontrent fréquemment.

➢ Cependant, cette évolution de $\mathcal{M}$ ne permet pas de distinguer l'occurrence de la SCO, car $\mathcal{M}$ évolue régulièrement et de la même façon dans et en dehors du domaine de conversion, et rien ne signale la température clé vers 190K de fin de SCO. **La diminution de $\mathcal{M}$ indique une réduction régulière sur tout le domaine de température étudié du nombre ou de l'ampleur des défauts cristallins, due probablement à un autre facteur assez important pour masquer l'apparition du désordre de substitution HS/BS.**

➢ Les évolutions des nombres de réflexions entières et partielles simples révèlent un affinement des réflexions qui confirme encore cette hypothèse de réduction de désordre sur tout le domaine de température étudié (voir annexe A-7).

IV-3-3-3-2 Corrélation structure-propriété

➢ La cause de l'amincissement des taches de Bragg réside dans une caractéristique majeure du complexe Fe-TheA. La structure moléculaire du Fe-TheA est caractérisée, en effet, par un désordre important :

- Les cycles thiophènes terminaux du ligand connaissent un désordre statistique de position important [Marchivie 2003].
- A température ambiante en outre, l'agitation thermique s'ajoute à ce désordre statistique (figure 26, et tableau 2).

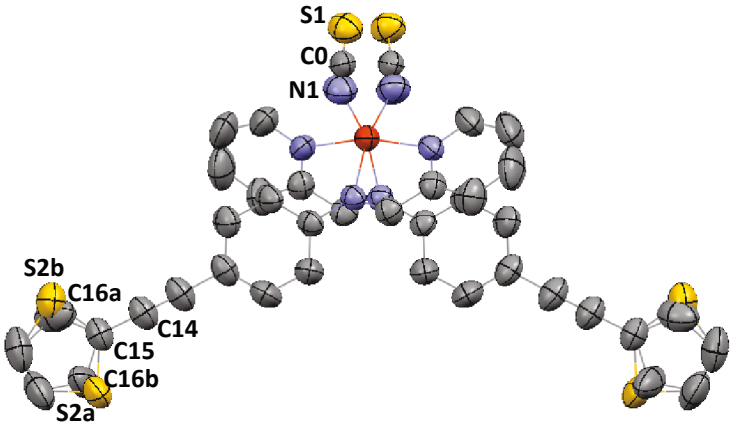


Figure 26 Fe-TheA-II : Structure moléculaire à 293K projetée selon l'axe b. Les ellipsoïdes sont à 50% de probabilité. Les atomes dont les paramètres d'agitation isotropes sont mentionnés dans le texte sont indiqués [Marchivie 2003].

Pour illustrer ce désordre, les paramètres de déplacement atomique isotropes de quelques atomes de la molécule, dont les atomes de l'extrémité du ligand, sont donnés à température ambiante et à 120K (tableau3) [Marchivie 2003].

A titre de comparaison les valeurs des paramètres de déplacement atomique isotropes des atomes des ligands thiocyanates et de l'ion Fe^{II} ainsi que de quelques atomes des ligands AzA du **Fe-AzA** étudié au chapitre précédent sont rappelées à 295K et 115K (tableau 3). Bien que très désordonnée à température ambiante, la molécule de Fe-AzA l'est moins que celle de Fe-TheA, ce que révèle non seulement les U_{eq} des atomes des ligands AzA et thiocyanates, mais aussi ceux de l'ion Fe^{II}.

Tableau 2 Fe-TheA-II : Valeurs des paramètres de déplacement atomique isotropes U_{eq} en $Å^2$ du fer et d'atomes des ligands, à température ambiante et à 120K [Marchivie 2003].

		ligand TheA				ligand thiocyanate		
T (K)	**Fe**	**S2a - S2b**	**C16a- C16b**	**C15**	**C14**	**S1**	**C0**	**N1**
293	0,0622(2)	0,1008(9) 0,102(1)	0,125(7) 0,130(7)	0,0768(7)	0,0825(7)	0,0948(3)	0,0724(6)	0,0948(7)
120	0,0220(1)	0,0402(5) 0,0409(5)	0,052(3) 0,0550(3)	0,0324(4)	0,0355(4)	0,0344(2)	0,0268(3)	0,0294(3)

Tableau 3 Fe-AzA : Valeurs des paramètres de déplacement atomique isotropes Ueq en $Å^2$ du fer et d'atomes des ligands. Les valeurs sont issues des structures issues des collectes du chapitre précédent.

		ligand AzA		ligand thiocyanate		
T (K)	**Fe**	**C21**	**C29**	**S1 -S2**	**C3 - C12**	**N7 - N5**
295	0,0594(2)	0,086(2)	0,108(2)	0,0753(4) 0,0855(4)	0,059(1) 0,061(1)	0,081(1) 0,087(1)
115	0,0204(2)	0,0237(7)	0,0304(8)	0,0262(2) 0,0300(2)	0,0218(7) 0,0229(7)	0,0245(6) 0,0264(6)

Les propriétés structurales de ce composé permettent l'interprétation suivante : le Fe-TheA est caractérisé par un important désordre dynamique et statistique, qui s'atténue en refroidissant le cristal, mais est toujours bien présent à basse température. Le refroidissement du cristal entraîne une importante mise en ordre, qui se poursuit toujours aux plus basses températures étudiées. Cette mise en ordre, qui implique un affinement considérable des réflexions, et est traduite par une diminution de la valeur de $\mathcal{M}$, semble suffisante pour masquer l'apparition du désordre de substitution HS/BS accompagnant la SCO, et ses effets sur l'évolution de $\mathcal{M}$. L'outil «mosaïcité» de Denzo rend compte de l'élargissement des taches de diffraction quelle qu'en soit la cause, dans le cas présent, une analyse plus complète serait souhaitée pour confirmer cette interprétation.

IV-3-3-4 Conclusions sur Fe-TheA

L'étude de ce composé conduit à deux conclusions :

- Dans la mesure de la résolution de cette expérience, la SCO ne dégrade pas la qualité cristalline de ce composé.
- La mosaïcité regroupant tous les aspects du désordre cristallin, la contribution de la SCO à son évolution peut être masquée par d'autres phénomènes physiques responsables d'un désordre plus conséquent, comme ici la mise en ordre du désordre dynamique. Il s'agit d'une limitation à ce type d'investigation.

IV-3-4 Mosaïcité, SCO et dégradation : $[Fe(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$

Nous retrouvons ici le composé étudié au chapitre précédent, dont le comportement magnétique est rappelé sur la figure 27.

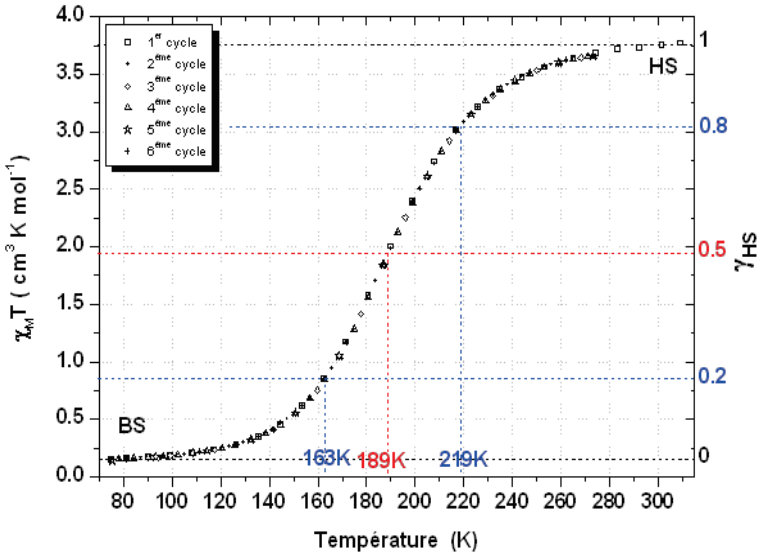


Figure 27 Fe-AzA : Comportement magnétique déterminé sur monocristal (cf. chapitre précédent). La température $T_{1/2}$ vaut 189K, le domaine de température $\Delta T_{80\text{-}20}$ est compris entre 163K et 219K.

IV-3-4-1 Problématique

IV-3-4-1-1 Morcellement des pics à basse température

Dans le but d'étudier les structures neutrons du $[Fe(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$ (Fe-AzA) à différentes températures, et donc d'avoir accès à des informations précises sur la contribution des atomes d'hydrogène dans les interactions entre complexes, des cristaux de taille adaptée aux instruments neutrons ont été refroidis, puis des images de diffraction de neutrons ont été acquises sur les

instruments VIVALDI et CYCLOPS, les deux diffractomètres de Laue utilisant les neutrons thermiques à l'ILL. Alors que les cristaux testés sont parfaitement monocristallins à température ambiante, les pics se dédoublent entre 160K et 140K lors du refroidissement, en deux puis trois morceaux, puis retrouvent leur intégrité lorsque le cristal est ramené à température ambiante (figure 28).

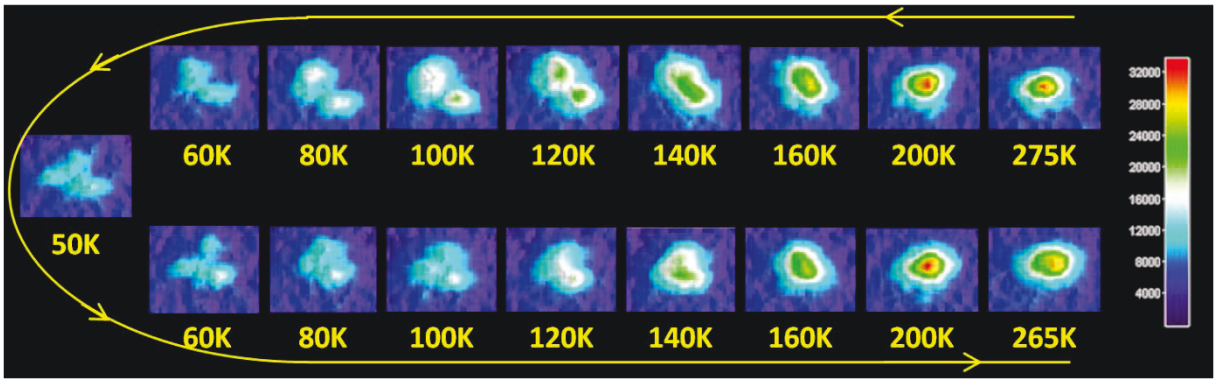


Figure 28 Fe-AzA : Evolution d'un pic de diffraction au cours d'un cycle thermique, obtenue par diffraction de neutrons sur l'instrument CYCLOPS de l'ILL.

Un tel comportement n'avait jamais été rapporté dans la littérature concernant les monocristaux de Fe-AzA, cependant, jamais aucune étude n'avait portée sur des cristaux d'une telle taille.

IV-3-4-1-2 Calorimétrie

Pour savoir si ce morcellement réversible des pics de diffraction est lié à une transition de phase cristallographique, pourtant jamais observée jusqu'à présent, une étude calorimétrique du Fe-AzA a été menée sur un Quantum Design Physical Properties Measurement System PPMS. Cinq morceaux de monocristaux coupés à 2 ou 3 mm de longueur, et de masse totale 4,234(1) mg, ont été utilisés pour tapisser une surface de 3 x 3 mm^2. Ces échantillons cristallins ont été montés sur une plaquette de verre à l'aide de graisse Apiezon, graisse à pression de vapeur saturante très faible et très bon transmetteur de chaleur. La pression au niveau de l'échantillon était de 10^{-5}mbar (vide poussé). Un cycle thermique complet a été effectué, entre 280K et 10K. Lors de la descente en température, la vitesse de rampe thermique était réglée à 9K/h entre 280K et 220K, puis pour accroitre la précision de la mesure, cette vitesse a été réduite à environ 4K/h jusqu'à 10K. Lors de la remontée thermique, la vitesse de chauffe, d'abord de 4K/h jusqu'à 120K, a encore été réduite à environ 2K/h jusqu'au retour à température ambiante.

L'évolution de la capacité calorifique des cristaux de Fe-AzA obtenue est représentée sur la figure 29. Cette évolution est réversible, malgré un léger décalage d'environ 3,5K entre chauffe et refroidissement, imputable à des causes expérimentales. En effet, le PPMS travaille avec une source

froide pour réguler la température, et cette régulation est moins aisée en refroidissement qu'en chauffe. Par ailleurs, la vitesse de refroidissement n'est pas suffisamment lente pour ce type d'appareil, c'est pourquoi la mesure en chauffe est bien plus précise et plus fiable. Soulignons enfin que l'évolution observée est une moyenne sur les cinq cristaux, elle est donc moins précise qu'une expérience de conduction thermique effectuée sur un monocristal unique.

Les effets de la fonte de la graisse sont visibles autour de 250K.

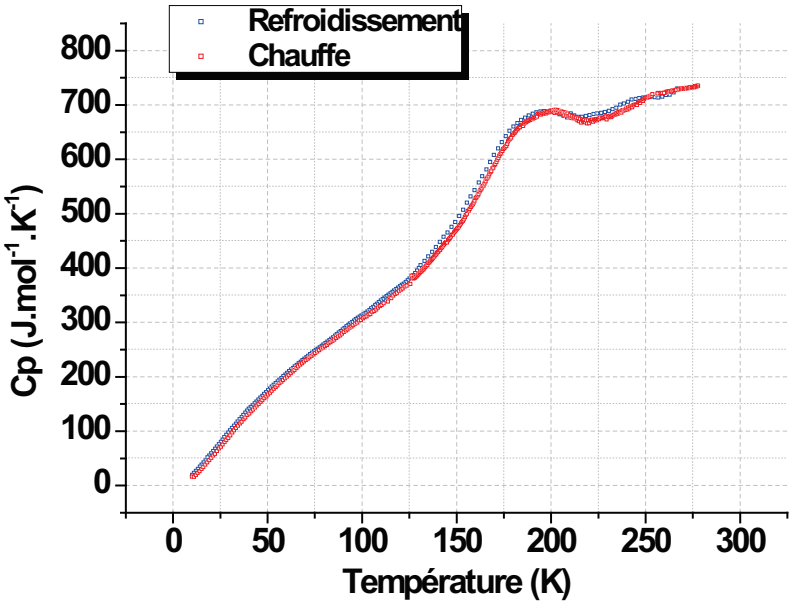


Figure 29 Fe-AzA : Capacité calorifique molaire des cristaux mesurée lors d'un refroidissement puis d'une chauffe

La SCO se traduit par une large bosse caractéristique, visible entre 225K et 140 K. Le large profil de l'anomalie de la capacité calorifique est caractéristique d'un système très peu coopératif (dans lequel les molécules sont quasiment indépendantes les unes des autres) [Nakamoto 2001, Sorai 2005]. A plus basse température, l'évolution continue de C_p ne montre aucune transition de phase entre 140K et 10K.

Cette étude calorimétrique semble écarter l'hypothèse d'une transition de phase du premier ordre à basse température, puisqu'aucune signature de chaleur latente de transition n'est visible dans les limites de la résolution de cette expérience. Le morcellement des pics de Bragg semble donc être la signature d'une dégradation de la qualité cristalline de ces échantillons.

IV-3-4-1-3 DRX haute résolution

Pour comprendre l'origine de ce morcellement réversible des pics de Bragg, des images de diffraction haute résolution d'un autre gros cristal de Fe-AzA de taille 1,3 x 0,25 x 0,25 mm^3, et vierge de toute expérience, ont été acquises à 80K toujours sur le diffractomètre 4 axes Nonius κ-CCD. Ce cristal est

issu de la même synthèse que ceux utilisés pour la mesure du magnétisme du Fe-AzA présentée au chapitre précédent, ou ceux utilisés pour l'étude calorimétrique.

La collecte a été effectuée en P-1 pour ne pas présumer d'une quelconque symétrie cristalline, et la complétude totale n'est que de 60%, car cette expérience n'avait pas pour but une résolution structurale mais une analyse qualitative des images de diffraction, et l'indexation des pics visibles. La largeur des oscillations était de 1° par image, la distance cristal-détecteur Dx a été fixée à 100mm et le temps d'exposition à 100s par image, toujours pour améliorer la résolution des images.

Sur ces reconstitutions de plans de diffraction à 80K, plusieurs pics de Bragg apparaissent séparés en deux parties (figure 30).

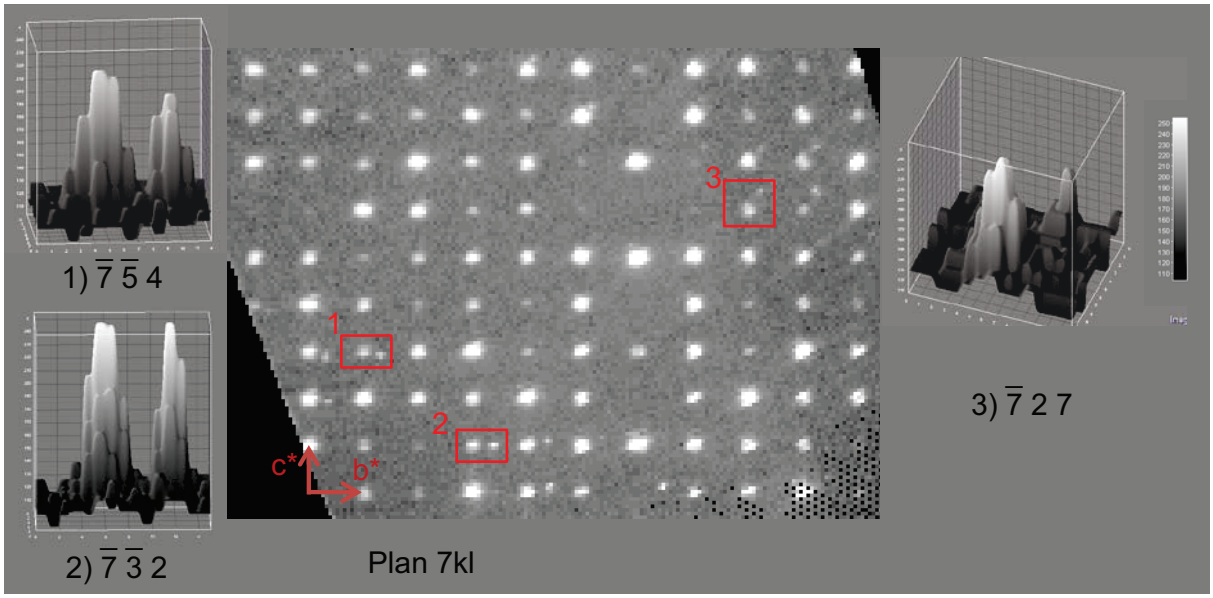


Figure 30 Fe-AzA : Partie de la reconstitution du plan de diffraction 7kl d'un cristal à 80K. De nombreux pics de Bragg sont séparés en deux parties, pour trois d'entre eux un profil en trois dimensions est donné, la dimension représentée verticalement code l'intensité diffractée.

L'observation des pics séparés en deux parties montre clairement que ni la direction de séparation ni la distance séparant deux morceaux ne sont identiques dans ce plan, quelle que soit la zone du plan 7kl observée. Ceci infirme l'hypothèse de l'existence d'une transition structurale, qui n'est cohérente que si chacun des pics de diffraction se retrouve séparé en un même nombre de pics.

En revanche, les deux réseaux correspondent à la maille de la structure à 80K du Fe-AzA (indexation E. Collet, Crysalis). La séparation des pics de Bragg a certainement pour cause la brisure du monocristal initial en deux sous-résaux lors du refroidissement. Cet éclatement des raies est réversible lors d'une chauffe à plus haute température. Cette « brisure » pourrait correspondre à une macle, mais aucune relation de symétrie entre les deux réseaux n'a été mise en évidence.

IV-3-4-2 Suivi de «mosaïcité» $\mathcal{M}$

Les questions qui se posent alors concernant ce composé Fe-AzA portent sur l'origine de ce morcellement, et la façon de le caractériser. Ce morcellement est-il révélateur d'une dégradation de la qualité cristalline, celle-ci est-elle réversible au cours d'un cycle thermique, comme le suggèrent les images acquises sur CYCLOPS, ou a-t-elle des conséquences irréversibles ?

L'outil « mosaïcité» du logiciel Denzo est-il capable de rendre compte de ce phénomène ?

IV-3-4-2-1 Protocole expérimental

Un cristal vierge de toute expérimentation, synthétisé 9 mois auparavant, et issu de la même synthèse que celui utilisé pour les images DRX haute résolution de la partie précédente, a été collé sur une tige en verre. La grande taille de ce cristal, 1,000 x 0,150 x 0,175 mm^3, nous a permis de le fixer à la baguette avec le vernis assez localement et de centrer le faisceau incident sur une zone non-vernie du cristal.

Un suivi en température de l'évolution de la «mosaïcité» $\mathcal{M}$ du cristal au cours de cycles thermiques a été effectué en suivant strictement le protocole décrit précédemment.

4 cycles thermiques complets ont été effectués en continu, puis un $5^{ème}$ cycle a été réalisé 10 jours plus tard. A aucun moment le cristal n'a été démonté de la tige, ni celle-ci de la tête goniométrique. De plus, la présence d'un détrompeur sur le diffractomètre a assuré que le montage de la tête goniométrique sur l'instrument était toujours le même. Ainsi, la zone du cristal exposée a toujours été la même, condition indispensable soulignée dans le protocole (cf. partie IV-2-3).

Chaque cycle a consisté en 45 scans répartis comme suit : 23 scans acquis tous les 10K lors du refroidissement de 290K à 80K, puis 22 autres scans acquis en chauffe de 90K à 290K. La vitesse de rampe thermique en refroidissement et chauffe était la même et était de 60 $K.heure^{-1}$. Les paramètres d'acquisition des scans sont les suivants : distance cristal-détecteur Dx=40mm, diamètre du collimateur : 0,35mm, largeur du scan en φ : 45°, durée d'exposition : 45 s/°, amplitude des oscillations : 1°. L'acquisition de chaque scan a duré une heure en incluant la régulation en température. Enfin, un an plus tard, une nouvelle série de 35 cycles thermiques supplémentaires, de 300K à 80K, a été effectuée sur ce même cristal. Pour chaque cycle, un seul scan a été acquis à 300K, les caractéristiques de ce scan sont les mêmes que celles des scans des 5 cycles précédents. La vitesse de refroidissement et chauffe de chaque cycle était de 180K/h, un cycle durait donc 3h20 en incluant la mesure, ce qui constitue une différence majeure par rapport aux 5 cycles précédents effectués en environ 45h avec des paliers tous les 10K.

Pour comparaison, l'évolution de la «mosaïcité» $\mathcal{M}$ du [Zn(PM-AzA)$_2$(NCS)$_2$] (noté Zn-AzA), complexe isostructural du Fe-AzA ne subissant pas de SCO, a été suivie lors d'un refroidissement à l'aide de 11 scans entre 290K et 90K. Le cristal utilisé est un gros cristal cubique de taille 0,6 x 0,6 x 0,45 mm^3, les caractéristiques des scans sont les suivantes : 90° enΩ, exposition de 40s/image, oscillations de 1°, distance cristal-détecteur de 40mm, diamètre du collimateur : 0,35mm.

Toujours à titre de comparaison avec l'étude du Fe-AzA, une série de 15 cycles thermiques est effectuée par la suite, de 300K à 80K, et seulement un scan à 300K tous les cinq cycles est acquis.

IV-3-4-2-2 Evolution des images de diffraction

Les images de diffraction des mailles poussées acquises pour ce suivi ont été utilisées pour reconstruire les plans de l'espace réciproque hkn, hnl et nkl. Ainsi, il a été possible de visualiser l'évolution des pics de Bragg avec la température et au cours des 5 cycles thermiques.

L'évolution d'un pic de Bragg, au cours du troisième cycle par exemple, est représentée sur la figure 31. Ce pic de diffraction, initialement assez fin, s'élargit au début de la conversion (voir image à 240K), et son élargissement se poursuit jusqu'à $T_{1/2}$ aux alentours de 200K, ce qui est en accord avec l'apparition du désordre de substitution HS/BS évoqué au chapitre précédent. Le pic s'affine ensuite, alors que la conversion se poursuit. A 120K, le pic a retrouvé une largeur proche de celle qu'il avait à 300K. En refroidissant encore de 10K, le pic se fractionne, et deux morceaux au moins se distinguent (voir image à 110K). Le pic reste large et fractionné jusqu'à la fin du refroidissement, et même pendant une partie de la chauffe. A 210K, il est particulièrement large, mais perd son aspect morcelé, puis en continuant la chauffe du cristal, le pic s'affine enfin et semble retrouver son intégrité initiale. **Ainsi, autant qu'en permettent de juger ces images, cette dégradation qui morcelle les pics de Bragg survient à basse température (110K en refroidissement), semble indépendante de la SCO et est réversible lors de la chauffe à plus haute température.**

Cette évolution, et notamment le fractionnement du pic de Bragg en deux morceaux à 110K en refroidissant le cristal se retrouve sur plusieurs autres pics. La formation de domaines lors du refroidissement à cette température apparait alors comme une cause probable de la dégradation de la qualité cristalline à basse température.

Du fait de la courte distance cristal-détecteur, la résolution de ces images n'est pas optimale, contrairement à celles acquises sur cyclops, car le but de ces acquisitions n'était pas de visualiser l'évolution des taches de Bragg, mais d'utiliser l'outil de caractérisation de qualité cristalline, $\mathcal{M}$, étudié jusqu'à présent, à l'aide de ces collectes.

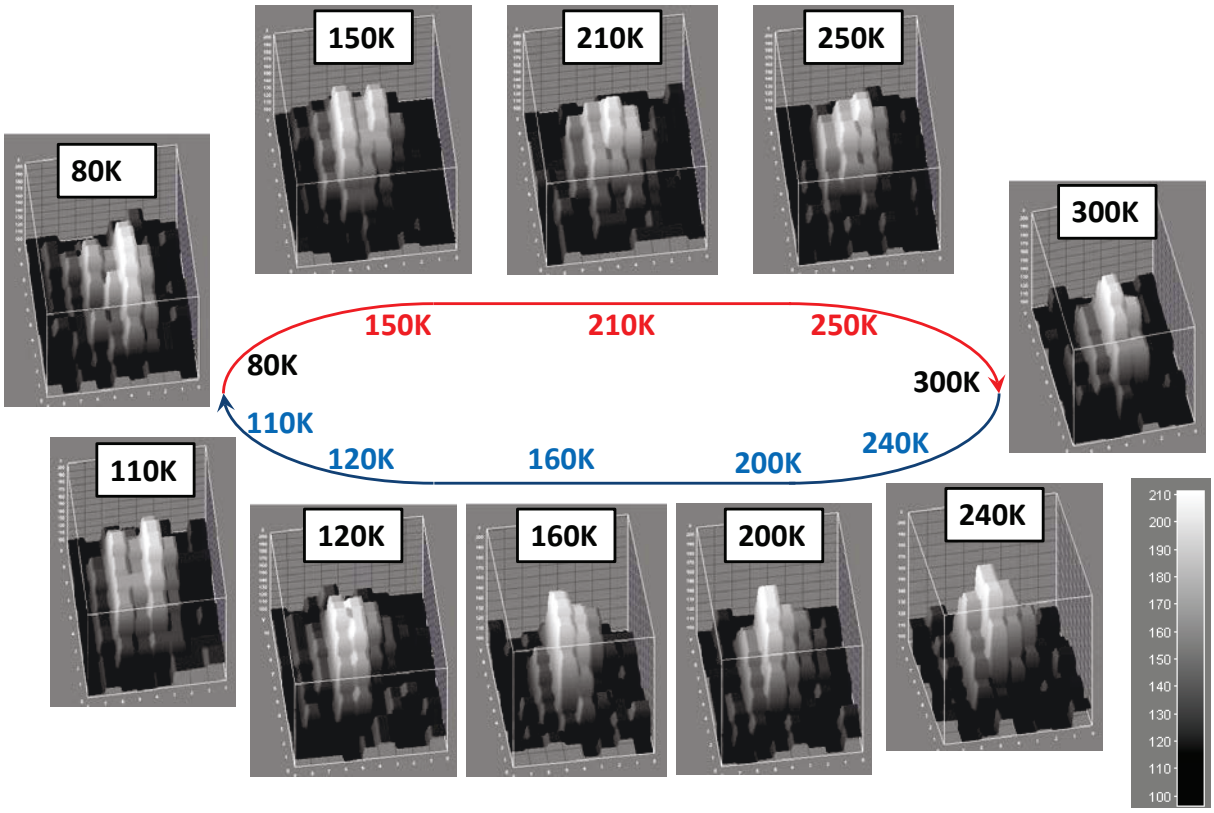


Figure 31 Fe-AzA : Schéma représentant l'évolution de la forme d'un pic au cours du troisième cycle thermique. Les profils de pic sont issus des images de précessions des collectes effectuées pour le suivi de $\mathcal{M}$.

IV-3-4-3 Résultats

IV-3-4-3-1 Le premier cycle thermique

Le traitement de chaque scan a été effectué avec la procédure permettant de fixer les différents paramètres d'intégration. Ces paramètres ont été choisis et fixés pour le traitement de tous les scans analysés.

L'évolution de $\mathcal{M}$ au cours du premier cycle est représentée sur la figure 32. Dès le début du refroidissement, alors que la conversion commence, la «mosaïcité» $\mathcal{M}$ augmente légèrement, puis après 30K, cette augmentation s'arrête, $\mathcal{M}$ est alors constante sur un palier s'étendant sur 40K avant de décroître considérablement pour atteindre un minimum, absolu sur ce demi-cycle, à 210K, température proche de $T_{1/2}$. En poursuivant le refroidissement, $\mathcal{M}$ augmente à nouveau et atteint un nouveau palier supérieur au premier où $\mathcal{M}$ est constant sur 60K. Enfin, à 110K, la valeur de $\mathcal{M}$ augmente soudainement et de façon importante, de près de 0,1°. $\mathcal{M}$ reste élevée sur une vingtaine de K, pour finalement redescendre à la valeur du second palier à 80K. La chauffe du cristal présente des aspects similaires, comme la présence des deux paliers, précédent et suivant le passage par un

nouveau minimum absolu sur le demi-cycle, encore atteint pour T=210K, cependant, l'augmentation de $\mathcal{M}$ à basse température ne se retrouve pas, et $\mathcal{M}$ est quasiment constante sur tout le début de la chauffe.

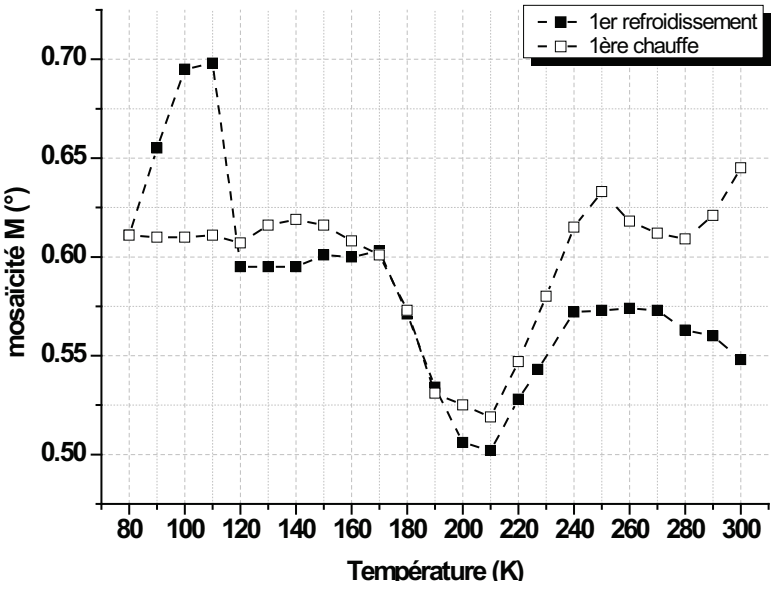


Figure 32 Fe-AzA : Evolution de la «mosaïcité» $\mathcal{M}$ du cristal au cours du premier cycle thermique. Les carrés noirs pleins représentent le refroidissement, les carrés noirs vides, la chauffe. Les lignes en tirets liant les points expérimentaux sont des guides pour l'œil.

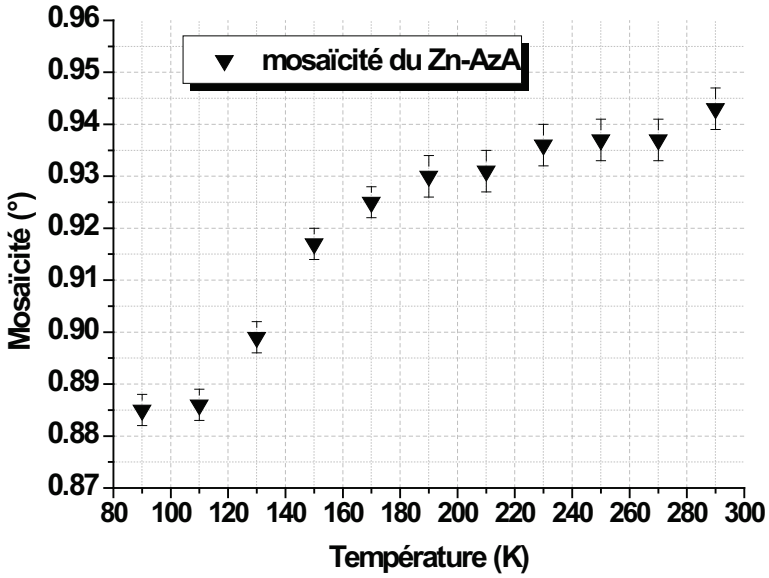


Figure 33 Zn-AzA : Evolution de la «mosaïcité» $\mathcal{M}$ au cours d'un refroidissement.

L'évolution de la «mosaïcité» du Zn-AzA montre, pour sa part simplement une diminution avec la température, qui s'accentue entre 160K et 120K (figure 33). En particulier, les caractéristiques inattendues des cycles de «mosaïcité» du Fe-AzA : minimum de $\mathcal{M}$ autour de 200K, élévation brusque à ~120K et hystérèse de «mosaïcité», ne se retrouvent pas dans le comportement du Zn-AzA.

IV-3-4-3-2 Les cycles thermiques suivants

L'ensemble des valeurs de $\mathcal{M}$ mesurées sur le cristal de Fe-AzA lors du premier cycle thermique et lors des 4 suivants est représenté sur le graphe de la figure 34.

Les 4 cycles supplémentaires sont similaires :

- ils présentent tous un minimum de $\mathcal{M}$ autour de 210K,
- quelle que soit la température, au cours d'un cycle, la valeur de $\mathcal{M}$ lors de la chauffe est toujours supérieure à celle obtenue lors du refroidissement,
- et pour chaque cycle, lors du refroidissement, à 110 ou 120K, la «mosaïcité» $\mathcal{M}$ augmente brusquement et de façon importante.

Ces cycles diffèrent du premier par un aspect : lors du premier cycle, l'élévation de la valeur de $\mathcal{M}$ lors du refroidissement à 110K ne persiste que jusqu'à ~90K, et lors de la chauffe suivante, la valeur de $\mathcal{M}$ est équivalente à celle obtenue lors du refroidissement. Au cours des cycles suivants, la «mosaïcité» augmente brusquement à 120 ou 110K lors des refroidissements, mais au contraire du premier cycle, elle reste élevée jusqu'à la fin du refroidissement à 80K, ainsi que sur une bonne partie de la chauffe suivante. Ce n'est qu'après passage par son minimum atteint vers 210K lors de la chauffe suivante que $\mathcal{M}$ retrouve une valeur porche de celle qu'elle valait avant son élévation brusque. Le premier cycle, qui présente une élévation de $\mathcal{M}$ modérée, de près de 0,1° sur une vingtaine de Kelvin seulement, joue ainsi le rôle de cycle d'initiation de ce phénomène « d'hystérèse de «mosaïcité» » observé lors des cycles suivants, au cours desquels dès ~120K en refroidissement, et jusqu'à la chauffe suivante vers 210K, les valeurs de $\mathcal{M}$ sont supérieures de 0,15 à 0,20° à celles obtenues lors du refroidissement précédent.

Le comportement de $\mathcal{M}$ au cours d'un cycle est assez inattendu, $\mathcal{M}$ est en effet minimale aux températures pour lesquelles le désordre de substitution HS/BS est maximal. Pourtant, sur les images de diffraction (figure 31), un élargissement des pics est bien observé à $T_{1/2}$ comme attendu, et devrait correspondre à une augmentation de $\mathcal{M}$. Par ailleurs, l'augmentation brusque et systématique de $\mathcal{M}$ lors des refroidissements autour de 120K est, elle aussi, surprenante, mais elle est, pour sa part, en accord avec le morcellement des pics visible sur les images de diffraction à ces températures.

Enfin, à température donnée, ce suivi met en évidence une augmentation des valeurs de $\mathcal{M}$ au fil des cycles.

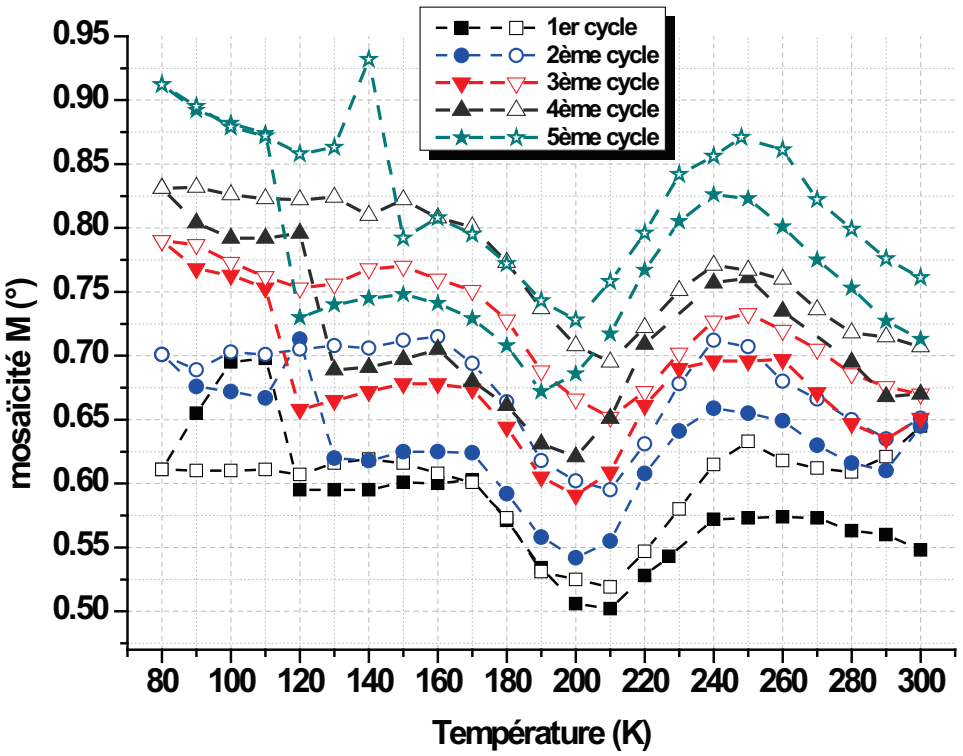


Figure 34 Fe-AzA : Evolution de la «mosaïcité» $\mathcal{M}$ du cristal au cours des 5 cycles thermiques. Les symboles pleins représentent les refroidissements, les symboles vides, les chauffes. Les lignes en tirets liant les points expérimentaux sont des guides pour l'œil.

Dans le cas du Zn-AzA, les 15 cycles thermiques effectués ne révèlent aucune évolution de la valeur de $\mathcal{M}$ à 300K.

IV-3-4-4 Interprétation

L'évolution de $\mathcal{M}$ du Fe-AzA n'est pas intuitive, et la connaissance des données utilisées par le programme se révèle nécessaire pour comprendre et interpréter ces résultats.

IV-3-4-4-1 Les limites du programme

Les évolutions en fonction de la température des nombres de réflexions entières et partielles simples considérées par le logiciel lorsqu'il calcule $\mathcal{M}$ sont similaires pour les cycles 2 à 5. Elles sont données, par exemple dans le cas du 3ème cycle thermique, dans les graphes de la figure 35.

Le nombre de réflexions entières augmente régulièrement et de façon considérable en refroidissant le cristal (figure 35-a)), il double quasiment entre 300K et 80K, ce qui est cohérent avec l'amélioration considérable du rapport signal sur bruit. Cependant, dans cette croissance quasi linéaire se dessine un creux aux alentours de 200K, qui semble révéler une baisse du nombre de ces réflexions autour de la SCO.

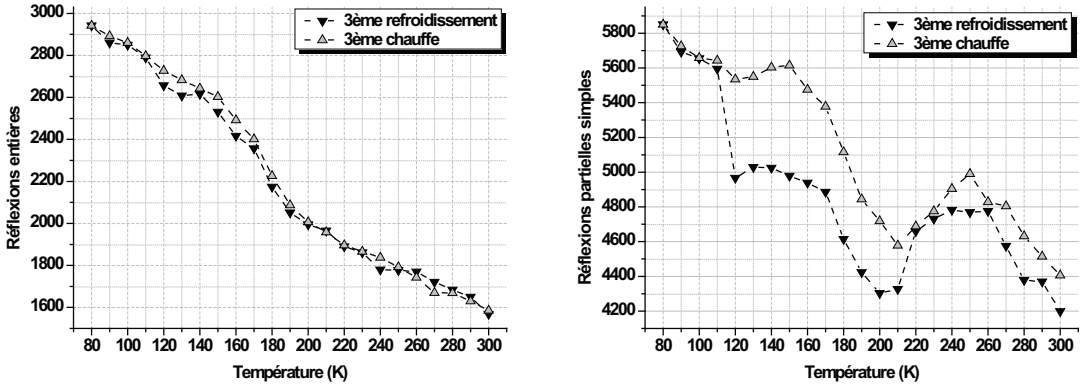


Figure 35 Fe-AzA : Evolution des nombres de réflexions entières (a)) et partielles simples (b)) considérées par le logiciel de calcul de $\mathcal{M}$ au cours du troisième cycle thermique.

Le nombre de réflexions partielles simples considérées (figure 35-b)) augmente lui aussi globalement, et présente une baisse significative lors de la SCO, et une augmentation brusque à 110K lors du refroidissement. En cela, cette évolution rappelle beaucoup celle de $\mathcal{M}$ du cycle 3. En particulier, l'évolution du nombre de réflexions partielles simples n'est pas réversible, et l'hystérèse de «mosaïcité» $\mathcal{M}$ constatée précédemment trouve sa cause dans cette apparition non réversible d'un grand nombre de réflexions partielles simples lors du refroidissement à 110K.

Plusieurs constatations découlent de ces évolutions :

- Comme précédemment observé, les réflexions utilisées sont sélectionnées notamment par leur intensité par le programme. En effet, le nombre de réflexions total sur lequel le logiciel base son calcul, incluant réflexions entières et partielles simples, croît au cours du refroidissement tout comme l'intensité totale recueillie sur les images de diffraction.
- Ensuite, toute une catégorie de réflexions, celle des taches les plus larges paradoxalement, est écartée du calcul de $\mathcal{M}$. En effet, le logiciel base son calcul de $\mathcal{M}$ uniquement sur les nombres de réflexions entières et partielles simples. La définition de ces réflexions est imposée par la largeur des oscillations fixée lors de la programmation de la collecte. Dans le cas présent, la largeur des oscillations est de 1°, une réflexion entière est de largeur inférieure à 1° et bien centrée par rapport au milieu de l'oscillation (cf II-1- La méthode des oscillations), et une réflexion partielle simple a une largeur inférieure à 2°.

Ces constatations apportent des éléments de réponse pour comprendre le comportement de $\mathcal{M}$ à $T_{1/2}$ et à basse température.

- La diminution du nombre de réflexions prises en compte alors qu'elles s'élargissent aux alentours de $T_{1/2}$ a déjà été observée dans le cas du Fe-TeA (cf. partie IV-3-2-3-1), et trouve son explication dans un élargissement des taches de diffraction et leur changement de catégorie

consécutif. Dans le cas du Fe-AzA étudié ici, la perte en réflexions à $T_{1/2}$ est considérable comparée au cas du Fe-TeA : plus de 10% des réflexions partielles simples manquent (manque évalué à 500 réflexions sur 4800 attendues à 200K), et il en va de même des réflexions entières (manque évalué à 200 réflexions sur ~2000 attendues à 200K). Seules les réflexions les moins larges sont donc prises en compte, avec des proportions relatives entre réflexions partielles simples et réflexions entières biaisées, d'où les valeurs de $\mathcal{M}$ très faibles obtenues. Le logiciel de calcul de $\mathcal{M}$ atteint ici ses limites dans ce cas où la largeur des réflexions et très supérieure à celle des oscillations, car il occulte toutes les réflexions de largeur supérieure à deux largeurs d'oscillations, celles qui apparaissent sur plus de deux images de diffraction successives. Il ne peut alors pas rendre compte de l'important désordre de substitution HS/BS qui apparait, mais qui plus est, en réduisant l'échantillon statistique de réflexions sur lequel il base son calcul, il fournit une valeur de $\mathcal{M}$ plus faible à $T_{1/2}$ que celle obtenue dans l'état pur HS.

En conclusion, dans le cas de gros cristaux de Fe-AzA étudiés ici, où les taches de Bragg s'élargissent considérablement lors de la SCO, la mesure de $\mathcal{M}$ n'est plus fiable.

- L'augmentation brusque de $\mathcal{M}$ à basse température en refroidissement, et l'hystérèse de «mosaïcité» suivante coïncident avec un phénomène physique visible sur les images de diffraction, à savoir le morcellement des pics de Bragg. Par ailleurs, tout comme celui de $\mathcal{M}$, le suivi du paramètre χ^2 révèle une anomalie : lors du refroidissement, il varie entre 1,5 et 2,5, puis augmente brusquement à basse température pour atteindre une valeur comprise entre 3,5 et 5 suivant les cycles. Il connait, comme $\mathcal{M}$, une hystérèse de valeurs, et ne retrouve lors de la chauffe les valeurs adoptées en refroidissement seulement qu'au-delà de $T_{1/2}$. Cette élévation des valeurs du χ^2 montre bien les difficultés que rencontre le programme à indexer les taches de diffraction aux températures pour lesquelles les pics sont morcelés. L'explication à l'augmentation brusque du nombre de réflexions partielles ne peut pas se trouver dans l'évolution des réflexions entières car celle-ci est réversible en fonction de la température. Ces réflexions partielles simples peuvent par contre provenir du **groupe 3**. On peut alors supposer qu'après morcellement de pics très larges du groupe 3, le logiciel ne prend en compte que l'un des deux morceaux du pic dédoublé, et le considère alors comme plus fin que ne l'était le pic entier avant morcellement, d'où son transfert vers le groupe 2. Bien sûr, la position d'une fraction d'un pic dédoublé ne correspond pas exactement à la position qu'aurait un pic unique, d'où l'élévation du χ^2. Dans ce cas-ci de morcellement des pics encore, la mesure de $\mathcal{M}$ ne semble pas fiable, ne se basant pas sur l'intégralité des pics. Cependant, son évolution anormale met tout de même à jour un réel phénomène physique survenant à l'échelle macroscopique du cristal.

Soulignons qu'augmenter l'amplitude des oscillations afin de prendre en compte des taches plus larges ne constitue pas une solution à ce problème car la probabilité que plusieurs réflexions se recouvrent sur une même image est d'autant plus grande que les oscillations sont larges, et ce recouvrement rend inexploitable l'information contenue dans les taches de Bragg (cf. IV-2-3-7).

Concernant le Zn-AzA, l'évolution de sa «mosaïcité» s'explique facilement à l'aide de celle des nombres de réflexions entières et partielles simples avec la température. Les réflexions dans ces deux catégories sont d'autant plus nombreuses que la température diminue (figure 36). Cet effet de la température a déjà été constaté à plusieurs reprises dans ce chapitre.

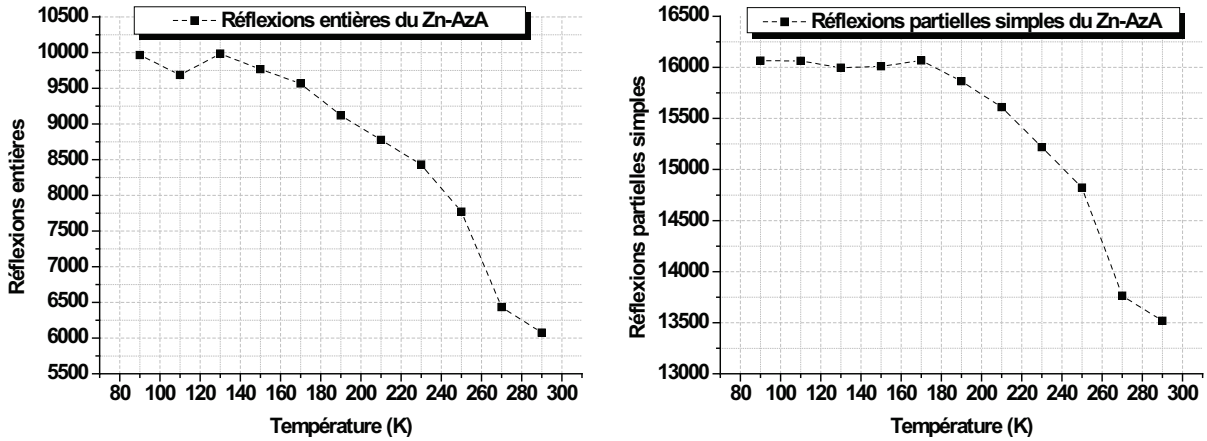


Figure 36 Zn-AzA : Evolution des nombres de réflexions entières (à gauche) et partielles simples (à droite) considérées par le logiciel de calcul de la «mosaïcité» $\mathcal{M}$ au cours d'un refroidissement.

Entre 290K et ~180K, le nombre de réflexions des deux catégories augmente considérablement, de 50 % pour les réflexions entières, et de ~19% pour les réflexions partielles simples. En reprenant l'interprétation schématique à l'aide des groupes de réflexions, ces évolutions traduisent entre autre un important transfert des groupes 3 et 2 vers le groupe 1. Elles reflètent une mise en ordre considérable, à l'origine d'un affinement important des réflexions, dont rend bien compte l'évolution de $\mathcal{M}$.

En-deçà de 180K, le nombre de réflexions partielles simples n'évolue plus, alors que celui des réflexions entières croît encore de façon modérée en poursuivant le refroidissement. Ce comportement rappelle alors celui du Fe-TheA avec son importante mise en ordre à l'échelle moléculaire, et traduite par un nombre de réflexions partielles simples constant et une augmentation du nombre de réflexions entières lors du refroidissement.

Ces évolutions des nombres de réflexions entières et partielles simples sont en faveur d'une importante mise en ordre dans le cristal de Zn-AzA, qui peut probablement être reliée à la mise en

ordre de la molécule de Zn-AzA, et notamment de ses ligands AzA lors du refroidissement (cf. chapitre précédent).

Cette étude comparative des deux complexes isomorphes montre que les particularités des cycles de «mosaïcité» du Fe-AzA sont propres au complexe à SCO.

IV-3-4-4-2 Dégradation de qualité cristalline au cours d'un cycle

Lors des refroidissements, à 110K ou 120K, l'augmentation de $\mathcal{M}$ est due à une augmentation du nombre de réflexions partielles simples. Là encore, le nombre total de réflexions prises en compte pour le calcul de $\mathcal{M}$ ne suit pas une évolution linéaire, et ne connaissant pas les critères de sélection du logiciel, il ne faut accorder à ces résultats qu'un caractère qualitatif : un évènement survient lors du refroidissement, et semble affecter les forme et taille d'un grand nombre de taches. Cette modification n'est pas réversible à la même température lors de la chauffe, et semble disparaitre à bien plus haute température.

Cette augmentation brusque de $\mathcal{M}$ est par ailleurs en accord avec l'évolution de la forme des pics de Bragg au cours d'un cycle (partie IV-3-4-2-2, figure 31). Elle correspond à un élargissement considérable des pics de Bragg, et à leur séparation en deux morceaux distinguables. Les pics restent morcelés sur toute la largeur de l'hystérèse thermique de $\mathcal{M}$, et rentrouvrent leur unité après passage par $T_{1/2}$ en chauffe. L'évolution du monocristal initial, aux pics de Bragg uniques et fins, en un cristal certainement constitué de deux sous-réseaux proches, est ainsi parfaitement rendue par l'évolution de $\mathcal{M}$, même si le calcul effectué par le logiciel et la raison du choix des réflexions prises en compte ne sont pas connus.

Rappelons que la même expérience de suivi de $\mathcal{M}$ sur des cristaux de Zn-AzA de taille similaire ne montre pas ce phénomène de dégradation à basse température. Ceci peut signifier que ce phénomène est propre au Fe-AzA, et peut-être alors lié à la SCO, ou bien il est dépendant de la structure macroscopique de l'échantillon, et par exemple de la présence de faiblesses dans les cristaux de grosse taille, favorisant le développement de défauts (fissure, cisaillement…).

IV-3-4-4-3 Vieillissement du cristal au fil des cycles

Un élément du développement des matériaux à SCO est la fatigabilité, c'est-à-dire l'altération des propriétés après un grand nombre de cycles. Cet aspect est encore peu étudié. Nous avons regardé l'altération du Fe-AzA au cours de 40 cycles, au moins du point de vue structural, aux échelles méso et macroscopiques. Les valeurs de $\mathcal{M}$, χ^2, et des paramètres de maille ont été

déterminées à 300K après chaque cycle thermique au cours des 40 cycles. Les résultats publiés [Guionneau 2012] sont résumés ci-dessous et l'article est donné en copie.

La valeur de $\mathcal{M}$ à température ambiante présente une évolution au fil des 40 cycles. $\mathcal{M}$ augmente d'abord rapidement, sur les 10 premiers cycles, puis reste constante sur les 30 cycles suivants. La tendance à l'augmentation de $\mathcal{M}$ montre une dégradation de la qualité cristalline au fil des cycles de SCO. Plusieurs indices confirment cette fatigabilité structurale du cristal, *via* l'élargissement des taches de Bragg visible de différentes façons :

- L'évolution des nombres de réflexions entières et partielles simples traduit l'élargissement et la déformation des taches de diffraction au fil des cycles. Le nombre de réflexions entières mesurées diminue à chaque cycle, alors que celui des réflexions partielles augmente.
- Le paramètre du χ^2 traduisant la qualité de l'intégration augmente au cours des 10 premiers cycles, puis, comme $\mathcal{M}$, se stabilise sur les 30 cycles suivants. Cette augmentation du χ^2 prouve la difficulté que rencontre le logiciel d'indexation pour localiser le centre des taches de diffraction élargies et déformées.
- Les paramètres de maille évoluent aussi, et le volume de la maille cristalline semble décroitre au fil des cycles, traduisant, comme le paramètre χ^2, la difficulté d'indexer la maille à partir de taches élargies.

L'évolution du paramètre $\mathcal{M}$ montre donc, par un élargissement des taches de Bragg, une dégradation de la qualité cristalline, apparaissant principalement au cours des 10 premiers cycles. Au cours de ces cycles, le monocristal, dont les molécules transitent aléatoirement d'un état de spin à l'autre, subit de forts réarrangements structuraux à l'échelle mesoscopique des domaines de Darwin, et macroscopique, comme le prouve la fracture du monocristal en polycristal à basse température. Au bout de ces 10 cycles sur cet échantillon, le réarrangement structural à ces échelles est achevé, et la structure cristalline n'évolue plus.

Le produit χT, mesuré sur un monocristal de grande taille, de masse 0,885mg et de volume 0,67mm^3 (expérience décrite au chapitre précédent), ne présente pas d'évolution visible au cours des 6 cycles thermiques effectués. Les propriétés magnétiques du Fe-AzA sont donc indépendantes de sa structure macroscopique. Ceci était prévisible car les propriétés magnétiques d'un monocristal et d'une poudre de ce composé sont quasiment identiques.

Enfin, le composé Zn-AzA, isostructural du Fe-AzA, ne présente pas ce phénomène de fatigabilité : la «mosaïcité» à température ambiante n'évolue pas après une quinzaine de cycles thermiques, et la qualité de la détermination de la maille cristalline reste constante, traduite par l'absence d'évolution

de la forme des pics de Bragg. Cette non-fatigabilité du Zn-AzA montre que la fatigabilité structurale du Fe-AzA est probablement liée au phénomène de SCO.

Notons tout de même que le morcellement des pics de Bragg n'a jamais été observé précédemment sur tout le domaine de température étudié, allant de 300K à 30K [Guionneau 2001], alors que des cristaux beaucoup plus petits étaient utilisés. Ceci est en faveur d'un vieillissement favorisé par la grande taille des cristaux et leur difficulté à relâcher les contraintes imposées lors de modifications structurales majeures comme celles induites par le phénomène de SCO.

Fatigabilité structurale signifie propriétés mécaniques différentes. Il s'agit bien évidemment d'un élément à prendre en compte dans tout développement – mise en forme- de ce type de matériaux.

Ce résultat reste une toute première investigation et tout reste à faire avant une éventuelle généralisation, ou non, car le phénomène de SCO résulte d'un grand nombre de paramètres dont certains sont inhérents à chaque échantillon.

Chemical Physics Letters 542 (2012) 52–55

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Chemical Physics Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cplett

Mosaicity and structural fatigability of a gradual spin-crossover single crystal

Philippe Guionneau [a,*], Sabine Lakhloufi [a,b], Marie-Hélène Lemée-Cailleau [b], Guillaume Chastanet [a], Patrick Rosa [a], Cindy Mauriac [a], Jean-François Létard [a]

[a] CNRS, Université de Bordeaux, ICMCB, 87 avenue du Dr A. Schweitzer, Pessac, F-33608, France
[b] Institut Laue-Langevin, 6 rue Jules Horowitz, BP 156, Grenoble, F-38042, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 2 April 2012
In final form 5 June 2012
Available online 15 June 2012

ABSTRACT

The present Letter introduces a novel approach to test the efficiency of spin crossover materials with regard to structural fatigability. By measuring single-crystal mosaicity, structural fatigability is evidenced in a gradual SCO iron compound. The non fatigability of the analogue non-SCO zinc compound demonstrates the role of SCO in such observation. The mosaicity strongly increases during the first cycles. It is therefore clearly shown that fatigability can affect non-cooperative SCO systems. Magnetic properties appear however not altered by the observed structural fatigability which is thus related to mechanical aspects of SCO.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Background and scientific context

Spin crossover (SCO) compounds are among the most promising switchable molecular materials for real applications, notably in the fields of electronic data storage, molecular machines or pigments [1,2]. The SCO is a modification of the electronic configuration of the metal ion between high-spin (HS) and low-spin (LS) states that, indeed, corresponds to a reversible change of magnetic, optical and structural properties of the material. The interplay between the properties of the material itself and the external condition modifications responsible for the SCO (*temperature*, *pressure*, *light*, *magnetic field*, *pH* ...) has been widely studied for the last 30 years, revealing a complex phenomenon with some fundamental aspects not yet understood [2,3]. In parallel, more applied study routes have been explored resulting for example in early [4] or more recent patents [5,6]. However, all things considered, the design of directly usable SCO materials for applications is still at its prehistoric stage since many of the basic questions are yet to be addressed. Among them is the fatigability of the SCO materials upon numerous transformation cycles. The present Letter deals with a so far unexplored aspect that is the structural fatigability of a SCO single crystal. The SCO phenomenon is always associated with large structural changes, notably at the molecular level with for instance the well-characterized 25% modification of the metal coordination sphere volume in Fe(II) complexes [7]. This modification subsequently propagates through the crystal packing. When the material shows substantial cooperativity between SCO Fe(II) complexes, the deterioration of single crystals at the SCO has sometimes been observed even though never quantified; it has been reported for instance by optical microscopy [8]. Besides, abrupt transitions characteristic of cooperative SCO [9] may lead to the destruction of single crystals at the transition as already observed by X-ray diffraction, with appearance of cracks in the samples or even their transformation into powder. Therefore, structural fatigability deserves to be addressed, as already mentioned within the conclusion of one of our general reviews on SCO a few years ago [7]. It is worth noting that, on the opposite, no structural fatigability study has ever been reported for non-cooperative SCO systems, i.e. systems which present gradual SCO with weak interaction between metal centers. In non-cooperative systems the SCO phenomenon occurs without symmetry breaking, the order parameter being the respective population of HS and LS states. However, due to the difference in metal coordination sphere volume, the unit-cell parameters and crystal structures in HS and LS are significantly different even for a non-cooperative system. In addition, another aspect of the SCO still to be thoroughly explored, concerns the effect of structural defects on the SCO features. As a general matter, structural defects and fatigability of a material might be closely linked. We present here a first study of the structural fatigability of a SCO single crystal focusing on the crystal quality.

The structural quality of a single crystal can be approximated by the notion of mosaicity [10–12]. The mosaic model describes the crystal as an array of ordered domains slightly misaligned with respect to each other. A rough evaluation of the mosaicity is routinely proposed by modern X-ray diffractometers and is used to quickly estimate the crystal quality prior to full data collection. In fact, such a routinely available mosaicity value is not at all an absolute value because it includes a lot more information and its numerical value depends for example, on the experimental protocol. However, provided some experimental precautions are taken (*vide infra*) such a mosaicity value can be used in a relative mode

* Corresponding author.
E-mail address: guio@icmcb-bordeaux.cnrs.fr (P. Guionneau).

0009-2614/$ - see front matter © 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.
http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2012.06.005

to follow modifications of the crystal quality. The mosaicity modifications of a single crystal as a function of a large number of thermally induced SCO cycles have been measured and are discussed here. The material chosen is a single crystal of a well-know Fe(II) molecular complex, denoted $[Fe(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$, (with PM-AzA = *N*-2′-pyridylmethylene-4-(phenylazo)aniline) that shows a gradual thermal SCO with $T_{1/2}$ = 196 K without symmetry breaking and clearly identified as belonging to non-cooperative SCO systems [7]. All of the above considered, the gradual character was chosen on purpose to allow a large number of cycles avoiding crystal breaking, as it could be seen in cooperative systems which present abrupt phase transition. It was also the occasion to provide a first insight into the structural fatigability in a system where no structural fatigability was *a priori* expected.

2. Methodology and experimental

It is important to notice that the mosaicity value given by modern diffractometers comes in fact from a statistical analysis of the shapes of a large number of Bragg peaks without discrimination of the different contributions. It is obvious that the Bragg peak shape is strongly dependent on various factors among them are the sample mosaicity itself but also the experimental set-up. Therefore the term mosaicity used hereafter must be understood as an estimation of the crystal quality taking into account not only the true mosaic description but also structural factors eventually acting on the Bragg peak shapes, and not deconvoluted from instrumental factors. Among them are for example, the sample size and shape and the lattice vibrations giving rise to extended thermal diffuse scattering [13]. Consequently, this mosaicity value must be taken as a relative one that has only a sense if the measurements have been performed on the same single crystal in exactly the same experimental conditions, including the set-up, the temperature and the data collection strategy. Our experimental conditions are described below but obviously these would differ from one diffractometer to another.

Dark spearhead-shaped single crystals were obtained following the synthesis method already reported [14]. A large sample of approximate dimensions $1.0 \times 0.2 \times 0.15$ mm^3 was mounted on a glass fiber on a Huber goniometer head. The single crystal is by far bigger than the ones usually investigated by standard laboratory X-ray diffraction. This choice was made on purpose to enhance the amplitude of the potential fatigability and thus facilitate its observation. The whole experiment was performed with this unique crystal mounted on the goniometer head in exactly the same position in order that throughout the experiment the same part of the single-crystal volume was explored by the X-ray beam. This is a crucial point since the mosaicity absolute value obviously depends on the explored crystal volume. A κ-CCD Nonius diffractometer with the K_α-Mo wavelength was used with 0.35 mm X-ray collimator, phi scans of 45° width, one frame per degree, 45 collected frames, crystal-detector distance of 40 mm, 45 s per frame. The mosaicity value is given by integration using the Denzo software [15].

The mosaicity was first determined at 300 K. Then thermal cycling was performed using an Oxford CryoSystem 700 installed on the diffractometer. The sample was cooled from 300 to 80 K and then warmed up again to 300 K, all at the rate of 3 K min^{-1}. In total, 40 successive thermal cycles were performed and the mosaicity was determined at 300 K after each of them. Since this Denzo mosaicity value does not have an absolute meaning, it is the relative mosaicity, denoted M_r, that is discussed here, the normalization being done with respect to the one obtained before the first thermal cycle, i.e. $M = 0.548°$. Its evolution is represented in Figure 1.

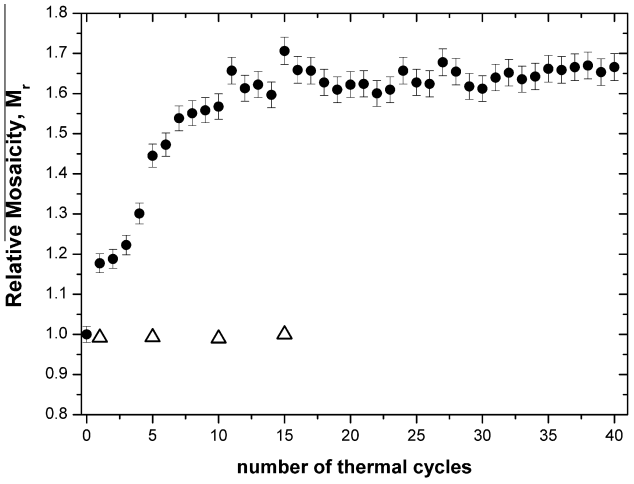


Figure 1. Relative mosaicity M_r – see text for definition – as a function of the number of thermal cycles (300–80–300 K) including the spin crossover for the $[Fe(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$ single crystal (filled circles) and its non-spin crossover analogue $[Zn(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$ (triangles).

The crystal structures of $[Fe(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$ in HS at 300 K or in LS at 110 K have already been reported [14]. The unit cell is monoclinic and the space group $P2_1/c$ in HS as in LS. Nonetheless, the unit-cell parameters are rather different in HS at 300 K (a = 15.127(4) Å, b = 14.5707(4) Å, c = 17.0374(3) Å, β = 92.875(1)°, V = 3750.6(1) Å^3) and LS at 80 K (a = 15.014(1) Å, b = 14.345(2) Å, c = 16.608(2) Å, β = 92.731(2)°, V = 3573(1) Å^3). Despite this compound shows a gradual SCO, the unit-cell deforms quite a lot at the transition as can be seen from the evolution of the unit-cell volume across the transition (Figure 2a). In order to follow the repeated effect of SCO, the unit-cell volume determined at 300 K after each thermal cycle and normalized to the initial value is also represented on Figure 2b as well as the χ^2 value associated with the unit-cell refinement.

In a separate experiment, the mosaicity at 300 K of a Zn analogue single crystal, $[Zn(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$, has been measured and followed after thermal cycles in the same experimental conditions as those described for the Fe compound. The compound $[Zn(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$ (monoclinic, $P2_1/c$, a = 15.138(5) Å, b = 14.580(5) Å, c = 17.146(5) Å, β = 93.549(1)°, V = 3777(2) Å^3) adopts the same crystal structure than $[Fe(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2$ with Zn atoms laying on the Fe sites. The Fe and Zn compounds are isostructural but, because of its d^{10} electronic configuration, the Zn analogue does not undergo any SCO. The M_r value for Zn is reported in Figure 1 only to demonstrate the (non) effect of a purely thermal cycling on this kind of molecular materials. To this aim the unit-cell volume temperature dependence is compared to the one of the Fe analogue on Figure 2.

Finally, the magnetic properties of one single crystal (0.885 mg) of the title compound were measured on a MPMS-5S Quantum Design SQUID magnetometer and corrected for the sample holder contribution. The magnetic field (20 kOe) was applied perpendicularly to the long crystal axis corresponding to the crystallographic c^* direction and six thermal cycles were performed between 75 and 275 K. Magnetic measurements are commonly used to characterize the SCO since Fe(II) compounds are paramagnetic in the HS state (S = 2) and diamagnetic in the LS state (S = 0) [3]. In the present case it clearly demonstrates that SCO occurs when the single crystal is cycled in the range 300–80 K going up and down. Figure 3 shows that all six successive cycles are superimposed indicating that no significant magnetic changes are observed along the thermal cycling.

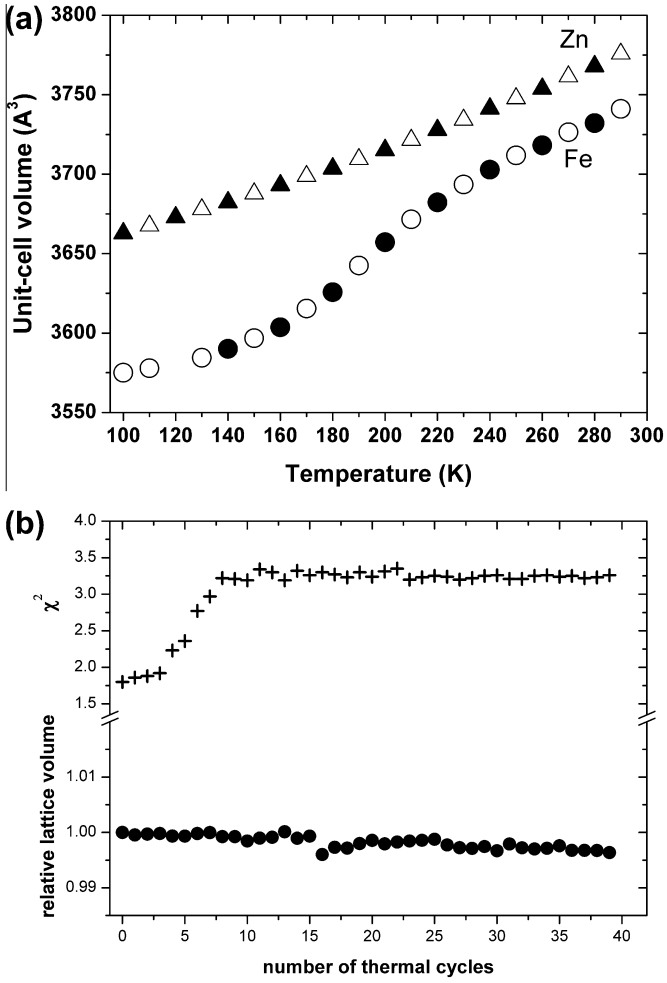


Figure 2. (a) Temperature dependence of the unit-cell volume of [Fe(PM-AzA)$_2$(NCS)$_2$] (circles) and [Zn(PM-AzA)$_2$(NCS)$_2$] (triangles) during the thermal cycle showing the SCO for the Fe compound. Empty symbols are for cooling and filled symbols are for warming. (b) Lattice volume (circle) at 300 K for [Fe(PM-AzA)$_2$(NCS)$_2$] as a function of the number of thermal cycles, i.e. the number of SCO, and the corresponding χ2 value.

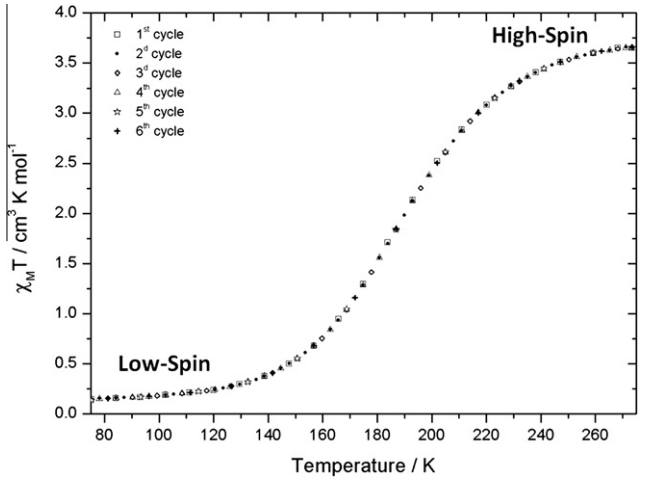


Figure 3. Temperature dependent magnetic behavior of a [Fe(PM-AzA)$_2$(NCS)$_2$] single crystal showing the gradual spin-crossover. A thermal cycling has been applied leading to six magnetic curves.

3. Discussion

At first sight the evolution of the relative mosaicity at 300 K, M_r, as a function of the number of thermal cycles, i.e. as a function of the number of successive spin crossovers, shows two different regions. First, there is a strong increase in M_r from 1.0 to 1.62 during the first 10 cycles. Then, during all the next successive 30 cycles, M_r remains within one standard deviation of the average value of 1.62. The overall strong increase of M_r characterizes a significant decrease of the single-crystal quality during thermal cycling, thus a structural fatigability, but which appears during the very first SCO cycles.

This result is unexpected since the present compound undergoes a gradual SCO without symmetry breaking. Furthermore, even though the increase in M_r looks large, more than 60%, the final value remains relatively small and the average crystal structure looks not significantly affected by such a degradation of the single-crystal quality. The sample is still a single crystal at the end of the experiment and no visible alteration is observed. Nevertheless, the quality of the lattice volume determination, represented by its χ^2 criterion, is degraded by the first cycles (Figure 2b) in a consistent way with the mosaicity. The unit-cell volume determination is thus poorly accurate when the number of cycle increases which is consistent with a degradation of the sample that corresponds to a broadening of the Bragg peaks. Taking into account this limit, the unit-cell volume apparently tends to slightly decrease with a large number of cycles (<0.5% after 40 cycles) (Figure 2b). The present study is prospective, and only a very time-consuming and accurate combined magnetic and structural study would confirm this point that is not the target of the present work. The same experiment made on a single crystal of the isostructural [Zn(PM-AzA)$_2$(NCS)$_2$] compound shows no modification of the M_r value with the same thermal cycling. Note that the utilization of Zn homologue is common in the SCO field since the Zn complex does not undergo a SCO phenomenon while Fe and Zn crystals appear isostructural in most cases. This approach has already been used for the [Fe(PM-L)$_2$(NCS)$_2$] family of SCO compounds [16]. The temperature dependence of the unit-cell volume allows to quantify the volume variation from 290 to 100 K for the Zn (2.99%) and the Fe (4.43%) compounds; the former is due to the sole thermal contraction while the latter is the sum of the thermal contraction and the SCO effects (Figure 2a). The shape of the curve also clearly confirms that SCO occurs for [Fe(PM-AzA)$_2$(NCS)$_2$] during the thermal cycling. Consequently, the increase of M_r, shown here by the Fe based material but not by the Zn one, can be directly linked to the SCO phenomenon.

At 300 K [Fe(PM-AzA)$_2$(NCS)$_2$] is in the high spin state. During a thermal cycle that includes the SCO, the crystal undergoes volume variations from HS to LS and vice versa. The volume variations are known to be of the order of 25% at the metal coordination sphere but reduced to about 1–5% for the whole crystallographic unit cell [7,17]. The fact that M_r varies means that the successive volume variations increase the number of structural defects until a limiting value where the volume variations do not affect the mosaicity anymore. The first cycles appear crucial for the structural fatigability since they lead to the increase of M_r. This seems reasonable since the first volume variations from HS to LS open the possibility of forming structural irregularities at the mesoscopic level. Mosaic domains rearrange themselves as a consequence of the successive volume decreases and increases. The effect of SCO cycles must then be summarized by the two following steps: first the initial SCO cycles allow a major rearrangement of mosaic domains in the single crystal then no further alteration is noted. The length of the first step in term of the number of cycles as well as the amplitude of the modifications is certainly sample dependent. This result must

thus only be regarded as a signal showing the potential importance of such a new approach.

Structural fatigability does not mean magnetic fatigability and in fact the two notions are not necessary linked since the former mainly refers to the mesoscopic scale and the latter to the microscopic scale. The property that has been tested here concerns the mechanical features associated with the SCO transformation through the structural fatigability. Starting from a single crystal, strong fatigability or very large increase of mosaicity would have led to a powder sample. Since for the present compound SCO is observed in both powder and single crystals with no noteworthy differences [14] and since otherwise the sample remains a single crystal after 40 cycles, then magnetic properties should not be affected by such an increase of M_r. This has been however checked and confirmed by SQUID measurements that show identical magnetic curves after a number of thermal cycles (Figure 3) that is sufficient to strongly affect M_r (Figure 1). For the studied compound, the increase of M_r therefore does not alter the magnetic behavior, i.e. the SCO features, but is relevant for any further consideration of mechanical properties of SCO materials.

To sum up, the present study gives a first analysis of the notion of structural fatigability of gradual SCO materials. It deals with one specific compound and our conclusion cannot be generalized. However, since it shows structural fatigability on a gradual SCO compound, this preliminary test suggests that further investigation is warranted, notably to explore the role and the nature of crystal defects potentially involved in structural fatigability. We are currently investigating the temperature dependence of the mosaicity along the SCO for $[Fe(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$. But the research field is also broad in term of samples diversity and can be explored by a rich variety of techniques. Looking only at X-rays, for instance, the Pair Distribution Functions (PDF) approach [18] and X-ray topography [19] would be interesting on SCO crystalline materials. Classical optical microscopy is also a pertinent tool to investigate single crystal defects as recently demonstrated in the SCO material field [8,20], notably on first order spin transition [21]. A systematic analysis of thermally cycling effects may be of importance for the future development of applications involving SCO smart materials. To this end, the investigation of single crystal mosaicity appears to be a useful tool that deserves to be improved.

Acknowledgements

Support from the Aquitaine Région is gratefully acknowledged. S.L. thanks the Ministère de la Recherche for a PhD Grant. Thanks are due to S.A. Mason for help in the manuscript writing.

References

[1] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Goux-Capes, Top. Curr. Chem. 235 (2004) 221.
[2] A. Bousseksou, G. Molnar, L. Salmon, W. Nicolazzi, Chem. Soc. Rev. 40 (2011) 3313.
[3] P. Gütlich, H.A. Goodwin, Spin Crossover in Transition Metal Compounds Topics in Current Chemistry, vol. I–III, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 2004.
[4] C. Jay, O. Kahn, J. Kröber, Patent EP0543465 (1993-05-26).
[5] J.-F. Létard, E. Freysz, Patent FR 2010/10 55975 (2010-07-22).
[6] J.-F. Létard, C. Etrillard, B. Doudin, V. Faramarzi, J.-F. Dayen, Patent CNRS FR 2011/11 50949 (2011–02-07).
[7] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, Top. Curr. Chem. 234 (2004) 97.
[8] C. Chong et al., Chem. Phys. Lett. 504 (2011) 29.
[9] P. Guionneau et al., J. Phys.: Condens. Matter. 19 (2007) 32611.
[10] C.G. Darwin, Philos. Mag. 43 (1922) 800.
[11] J.R. Heliwell, J. Cryst. Growth 90 (1988) 259.
[12] E.H. Snell, H.D. Bellamy, Methods Enzymol. 368 (2003) 268.
[13] A.E. Goeta, J.A.K. Howard, Chem. Soc. Rev. 33 (2004) 490.
[14] P. Guionneau et al., J. Mater. Chem. 9 (1999) 985.
[15] Z. Otwinowski, W. Minor, Methods Enzymol. 276 (1997) 307.
[16] F. Le Gac, P. Guionneau, J.F. Létard, P. Rosa, Inorg. Chim. Acta 361 (2008) 3519.
[17] M.A. Halcrow, Chem. Soc. Rev. 40 (2011) 4119.
[18] S.J.J. Billinge, M.G. Kanatzidis, Chem. Commun. 44 (2004) 749.
[19] A. Shaikevitch, Z. Kam, Acta Cryst. A37 (1981) 871.
[20] S. Bedoui et al., Chem. Phys. Lett. 499 (2010) 94.
[21] A. Slimani, F. Varret, K. Boukheddaden, C. Chong, H. Mishra, J. Haasnoot, S. Pillet, Phys. Rev. B 84 (2011) 094442.

IV-4- Conclusions

Le travail exploratoire pionnier développé dans ce chapitre présente deux volets : le développement et le test d'une nouvelle méthodologie d'étude *via* la notion de mosaïcité fournie par Denzo d'une part et l'apport d'informations nouvelles concernant les matériaux à SCO d'autre part.

La «mosaïcité» fournit un outil de **caractérisation de qualité cristalline aux échelles méso et macroscopiques**. Il permet de rendre compte de l'évolution de la qualité cristalline, tant qu'elle est modérée, comme par exemple au cours de la SCO étudiée dans ce chapitre des composés Fe-TeA et Fe-TheA, ou encore lors d'un phénomène interprété comme la « fracture » réversible de gros monocristaux de Fe-AzA à basse température. Il trouve aussi son utilité dans l'étude du vieillissement des cristaux. Ce type d'étude est à développer pour tout système à SCO dont l'utilisation industrielle demande une bonne stabilité structurale au cours de l'utilisation.

Cependant, cet outil présente des limites, et ne peut rendre compte de dégradations trop importantes, comme celles subies lors de la SCO par le monocristal de grosse taille de Fe-AzA étudié dans ce chapitre. Il s'agit donc d'un outil à utiliser en conscience de ses limites. Par ailleurs, un effort doit être fait au niveau des logiciels permettant la mesure de $\mathcal{M}$ pour s'assurer de sa fiabilité et surtout aboutir à une valeur absolue de la mosaïcité. **Il faut impérativement développer un outil spécifique prenant en compte systématiquement toutes les réflexions.**

La fatigabilité structurale des cristaux de **Fe-AzA** lors du cyclage thermique a été mise à jour. Ce vieillissement est inattendu sur un tel composé à SCO qui ne subit *a priori* aucun changement important, la conversion étant graduelle et isomorphique. Cependant, ce monocristal *a priori* ordinaire, subit une fracture réversible à basse température, qui se répète à chaque cycle, et peut avoir des répercussions sur **le vieillissement de l'échantillon**. Il n'est donc pas encore possible de conclure quant à l'origine de la dégradation cristalline observée, elle est soit liée à la SCO, soit liée à cette brisure à basse température. Un élément de réponse est apporté par le composé à base de zinc qui ne présente pas de SCO et ni brisure à basse température, ni vieillissement au fil des cycles. Par ailleurs, la température à laquelle se brisent les cristaux de Fe-AzA, comme le nombre de fragments obtenus à basse température, doivent être propres à chaque cristal et dépendre de leur structure mésoscopique initiale. En effet, cette fracture à basse température a été observée sur plusieurs monocristaux de grande taille et apparait à des températures variables. Elle semble donc liée à la taille de l'échantillon, puisqu'elle ne s'observe pas sur les petits monocristaux usuellement utilisés en diffraction des rayons X. **L'évolution de la qualité cristalline du Fe-AzA est certainement propre à**

chaque échantillon, néanmoins, les quatre aspects, conversion de spin, fracture à basse température, grande taille du cristal et vieillissement, semblent interdépendants.

Ce chapitre propose un nouvel axe d'étude des SCO par le biais de la mosaïcité. En tenant compte des limitations de la méthodologie mise en œuvre dans ce travail, il reste à l'appliquer à d'autres composés à SCO pour vérifier si la fatigabilité est propre au Fe-AzA, ou s'il est possible de généraliser ce comportement à d'autres matériaux à SCO. Notons que les matériaux envisagés pour des applications industrielles sont ceux présentant une transition abrupte, souvent avec hystérèse, et il faudra bien sûr étendre ce type d'investigation au cas de ces complexes. Ces complexes prometteurs subissent des modifications structurales parfois conséquentes et brusques lors de la transition, et il est fort prévisible que les conséquences du cyclage thermique sur leur qualité cristalline soient considérables.

Soulignons finalement que suite à ces travaux, cette méthode de suivi de conversion de spin par l'évolution de la mosaïcité a été utilisée par Ie-Rang Jeon [Jeon, thèse 2012] et Arnaud Grosjean [Grosjean, thèse 2013], avec succès. Le comportement adopté par ces complexes nouveaux correspond au cas 1 de la figure 17, ils ont présenté une SCO sans dégradation de la qualité cristalline en dehors du domaine de conversion.

Bibliographie du chapitre IV

Aslanov L. A., Fetisov G. V., Howard J. A. K. (**1998**), ‘‘Crystallographic Instrumentation.’’IUCr Monographs on Crystallography. Oxford University Press, New York.

Bellamy H. D., Snell E.H., Lovelace J., Pokross M., Borgstahl G.E.O. (**2000**), Acta Cryst. D **56**, 986-995.

Boggon T.J., Helliwell J.R., Judge R.A., Olczak A., Siddons D.P., Snell E.H., Stojanoff V. (**2000**), Acta Cryst. D**56**, 868-880.

Buhr H., Büermann L., Gerlach M., Krumrey M., Rabus H. (**2012**), Phys. Med. Biol. **57**, 8231-8247.

Chong C., Slimani A., Varret F., Boukheddaden K., Collet E., Ameline J.C., Bronisz R., Hauser A. (**2011**) Chem. Phys. Lett. **504**, 29.

Colapietro M., Cappuccio G., Marciante C., Pifferi A., Spagna R., Helliwell J. R. (**1992**), J. Appl. Cryst. **25**, 192-194.

Darwin C.G. (**1922**), Philos. Mag. **43** (257), 800-829.

Giaccovazzo C., Monaco H.L., Viterbo D., Scordari F., Gilli G., Zanotti G., Catti M. (**1992**), Fundamentals of crystallography, IUCr TEXTS ON CRYSTALLOGRAPHY, Oxford Science Publications.

Guillot J.P., Rivière J.P., Beaufort-Richard M.F. (**1983**), J. Physique **44**, 651-658

Guionneau P., Létard J. F., Yufit D. S., Chasseau D., Bravic G, Goeta A, Howard JAK, Kahn O. (**1999**), J. Mater. Chem., **9**, 985-994.

Guionneau P., Brigouleix C., Barrans Y., Goeta A. E., Létard J. F., Howard J. A. K., Gaultier J., Chasseau D. (**2001**) C. R. Acad. Sci., Ser. IIc: Chim., **4**, 161-171.

Guionneau P., Marchivie M., Bravic G., Létard J.-F., Chasseau D. (**2004**), Top. Curr. Chem. **234**, 97

Guionneau P., Le Gac F., Lakhloufi S., Kaiba A., Chasseau D., Létard J.F., Négrier P., Mondieg D., Howard J.A.K., Léger J.M. (**2007**), J. Phys. : Condens. Matter **19**, 32611.

Goeta A.E., Howard J.A.K. (**2004**), *Chem. Soc. Rev.*, **33,** 490-500.

Grosjean A. (**2013**), Relation structures-propriétés dans les matériaux à transition de spin de type fer-triazole, Thèse de l’Université Bordeaux 1.

Helliwell, J. R. (**1988**), J. Cryst. Growth, **90**, 259-272.

Helliwell J. R. (**1992**), ‘‘Macromolecular Crystallography with Synchrotron Radiation.’’
Cambridge University Press, Cambridge.

Helliwell J. R., Snell E. H., Weisgerber S. (**1996**). *Proceeding of the 1995Berlin Microgravity Conference*, edited by L. Ratke, H. Walter, B. Feuerbache, pp. 155-170. Berlin: Springer-Verlag.

Huang K. (**1947**) Proc. R. Soc. A **190**, 102-117.

Jeon I.-R. (**2012**), Organisation par chimie de coordination de molécules-aimants : vers une nouvelle génération de matériaux magnétiques et photomagnétiques, Thèse de l’Université Bordeaux 1.

Lauriat J.P., Université PARIS-SUD, cours de Cristallographie appliquée et Diffraction (**2012**), http://jean-pierre.lauriat.pagesperso-orange.fr/

Leslie A.G.W. (**2006**), Acta Cryst. D**62**, 48-57.

Marchivie M. (**2003**), Approche structurale du phénomène de transition de spin par diffraction des rayons X sous contraintes (T, P, hv), Thèse de l’Université Bordeaux 1.

Nakamoto T., Tan Z.-C., Sorai M. (**2001**), Inorg. Chem., **40**, 3805 -3809.

Nave C. (**1998**), Acta Cryst. D**54**, 848-853

Ng J. D., Lorber B., Giegé R., Koszelak S., Day J., Greenwood A., McPherson A. (**1997**). Acta Cryst. **D53**, 724-733.

Otwinowski Z., Minor W. (**1997**) "Processing of X-ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode", Methods in Enzymology, Volume 276: Macromolecular Crystallography, part A, p. 307-326, C. W. Carter, Jr. & R. M. Sweet, Eds., Academic Press (New York).

Schneider J.R. (**1974**), J. Appl. Cryst. **7**, 541-546 & 547-554.

Snell E. H., Weisgerber S., Helliwell J. R., Weckert E., Hölzer K., Schroer K. (**1995**), Acta. Cryst. D**51**, 1099-1102.

Snell E. H., Helliwell J. R., Boggon T. J., Lautenschlager P., Potthast L. (**1996**). Acta Cryst. **D52**, 529-533.

Snell E.H., Bellamy H.D., Borgstahl G.E.O (**2003**), *Macromolecular Crystallography*, *Methods in Enzymology*, **368**, 268-288.

Sorai M. (**2005**), Pure Appl. Chem., Vol. 77, No. 8, pp. 1331-1343

Manuel HKL: http://www.hkl-xray.com/sites/default/files/HKL2000manual/index.htm

Conclusions et perspectives

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a été consacré à la caractérisation de complexes à conversion de spin (SCO pour Spin CrossOver) ainsi qu'à celle du déroulement du phénomène de conversion thermique, à toutes les échelles que la conversion de spin sur monocristal impacte, de l'échelle atomique à celle du cristal. Ces différentes échelles sont représentées sur la figure 1. **Pour obtenir des résultats inédits, cet outil de caractérisation très classique qu'est la diffraction des rayonnements a été utilisé sous un angle d'approche original, parfois même non conventionnel.**

Plusieurs objectifs principaux ont été fixés et atteints:

(1) Caractériser en quasi-continu l'évolution structurale au cours de la SCO thermique d'un complexe à SCO graduelle
(2) Caractériser à l'aide de la diffraction neutronique des réseaux de liaisons hydrogène créés dans les structures cristallines de complexes à conversion de spin, afin d'en mesurer le rôle exact.
(3) Faire évoluer un domaine primordial pour toute application mais pourtant en souffrance aujourd'hui: celui des conséquences sur les monocristaux d'une succession de conversions. En particulier, nous nous sommes interrogés sur la possibilité d'un vieillissement des matériaux au cours de leur utilisation.

Pour répondre à l'**objectif (1)**, tout d'abord, une étude multi-structurale a été menée sur un complexe à conversion graduelle, le $[Fe(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$ (noté Fe-AzA), inédite à ce jour, tant par l'échantillonnage des résolutions structurales dans le domaine de température d'intérêt que par le degré d'exploitation des résultats. Cette étude a fait l'objet du **chapitre III**. Elle a permis pour la première fois de **dérouler véritablement un film de la conversion de spin du point de vue structural, et ce à toutes les échelles, depuis l'échelle atomique jusqu'à celle de la maille cristalline** (figure 1) :

- Elle prouve ainsi tout d'abord la faisabilité de ce type d'étude monocristalline multi-structurale sur des cristaux de grande taille. Analyser par DRX d'aussi **gros cristaux** n'est absolument pas conventionnel, mais **c'est en cette originalité que réside le moyen d'obtenir une telle quantité d'information en un temps expérimental acceptable**. Ce type d'étude peu aisément être généralisé.

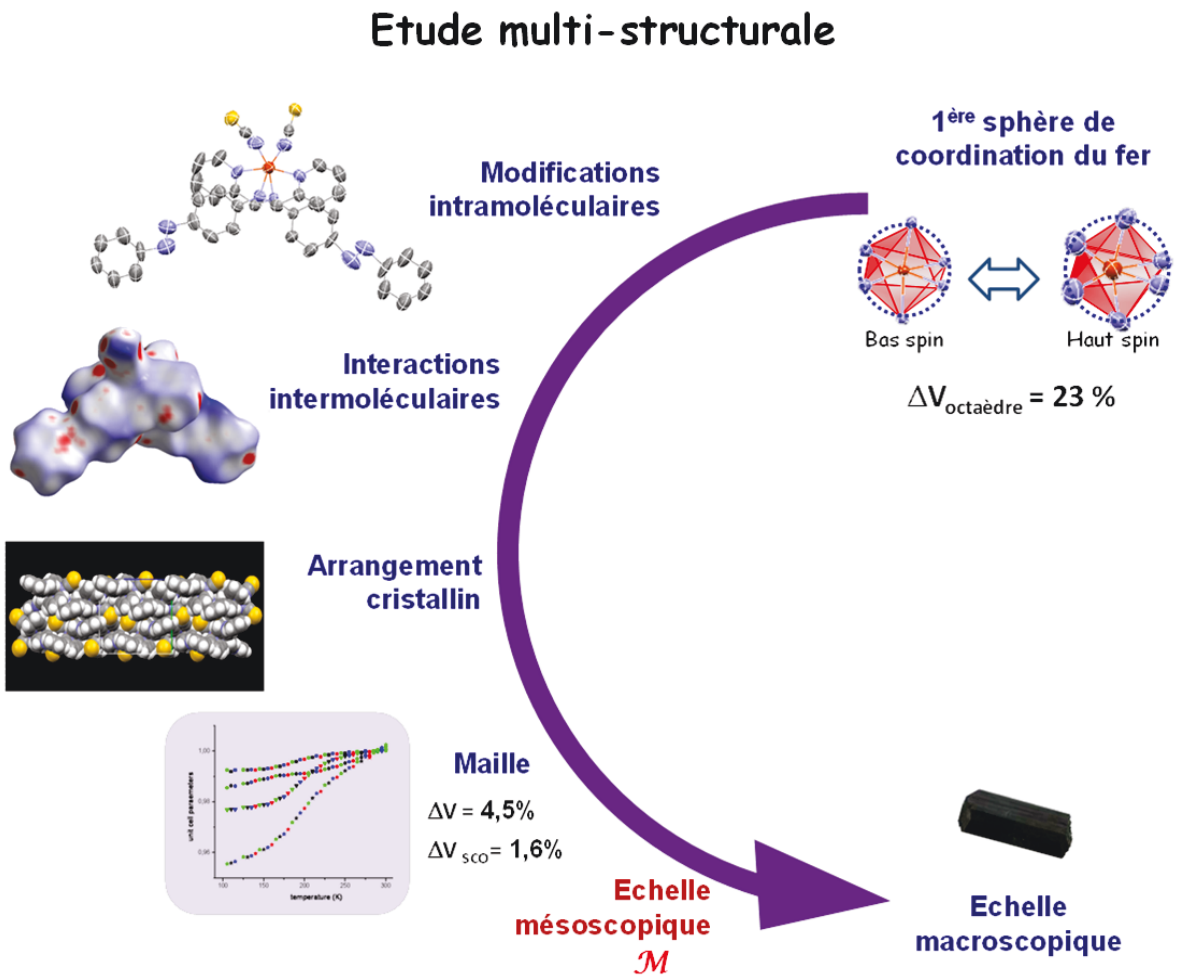


Figure 1 Schéma bilan de l'investigation du mécanisme de conversion de spin par étude multi-structurale du complexe $[Fe(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$ présenté dans cette thèse, depuis l'échelle de la première sphère de coordination du fer jusqu'aux échelles mesoscopique et macroscopique du cristal.

- Associée à l'étude d'un complexe isostructural qui ne transite pas, elle a permis de déconvoluer sans ambiguïté les effets thermiques de ceux de la SCO, et d'en quantifier les conséquences depuis l'échelle de l'atome à celle de l'arrangement cristallin. Cette étude a ainsi démontré son intérêt fondamental dans la compréhension du phénomène de SCO en prouvant expérimentalement que son mécanisme est complexe, même dans le cas du composé Fe-AzA à conversion graduelle et sans brisure de symétrie. En particulier, nous avons démontré que **la structure en cours de SCO n'est pas prédictible, à cause de l'influence sur la structure moyenne des interactions entre molécules de spin différent qui composent le matériau en cours de SCO**. En pratique le terme d'interactions HS /BS n'est ni prédictible, ni négligeable.
- Des informations plus spécifiques au composé Fe-AzA ont été mises à jour, comme par exemple la mise en ordre d'un désordre conformationnel. Le parallèle avec le complexe isostructural sans SCO a permis d'identifier les modifications géométriques de la molécule induites par l'effet thermique et celles uniquement causées par la SCO. A l'échelle de la maille cristalline, cette étude

permet de visualiser, pour la première fois aussi précisément, l'évolution des paramètres de maille régie par la SCO uniquement. L'évolution anisotrope de la maille est mieux comprise grâce à la détermination des directions de dilatations principales, qui ont pu être calculées et corrélées aux modifications structurales de la molécule. Les transformations à l'échelle de la molécule sont régies par **un antagonisme entre l'effet thermique et celui de la SCO**, la SCO induit des modifications géométriques des ligands qui s'opposent à celles que l'évolution thermique favorise. Au final, cependant, SCO et effet thermique conduisent à un renforcement des interactions intermoléculaires. **La coopérativité du matériau est ainsi accrue en BS.**

Ainsi, les études multi-structurales sont extrêmement riches en informations, et la précision des détails auxquels elles permettent d'accéder en fait des outils précieux pour la compréhension du mécanisme de la SCO. Beaucoup de complexes ont un comportement atypique, par exemple les conversions par étapes ne sont pas toujours bien comprises. Cette méthode d'étude appliquée à ces complexes pourrait certainement révéler le secret de leur comportement, et améliorer la compréhension générale du mécanisme de conversion de spin.

L'objectif (2) est placé dans le contexte de l'étude de la notion de coopérativité, c'est-à-dire la communication entre sites métalliques, qui est à la base du mécanisme de SCO. Dans les matériaux moléculaires, la communication intermoléculaire est relayée par des interactions de type liaisons hydrogène ou π. Or, alors que les dernières sont facilement caractérisables « classiquement » par diffraction de rayons X, les liaisons hydrogène des arrangements cristallins des complexes à SCO sont peu décrites dans la littérature. C'est pourquoi c'est sur **l'étude des interactions de type liaisons hydrogène dans ce type de matériaux** que notre travail a porté. Décrites dans le **chapitre II**, ces études ont nécessité **le recours à la diffraction de neutrons**, ainsi que l'utilisation de l'instrument VIVALDI qui a permis, par l'usage de la méthode de diffraction de Laue, et par sa géométrie instrumentale originale à large détecteur circulaire, de pallier aux difficultés inhérentes à la diffraction de neutrons sur cristaux moléculaires.

La résolution structurale de quatre complexes à SCO avec tous les atomes affinés en anisotropes, y compris bien sûr les atomes d'hydrogène, a prouvé définitivement l'implication des hydrogènes dans la communication intermoléculaire. La force des liaisons a été évaluée à partir de critères géométriques auxquels donnent accès les structures cristallines obtenues par diffraction de neutrons. Ces études ont mis à jour **des réseaux denses de liaisons hydrogène**, et ont fait ressortir plus particulièrement **le rôle important des solvants**. Ceux-ci s'impliquent clairement dans la

coopérativité des matériaux et participent, dans les trois complexes solvatés étudiés, à la formation de liaisons hydrogènes les plus fortes rencontrées dans ces structures.

Pour conclure quant à ces études, il nous parait aujourd'hui primordial de poursuivre le travail de caractérisation des contacts de type liaisons hydrogène initié dans cette thèse, dans le but de développer une base de données structurales obtenues par diffraction de neutrons, qui permettra certainement d'aller plus loin dans la compréhension du mécanisme de conversion de spin. De surcroît, la diffraction de neutrons trouve un intérêt majeur dans l'étude des diagrammes de phase en environnement complexe (P, T, hν), non réalisable par diffraction de rayons X.

Enfin, correspondant à **l'objectif (3)**, notre investigation du mécanisme de SCO sur monocristal nous a amené à nous interroger sur ses conséquences à des échelles supérieures : celles des domaines de Darwin et même du cristal. Etudier l'évolution de la qualité cristalline au fil des conversions fait en effet partie des questions majeures qu'il faut aujourd'hui se poser en vue d'un développement applicatif de ces composés. Nous avons alors entrepris de développer un outil de caractérisation structurale des monocristaux de complexes à SCO aux échelles mésoscopique et macroscopique à l'aide de la diffraction de rayons X. L'objectif est pleinement rempli : nous avons proposé **un protocole expérimental d'estimation de la qualité cristalline, réalisable aisément à l'aide de matériel déjà disponible en laboratoire**. Le protocole développé à l'aide du logiciel Denzo se base sur la largeur des taches de diffraction pour fournir une estimation d'une grandeur s'apparentant à la mosaïcité cristalline, mais dont seule l'évolution à un sens. Après s'être assuré de la pertinence de cet outil, et avoir pris conscience de ses limites, nous l'avons éprouvé sur quelques monocristaux de complexes à conversion graduelle. Cette caractérisation à grande échelle s'est composée de 2 volets : l'étude de l'évolution de la qualité cristalline au cours d'un cycle HS→BS→HS d'une part, et celle du vieillissement de l'échantillon au fil des cycles.

- L'étude de la qualité cristalline au cours de la SCO a révélé un élargissement des taches de Bragg systématique lorsque les deux types de molécules, HS et BS, composent la structure. Ainsi, nous avons mis en évidence **une « dégradation » de la qualité cristalline au cours de la conversion**. Cette dégradation est **réversible** au retour à l'état HS, et montre simplement que la qualité cristalline, qui inclut la notion d'ordre, est moins bonne dans les états mixtes que dans les états purs.
- Quant à l'évolution de la qualité cristalline au fil des cycles, celle-ci a mis en évidence une **fatigabilité structurale**. Ce constat surprenant est d'autant plus inattendu qu'il est obtenu dans le cas d'un complexe à conversion graduelle, le Fe-AzA. Il n'est pas possible de conclure ni sur l'origine exacte du vieillissement cristallin observé ni sur son caractère universel, mais il est évident que ces résultats mettent le doigt sur un aspect majeur du développement des complexes à SCO. Ils

appellent à la prudence, et à poursuivre ce type d'investigation sur d'autres matériaux à SCO. Par ailleurs, nos études semblent mettre en évidence une corrélation entre grande taille des cristaux et vieillissement. **La dépendance entrevue par ce travail entre taille, forme, structure mésoscopique et vieillissement cristallin** demande à être confirmée par des études systématiques. Pour obtenir des résultats fiables en toutes circonstances, il faudrait **alors développer un outil spécifique** qui n'aurait pas les défauts du logiciel utilisé dans cette thèse et qui ont été identifiés par ce travail pionnier

Ce travail de thèse a montré l'intérêt de s'écarter, raisonnablement, des conditions expérimentales optimales, pour développer des **méthodes d'investigation nouvelles**. Ces méthodes nouvelles permettent d'accéder à une information inédite. L'étude des complexes à SCO par diffraction neutronique n'est pas repandue, et pourtant permettrait d'appréhender précisément le rôle des interactions intermoléculaires de type liaisons hydrogène. La diffraction X sur gros échantillons n'a jamais été préconisée, mais aujourd'hui, avec l'amélioration des logiciels de traitement des données, des résultats cohérents peuvent être obtenus avec ces cristaux. Leur important pouvoir diffractant, dû à leur taille, permet l'acquisition d'une quantité d'information fantastique en un temps réduit et propose de mener les études structurales sous un nouveau jour. Enfin, une nouvelle manière d'utiliser la diffraction des rayonnements, peut venir simplement de l'amélioration de la technologie des appareils et des logiciels de diffraction. Les progrès dans ces domaines ont été tels ces dernières années qu'il est très probable que la ré-investigation de beaucoup de structures dont la résolution a été jugée trop complexe par le passé offre aujourd'hui une solution. Si de surcroît on prend en compte les champs d'investigation des matériaux qui s'ouvrent depuis peu grâce aux développements des techniques de diffraction - *citons par exemple la diffraction résolue en temps, la diffraction en environnements couplés (P,T) ou la diffraction sur échantillon nanométrique* - alors il est aisé de conclure que **la cristallographie a encore beaucoup à offrir pour la compréhension et le développement des matériaux**. D'ailleurs l'ONU ne s'y est pas trompée en déclarant 2014 année mondiale de la cristallographie.

ANNEXES

Annexe 1 : Paramètres structuraux

Pour chaque structure résolue dans ce manuscrit sont donnés deux tableaux, le premier contient les coordonnées atomiques, exprimées en fraction de paramètre de maille (x/a, y/b, z/c), le paramètre de déplacement atomique équivalent U_{eq}, et le taux d'occupation du site. Le deuxième tableau contient les paramètres de déplacement thermiques anisotropes U_{ij}, des atomes lourds, et des atomes d'hydrogène dans le cas des structures résolues par diffraction de neutrons.

1- Le complexe $[Fe(L_{222})(CN)_2]\bullet H_2O$ à 240K (structure neutron)

	x	y	z	U_{eq}	Occ
Fe1	0,0000	0,26194(16)	0,2500	0,0265(6)	1
O1	-0,0576(2)	0,4198(2)	0,1043(4)	0,0405(8)	1
N1	0,0000	0,08643(16)	0,2500	0,0286(6)	1
N2	-0,09722(10)	0,20789(14)	0,0301(2)	0,0333(5)	1
C1	-0,05247(14)	0,03100(18)	0,1281(3)	0,0305(7)	1
C2	-0,10813(14)	0,10339(19)	0,0023(3)	0,0311(6)	1
N3	-0,14997(14)	0,2872(2)	0,3678(3)	0,0527(7)	1
C4	-0,05413(18)	-0,08514(19)	0,1241(4)	0,0399(8)	1
C3	-0,16885(18)	0,0502(3)	-0,1401(4)	0,0438(8)	1
C6	-0,14433(19)	0,2930(2)	-0,0786(4)	0,0430(9)	1
C9	-0,09883(14)	0,2796(2)	0,3236(3)	0,0367(7)	1
C7	-0,1439(2)	0,3997(2)	-0,0007(4)	0,0459(9)	1
C5	0,0000	-0,1427(3)	0,2500	0,0475(11)	1
C8	-0,0454(2)	0,5172(2)	0,1901(4)	0,0532(10)	1
O2	-0,2279(9)	-0,3293(11)	0,0574(18)	0,082(4)	0,50
H4	-0,0957(5)	-0,1298(6)	0,0250(8)	0,063(2)	1
H3A	-0,2060(11)	0,1077(9)	-0,2212(12)	0,131(7)	1
H3B	-0,2137(7)	-0,0044(10)	-0,1197(12)	0,098(4)	1
H3C	-0,1369(6)	-0,0064(11)	-0,1783(12)	0,104(4)	1
H6A	-0,2095(6)	0,2693(7)	-0,1540(10)	0,082(3)	1
H6B	-0,1113(7)	0,3056(7)	-0,1499(10)	0,074(2)	1
H7A	-0,1666(5)	0,4689(6)	-0,0801(9)	0,070(2)	1
H7B	-0,1835(5)	0,3923(7)	0,0574(11)	0,073(2)	1
H5	0,0000	-0,2333(8)	0,2500	0,083(4)	1
H8A	-0,0901(6)	0,5154(7)	0,2416(11)	0,079(3)	1
H8B	-0,0596(8)	0,5903(6)	0,1212(11)	0,096(4)	1
H9	0,2909(10)	0,1941(14)	0,986(2)	0,063(4)	0,50
H10	0,2342(10)	0,2223(15)	0,060(2)	0,068(4)	0,50

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe1	0,0277(9)	0,0275(8)	0,0298(16)	0,000	0,0176(8)	0,000
O1	0,0439(14)	0,0306(11)	0,046(2)	0,0047(10)	0,0192(12)	0,0034(10)
N1	0,0308(9)	0,0267(8)	0,0315(16)	0,000	0,0168(8)	0,000
N2	0,0345(7)	0,0347(8)	0,0294(12)	0,0014(6)	0,0128(6)	-0,0006(5)
C1	0,0340(10)	0,0279(10)	0,0332(17)	-0,0036(8)	0,0181(9)	-0,0026(8)
C2	0,0304(9)	0,0346(10)	0,0307(16)	-0,0030(8)	0,0156(9)	-0,0035(7)
N3	0,0426(10)	0,0736(15)	0,0597(19)	0,0164(11)	0,0387(10)	0,0100(9)
C4	0,0493(13)	0,0271(10)	0,046(2)	-0,0082(9)	0,0236(12)	-0,0043(9)
C3	0,0427(12)	0,0544(14)	0,032(2)	-0,0125(12)	0,0145(12)	-0,0075(11)
C6	0,0455(13)	0,0442(13)	0,033(2)	0,0074(10)	0,0113(12)	0,0048(10)
C9	0,0311(10)	0,0414(11)	0,0451(19)	0,0078(9)	0,0237(10)	0,0029(8)
C7	0,0430(13)	0,0429(13)	0,047(2)	0,0102(11)	0,0152(12)	0,0097(10)
C5	0,067(2)	0,0258(14)	0,055(3)	0,000	0,032(2)	0,000
C8	0,064(2)	0,0311(11)	0,056(2)	0,0030(12)	0,0189(17)	0,0065(11)
O2	0,098(7)	0,095(8)	0,095(12)	0,019(7)	0,081(8)	0,025(6)
H4	0,079(4)	0,052(3)	0,054(5)	-0,022(3)	0,026(3)	-0,016(3)
H3A	0,177(12)	0,082(6)	0,052(6)	-0,009(4)	-0,023(7)	-0,006(6)
H3B	0,089(6)	0,119(8)	0,080(7)	-0,027(5)	0,031(5)	-0,061(6)
H3C	0,078(5)	0,143(10)	0,066(7)	-0,056(6)	0,010(4)	0,009(5)
H6A	0,064(4)	0,073(4)	0,067(6)	0,010(3)	-0,010(4)	0,001(3)
H6B	0,117(6)	0,069(4)	0,057(5)	0,018(3)	0,056(5)	0,019(4)
H7A	0,073(4)	0,058(3)	0,073(6)	0,027(3)	0,025(3)	0,017(3)
H7B	0,054(3)	0,079(5)	0,091(6)	0,004(4)	0,037(4)	0,012(3)
H5	0,128(11)	0,032(3)	0,092(10)	0,000	0,050(8)	0,000
H8A	0,072(4)	0,083(5)	0,077(7)	-0,020(4)	0,027(4)	0,024(4)
H8B	0,131(8)	0,038(3)	0,088(7)	0,015(3)	0,019(5)	0,009(4)
H9	0,069(7)	0,083(9)	0,050(11)	-0,002(7)	0,039(7)	0,000(7)
H10	0,058(6)	0,089(10)	0,077(13)	-0,010(8)	0,048(7)	0,004(7)

2- Le complexe [Fe(L_{222})($NCS)_2$] à 296K (structure neutron)

	x	y	z	U_{eq}	Occ
Fe1	0,7500	0,2677(3)	0,2500	0,0448(10)	1
S2	1,3675(15)	-0,1769(11)	0,3928(8)	0,077(3)	1
N400	1,0334(4)	0,3223(3)	0,3452(2)	0,0545(9)	1
O1	0,9372(8)	0,1085(5)	0,3046(4)	0,0673(15)	1
C100	1,0702(5)	0,4297(4)	0,3552(3)	0,0567(11)	1
C6	0,8511(5)	0,2195(4)	0,0123(3)	0,0533(11)	1
C7	0,9161(8)	0,6219(5)	0,3015(5)	0,0873(18)	1
C8	1,0696(8)	0,1252(4)	0,4049(5)	0,0728(16)	1
N9	0,7500	0,4484(3)	0,2500	0,0506(11)	1
C10	0,9068(6)	0,5035(3)	0,2997(4)	0,0563(13)	1
C11	1,1739(8)	0,2365(4)	0,3940(4)	0,0658(16)	1
C13	0,8260(11)	0,0071(5)	0,3005(7)	0,095(2)	1
C14	1,2590(9)	0,4804(8)	0,4155(7)	0,0826(19)	1
N10	0,8408(5)	0,2519(3)	0,0993(3)	0,0620(11)	1
C200	0,7500	0,6797(7)	0,2500	0,107(3)	1
H7	1,041(2)	0,6679(11)	0,3416(15)	0,131(6)	1
H8A	1,178(2)	0,0583(12)	0,4164(11)	0,123(5)	1
H8B	0,9977(15)	0,1297(9)	0,4702(10)	0,077(3)	1
H11B	1,2558(15)	0,2618(9)	0,4779(10)	0,095(4)	1
H11A	1,2812(18)	0,2284(11)	0,3418(11)	0,103(4)	1
H13A	0,749(2)	0,0090(10)	0,3743(12)	0,101(4)	1
H13B	0,923(2)	-0,0654(12)	0,3062(13)	0,132(6)	1
H14A	1,367(2)	0,4253(15)	0,424(2)	0,204(13)	1
H14B	1,243(2)	0,522(2)	0,4823(15)	0,164(9)	1
H14C	1,306(3)	0,549(2)	0,3745(14)	0,166(9)	1
H200	0,7500	0,7748(15)	0,2500	0,205(15)	1
Fe1	0,7500	0,2677(3)	0,2500	0,0448(10)	1
S2	1,3675(15)	-0,1769(11)	0,3928(8)	0,077(3)	1
N400	1,0334(4)	0,3223(3)	0,3452(2)	0,0545(9)	1
O1	0,9372(8)	0,1085(5)	0,3046(4)	0,0673(15)	1
C100	1,0702(5)	0,4297(4)	0,3552(3)	0,0567(11)	1
C6	0,8511(5)	0,2195(4)	0,0123(3)	0,0533(11)	1
C7	0,9161(8)	0,6219(5)	0,3015(5)	0,0873(18)	1
C8	1,0696(8)	0,1252(4)	0,4049(5)	0,0728(16)	1
N9	0,7500	0,4484(3)	0,2500	0,0506(11)	1
C10	0,9068(6)	0,5035(3)	0,2997(4)	0,0563(13)	1
C11	1,1739(8)	0,2365(4)	0,3940(4)	0,0658(16)	1
C13	0,8260(11)	0,0071(5)	0,3005(7)	0,095(2)	1
C14	1,2590(9)	0,4804(8)	0,4155(7)	0,0826(19)	1
N10	0,8408(5)	0,2519(3)	0,0993(3)	0,0620(11)	1
C200	0,7500	0,6797(7)	0,2500	0,107(3)	1
H7	1,041(2)	0,6679(11)	0,3416(15)	0,131(6)	1
H8A	1,178(2)	0,0583(12)	0,4164(11)	0,123(5)	1
H8B	0,9977(15)	0,1297(9)	0,4702(10)	0,077(3)	1
H11B	1,2558(15)	0,2618(9)	0,4779(10)	0,095(4)	1
H11A	1,2812(18)	0,2284(11)	0,3418(11)	0,103(4)	1
H13A	0,749(2)	0,0090(10)	0,3743(12)	0,101(4)	1
H13B	0,923(2)	-0,0654(12)	0,3062(13)	0,132(6)	1

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe1	0,0349(19)	0,060(2)	0,0389(19)	0,000	0,0071(14)	0,000
S2	0,071(7)	0,117(10)	0,047(5)	0,032(6)	0,026(4)	0,007(6)
N400	0,0339(14)	0,079(2)	0,0486(16)	-0,0028(13)	0,0043(11)	-0,0028(12)
O1	0,068(3)	0,059(3)	0,069(3)	0,004(2)	0,000(2)	0,012(2)
C100	0,038(2)	0,078(3)	0,056(2)	-0,0081(18)	0,0136(16)	-0,0090(18)
C6	0,043(2)	0,075(3)	0,039(2)	0,0012(18)	0,0034(16)	-0,0003(19)
C7	0,068(4)	0,062(4)	0,132(5)	-0,011(3)	0,024(3)	-0,011(3)
C8	0,061(3)	0,071(3)	0,076(4)	0,010(3)	-0,008(3)	0,013(3)
N9	0,048(2)	0,055(2)	0,048(2)	0,000	0,0107(16)	0,000
C10	0,051(3)	0,052(3)	0,068(3)	-0,0066(17)	0,017(2)	-0,0097(17)
C11	0,042(3)	0,098(4)	0,052(3)	0,005(2)	-0,001(2)	0,014(2)
C13	0,107(5)	0,059(4)	0,104(5)	0,004(3)	-0,015(4)	0,006(3)
C14	0,053(4)	0,104(5)	0,089(5)	-0,027(4)	0,010(3)	-0,031(3)
N10	0,047(2)	0,094(3)	0,047(2)	-0,0051(14)	0,0142(13)	0,0002(13)
C200	0,099(6)	0,051(5)	0,171(9)	0,000	0,030(5)	0,000
H7	0,112(10)	0,085(8)	0,206(17)	-0,045(9)	0,061(10)	-0,038(7)
H8A	0,111(9)	0,113(9)	0,124(10)	0,020(7)	-0,020(7)	0,047(8)
H8B	0,064(6)	0,098(7)	0,068(6)	0,006(5)	0,009(4)	0,015(4)
H11A	0,081(8)	0,103(9)	0,082(6)	0,000(5)	-0,025(6)	-0,002(5)
H11B	0,063(7)	0,159(11)	0,091(8)	0,010(6)	0,024(6)	0,038(6)
H13A	0,121(10)	0,101(9)	0,083(7)	0,036(6)	0,021(6)	-0,023(6)
H13B	0,146(12)	0,082(9)	0,146(12)	0,008(7)	-0,019(9)	0,025(8)
H14A	0,066(9)	0,102(12)	0,39(3)	-0,042(14)	-0,067(13)	-0,021(8)
H14B	0,106(12)	0,27(2)	0,115(11)	-0,112(14)	0,020(8)	-0,044(12)
H14C	0,147(15)	0,23(2)	0,108(11)	-0,012(12)	0,011(9)	-0,102(17)
H200	0,21(3)	0,039(11)	0,36(5)	0,000	0,03(3)	0,000
Fe1	0,0349(19)	0,060(2)	0,0389(19)	0,000	0,0071(14)	0,000
S2	0,071(7)	0,117(10)	0,047(5)	0,032(6)	0,026(4)	0,007(6)
N400	0,0339(14)	0,079(2)	0,0486(16)	-0,0028(13)	0,0043(11)	-0,0028(12)
O1	0,068(3)	0,059(3)	0,069(3)	0,004(2)	0,000(2)	0,012(2)
C100	0,038(2)	0,078(3)	0,056(2)	-0,0081(18)	0,0136(16)	-0,0090(18)
C6	0,043(2)	0,075(3)	0,039(2)	0,0012(18)	0,0034(16)	-0,0003(19)
C7	0,068(4)	0,062(4)	0,132(5)	-0,011(3)	0,024(3)	-0,011(3)
C8	0,061(3)	0,071(3)	0,076(4)	0,010(3)	-0,008(3)	0,013(3)
N9	0,048(2)	0,055(2)	0,048(2)	0,000	0,0107(16)	0,000
C10	0,051(3)	0,052(3)	0,068(3)	-0,0066(17)	0,017(2)	-0,0097(17)
C11	0,042(3)	0,098(4)	0,052(3)	0,005(2)	-0,001(2)	0,014(2)
C13	0,107(5)	0,059(4)	0,104(5)	0,004(3)	-0,015(4)	0,006(3)
C14	0,053(4)	0,104(5)	0,089(5)	-0,027(4)	0,010(3)	-0,031(3)
N10	0,047(2)	0,094(3)	0,047(2)	-0,0051(14)	0,0142(13)	0,0002(13)
C200	0,099(6)	0,051(5)	0,171(9)	0,000	0,030(5)	0,000
H7	0,112(10)	0,085(8)	0,206(17)	-0,045(9)	0,061(10)	-0,038(7)
H8A	0,111(9)	0,113(9)	0,124(10)	0,020(7)	-0,020(7)	0,047(8)
H8B	0,064(6)	0,098(7)	0,068(6)	0,006(5)	0,009(4)	0,015(4)
H11A	0,081(8)	0,103(9)	0,082(6)	0,000(5)	-0,025(6)	-0,002(5)
H11B	0,063(7)	0,159(11)	0,091(8)	0,010(6)	0,024(6)	0,038(6)
H13A	0,121(10)	0,101(9)	0,083(7)	0,036(6)	0,021(6)	-0,023(6)
H13B	0,146(12)	0,082(9)	0,146(12)	0,008(7)	-0,019(9)	0,025(8)

3- Le complexe [{Fe(bpp)(NCS_2}$_2$(bpy)].2CH_3OH à 293K (structure neutron)

	x	y	z	U_{eq}	Occ
Fe1A	0,0687(2)	0,1076(5)	0,31835(15)	0,0490(12)	1
S2A	-0,2098(9)	0,392(2)	0,3005(8)	0,074(5)	1
S1A	0,3883(9)	-0,046(3)	0,4091(12)	0,092(6)	1
N3A	0,1242(2)	0,1584(5)	0,43851(16)	0,0471(12)	1
C8A	0,1206(3)	0,0421(8)	0,4891(2)	0,0487(15)	1
N7A	-0,0595(3)	0,2105(7)	0,3023(2)	0,0699(15)	1
C4A	0,1690(3)	0,2968(8)	0,4632(3)	0,0535(16)	1
N4A	0,0390(2)	-0,1113(6)	0,37541(18)	0,0533(13)	1
N8A	0,0312(3)	0,0552(6)	0,19675(18)	0,0556(12)	1
C7A	0,1599(3)	0,0646(10)	0,5672(3)	0,0590(17)	1
N1A	0,1507(3)	0,4706(7)	0,2849(3)	0,0687(14)	1
C3A	0,1742(3)	0,4047(8)	0,4016(3)	0,0518(16)	1
N6A	0,2022(3)	0,0158(6)	0,3350(2)	0,0613(14)	1
N5A	0,0005(3)	-0,2600(6)	0,3577(3)	0,0608(14)	1
C12A	0,2788(3)	-0,0073(7)	0,3661(3)	0,0524(16)	1
C13A	-0,1246(3)	0,2863(8)	0,3005(3)	0,0534(16)	1
C16A	0,0058(3)	0,0093(7)	0,0410(3)	0,0479(16)	1
C10A	0,0563(4)	-0,2573(9)	0,4827(4)	0,066(2)	1
C9A	0,0736(3)	-0,1078(8)	0,4525(3)	0,0516(17)	1
C17A	-0,0423(4)	0,1305(10)	0,0649(3)	0,073(2)	1
N2A	0,1315(3)	0,3551(6)	0,3289(2)	0,0583(13)	1
C6A	0,2034(4)	0,2151(10)	0,5930(4)	0,072(2)	1
C15A	0,0654(5)	-0,0839(10)	0,0971(3)	0,072(2)	1
C5A	0,2082(4)	0,3306(11)	0,5410(3)	0,0629(19)	1
C11A	0,0090(5)	-0,3478(13)	0,4199(3)	0,065(2)	1
C2A	0,2210(5)	0,5511(11)	0,4027(4)	0,073(2)	1
C1A	0,2048(6)	0,5899(13)	0,3269(5)	0,082(2)	1
C19A	0,3893(8)	0,860(4)	0,6331(9)	0,145(8)	1
C14A	0,0757(5)	-0,0608(10)	0,1732(3)	0,077(2)	1
C18A	-0,0285(4)	0,1444(10)	0,1425(3)	0,0683(19)	1
O1A	0,3959(10)	0,826(3)	0,7040(7)	0,149(6)	1
H7A	0,2580(13)	0,620(2)	0,4509(11)	0,103(5)	1
H14A	0,356(4)	0,950(8)	0,614(4)	0,30(5)	1
H15A	0,401(6)	0,775(6)	0,615(2)	0,23(4)	1
H16A	0,453(3)	0,897(7)	0,634(3)	0,209(18)	1
H13A	-0,0679(14)	0,238(3)	0,1629(9)	0,130(8)	1
H17A	0,340(3)	0,798(8)	0,705(2)	0,24(3)	1
H3A	0,0766(12)	-0,287(2)	0,5411(8)	0,101(5)	1
H2A	-0,0193(13)	-0,467(3)	0,4143(11)	0,101(5)	1
H1A	-0,0343(11)	-0,293(2)	0,3033(10)	0,086(4)	1
H4A	0,1542(10)	-0,029(2)	0,6070(8)	0,088(4)	1
H12A	-0,0908(18)	0,207(3)	0,0259(10)	0,152(11)	1
H6A	0,2432(11)	0,447(3)	0,5608(9)	0,102(5)	1
H8A	0,2267(13)	0,688(2)	0,3013(14)	0,114(6)	1
H11A	0,103(2)	-0,180(3)	0,0813(9)	0,192(17)	1
H10A	0,1247(18)	-0,128(3)	0,2171(8)	0,153(11)	1
H5A	0,2328(15)	0,239(2)	0,6515(9)	0,115(6)	1
H9A	0,1256(11)	0,453(2)	0,2255(9)	0,087(4)	1

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe1A	0,0557(17)	0,072(4)	0,0273(15)	-0,0006(15)	0,0242(12)	0,0035(16)
S2A	0,071(7)	0,093(15)	0,069(8)	-0,018(7)	0,036(6)	0,014(7)
S1A	0,046(7)	0,116(17)	0,113(13)	0,017(11)	0,024(7)	-0,001(7)
N3A	0,0562(17)	0,061(4)	0,0302(16)	-0,0024(16)	0,0226(12)	0,0000(17)
C8A	0,060(3)	0,065(5)	0,029(2)	0,001(2)	0,0264(18)	0,007(2)
N7A	0,062(2)	0,099(4)	0,057(2)	0,013(2)	0,0318(18)	0,020(2)
C4A	0,060(3)	0,065(5)	0,044(3)	-0,009(3)	0,029(2)	0,005(3)
N4A	0,0589(18)	0,067(4)	0,0401(19)	0,0024(17)	0,0254(13)	-0,003(2)
N8A	0,073(2)	0,068(4)	0,0299(17)	0,0007(16)	0,0223(15)	0,003(2)
C7A	0,065(3)	0,076(6)	0,040(3)	0,006(3)	0,023(2)	0,002(3)
N1A	0,094(3)	0,065(4)	0,058(3)	0,007(2)	0,040(2)	-0,003(2)
C3A	0,068(3)	0,047(5)	0,054(3)	-0,007(2)	0,038(2)	-0,002(3)
N6A	0,059(3)	0,080(4)	0,052(2)	-0,0090(17)	0,0292(18)	0,0073(17)
N5A	0,068(2)	0,059(4)	0,062(3)	-0,005(2)	0,030(2)	-0,013(2)
C12A	0,054(3)	0,062(5)	0,047(3)	-0,008(2)	0,026(2)	0,000(2)
C13A	0,055(3)	0,071(5)	0,039(2)	-0,001(2)	0,0219(18)	0,002(2)
C16A	0,064(3)	0,049(5)	0,033(2)	-0,0054(19)	0,0195(19)	-0,002(2)
C10A	0,077(3)	0,070(6)	0,059(5)	0,021(3)	0,035(3)	0,007(3)
C9A	0,059(3)	0,064(5)	0,043(3)	0,004(3)	0,033(2)	0,001(2)
C17A	0,076(3)	0,116(7)	0,030(3)	0,003(3)	0,022(2)	0,022(4)
N2A	0,077(2)	0,058(4)	0,049(2)	0,0068(18)	0,0336(16)	0,003(2)
C6A	0,083(4)	0,094(7)	0,040(4)	-0,006(3)	0,024(3)	0,002(4)
C15A	0,124(5)	0,065(6)	0,025(2)	-0,003(2)	0,023(2)	0,028(4)
C5A	0,077(3)	0,066(6)	0,049(3)	-0,016(3)	0,026(2)	0,004(4)
C11A	0,078(4)	0,065(7)	0,062(4)	0,006(4)	0,038(3)	0,004(4)
C2A	0,087(4)	0,066(6)	0,079(5)	-0,013(4)	0,044(3)	-0,013(4)
C1A	0,106(5)	0,065(8)	0,089(5)	0,006(4)	0,052(4)	0,005(5)
C19A	0,092(7)	0,25(3)	0,104(9)	0,061(12)	0,052(5)	0,014(10)
C14A	0,120(5)	0,071(6)	0,038(3)	-0,001(3)	0,026(3)	0,032(4)
C18A	0,072(3)	0,099(6)	0,041(3)	-0,002(3)	0,028(2)	0,017(3)
O1A	0,084(7)	0,267(19)	0,089(8)	0,010(9)	0,023(6)	0,046(9)
H7A	0,142(12)	0,076(14)	0,101(11)	-0,034(9)	0,054(9)	-0,044(10)
H14A	0,19(3)	0,33(7)	0,41(9)	0,29(7)	0,15(4)	0,10(4)
H15A	0,40(10)	0,17(4)	0,14(3)	-0,05(2)	0,13(4)	0,04(4)
H16A	0,19(3)	0,21(4)	0,27(4)	0,01(3)	0,13(3)	-0,08(3)
H13A	0,136(12)	0,19(2)	0,075(9)	0,018(9)	0,056(9)	0,086(13)
H17A	0,13(2)	0,48(8)	0,13(2)	0,08(3)	0,078(19)	0,03(3)
H3A	0,137(11)	0,120(14)	0,050(8)	0,013(7)	0,040(6)	-0,029(9)
H2A	0,114(11)	0,094(17)	0,115(12)	0,018(10)	0,065(9)	-0,013(11)
H1A	0,103(9)	0,077(12)	0,079(10)	-0,023(8)	0,032(7)	-0,020(7)
H4A	0,109(9)	0,102(13)	0,055(7)	0,002(7)	0,032(6)	0,014(8)
H12A	0,196(19)	0,20(2)	0,060(9)	0,005(10)	0,040(10)	0,122(19)
H6A	0,111(10)	0,102(15)	0,088(9)	-0,050(10)	0,029(7)	-0,043(10)
H8A	0,138(13)	0,048(13)	0,168(16)	0,035(12)	0,067(11)	-0,025(9)
H11A	0,31(3)	0,20(3)	0,060(8)	0,018(11)	0,056(12)	0,22(3)
H10A	0,24(2)	0,15(2)	0,047(7)	0,014(9)	0,029(9)	0,129(19)
H5A	0,169(15)	0,116(16)	0,046(9)	-0,021(6)	0,020(8)	0,000(10)
H9A	0,120(9)	0,083(11)	0,070(10)	0,022(7)	0,050(7)	0,001(8)

4- Le complexe [{Fe(bpp)(NCSe$_2$}$_2$(bpy)].2CH$_3$OH à 293K (structure neutron)

	x	y	z	U_{eq}	Occ
Fe1	0,5658(3)	0,4006(4)	0,81643(18)	0,0416(9)	1
Se1	0,8876(4)	0,5495(9)	0,9158(3)	0,0742(17)	1
C12	0,7744(5)	0,5153(6)	0,8669(3)	0,0475(14)	1
N3	0,6212(3)	0,3473(5)	0,93519(18)	0,0420(10)	1
C13	0,3769(4)	0,2223(7)	0,8002(3)	0,0449(14)	1
N2	0,5372(3)	0,6163(5)	0,8743(2)	0,0467(10)	1
N6	0,6990(4)	0,4938(5)	0,8330(3)	0,0560(12)	1
N8	0,5297(3)	0,4500(5)	0,6956(2)	0,0515(11)	1
N4	0,6269(3)	0,1528(5)	0,8250(2)	0,0516(11)	1
C4	0,6182(4)	0,4614(7)	0,9855(3)	0,0425(13)	1
C8	0,6636(4)	0,2071(7)	0,9582(3)	0,0448(13)	1
C7	0,7058(5)	0,1729(8)	1,0347(3)	0,0581(16)	1
N7	0,4390(4)	0,2985(6)	0,8012(3)	0,0604(12)	1
N1	0,4994(4)	0,7633(5)	0,8568(3)	0,0573(12)	1
C9	0,6684(4)	0,1017(6)	0,8958(3)	0,0485(14)	1
N5	0,6437(4)	0,0403(6)	0,7802(3)	0,0664(14)	1
C1	0,5075(5)	0,8541(10)	0,9198(4)	0,0655(18)	1
C16	0,5056(4)	0,4917(6)	0,5410(3)	0,0472(15)	1
C3	0,5728(4)	0,6115(7)	0,9512(3)	0,0459(13)	1
C2	0,5551(5)	0,7583(7)	0,9819(4)	0,0575(17)	1
C5	0,6586(4)	0,4372(8)	1,0628(3)	0,0565(16)	1
C15	0,5671(6)	0,5816(9)	0,5948(3)	0,076(2)	1
C10	0,7128(5)	-0,0462(8)	0,8959(4)	0,0672(18)	1
C6	0,7010(5)	0,2890(9)	1,0878(4)	0,0641(17)	1
C17	0,4545(5)	0,3790(9)	0,5650(3)	0,0643(18)	1
C18	0,4695(5)	0,3656(10)	0,6431(3)	0,0666(19)	1
C14	0,5792(6)	0,5584(9)	0,6716(4)	0,073(2)	1
C11	0,6953(6)	-0,0814(8)	0,8199(4)	0,073(2)	1
Se2	0,2827(4)	0,1041(7)	0,7989(3)	0,0653(15)	1
O1	0,4034(12)	0,833(2)	0,7059(8)	0,142(6)	1
C19	0,3931(10)	0,869(3)	0,6381(9)	0,122(5)	1
H4	0,7394(12)	0,0543(19)	1,0525(7)	0,091(5)	1
H7	0,4822(14)	0,971(2)	0,9177(10)	0,106(6)	1
H10	0,5740(16)	0,792(2)	1,0422(9)	0,114(7)	1
H11	0,6540(12)	0,534(2)	1,1032(8)	0,094(5)	1
H12	0,6084(18)	0,669(3)	0,5815(9)	0,164(12)	1
H13	0,7523(14)	-0,119(2)	0,9441(10)	0,106(5)	1
H14	0,7310(16)	0,2618(18)	1,1482(9)	0,110(6)	1
H15	0,4082(16)	0,304(4)	0,5265(10)	0,160(11)	1
H16	0,4257(14)	0,283(3)	0,6609(9)	0,126(8)	1
H17	0,6252(19)	0,624(3)	0,7139(9)	0,177(14)	1
H18	0,7163(14)	-0,178(2)	0,7919(12)	0,120(7)	1
H01	0,6235(12)	0,0567(18)	0,7219(9)	0,091(4)	1
H02	0,4676(12)	0,7967(18)	0,8015(10)	0,084(4)	1
H1	0,347(3)	0,823(7)	0,7096(17)	0,26(3)	1
H19A	0,374(5)	0,985(6)	0,625(4)	0,29(3)	1
H19B	0,364(4)	0,802(8)	0,604(2)	0,30(5)	1
H19C	0,460(3)	0,866(8)	0,628(2)	0,28(3)	1

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe1	0,049(2)	0,051(2)	0,0329(17)	-0,0035(15)	0,0239(15)	-0,0044(17)
Se1	0,054(4)	0,094(4)	0,076(4)	-0,012(3)	0,023(3)	-0,006(3)
C12	0,052(4)	0,049(3)	0,049(3)	0,006(2)	0,028(3)	-0,008(3)
N3	0,054(3)	0,045(2)	0,0339(18)	-0,0016(15)	0,0246(16)	-0,0030(18)
C13	0,049(4)	0,055(3)	0,036(3)	-0,002(2)	0,021(2)	0,000(3)
N2	0,053(2)	0,048(2)	0,049(2)	-0,0005(17)	0,0300(18)	0,0029(18)
N6	0,053(3)	0,072(3)	0,053(3)	0,0004(18)	0,031(2)	-0,009(2)
N8	0,068(3)	0,059(2)	0,0314(19)	-0,0021(17)	0,0221(18)	-0,002(2)
N4	0,068(3)	0,046(2)	0,052(2)	-0,0064(17)	0,034(2)	0,003(2)
C4	0,051(4)	0,052(3)	0,034(3)	-0,006(2)	0,026(2)	-0,007(2)
C8	0,050(4)	0,052(3)	0,043(3)	0,006(2)	0,030(3)	0,004(3)
C7	0,070(5)	0,064(4)	0,046(3)	0,011(3)	0,028(3)	0,000(3)
N7	0,051(3)	0,076(3)	0,061(3)	-0,011(2)	0,029(2)	-0,017(3)
N1	0,068(3)	0,052(3)	0,061(3)	0,002(2)	0,032(3)	0,004(2)
C9	0,064(4)	0,045(3)	0,050(3)	0,005(2)	0,038(3)	-0,006(3)
N5	0,098(4)	0,058(3)	0,058(3)	-0,014(2)	0,046(3)	-0,007(3)
C1	0,072(5)	0,067(4)	0,065(4)	-0,014(4)	0,033(3)	0,007(4)
C16	0,062(4)	0,053(3)	0,029(3)	0,002(2)	0,019(2)	0,002(3)
C3	0,049(4)	0,053(3)	0,046(3)	-0,003(2)	0,029(2)	-0,002(3)
C2	0,075(5)	0,051(4)	0,054(4)	-0,017(3)	0,033(3)	0,005(3)
C5	0,071(4)	0,067(4)	0,037(3)	-0,003(3)	0,026(3)	-0,001(3)
C15	0,125(7)	0,069(4)	0,031(3)	0,002(3)	0,023(3)	-0,032(5)
C10	0,086(5)	0,048(3)	0,077(5)	0,013(3)	0,041(4)	0,013(4)
C6	0,079(5)	0,076(4)	0,042(4)	0,006(3)	0,027(3)	-0,002(4)
C17	0,063(4)	0,100(5)	0,033(3)	-0,006(3)	0,021(3)	-0,014(4)
C18	0,063(4)	0,101(5)	0,041(3)	0,003(3)	0,024(3)	-0,021(4)
C14	0,112(6)	0,069(4)	0,037(3)	0,002(3)	0,024(4)	-0,035(4)
C11	0,100(6)	0,049(4)	0,091(5)	0,001(4)	0,058(4)	0,007(4)
Se2	0,061(4)	0,074(4)	0,072(3)	0,013(3)	0,037(3)	-0,011(3)
O1	0,092(11)	0,262(19)	0,083(8)	0,010(9)	0,044(8)	0,012(11)
C19	0,094(8)	0,181(14)	0,125(10)	0,052(10)	0,081(8)	0,026(9)
H4	0,130(13)	0,076(9)	0,065(8)	0,025(7)	0,029(8)	0,017(9)
H7	0,138(17)	0,081(11)	0,108(13)	-0,003(9)	0,054(11)	0,027(11)
H10	0,19(2)	0,098(11)	0,069(11)	-0,005(8)	0,060(11)	0,034(12)
H11	0,123(14)	0,108(11)	0,055(7)	-0,017(8)	0,034(7)	0,022(10)
H12	0,23(3)	0,19(2)	0,055(9)	0,013(11)	0,032(11)	-0,13(2)
H13	0,143(15)	0,091(11)	0,093(10)	0,026(9)	0,051(10)	0,038(11)
H14	0,170(19)	0,092(11)	0,052(10)	0,004(6)	0,018(10)	0,008(10)
H15	0,146(19)	0,27(3)	0,062(10)	-0,008(13)	0,037(11)	-0,14(2)
H16	0,124(16)	0,20(2)	0,059(8)	-0,009(10)	0,041(9)	-0,090(15)
H17	0,27(3)	0,20(2)	0,051(9)	0,004(11)	0,034(12)	-0,16(2)
H18	0,135(16)	0,099(12)	0,133(14)	-0,032(11)	0,055(12)	0,041(11)
H01	0,137(14)	0,085(9)	0,068(9)	-0,022(8)	0,057(9)	-0,020(9)
H02	0,105(12)	0,082(9)	0,074(10)	0,006(8)	0,042(9)	0,027(9)
H1	0,13(3)	0,58(8)	0,12(2)	0,11(3)	0,09(2)	0,14(4)
H19A	0,34(7)	0,20(4)	0,35(7)	0,16(5)	0,12(6)	0,02(4)
H19B	0,36(8)	0,43(9)	0,12(3)	-0,12(4)	0,11(3)	-0,24(7)
H19C	0,20(3)	0,48(7)	0,28(4)	0,13(5)	0,23(4)	0,12(4)

5- Le complexe $[Zn(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$ à 80K (structure rayons X)

	x	y	z	U_{eq}	Occ
Zn01	0,281413(14)	0,216500(16)	0,054102(13)	0,01746(6)	1
S1	0,19201(3)	-0,00323(4)	-0,14775(3)	0,02127(10)	1
S2	0,43842(3)	0,42712(4)	-0,10315(3)	0,02498(11)	1
N7	0,21899(12)	0,12584(14)	-0,02457(10)	0,0246(3)	1
N2	0,26821(10)	0,11841(11)	0,16155(9)	0,0161(3)	1
N9	-0,09478(12)	0,10440(12)	0,31609(11)	0,0229(3)	1
N3	0,32369(10)	0,31263(11)	0,15823(9)	0,0169(3)	1
N10	-0,01931(12)	0,09968(13)	0,35168(11)	0,0243(3)	1
N6	0,69666(11)	0,34903(12)	0,35031(10)	0,0220(3)	1
N8	0,67984(11)	0,33841(12)	0,27818(10)	0,0222(3)	1
N1	0,16399(11)	0,28762(11)	0,08205(10)	0,0184(3)	1
C3	0,20869(12)	0,07261(14)	-0,07636(11)	0,0194(3)	1
N4	0,40546(11)	0,14111(12)	0,07103(10)	0,0209(3)	1
N5	0,32786(13)	0,30744(14)	-0,02543(11)	0,0273(4)	1
C1	0,19599(12)	0,11333(13)	0,20984(11)	0,0163(3)	1
C13	0,13502(14)	0,12265(16)	0,33533(12)	0,0246(4)	1
H13	0,1427	0,1306	0,3893	0,030	1
C8	0,11098(12)	0,09817(13)	0,17364(11)	0,0188(3)	1
H8	0,1032	0,0907	0,1196	0,023	1
C12	0,37439(12)	0,35729(14)	-0,05778(11)	0,0194(3)	1
C37	-0,15759(14)	0,05471(16)	0,44056(14)	0,0273(4)	1
H37	-0,1016	0,0406	0,4639	0,033	1
C18	0,09307(13)	0,37338(14)	0,18061(13)	0,0223(4)	1
H18	0,0977	0,4054	0,2281	0,027	1
C9	0,05063(13)	0,10657(14)	0,29966(12)	0,0213(4)	1
C2	0,41116(12)	0,32159(13)	0,19383(11)	0,0178(3)	1
C33	-0,31726(15)	0,06170(17)	0,44600(15)	0,0298(5)	1
H33	-0,3676	0,0524	0,4731	0,036	1
C21	0,79024(12)	0,35743(14)	0,37184(12)	0,0213(4)	1
C31	0,55452(15)	0,10804(19)	0,04160(17)	0,0363(5)	1
H31	0,5992	0,1143	0,0074	0,044	1
C23	0,20789(13)	0,12691(15)	0,29054(11)	0,0222(4)	1
H23	0,2642	0,1387	0,3142	0,027	1
C11	0,47788(13)	0,34531(15)	0,14496(12)	0,0227(4)	1
H11	0,4635	0,3585	0,0924	0,027	1
C28	0,94491(14)	0,34853(15)	0,34827(14)	0,0262(4)	1
H28	0,9895	0,3335	0,3157	0,031	1
C6	0,16765(12)	0,33609(13)	0,15006(11)	0,0177(3)	1
C30	0,81261(13)	0,38994(15)	0,44689(13)	0,0241(4)	1
H30	0,7684	0,4021	0,4805	0,029	1
C17	0,96722(13)	0,38465(14)	0,42245(13)	0,0240(4)	1
H17	1,0265	0,3956	0,4388	0,029	1
C34	-0,25048(14)	0,11046(15)	0,32889(14)	0,0261(4)	1
H34	-0,2563	0,1330	0,2778	0,031	1
C19	0,58719(13)	0,33038(14)	0,25434(12)	0,0206(4)	1
C15	0,41886(12)	0,09013(14)	0,13728(12)	0,0205(4)	1
C35	-0,32545(14)	0,09681(16)	0,37021(14)	0,0284(4)	1
H35	-0,3814	0,1113	0,3468	0,034	1
C7	0,03862(13)	0,09428(14)	0,21836(12)	0,0210(4)	1
H7	-0,0179	0,0835	0,1946	0,025	1
C14	0,43258(13)	0,30050(14)	0,27272(11)	0,0201(4)	1

H14	0,3881	0,2838	0,3048	0,024	1
C26	0,47198(14)	0,14922(17)	0,02431(14)	0,0291(4)	1
H26	0,4626	0,1839	-0,0217	0,035	1
C38	0,56931(15)	0,05754(19)	0,11052(17)	0,0369(6)	1
H38	0,6244	0,0302	0,1239	0,044	1
C10	0,08501(13)	0,27842(14)	0,04192(12)	0,0224(4)	1
H10	0,0822	0,2464	-0,0056	0,027	1
C25	0,85647(14)	0,33474(15)	0,32226(13)	0,0258(4)	1
H25	0,8415	0,3107	0,2725	0,031	1
C20	0,00685(13)	0,31473(16)	0,06813(13)	0,0256(4)	1
H20	-0,0469	0,3072	0,0386	0,031	1
C32	0,49994(14)	0,04841(16)	0,15946(15)	0,0285(4)	1
H32	0,5080	0,0149	0,2061	0,034	1
C27	0,90144(13)	0,40438(16)	0,47207(13)	0,0251(4)	1
H27	0,9165	0,4273	0,5222	0,030	1
C16	0,52077(13)	0,30461(14)	0,30308(12)	0,0214(4)	1
H16	0,5355	0,2903	0,3554	0,026	1
C4	0,34269(12)	0,08078(13)	0,18533(11)	0,0184(3)	1
H4	0,3484	0,0480	0,2324	0,022	1
C22	0,56566(13)	0,34902(15)	0,17534(13)	0,0235(4)	1
H22	0,6103	0,3640	0,1428	0,028	1
C36	-0,23329(15)	0,04038(17)	0,48157(14)	0,0300(4)	1
H36	-0,2277	0,0167	0,5323	0,036	1
C29	-0,16679(14)	0,09014(14)	0,36464(13)	0,0236(4)	1
C5	0,25722(12)	0,34849(13)	0,18966(11)	0,0184(3)	1
H5	0,2651	0,3817	0,2365	0,022	1
C24	0,01065(13)	0,36220(15)	0,13884(14)	0,0261(4)	1
H24	-0,0407	0,3862	0,1582	0,031	1

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zn01	0,01531(10)	0,02090(11)	0,01605(11)	0,00014(8)	0,00039(7)	-0,00280(7)
S1	0,0186(2)	0,0264(2)	0,0184(2)	-0,00384(17)	-0,00167(16)	0,00186(17)
S2	0,0220(2)	0,0290(3)	0,0246(2)	-0,00125(19)	0,00569(18)	-0,00825(19)
N7	0,0222(8)	0,0297(9)	0,0218(8)	-0,0029(7)	0,0002(6)	-0,0042(7)
N2	0,0137(6)	0,0159(7)	0,0186(7)	-0,0015(5)	0,0010(5)	-0,0029(5)
N9	0,0232(8)	0,0198(8)	0,0261(8)	-0,0011(6)	0,0052(6)	-0,0010(6)
N3	0,0153(7)	0,0156(7)	0,0192(7)	0,0015(6)	-0,0016(5)	-0,0037(5)
N10	0,0223(8)	0,0237(8)	0,0277(9)	-0,0002(7)	0,0057(7)	-0,0019(6)
N6	0,0174(7)	0,0214(8)	0,0268(8)	-0,0028(6)	-0,0006(6)	-0,0005(6)
N8	0,0188(7)	0,0214(8)	0,0259(8)	0,0017(6)	-0,0010(6)	-0,0008(6)
N1	0,0169(7)	0,0182(7)	0,0194(7)	0,0017(6)	-0,0025(6)	-0,0018(6)
C3	0,0128(7)	0,0253(9)	0,0200(8)	0,0026(7)	-0,0002(6)	0,0001(6)
N4	0,0160(7)	0,0218(8)	0,0253(8)	-0,0033(6)	0,0046(6)	-0,0022(6)
N5	0,0285(9)	0,0311(9)	0,0220(8)	0,0046(7)	0,0001(7)	-0,0076(7)
C1	0,0163(8)	0,0149(8)	0,0179(8)	0,0010(6)	0,0020(6)	-0,0023(6)
C13	0,0243(9)	0,0307(10)	0,0192(9)	0,0015(8)	0,0035(7)	0,0007(8)
C8	0,0164(8)	0,0193(8)	0,0205(8)	-0,0032(7)	0,0008(6)	-0,0034(6)
C12	0,0171(8)	0,0232(9)	0,0172(8)	-0,0018(7)	-0,0026(6)	0,0000(7)
C37	0,0223(9)	0,0257(10)	0,0342(11)	-0,0020(8)	0,0035(8)	-0,0014(8)
C18	0,0189(8)	0,0203(9)	0,0273(10)	-0,0025(7)	-0,0010(7)	0,0007(7)
C9	0,0208(8)	0,0185(8)	0,0254(9)	0,0012(7)	0,0073(7)	-0,0011(7)
C2	0,0152(8)	0,0158(8)	0,0218(8)	-0,0006(6)	-0,0026(6)	-0,0026(6)
C33	0,0232(10)	0,0287(11)	0,0393(12)	0,0027(9)	0,0141(9)	-0,0009(8)
C21	0,0151(8)	0,0176(8)	0,0307(10)	-0,0013(7)	-0,0017(7)	0,0000(6)
C31	0,0205(10)	0,0378(13)	0,0523(15)	-0,0071(11)	0,0140(10)	-0,0011(9)
C23	0,0193(8)	0,0286(10)	0,0183(8)	0,0002(7)	-0,0008(7)	-0,0003(7)
C11	0,0183(8)	0,0250(9)	0,0243(9)	0,0044(7)	-0,0017(7)	-0,0038(7)
C28	0,0184(9)	0,0237(10)	0,0369(11)	-0,0030(8)	0,0048(8)	0,0012(7)
C6	0,0162(8)	0,0164(8)	0,0200(8)	0,0014(6)	-0,0023(6)	-0,0019(6)
C30	0,0157(8)	0,0273(10)	0,0289(10)	-0,0017(8)	-0,0012(7)	-0,0002(7)
C17	0,0144(8)	0,0201(9)	0,0367(11)	0,0047(8)	-0,0031(7)	0,0000(7)
C34	0,0247(9)	0,0217(9)	0,0333(11)	0,0011(8)	0,0101(8)	0,0005(7)
C19	0,0164(8)	0,0183(8)	0,0263(9)	-0,0004(7)	-0,0030(7)	-0,0010(6)
C15	0,0150(8)	0,0168(8)	0,0295(10)	-0,0042(7)	0,0007(7)	-0,0008(6)
C35	0,0221(9)	0,0261(10)	0,0383(12)	0,0018(9)	0,0104(8)	0,0022(8)
C7	0,0167(8)	0,0205(9)	0,0259(9)	-0,0032(7)	0,0033(7)	-0,0044(7)
C14	0,0177(8)	0,0216(9)	0,0206(9)	-0,0001(7)	-0,0009(7)	-0,0029(7)
C26	0,0224(9)	0,0326(11)	0,0337(11)	-0,0035(9)	0,0107(8)	-0,0020(8)
C38	0,0158(9)	0,0350(12)	0,0603(16)	-0,0059(11)	0,0044(10)	0,0052(8)
C10	0,0210(9)	0,0234(9)	0,0218(9)	0,0002(7)	-0,0052(7)	-0,0032(7)
C25	0,0206(9)	0,0254(10)	0,0314(10)	-0,0065(8)	0,0012(8)	-0,0008(7)
C20	0,0172(8)	0,0268(10)	0,0315(10)	-0,0002(8)	-0,0066(7)	-0,0005(7)
C32	0,0189(9)	0,0249(10)	0,0413(12)	-0,0019(9)	-0,0008(8)	0,0033(8)
C27	0,0182(9)	0,0278(10)	0,0286(10)	-0,0001(8)	-0,0042(7)	-0,0011(7)
C16	0,0189(8)	0,0237(9)	0,0208(9)	-0,0011(7)	-0,0032(7)	-0,0026(7)
C4	0,0178(8)	0,0164(8)	0,0207(8)	-0,0003(6)	0,0000(6)	-0,0006(6)
C22	0,0162(8)	0,0262(10)	0,0278(10)	0,0042(8)	0,0005(7)	-0,0039(7)
C36	0,0287(11)	0,0284(11)	0,0338(11)	0,0041(9)	0,0074(9)	-0,0018(8)
C29	0,0223(9)	0,0183(8)	0,0313(10)	-0,0030(7)	0,0091(8)	-0,0023(7)
C5	0,0171(8)	0,0164(8)	0,0210(8)	-0,0010(6)	-0,0028(6)	-0,0025(6)
C24	0,0167(8)	0,0249(10)	0,0360(11)	-0,0011(8)	-0,0021(8)	0,0015(7)

6- Le complexe $[Zn(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$ à 290K (structure rayons X)

	x	y	z	U_{eq}	Occ
Zn01	0,70952(2)	0,28547(3)	0,447733(19)	0,05835(13)	1
S1	0,80789(6)	0,49585(7)	0,64704(5)	0,0693(2)	1
S2	0,56404(7)	0,07181(8)	0,60560(6)	0,0836(3)	1
N9	1,0864(3)	0,3959(2)	0,1868(2)	0,0942(11)	1
N7	0,7703(2)	0,3748(2)	0,52488(18)	0,0792(8)	1
N2	0,72990(14)	0,38030(15)	0,33851(13)	0,0485(5)	1
C29	1,1635(3)	0,4100(3)	0,1292(4)	0,1016(16)	1
N3	0,66971(16)	0,18929(16)	0,34402(14)	0,0533(5)	1
N1	0,82673(16)	0,21382(16)	0,42260(15)	0,0574(6)	1
C1	0,80559(17)	0,38569(18)	0,29253(16)	0,0498(6)	1
C3	0,78514(17)	0,4246(2)	0,57630(18)	0,0562(7)	1
N4	0,58843(16)	0,36036(19)	0,42524(17)	0,0654(7)	1
C12	0,61995(19)	0,1463(2)	0,55962(17)	0,0578(7)	1
C8	0,88731(19)	0,3981(2)	0,33066(19)	0,0604(7)	1
H8	0,8924	0,4037	0,3848	0,072	1
C10	0,9047(2)	0,2233(2)	0,4627(2)	0,0721(9)	1
H10	0,9070	0,2563	0,5092	0,087	1
N10	1,0271(3)	0,4030(3)	0,1452(3)	0,1118(14)	1
C15	0,57963(19)	0,4114(2)	0,3597(2)	0,0624(7)	1
C4	0,65838(18)	0,4192(2)	0,31475(18)	0,0563(7)	1
H4	0,6559	0,4528	0,2686	0,068	1
C6	0,82453(19)	0,1650(2)	0,35557(18)	0,0562(7)	1
C2	0,58419(19)	0,1805(2)	0,30631(18)	0,0566(7)	1
C11	0,5153(2)	0,1566(3)	0,3522(2)	0,0735(9)	1
H11	0,5266	0,1443	0,4051	0,088	1
C23	0,7986(2)	0,3757(3)	0,21228(19)	0,0717(9)	1
H23	0,7434	0,3656	0,1868	0,086	1
N5	0,6591(2)	0,1997(2)	0,52698(18)	0,0844(9)	1
C13	0,8722(3)	0,3806(3)	0,1699(2)	0,0855(11)	1
H13	0,8668	0,3752	0,1158	0,103	1
C18	0,8995(2)	0,1270(2)	0,3275(2)	0,0739(9)	1
H18	0,8962	0,0941	0,2810	0,089	1
C9	0,9543(2)	0,3935(2)	0,2077(2)	0,0752(10)	1
C17	0,0347(2)	0,1150(2)	0,0776(2)	0,0767(10)	1
H17	-0,0229	0,1046	0,0575	0,092	1
C7	0,9620(2)	0,4021(2)	0,2879(2)	0,0724(9)	1
H7	1,0174	0,4106	0,3134	0,087	1
N8	0,3095(3)	0,1604(2)	0,2209(2)	0,0947(11)	1
C38	0,4304(3)	0,4461(4)	0,3830(4)	0,124(2)	1
H38	0,3769	0,4748	0,3689	0,149	1
C32	0,5014(2)	0,4542(3)	0,3363(3)	0,0915(12)	1
H32	0,4963	0,4877	0,2901	0,110	1
C16	0,4786(3)	0,1952(3)	0,1973(2)	0,0835(11)	1
H16	0,4660	0,2090	0,1448	0,100	1
C5	0,7364(2)	0,1532(2)	0,31583(18)	0,0575(7)	1
H5	0,7298	0,1191	0,2700	0,069	1
C14	0,5661(2)	0,2010(2)	0,2285(2)	0,0696(8)	1
H14	0,6113	0,2184	0,1973	0,083	1
C20	0,9815(2)	0,1864(3)	0,4381(3)	0,0860(11)	1
H20	1,0345	0,1938	0,4678	0,103	1
C22	0,4306(2)	0,1511(3)	0,3192(3)	0,0841(11)	1

H22	0,3851	0,1341	0,3502	0,101	1
C27	0,1031(3)	0,0972(3)	0,0336(3)	0,0907(12)	1
H27	0,0922	0,0751	-0,0169	0,109	1
C24	0,9796(2)	0,1385(3)	0,3695(3)	0,0854(11)	1
H24	1,0313	0,1141	0,3514	0,102	1
C21	0,2060(2)	0,1421(2)	0,1344(3)	0,0827(11)	1
C35	1,3188(3)	0,4041(3)	0,1267(3)	0,0999(14)	1
H35	1,3733	0,3899	0,1518	0,120	1
C28	0,0495(3)	0,1479(3)	0,1513(3)	0,0915(12)	1
H28	0,0023	0,1614	0,1816	0,110	1
C36	1,2346(3)	0,4593(4)	0,0138(3)	0,1075(15)	1
H36	1,2313	0,4826	-0,0368	0,129	1
C26	0,5192(3)	0,3539(3)	0,4685(3)	0,0970(13)	1
H26	0,5245	0,3192	0,5141	0,116	1
C19	0,4114(2)	0,1697(2)	0,2424(3)	0,0786(10)	1
N6	0,3073(3)	0,1530(2)	0,1555(2)	0,1013(11)	1
C31	0,4398(3)	0,3962(4)	0,4491(4)	0,125(2)	1
H31	0,3929	0,3904	0,4814	0,150	1
C33	1,3150(3)	0,4382(3)	0,0515(3)	0,1014(14)	1
H33	1,3669	0,4471	0,0262	0,122	1
C34	1,2434(3)	0,3910(3)	0,1643(3)	0,1053(16)	1
H34	1,2470	0,3686	0,2152	0,126	1
C30	0,1884(2)	0,1112(3)	0,0620(3)	0,0934(12)	1
H30	0,2347	0,0990	0,0303	0,112	1
C25	0,1378(3)	0,1614(3)	0,1813(3)	0,0956(13)	1
H25	0,1495	0,1829	0,2319	0,115	1
C37	1,1573(3)	0,4445(3)	0,0539(4)	0,1108(17)	1
H37	1,1022	0,4580	0,0297	0,133	1

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zn01	0,0574(2)	0,0675(2)	0,0502(2)	-0,00133(15)	0,00341(14)	-0,00811(15)
S1	0,0620(4)	0,0867(6)	0,0582(4)	-0,0145(4)	-0,0035(3)	0,0004(4)
S2	0,0769(6)	0,0941(7)	0,0816(6)	0,0023(5)	0,0185(5)	-0,0239(5)
N9	0,138(3)	0,0601(18)	0,082(2)	-0,0034(16)	-0,010(2)	-0,0119(19)
N7	0,083(2)	0,089(2)	0,0653(17)	-0,0158(16)	-0,0019(15)	-0,0121(16)
N2	0,0446(11)	0,0490(12)	0,0522(12)	-0,0022(10)	0,0053(9)	-0,0069(9)
C29	0,092(3)	0,065(2)	0,157(5)	-0,022(3)	0,076(3)	-0,021(2)
N3	0,0542(13)	0,0502(12)	0,0551(13)	0,0018(10)	-0,0011(10)	-0,0121(10)
N1	0,0562(13)	0,0577(14)	0,0569(13)	0,0021(11)	-0,0081(11)	-0,0064(11)
C1	0,0462(13)	0,0483(14)	0,0555(15)	-0,0004(12)	0,0081(11)	-0,0067(11)
C3	0,0419(13)	0,0731(19)	0,0537(15)	0,0021(14)	0,0024(11)	0,0009(12)
N4	0,0519(13)	0,0696(16)	0,0764(17)	-0,0094(14)	0,0184(12)	-0,0077(12)
C12	0,0528(15)	0,0719(19)	0,0481(15)	-0,0031(14)	-0,0014(12)	-0,0006(14)
C8	0,0522(15)	0,0621(17)	0,0668(18)	-0,0056(14)	0,0040(13)	-0,0108(13)
C10	0,069(2)	0,072(2)	0,072(2)	-0,0007(16)	-0,0186(16)	-0,0042(16)
N10	0,125(3)	0,081(2)	0,123(3)	-0,013(2)	-0,047(3)	0,012(2)
C15	0,0475(15)	0,0589(17)	0,081(2)	-0,0096(16)	0,0075(14)	0,0002(13)
C4	0,0528(15)	0,0554(16)	0,0608(17)	0,0015(13)	0,0042(13)	0,0002(12)
C6	0,0560(15)	0,0496(15)	0,0623(17)	0,0020(13)	-0,0024(13)	-0,0029(12)
C2	0,0554(15)	0,0509(15)	0,0621(17)	-0,0025(13)	-0,0084(13)	-0,0102(12)
C11	0,0619(18)	0,079(2)	0,078(2)	0,0105(18)	-0,0038(16)	-0,0147(16)
C23	0,0632(18)	0,094(3)	0,0581(18)	-0,0012(17)	0,0052(15)	-0,0003(17)
N5	0,098(2)	0,095(2)	0,0606(17)	0,0134(16)	0,0087(16)	-0,0220(18)
C13	0,087(3)	0,107(3)	0,066(2)	0,001(2)	0,0237(19)	-0,003(2)
C18	0,067(2)	0,069(2)	0,085(2)	-0,0083(18)	0,0032(17)	0,0059(16)
C9	0,073(2)	0,0629(19)	0,095(3)	-0,0045(18)	0,045(2)	-0,0069(16)
C17	0,0514(17)	0,076(2)	0,101(3)	0,009(2)	-0,0140(18)	0,0001(15)
C7	0,0465(15)	0,0673(19)	0,104(3)	-0,0114(18)	0,0134(16)	-0,0144(14)
N8	0,133(3)	0,073(2)	0,080(2)	0,0038(18)	0,022(2)	0,007(2)
C38	0,053(2)	0,121(4)	0,201(6)	-0,015(4)	0,023(3)	0,021(2)
C32	0,0565(19)	0,084(3)	0,134(4)	-0,004(2)	0,004(2)	0,0129(18)
C16	0,093(3)	0,079(2)	0,074(2)	-0,0009(18)	-0,033(2)	-0,007(2)
C5	0,0605(17)	0,0534(16)	0,0578(16)	-0,0074(13)	-0,0035(13)	-0,0077(13)
C14	0,070(2)	0,074(2)	0,0627(18)	0,0008(16)	-0,0078(15)	-0,0140(16)
C20	0,063(2)	0,082(2)	0,109(3)	0,002(2)	-0,025(2)	0,0016(18)
C22	0,0562(18)	0,079(2)	0,115(3)	0,015(2)	-0,0048(19)	-0,0130(17)
C27	0,071(2)	0,109(3)	0,091(3)	-0,003(2)	-0,005(2)	0,000(2)
C24	0,0583(19)	0,084(3)	0,113(3)	-0,005(2)	-0,003(2)	0,0102(18)
C21	0,0471(17)	0,0596(19)	0,139(4)	0,001(2)	-0,012(2)	0,0004(14)
C35	0,082(3)	0,095(3)	0,126(4)	0,007(3)	0,039(3)	-0,003(2)
C28	0,065(2)	0,095(3)	0,115(3)	0,004(3)	0,012(2)	0,004(2)
C36	0,086(3)	0,113(4)	0,126(4)	-0,001(3)	0,031(3)	-0,013(3)
C26	0,075(2)	0,104(3)	0,117(3)	-0,006(3)	0,050(2)	-0,005(2)
C19	0,0555(18)	0,0597(19)	0,117(3)	0,0025(19)	-0,0232(19)	-0,0112(15)
N6	0,140(3)	0,076(2)	0,091(3)	0,0026(19)	0,033(2)	0,015(2)
C31	0,066(3)	0,137(5)	0,179(6)	-0,018(4)	0,059(3)	0,006(3)
C33	0,072(2)	0,102(3)	0,135(4)	0,008(3)	0,049(3)	-0,008(2)
C34	0,105(3)	0,075(3)	0,143(4)	-0,005(3)	0,073(3)	-0,002(2)
C30	0,0530(19)	0,106(3)	0,121(4)	-0,012(3)	0,003(2)	-0,0029(19)
C25	0,097(3)	0,087(3)	0,099(3)	-0,010(2)	-0,023(2)	-0,004(2)
C37	0,062(2)	0,099(3)	0,174(5)	-0,032(3)	0,023(3)	-0,010(2)

Annexe 2 : Interactions hydrogène dans les complexes [{Fe(bpp)(NCX$_2$}$_2$(bpy)].2CH$_3$OH (X=S ou Se) à 293K (structures neutron)

Dans les deux tableaux A2-1 et A2-2 ci-dessous sont énumérées et caractérisées les interactions de type liaisons hydrogène principales des deux structures déterminées par diffraction de neutrons à 293K des complexes dinucléaires [{Fe(3-bpp)(NCS)$_2$}$_2$(4,4'-bipyridine)].2CH$_3$OH, noté dinNCS, et [{Fe(3-bpp)(NCSe)$_2$}$_2$(4,4'-bipyridine)].2CH$_3$OH, noté dinNCSe.

A2-1 Interaction hydrogène entre molécules de complexe

Tableau A2-1 dinNCS et dinNCSe : Géométrie des contacts intermoléculaires les plus forts entre la molécule 1 de complexe dinNCS (ou dinNCSe) et la molécule 2 voisine. Ces contacts sont mis en évidence sur la figure 29 du chapitre II. Deux valeurs sont données, la première concerne le dinNCS, {la seconde, entre accolades et écrite en bleu le dinNCSe}. Entre crochets sont rappelées les sommes des rayons de Van der Waals pour d et D [Bondi 1964]. Enfin, la valeur moyenne de ε ainsi que son écart type rapportés dans les tables internationales de cristallographie [Allen 2006] sont aussi rappelés. La force des liaisons est enfin estimée et qualifiée de faible, moyenne ou forte.

Molécule voisine concernée (fig. : 24)	Interaction	d (Å)	D (Å)	θ (°)	ε (Å)	force de la liaison
2 (interaction 1)	CNS1…H9-N1 (pz) {CNSe1…H9-N1 (pz)}	2,44(3) [3,00] {2,52(2) [3,10]}	3,45(2) [3,35] {3,527(8) [3,45]}	162(1) {164(1) }	1,05(2) [1,009 ± 0,019] {1,04 (2) [1,009±0,019]}	faible à modérée
2 (interaction 2)	SNC12…H9-N1 (pz) {SeNC12…H9-N1 (pz)}	2,65(2) [2,90] {2,70(2) [2,90] }	3,358(9) [3,25] {3,42(1) [3,25] }	125(1) {126(1) }	1,05(2) [1,009 ± 0,019] {1,04 (2) [1,009±0,019]}	faible à modérée
3	NCS2…H5-C6 (pz) {NCSe2…H5-C6 (pz) }	2,81 (2) [3,00] {2,87 (2) [3,10] }	3, 73(2) [3,50] {3,815 (9) [3,60] }	146(1) {145(1)}	1,04 (2) [1,083 ± 0,11] {1,09(2) [1,083 ± 0,11] }	faible
4	SNC12…H8-C1 (pz) {SeNC12…H8-C1 (pz) }	2,76 (2) [2,90] {2,87 (2) [2,90] }	3,48(1) [3,40] {3,532 (8) [3,40] }	126(2) {121(1)}	1,05(2) [1,083 ± 0,11] {1,06 (2) [1,083 ± 0,11] }	faible
5	SNC13…H4-C7 (pz) {SeNC13…H4-C7 (pz) }	2,85 (2) [2,90] {2,84(2) [2,90] }	3,94(1) [3,40] {3,949 (9) [3,40] }	174(1) {174(1)}	1,09(2) [1,083 ± 0,11] {1,11 (2) [1,083 ± 0,11] }	faible
5	SNC13…H3-C10 (pz) {SeNC13…H3-C10 (pz) }	2,78(2) [2,90] {2,78 (2) [2,90] }	3,806(9) [3,40] {3,848(9) [3,40] }	166(1) {163(1)}	1,05 (2) [1,083 ± 0,11] {1,10 (2) [1,083 ± 0,11] }	faible
méthanol	NCS2…H17-O1 (solv) {NCSe2…H17-O1 (solv) }	2,54(6) [3,00] {2,69(5) [3,10] }	3,39(2) [3,32] {3,47(2) [3,42] }	157(4) {143(4)}	0,91(5) [0,967 ± 0,010] {0,92(5) [0,967±0,010]}	faible

A2-2 Interaction hydrogène entre solvant et molécule de complexe

Tableau A2-2 dinNCS et dinNCSe : Géométrie des contacts les plus forts entre le solvant méthanol et les 4 molécules voisines. Ces contacts sont mis en évidence sur la figure 30 du chapitre II. Deux valeurs sont données, la première concerne le dinNCS, {la seconde, entre accolades et écrite en bleu le dinNCSe}. Entre crochets sont rappelées les sommes des rayons de Van der Waals pour d et D [Bondi 1964]. Enfin, la valeur moyenne de ε ainsi que son écart type rapportés dans les tables internationales de cristallographie [Allen 2006] sont aussi rappelés. La force des liaisons est enfin estimée et qualifiée de faible, moyenne ou forte.

molécule concernée	Contact	d (Å)	D (Å)	θ (°)	ε (Å)	force de la liaison
1 **(interaction 3)**	O1…H1-N5(pz) {O1…H1-N5(pz)}	1,81(2) [2,72] {1,76(2) [2,72]}	2,81 (1) [3,07] {2,77(1) [3,07]}	172(2) {173(2)}	1,01(2) [1,009±0,019] {1,02 (2) [1,009±0,019]}	modérée à forte
1	C19…H1-N5(pz) {C19…H1-N5(pz)}	3,02 (2) [2,90] {2,94(2) [2,90]}	4,02(2) [3,25] {3,96 (2) [3,25]}	169(1) {173(1)}	1,01(2) [1,009±0,019] {1,02(2) [1,009±0,019]}	faible
3 **(interaction 4)**	S2…H17-O1 {Se2…H17-O1}	2,54(6) [3,00] {2,69(5) [3,10]}	3,39 (2) [3,32] {3,47(2) [3,42]}	156(4) {143(4)}	0,91 (5) [0,967±0,010] {0,924(5) [0,967±0,010]}	faible à modérée
4	C19-H16…S1 {C19-H16…Se1}	3,11(6) [3,00] {3,17(5) [3,10]}	4,12 (3) [3,50] {4,20(2) [3,60]}	164(4) {150(3)}	1,04 (5) [1,066±0,028] {1,14 (5) [1,066±0,028]}	faible
2	C19-H14…C7 (pz) {C19-H14…C7 (pz)}	3,04(6) [2,90] {3,27(7) [2,90]}	3,77(2) [3,40] {3,84 (2) [3,40]}	139(5) {118(5)}	0,90 (7) [1,066±0,028] {1,00(6) [1,066±0,028]}	faible
1 **(interaction π-H)**	C19-H15…C14 (byp) {C19-H15…C14 (byp)}	3,11 (8) [2,90] {3,09(6) [2,90]}	3,68 (2) [3,40] {3,78(2) [3,40]}	129(5) {120(3)}	0,82(6) [1,066 ± 0,028] {1,14(5) [1,066±0,028]}	faible
1 **(interaction π-H)**	C19-H15…C15(byp) {C19-H15…C15(byp)}	3,13 (9) [2,90] {3,06(6) [2,90]}	3,80(3) [3,40] {3,91(2) [3,40]}	141(5) {131(3) }	0,82(6) [1,066± 0,028] {1,14(5) [1,066±0,028]}	faible
1 **(interaction π-H)**	C19-H15… Centroïde bpp {C19-H15… Centroïde bpp}	3,09 {3,38}	3,84 {3,89}	153,2 {108,3}	0,82(6) [1,066±0,028] {1,14 (5) [1,066±0,028]}	faible

Allen F.H. (**2006**), I.T.C. vol. C, pp. 790-811.

Bondi A. (**1964**), J. Phys. Chem. **68**, 441-451.

Annexe 3 : interaction des neutrons avec la matière : propriétés particulières de certains éléments

Des applications particulières sont attribuées à certains atomes, ou isotopes de ceux-ci, en fonction de leurs propriétés d'interaction avec les neutrons :

- Ainsi, les absorbants neutroniques, tels que le bore 10, le lithium 6 ou l'isotope 113 du cadmium, dont la section efficace d'absorption des neutrons est très élevée (voir tableau A3 ci-dessous), trouvent des applications dans le domaine du contrôle des réactions du cœur des réacteurs (barres de contrôle en ^{10}B ou en ^{113}Cd, acide borique dilué), et pour le blindage des détecteurs ou la fabrication d'écrans de protection en $^{10}B_4C$, ^{6}Li, ^{10}B.
- Les éléments transparents aux neutrons ont une très faible section efficace d'absorption neutronique, et sont utilisés pour construire les environnements d'échantillon. Par exemple, le flux de neutrons pénètre dans le détecteur de VIVALDI en passant par une fenêtre en zirconium et traverse les différents écrans en aluminium du cryostat avant d'interagir avec l'échantillon.
- La diffusion cohérente est à proscrire entre échantillon et détecteur. Le titane Ti (longueur de diffusion cohérente $b_{coh}(Ti)= -3,44$ fm) et le zirconium Zr ($b_{coh}(Zr) = 7,16$ fm) associés dans les bonnes proportions massiques forment un alliage avec $b_{coh}(Ti\text{-}Zr)$ nulle. Par ailleurs, l'alliage de Ti-Zr présente une excellente résistance, cet alliage est donc utilisé pour la fabrication de cellule de pression.
- Le vanadium donne très peu d'intensité diffractée, du fait de sa faible longueur de diffusion cohérente, par contre, il génère un peu de bruit de fond, car sa longueur de diffusion incohérente n'est pas nulle. Sur VIVALDI, le vanadium est utilisé pour fabriquer les porte-échantillon, anciennement réalisés en aluminium, car ce dernier était parfois partiellement cristallin et donnait lieu à des taches de diffraction parasites.

Tableau A3 Caractéristiques du comportement de quelques éléments chimiques ou isotopes vis-à-vis des neutrons. Sont données les sections efficaces de diffusion cohérente responsable de la diffraction, de diffusion incohérente responsable de la diffusion, et d'absorption neutronique, pour trois types de matériaux : des écrans, des éléments transparents et quelques éléments courants (données extraites des tables internationales de cristallographie [Sears 2004]).

	Elément (abondance naturelle des isotopes)	**numéro atomique z**	**section efficace de diffusion cohérente (en barn = 10^{-28} m^2)**	**section efficace de diffusion incohérente (en barn)**	**section efficace d'absorption pour des neutrons de 2200 $m.s^{-1}$(en barn)**
les écrans	^{10}B (20%) ^{11}B (80%)	5	0,144(8) 5,56(7)	3,0(4) 0,22(6)	3835(9) 0,0055(33)
	^{6}Li (7,5%) ^{7}Li (92,5%)	3	0,51(5) 0,619(11)	0,46(2) 0,78(3)	940(4) 0,0454(3)
	Gd	64	29,3(8)	151(2)	49700(125)
	^{113}Cd (12,22%)	48	0,3(3)	12,4(5)	20600(400)
les éléments transparents	Be	4	7,63(2)	0,0018(9)	0,0076(8)
	Al	13	1,495(4)	0,0082(7)	0,231(3)
	Zr	40	6,44(5)	0,02(15)	0,185(3)
	Nb	41	6,253(5)	0,0024(3)	1,15(5)
les éléments courants	^{1}H (99,985%) ^{2}H (0,015%)	1	1,7583(10) 5,592(7)	80,27(6) 2,05(3)	0,3326(7) 0,000519(7)
	Cu	29	7,485(8)	0,55(3)	3,78(2)
	Fe	26	11,22(5)	0,40(11)	2,56(3)
	Ti	22	1,427(11)	2,63(3)	6,43(6)
	V	23	0,01838(12)	5,08(6)	5,08(2)
	C	6	5,550(2)	0,001(4)	0,00350(7)
	N	7	11,01(5)	0,50(12)	1,90(3)

Annexe 4 : Etudes Mössbauer du [Fe(PM-AzA)$_2$(NCS)$_2$] – réalisées par A. Wattiaux (ICMCB).

La spectrométrie Mössbauer repose sur le principe de résonance nucléaire liée à l'émission puis à l'absorption de photons γ, sans effet de recul du noyau. Les noyaux sondés doivent donc être dans une matrice solide. La source de ^{57}Co (matrice de Rhodium) est montée sur un vibreur de type HALDER à accélération constante. L'échantillon est excité par une source γ animée d'un mouvement oscillatoire. Ainsi on obtient une source à énergie variant, par effet Doppler, autour d'une énergie de transition nucléaire. Quand l'énergie des rayons γ incidents correspond à l'énergie de transition nucléaire du noyau sondé, le rayonnement est absorbé. Le spectre Mössbauer est constitué de multiplets dont on tire des paramètres hyperfins : le déplacement isomérique δ et l'éclatement quadrupolaire Δ, ainsi que la largeur à mi-hauteur du signal Γ. Les valeurs de ces paramètres caractérisent le degré d'oxydation du noyau sondé, mais aussi son état de spin, sa coordinance, sa déformation, …

L'échantillon étudié est constitué de poudre fine de [Fe(PM-AzA)$_2$(NCS)$_2$], dont une fraction a été utilisée pour obtenir les monocristaux étudiés dans le chapitre IV, partie IV-3-4. Le support d'échantillon est constitué par un montage étanche en nylon. La poudre est insérée au sein du porte échantillon.

L'échantillon devrait contenir en moyenne 10 mg de fer par cm^2. Pour cette concentration, les effets d'élargissement des raies, qui sont dus à la saturation du signal lorsque les concentrations sont trop élevées, peuvent être négligés. La quantité de composé était très faible ce qui a nécessité des temps de comptage relativement longs tout au moins pour les études à température ambiante.

Les spectres ont été enregistrés à 4,2 K et à 293 K.

La méthode de calcul utilisée permet d'ajuster les spectres à l'aide de raies de profil lorentzien et de calculer les positions et amplitudes des diverses raies. A partir de ces positions on en déduit les valeurs des paramètres hyperfins.

Les déplacements isomériques sont rapportés au fer α à 293 K.

A 4-1 Etude à 293K

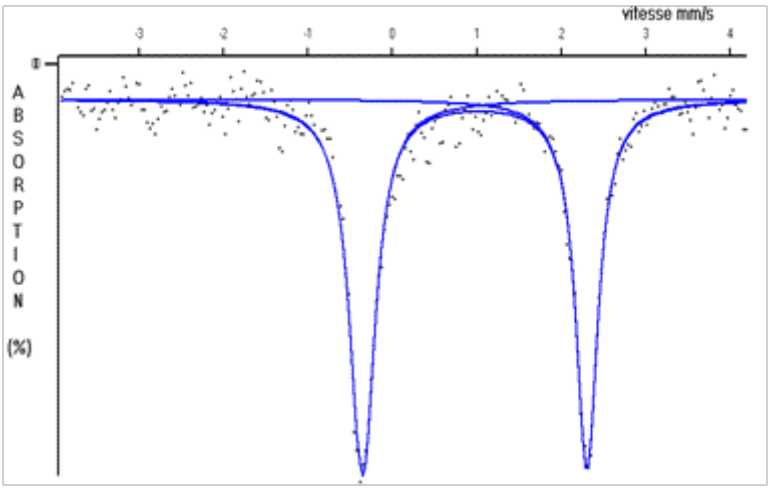


Figure A4-1 Spectre Mössbauer d'une poudre de Fe-AzA à 293K.

Tableau A4-1 : Paramètres Hyperfins d'une poudre de Fe-AzA à 293K.

Site	δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Δ (mm/s)	%	
1	0,96	0,34	2,66	100,0	Fe^{2+} HS

- A 293 K, la statistique du spectre reste médiocre malgré un temps de comptage de plusieurs jours (figure A4-1). Ceci doit être lié à une température de Debye relativement peu élevée, et proche de la température ambiante. Plus la température de l'expérience est proche de celle de Debye, plus le mouvement des atomes sondés est considérable, ce qui détruit la résonnance Mössbauer. Dans ces conditions, il est difficile de montrer l'existence ou non, à cette température, d'une impureté de Fe^{2+} bas spin. Si celle-ci existe, elle est toutefois inférieure au seuil de détection de l'analyse.
- Les paramètres hyperfins, donnés dans le tableau A4-1 rendent compte sans ambiguïté de la présence de Fer divalent haut spin.

A 4-2 Etude à 4,2 K

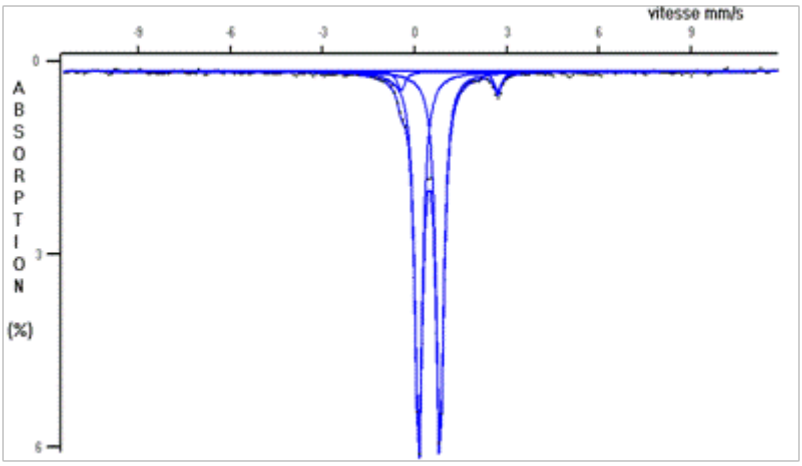


Figure A4-2 : Spectre Mössbauer d'une poudre de Fe-AzA à 4,2K

Tableau A4-2 : Paramètres Hyperfins d'une poudre de Fe-AzA à 4,2K

Site	δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Δ (mm/s)	%
1	1,1	0,27	3,1	5
2	0,43	0,30	0,70	95

- Etant très loin de la température de Debye, la statistique du spectre (figure A4-2) est nettement meilleure que celle de la mesure à température ambiante. Après affinement, les paramètres hyperfins, reportés au tableau A4-2 ci-dessus, rendent compte de la présence de Fer divalent bas spin comme composante majoritaire (site 2). Mais ils ne laissent aucun doute possible sur la présence de fer divalent haut spin comme composante minoritaire (site1). Le résidu HS est ici estimé à 5% de façon bien plus précise que ne l'était le résidu BS à 293K.

Annexe 5 : Calcul de la contribution de la conversion de spin aux variations des paramètres de maille du $[Fe(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$

La maille cristalline du complexe à conversion de spin $[Fe(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$, noté Fe-AzA , varie lors dechangements de température, cela est dû à deux effets : l'effet thermique pur, et l'effet de la conversion de spin. Le complexe isomorphe à base de zinc, le Zn-AzA, ne subit que les effets de la température, la connaissance de son évolution permet de déconvoluer l'effet de la SCO de l'effet thermique dans Fe-AzA. Le calcul est mené ici dans le cas du paramètre a :

- Soit $C^{tot}\underline{a}_{Fe}(T)$ la contraction totale du paramètre a du Fe-AzA à la température T, par rapport à la valeur à 290K :

$$C^{tot}\underline{a}_{Fe} = \frac{\underline{a}_{Fe}\,(290K) - \underline{a}_{Fe}(T)}{\underline{a}_{Fe}\,(290K)} = \frac{\Delta\underline{a}_{Fe}(T)}{\underline{a}_{Fe}\,(290K)}$$

La fraction de $\underline{a}_{Fe}$(290K) restant à la température T vaut : $F^{tot}\underline{a}_{Fe}(T) = 1 - C^{tot}\underline{a}_{Fe}(T)$, et

Le paramètre $\underline{a}_{Fe}$ à T vaut : $\underline{a}_{Fe}(T) = [F^{tot}\underline{a}_{Fe}(T)] \times \underline{a}_{Fe}(290K)$

- Soit $C^{tot}\underline{a}_{Zn}(T)$ la contraction totale du paramètre a du Zn-AzA à la température T, par rapport à la valeur à 290K :

$$C^{tot}\underline{a}_{Zn} = \frac{\underline{a}_{Zn}\,(290K) - \underline{a}_{Zn}(T)}{\underline{a}_{Zn}\,(290K)} = \frac{\Delta\underline{a}_{Zn}(T)}{\underline{a}_{Zn}\,(290K)}$$

$C^{tot}\underline{a}_{Zn}(T)$ est aussi la contraction thermique pure du paramètre a du Zn-AzA à la température T, puisque seule la température régit l'évolution de la maille du Zn-AzA :

$C^{tot}\underline{a}_{Zn}(T) = C^{th}\underline{a}_{Zn}(T)$

La fraction de $\underline{a}_{Zn}$(290K) restant à la température T vaut : $F^{th}\underline{a}_{Zn}(T) = 1 - C^{th}\underline{a}_{Zn}(T)$, et

Le paramètre $\underline{a}_{Zn}$ à T vaut : $\underline{a}_{Zn}(T) = [F^{th}\underline{a}_{Zn}(T)] \times \underline{a}_{Zn}(290K)$

- La fraction $F^{SCO}\underline{a}_{Fe}(T)$ du paramètre a du Fe-AzA restante après action de la conversion de spin seule est égale à la fraction $F^{tot}\underline{a}_{Fe}(T)$ du paramètre a du Fe-AzA, que l'on corrige de la contraction thermique à la température T. Pour obtenir $F^{SCO}\underline{a}_{Fe}(T)$, la fraction $F^{tot}\underline{a}_{Fe}(T)$ de $\underline{a}_{Fe}$ est renormalisée, c'est-à-dire divisée, par la fraction $F^{th}\underline{a}_{Zn}(T)$ de $\underline{a}_{Zn}$(290K) à la température T:

$$F^{SCO}\underline{a}_{Fe}(T) = 1 - C^{SCO}\underline{a}_{Fe}(T) = \frac{1 - C^{tot}\underline{a}_{Fe}(T)}{1 - C^{th}\underline{a}_{Zn}(T)} = \frac{F^{tot}\underline{a}_{Fe}(T)}{F^{th}\underline{a}_{Zn}(T)}$$

$C^{SCO}\underline{a}_{Fe}(T)= 1- F^{SCO}\underline{a}_{Fe}(T)$ est la contribution de la conversion de spin à la contraction totale du paramètre a du Fe-AzA.

Annexe 6 : Paramètres expérimentaux liés à la résolution structurale des collectes de $[Fe(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$ et $[Zn(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$

Les structures du $[Zn(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$ présentent un résidu électronique à température ambiante, dont l'importance croît avec le refroidissement du cristal. Les pics de densité électroniques correspondant à ces résidus ont une position fixe dans la structure et semblent témoigner de la présence possible d'une impureté telle qu'un solvant occupant partiellement ces sites et s'ordonnant avec le refroidissement du cristal

A 6-1 Collectes du $[Fe(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$

T(K)	290	270	250	230	210	190	170	150
a (Å)	15,1215(12)	15,1117(11)	15,1063(11)	15,0961(11)	15,0821(11)	15,0573(10)	15,0294(11)	15,0119(11)
b (Å)	14,5537(12)	14,5148(12)	14,4809(11)	14,4493(11)	14,4302(11)	14,4200(10)	14,4106(11)	14,3903(11)
c (Å)	17,0259(8)	17,0110(8)	16,9914(8)	16,9550(7)	16,8916(7)	16,7947(7)	16,7098(7)	16,6678(8)
β (°)	92,957(4)	93,032(4)	93,085(4)	93,099(4)	93,026(4)	92,889(4)	92,796(4)	92,793(4)
V ($Å^3$)	3742,0(5)	3726,0(4)	3711,5(4)	3693,0(4)	3671,1(4)	3641,9(4)	3614,7(4)	3596,4(4)
μ (mm^{-1})	0,556	0,559	0,561	0,564	0,567	0,572	0,576	0,579
ρ (g cm^{-3})	1,322	1,327	1,333	1,339	1,347	1,358	1,368	1,375
Domaine angulaire θ (°)	2,25 – 22,98	2,25 – 21,25	2,25 – 21,24	2,25 – 21,31	2,26 - 21,24	3,34 - 21,25	3,34 - 21,25	3,35 - 21,25
Complétude	0,75	0,85	0,85	0,84	0,85	0,85	0,85	0,85
h min / max	-15/15	-15/15	-15/15	-15/15	-15/15	-15/15	-15/15	-15/15
k min / max	-12/14	-11/14	-11/14	-11/14	-11/14	-11/14	-11/14	-11/14
l min / max	-14/13	-14/13	-14/13	-14/13	-14/13	-14/13	-13/13	-13/13
Réflexions collectées	6377	5885	5852	5827	5776	5754	5700	5650
Réflexions Indépendantes (R_{int})	3871 (0,0273)	3509 (0,0250)	3493 (0,0239)	3484 (0,0231)	3449 (0,0233)	3434 (0,0219)	3408 (0,0215)	3378 (0,0208)
R(sigma)	0,0475	0,0428	0,0417	0,0407	0,0400	0,0389	0,0380	0,0367
Réflexions Observées seuil :I/σ(I)=2	2882	2759	2769	2809	2824	2862	2929	2956
Nombre de paramètres	460	460	460	460	460	460	460	460
R_{obs} (all)	0,0401 (0,0633)	0,0371 (0,0545)	0,0353 (0,0517)	0,0350 (0,0496)	0,0340 (0,0469)	0,0326 (0,0443)	0,0298 (0,0387)	0,0273 (0,0348)
$wR2_{obs}$ (all)	0,0806 (0,0897)	0,0784 (0,0860)	0,0773 (0,0847)	0,0778 (0,0847)	0,0778 (0,0840)	0,0748 (0,0806)	0,0700 (0,0743)	0,0651 (0,0689)
S	1,042	1,046	1,050	1,032	1,028	1,060	1,025	1,012
$\Delta\rho_{min}$/ $\Delta\rho_{max}$ (e^-. $Å^{-3}$)	-0,150/0,289	0,305/-0,178	0,278/-0,167	0,262/-0,206	0,241/-0,209	0,270/-0,207	0,294/-0,183	0,248/-0,175

T(K)	130	110	140	160	180	200	220	240
a (Å)	15,0090(11)	14,9984(9)	15,0070(10)	15,0178(10)	15,0406(10)	15,0713(10)	15,0861(11)	15,1046(11)
b (Å)	14,3641(11)	14,3524(10)	14,3798(10)	14,4001(10)	14,4132(10)	14,4223(11)	14,4369(11)	14,4631(11)
c (Å)	16,6475(7)	16,6350(6)	16,6543(6)	16,6809(7)	16,7432(7)	16,8453(7)	16,9270(7)	16,9754(8)
β (°)	92,803(4)	92,822(3)	92,812(3)	92,794(4)	92,832(3)	92,962(4)	93,073(4)	93,103(4)
V ($Å^3$)	3584,8(4)	3576,6(4)	3589,6(4)	3603,1(4)	3625,2(4)	3656,6(4)	3681,3(4)	3703,0(4)
μ (mm-1)	0,581	0,582	0,580	0,578	0,574	0,569	0,565	0,562
ρ (g cm^{-3})	1,380	1,383	1,378	1,373	1,364	1,353	1,344	1,336
Domaine angulaire θ (°)	3,35 - 21,28	3,35 - 21,27	3,35 - 21,30	2,28 - 21,28	3,34 - 21,26	2,26 - 21,23	2,26 - 21,27	2,25 - 21,23
Complétude	0,84	0,85	0,84	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85
h min / max	-15/15	-15/15	-15/15	-15/15	-15/15	-15/15	-15/15	-15/15
k min / max	-11/14	-11/14	-11/14	-11/14	-11/14	-11/14	-11/14	-11/14
l min / max	-13/13	-13/13	-13/13	-13/13	-14/13	-14/13	-14/13	-14/13
Réflexions collectées	5624	5635	5659	5688	5728	5753	5805	5833
Réflexions Indépendantes (R_{int})	3376 (0,0212)	3366 (0,0262)	3382 (0,0197)	3396 (0,0200)	3416 (0,0220)	3432 (0,0232)	3470 (0,0236)	3476 (0,0240)
R(sigma)	0,0363	0,0384	0,0357	0,0365	0,0381	0,0398	0,0405	0,0413
Réflexions Observées seuil :I/σ(I)=2	2986	3007	2985	2941	2882	2822	2810	2767
Nombre de paramètres	460	460	460	460	460	460	460	460
R_{obs} (all)	0,0263 (0,0328)	0,0277 (0,0332)	0,0265 (0,0328)	0,0285 (0,0366)	0,0306 (0,0412)	0,0329 (0,0453)	0,0339 (0,0476)	0,0351 (0,0503)
$wR2_{obs}$ (all)	0,0619 (0,0650)	0,0661 (0,0689)	0,0606 (0,0634)	0,0653 (0,0695)	0,0697 (0,0749)	0,0744 (0,0802)	0,0749 (0,0809)	0,0775 (0,0841)
S	1,033	1,040	1,049	1,041	1,030	1,048	1,044	1,051
$\Delta\rho_{min}$/ $\Delta\rho_{max}$ (e^-. $Å^{-3}$)	0,164/-0,186	0,192/-0,215	0,186/-0,176	0,263/-0,193	0,280/-0,196	0,262/-0,196	0,275/-0,209	0,267/-0,184

T(K)	260	280	290	285	265	245	225	205
a (Å)	15,1103(11)	15,1186(12)	15,1213(7)	15,1196(7)	15,1158(7)	15,1081(7)	15,0984(6)	15,0800(7)
b (Å)	14,4939(12)	14,5293(12)	14,5553(10)	14,5444(10)	14,5070(9)	14,4721(9)	14,4452(9)	14,4253(9)
c (Å)	17,0017(8)	17,0171(8)	17,0282(11)	17,0230(11)	17,0102(11)	16,9844(11)	16,9444(10)	16,8673(11)
β (°)	93,063(4)	93,012(4)	92,945(4)	92,966(4)	93,051(4)	93,095(4)	93,086(3)	92,994(3)
V ($Å^3$)	3718,2(4)	3732,9(5)	3742,9(4)	3738,4(4)	3724,8(4)	3708,2(4)	3690,2(3)	664,2(4)
μ (mm-1)	0,560	0,558	0,556	0,557	0,559	0,561	0,564	0,568
ρ (g cm^{-3})	1,330	1,325	1,322	1,323	1,328	1,334	1,340	1,350
Domaine angulaire θ (°)	2,25 - 21,26	2,25 - 21,25	2,25 - 21,27	2,25 - 21,26	2,25 - 21,26	2,25 - 21,26	2,26 - 21,25	3,33 - 21,25
Complétude	0,85	0,85	0,92	0,92	0,91	0,91	0,92	0,92
h min / max	-15/15	-15/15	-15/14	-15/14	-14/14	-14/14	-14/14	-14/14
k min / max	-11/14	-11/14	-15/14	-15/14	-14/11	-14/11	-14/11	-14/11
l min / max	-14/13	-14/13	-17/17	-17/17	-17/17	-17/17	-17/17	-17/17
Réflexions collectées	5872	5876	5484	5476	5453	5431	5402	5359
Réflexions Indépendantes (R_{int})	3506 (0,0247)	3507 (0,0251)	3816 (0,0236)	3810 (0,0234)	3791 (0,0234)	3776 (0,0231)	3759 (0,0224)	3732 (0,0230)
R(sigma)	0,0424	0,0433	0,0451	0,0451	0,0438	0,0426	0,0417	0,0416
Réflexions Observées seuil :I/σ(I)=2	2763	2745	2977	2988	2995	3035	3069	3074
Nombre de paramètres	460	460	460	460	460	460	460	460
R_{obs} (all)	0,0364 (0,0532)	0,0373 (0,0554)	0,0375 (0,0548)	0,0379 (0,0561)	0,0360 (0,0530)	0,0359 (0,0511)	0,0349 (0,0488)	0,0343 (0,0472)
$wR2_{obs}$ (all)	0,0796 (0,0869)	0,0763 (0,0843)	0,0807 (0,0888)	0,0789 (0,0869)	0,0794 (0,0874)	0,0766 (0,0843)	0,0750 (0,0818)	0,0749 (0,0814)
S	1,047	1,051	1,029	1,037	1,037	1,042	1,035	1,034
$\Delta\rho_{min}$/ $\Delta\rho_{max}$ (e^-. $Å^{-3}$)	0,287/-0,187	0,286/-0,148	0,201/-0,162	0,210/-0,164	0,217/-0,185	0,213/-0,183	0,267/-0,191	0,265/-0,218

T(K)	185	165	145	125	105	115	135	155
a (Å)	15,0534(8)	15,0266(8)	15,0133(8)	15,0070(8)	15,0064(8)	15,0068(9)	15,0091(9)	15,0171(9)
b (Å)	14,4184(10)	14,4078(11)	14,3893(11)	14,3657(10)	14,3397(11)	14,3500(12)	14,3725(12)	14,3939(12)
c (Å)	16,7682(12)	16,6985(13)	16,6664(12)	16,6511(12)	16,6293(13)	16,6364(14)	16,6495(14)	16,6705(14)
β (°)	92,865(4)	92,813(4)	92,825(4)	92,856(4)	92,918(5)	92,859(5)	92,839(5)	92,807(5)
V ($Å^3$)	3634,9(4)	3610,9(4)	3596,1(4)	3585,3(4)	3573,8(4)	3578,1(5)	3587,2(5)	3599,1(5)
μ (mm^{-1})	0,573	0,577	0,579	0,581	0,583	0,582	0,580	0,578
ρ ($g\ cm^{-3}$)	1,361	1,370	1,375	1,380	1,384	1,382	1,379	1,374
Domaine angulaire θ (°)	3,34 - 22,97	3,34 - 22,97	3,35 - 22,97	3,35 - 22,96	3,36 - 22,97	3,35 – 23,00	3,35 - 22,99	3,35 – 22,97
Complétude	0,81	0,81	0,81	0,81	0,80	0,80	0,80	0,80
h min / max	-15/14	-15/14	-15/14	-15/14	-15/14	-15/14	-15/14	-15/14
k min / max	-15/11	-15/11	-15/11	-15/11	-15/11	-15/11	-15/11	-15/11
l min / max	-18/18	-18/17	-18/17	-18/17	-18/17	-18/17	-18/17	-18/17
Réflexions collectées	5705	5651	5636	5597	5527	5529	5543	5570
Réflexions Indépendantes (R_{int})	4090 (0,0226)	4057 (0,0242)	4035 (0,0242)	4010 (0,0245)	3981 (0,0237)	3980 (0,0263)	3987 (0,0262)	4005 (0,0259)
R(sigma)	0,0425	0,0420	0,0415	0,0410	0,0408	0,0424	0,0429	0,0437
Réflexions Observées seuil :I/σ(I)=2	3346	3443	3489	3482	3481	3441	3440	3411
Nombre de paramètres	460	460	460	460	460	460	460	460
R_{obs} (all)	0,0358 (0,0486)	0,0333 (0,0428)	0,0306 (0,0390)	0,0292 (0,0374)	0,0286 (0,0359)	0,0302 (0,0386)	0,0301 (0,0386)	0,0327 (0,0427)
$wR2_{obs}$ (all)	0,0791 (0,0854)	0,0746 (0,0793)	0,0678 (0,0715)	0,0659 (0,0699)	0,0661 (0,0697)	0,0702 (0,0744)	0,0682 (0,0725)	0,0727 (0,0773)
S	1,023	1,028	1,026	1,026	1,022	1,030	1,015	1,026
$\Delta\rho_{min}$/ $\Delta\rho_{max}$ ($e^-.Å^{-3}$)	0,423/-0,208	0,404/-0,209	0,328/-0,193	0,216/-0,204	0,221/ -0,233	0,253/-0,236	0,274/-0,258	0,341/-0,229

T(K)	175	195	215	235	255	275	295	320
a (Å)	15,0368(9)	15,0676(7)	15,0902(6)	15,1045(7)	15,1127(7)	15,1192(7)	15,1239(7)	15,1252(8)
b (Å)	14,4119(12)	14,4217(10)	14,4342(9)	14,4584(9)	14,4897(9)	14,5268(9)	14,5665(10)	14,6161(11)
c (Å)	16,7208(14)	16,8187(11)	16,9112(10)	16,9678(10)	16,9969(10)	17,0178(10)	17,0273(11)	17,0237(12)
β (°)	92,815(5)	92,929(4)	93,056(3)	93,103(4)	93,083(4)	93,017(4)	92,929(4)	92,782(4)
V ($Å^3$)	3619,2(5)	3649,9(4)	3678,3(3)	3700,1(4)	3716,6(4)	3732,5(4)	3746,3(4)	3759,0(4)
μ (mm^{-1})	0,575	0,570	0,566	0,563	0,560	0,558	0,556	0,554
ρ (g cm^{-3})	1,367	1,355	1,345	1,337	1,331	1,325	1,320	1,316
Domaine angulaire θ (°)	3,34 – 22,98	3,33 - 22,98	2,26 - 22,97	2,25 - 22,97	2,25 - 22,98	2,25 - 22,97	2,25 - 22,98	2,24 - 21,27
Complétude	0,80	0,81	0,82	0,82	0,81	0,82	0,81	0,91
h min / max	-15/14	-15/15	-15/15	-15/15	-15/15	-15/15	-15/15	-14/14
k min / max	-15/11	-15/11	-15/11	-15/11	-15/11	-15/11	-15/11	-14/11
l min / max	-18/18	-18/18	-18/18	-18/18	-18/18	-18/18	-18/18	-17/17
Réflexions collectées	5633	5767	5827	5859	5886	5903	5918	5464
Réflexions Indépendantes (R_{int})	4041 (0,0249)	4121 (0,0236)	4163 (0,0229)	4181 (0,0227)	4201 (0,0233)	4214 (0,0235)	4228 (0,0233)	3802 (0,0236)
R(sigma)	0,0437	0,0443	0,0442	0,0449	0,0462	0,0474	0,0487	0,0475
Réflexions Observées seuil :I/σ(I)=2	3343	3312	3303	3289	3244	3217	3159	2861
Nombre de paramètres	460	460	460	460	460	460	460	460
R_{obs} (all)	0,0348 (0,0469)	0,0365 (0,0512)	0,0381 (0,0539)	0,0393 (0,0566)	0,0389 (0,0584)	0,0403 (0,0618)	0,0421 (0,0657)	0,0387 (0,0613)
$wR2_{obs}$ (all)	0,0773 (0,0832)	0,0779 (0,0848)	0,0797 (0,0872)	0,0798 (0,0873)	0,0801 (0,0895)	0,0810 (0,0906)	0,0822 (0,0920)	0,0776 (0,0862)
S	1,047	1,024	1,039	1,043	1,038	1,025	1,032	1,047
$\Delta\rho_{min}$/ $\Delta\rho_{max}$ (e^-. $Å^{-3}$)	0,444/-0,225	0,394/-0,213	0,337/-0,219	0,275/ -0,204	0,292/-0,197	0,256/-0,185	0,231/-0,175	0,178/-0,154

T(K)	325	330
a (Å)	15,1259(8)	15,1280(8)
b (Å)	14,6272(11)	14,6413(11)
c (Å)	17,0229(12	17,0264(13)
β (°)	92,752(4)	92,726(4)
V ($Å^3$)	3762,0(4)	3767,0(5)
μ (mm^{-1})	0,553	0,553
ρ ($g\ cm^{-3}$)	1,315	1,313
Domaine angulaire θ (°)	2,24 - 21,27	2,24 - 21,26
Complétude	0,91	0,91
h min / max	-14/14	-14/14
k min / max	-14/11	-14/11
l min / max	-17/17	-17/17
Réflexions collectées	5480	5474
Réflexions Indépendantes (R_{int})	3811 (0,0243)	3813 (0,0241)
R(sigma)	0,0478	0,0473
Réflexions Observées seuil :I/σ(I)=2	2883	2874
Nombre de paramètres	460	460
R_{obs} (all)	0,0397 (0,0615)	0,0394 (0,0625)
$wR2_{obs}$ (all)	0,0803 (0,0898)	0,0806 (0,0908)
S	1,020	1,028
$\Delta\rho_{min}$/ $\Delta\rho_{max}$ (e^-. $Å^{-3}$)	0,177/-0,131	0,168/-0,147

A 6-2 Collectes du $[Zn(PM\text{-}AzA)_2(NCS)_2]$

T(K)	290	270	250	230	210	190	170	150
a (Å)	15,1300(8)	15,1251(8)	15,1195(7)	15,1135(7)	15,1082(7)	15,1034(6)	15,0995(6)	15,0958(6)
b (Å)	14,5806(13)	14,5335(12)	14,4879(11)	14,4437(10)	14,4006(10)	14,3594(10)	14,3215(10)	14,2842(9)
c (Å)	17,1485(16)	17,1467(15)	17,1458(13)	17,1447(12)	17,1451(12)	17,1456(11)	17,1475(11)	17,1476(11)
β (°)	93,558(5)	93,657(5)	93,756(4)	93,836(4)	93,924(4)	94,006(4)	94,087(4)	94,159(3)
V ($Å^3$)	3775,7(5)	3761,5(5)	3747,7(4)	3734,2(4)	3721,5(4)	3709,4(4)	3698,7(4)	3687,8(4)
μ (mm^{-1})	0,802	0,805	0,808	0,811	0,814	0,817	0,819	0,822
ρ (g cm^{-3})	1,327	1,332	1,337	1,342	1,346	1,350	1,354	1,358
Domaine angulaire θ (°)	2,23 – 25,02	2,24 – 25,02	2,24 – 25,02	2,24 – 25,02	2,24 – 25,02	2,24 – 25,02	2,24 – 25,02	2,25 – 25,04
Complétude	0,75	0,75	0,73	0,75	0,74	0,74	0,74	0,74
h min / max	-13/14	-13/14	-13/14	-13/14	-13/14	-13/14	-13/14	-13/14
k min / max	-10/16	-10/16	-10/16	-10/16	-10/16	-10/16	-10/16	-10/15
l min / max	-20/20	-20/20	-20/20	-20/20	-20/20	-20/20	-20/20	-20/20
Réflexions collectées	6496	6447	6247	6364	6349	6307	6270	6255
Réflexions Indépendantes (R_{int})	4961 (0,0256)	4954 (0,0214)	4853 (0,0373)	4904 (0,0171)	4893 (0,0171)	4856 (0,0164)	4832 (0,0170)	4823 (0,0165)
R(sigma)	0,0515	0,0486	0,0467	0,0377	0,0371	0,0364	0,0361	0,0354
Réflexions Observées seuil :I/σ(I)=2	3519	3678	3908	4098	4170	4213	4246	4326
Nombre de paramètres	460	460	460	460	460	460	460	460
R_{obs} (all)	0,0504 (0,0806)	0,0501 (0,0743)	0,0571 (0,0720)	0,0475 (0,0589)	0,0477 (0,0579)	0,0464 (0,0548)	0,0450 (0,0524)	0,0437 (0,0497)
$wR2_{obs}$ (all)	0,1164 (0,1323)	0,1238 (0,1370)	0,1567 (0,1690)	0,1253 (0,1330)	0,1269 (0,1341)	0,1233 (0,1292)	0,1193 (0,1245)	0,1169 (0,1212)
S	1,044	1,033	1,054	1,048	1,064	1,058	1,050	1,067
$\Delta\rho_{min}$/ $\Delta\rho_{max}$ (e^-. $Å^{-3}$)	-0,247/0,559	-0,219/0,706	-0,307/0,880	-0,278/0,950	-0,316/1,107	-0,305/1,197	-0,249/1,327	-0,253/1,457

T(K)	130	110	90	100	120	140	160	180
a (Å)	15,0934(6)	15,0918(6)	15,0920(6)	15,0917(6)	15,0920(6)	15,0940(6)	15,0970(6)	15,1007(6)
b (Å)	14,2495(9)	14,2146(9)	14,1832(9)	14,1960(9)	14,2288(9)	14,2636(9)	14,3013(9)	14,3389(10)
c (Å)	17,1470(10)	17,1441(10)	17,1387(10)	17,1443(10)	17,1508(10)	17,1499(11)	17,1496(11)	17,1477(11)
β (°)	94,234(3)	94,286(3)	94,321(3)	94,310(3)	94,277(3)	94,206(3)	94,136(4)	94,055(4)
V ($Å^3$)	3677,8(3)	3667,5(3)	3658,2(3)	3662,6(3)	3672,7(3)	3682,3(4)	3693,1(4)	3703,7(4)
μ (mm^{-1})	0,824	0,826	0,828	0,827	0,825	0,823	0,820	0,818
ρ (g cm^{-3})	1,362	1,366	1,369	1,368	1,364	1,360	1,356	1,353
Domaine angulaire θ (°)	2,23 – 25,02	2,25 – 25,03	2,24 – 25,02	2,25 – 25,02	2,25 – 25,04	2,25 – 25,03	2,25 – 25,02	2,24 – 25,02
Complétude	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74
h min / max	-13/14	-13/14	-13/14	-13/14	-13/14	-13/14	-13/14	-13/14
k min / max	-10/15	-10/15	-10/15	-10/15	-10/15	-10/15	-10/15	-10/16
l min / max	-20/20	-20/20	-20/20	-20/20	-20/20	-20/20	-20/20	-20/20
Réflexions collectées	6234	6199	6201	6214	6194	6207	6250	6271
Réflexions Indépendantes (R_{int})	4801 (0,0170)	4780 (0,0167)	4782 (0,0168)	4779 (0,0168)	4793 (0,0164)	4805 (0,0169)	4824 (0,0170)	4832 (0,0170)
R(sigma)	0,0349	0,0345	0,0343	0,0345	0,0347	0,0353	0,0358	0,0363
Réflexions Observées seuil :I/σ(I)=2	4389	4413	4457	4423	4404	4326	4274	4218
Nombre de paramètres	460	460	460	460	460	460	460	460
R_{obs} (all)	0,0430 (0,0481)	0,0423 (0,0463)	0,0423 (0,0455)	0,0421 (0,0458)	0,0422 (0,0465)	0,0431 (0,0488)	0,0446 (0,0513)	0,0458 (0,0539)
$wR2_{obs}$ (all)	0,1131 (0,1167)	0,1044 (0,1069)	0,1068 (0,1088)	0,1076 (0,1100)	0,1077 (0,1105)	0,1083 (0,1119)	0,1185 (0,1234)	0,1174 (0,1228)
S	1,085	1,060	1,077	1,075	1,087	1,060	1,053	1,030
$\Delta\rho_{min}$/ $\Delta\rho_{max}$ (e^-. $Å^{-3}$)	-0,326/1,646	-0,303/1,759	-0,310/ 1,896	-0,284/ 1,874	-0,257/ 1,673	-0,277/ 1,563	-0,260/ 1,401	-0,274/ 1,233

T(K)	200	220	240	260	280
a (Å)	15,1058(7)	15,1104(7)	15,1170(7)	15,1221(7)	15,1281(7)
b (Å)	14,3790(10)	14,4217(10)	14,4666(10)	14,5091(11)	14,5550(11)
c (Å)	17,1457(12)	17,1457(12)	17,1452(12)	17,1448(13)	17,1464(13)
β (°)	93,973(4)	93,883(4)	93,793(4)	93,707(4)	93,621(4)
V ($Å^3$)	3715,2(4)	3727,8(4)	3741,3(4)	3753,8(4)	3767,9(4)
μ (mm^{-1})	0,816	0,813	0,810	0,807	0,804
ρ (g cm^{-3})	1,348	1,344	1,339	1,334	1,330
Domaine angulaire θ (°)	2,24 – 25,02	2,24 – 25,02	2,24 – 25,02	2,24 – 25,02	2,23 – 25,02
Complétude	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74
h min / max	-13/14	-13/14	-13/14	-13/14	-13/14
k min / max	-10/16	-10/16	-10/16	-10/16	-10/16
l min / max	-20/20	-20/20	-20/20	-20/20	-20/20
Réflexions collectées	6282	6360	6329	6395	6403
Réflexions Indépendantes (R_{int})	4853 (0,0168)	4875 (0,0196)	4894 (0,0168)	4922 (0,0170)	4932 (0,0172)
R(sigma)	0,0368	0,0368	0,0387	0,0389	0,0397
Réflexions Observées seuil :I/σ(I)=2	4155	4094	4017	3973	3891
Nombre de paramètres	460	460	460	460	460
R_{obs} (all)	0,0467 (0,0558)	0,0468 (0,0585)	0,0476 (0,0604)	0,0484 (0,0635)	0,0468 (0,0635)
$wR2_{obs}$ (all)	0,1203 (0,1265)	0,1160 (0,1240)	0,1239 (0,1329)	0,1251 (0,1352)	0,1132 (0,1231)
S	1,057	1,046	1,044	1,071	1,035
$\Delta\rho_{min}$/ $\Delta\rho_{max}$ (e^-. $Å^{-3}$)	-0,273/1,121	-0,293/1,016	-0,251/0,846	-0,247/0,762	-0,244/0,579

Annexe 7 : Réflexions prises en compte par le logiciel d'évaluation de la « mosaïcité » : exemple des conversions graduelles traitées en chapitre IV

Dans cette annexe sont données les évolutions des nombres de réflexions entières et partielles simples en fonction de la température qui correspondent aux expériences de suivi de $\mathcal{M}$ des parties III-2 pour le cas du [Fe(PM-TeA)$_2$(NCS)$_2$].MeOH et III-3 pour le cas du [Fe(PM-TheA)$_2$(NCS)$_2$]. La mise en parallèle de ces évolutions avec celle de $\mathcal{M}$ permet de confirmer la cohérence du suivi de $\mathcal{M}$.

A 7-1 Cas du [Fe(PM-TeA)$_2$(NCS)$_2$]

La figure A7-1 donne les évolutions des nombres de réflexions entières et partielles simples lors des deux cycles thermiques du [Fe(PM-TeA)$_2$(NCS)$_2$].MeOH, noté Fe-TeA, qu'il faut mettre en parallèle avec l'évolution de $\mathcal{M}$, rappelée figure A7-2.

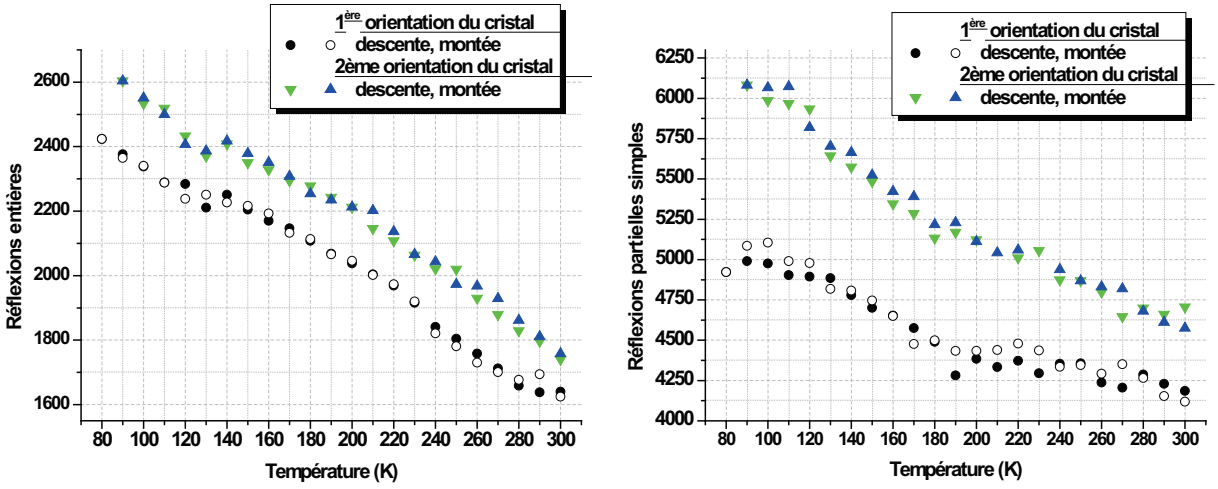


Figure A7-1 : Fe-TeA : Evolution des nombres de réflexions entières (à gauche) et partielles simples (à droite) prises en compte par le programme pour le calcul de $\mathcal{M}$ au cours des deux cycles thermiques.

- Le nombre de réflexions entières augmente régulièrement, et considérablement, d'environ 45%, lors du refroidissement du cristal, ce qui est cohérent avec l'amélioration du rapport signal sur bruit et l'affinement des réflexions déjà mis en évidence par l'étude du cristal test en fonction de la température (chapitre IV- partie IV-2-3-8).

Cette évolution rencontre un léger creux par rapport à l'évolution quasi linéaire qu'elle adopte sur tout le reste du domaine de température. Celui-ci est situé entre 100 et 130K environ, c'est-à-dire autour de T_m (T_m est la température correspondant à une composition mixte du système,

comprenant autant de molécules HS que BS), dans le domaine ou le désordre HS/BS est maximal. Ce manque de réflexions entières est de l'ordre de 2%, et semble indiquer un élargissement des réflexions et/ou une baisse de leur intensité. Sur le schéma de la figure A7-3, cela correspond à des réflexions quittant le groupe 1 au profit du groupe 2, et peut-être 3.

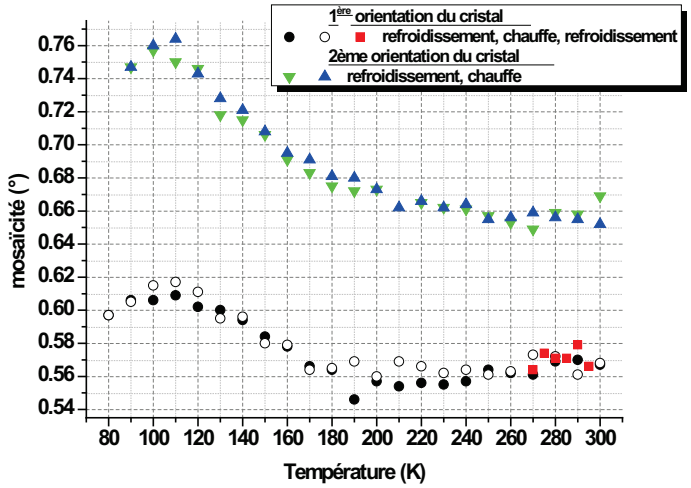


Figure A7-2 : Fe-TeA : Evolution de $\mathcal{M}$ au cours de deux cycles thermiques dans deux zones différentes du cristal.

- Le nombre de réflexions partielles simples augmente légèrement en refroidissant jusqu'à 200K, puis de façon plus importante, et le tracé de cette évolution rappelle beaucoup celui de la «mosaïcité» $\mathcal{M}$. Le maximum de $\mathcal{M}$ à 110K très visible sur la figure A7-2, ne se retrouve cependant pas dans l'évolution du nombre de réflexions partielles simples, ce qui confirme que ce nombre, bien qu'influençant grandement la valeur de $\mathcal{M}$, ne suffit pas à l'expliquer. L'augmentation globale du nombre de réflexions partielles simples est là encore un effet du refroidissement et de ses conséquences sur ce matériau à SCO.

Entre 130 et 100K, le nombre de réflexions partielles simples semble rencontrer un creux lors du premier cycle, et au contraire connaitre une légère augmentation lors du second cycle. Ces écarts à l'évolution quasi linéaire suivie entre 200 et 100K sont inférieurs à 0,5%, donc peu significatifs. Ils soulignent tout de même la compétition entre un apport léger de réflexions venant du groupe 1 (réflexions entières qui s'élargissent à la SCO), et un départ vers le groupe 3 (réflexions partielles simples qui s'élargissement, et/ou dont l'intensité s'amoindrit) (voir figure A7-3).

A plus basse température encore, jusqu'à 80K, le nombre de réflexions partielles simples mesurées lors du premier cycle semble diminuer aux températures inférieures à T_m, alors que le nombre de réflexions entières atteint une valeur cohérente avec l'évolution quasi linéaire hors du domaine 100K-130K. Ces deux observations sont en faveur d'un affinement des réflexions. Le refroidissement du second cycle est moins poussé, et ne permet pas d'entrevoir la moindre tendance.

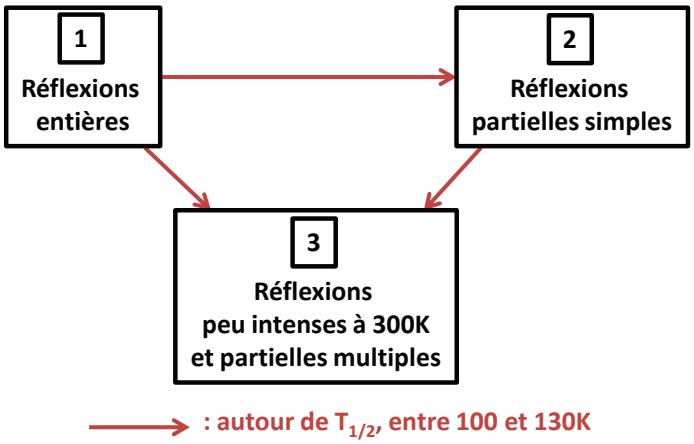


Figure A7-3 : Fe-TeA : Schéma des trois groupes de réflexions, et de leur évolution symbolisée par les flèches rouges autour de la température T_m, entre 100 et 130K.

Les évolutions des nombres de réflexions entières et partielles simples traduisent un élargissement global des réflexions autour de 120K, comme l'attestent les anomalies dans les évolutions des nombres de réflexions. Ces évolutions traduisent un effet de seuil : les réflexions s'élargissent tellement qu'elles changent de catégorie, les réflexions entières deviennent partielles simples et les partielles simples deviennent partielles multiples. Par ailleurs, l'élargissement des réflexions des groupes 1 et 2 implique une diminution de leur intensité maximale, elles peuvent ainsi se noyer dans le bruit de fond et rejoindre le groupe 3.

Cet élargissement des réflexions traduit une « dégradation » de la qualité cristalline aux alentours de T_m, T_m correspondant à la températurepour laquelle les proportions de molécules des types HS et BS sont équivalentes. Cette dégradation est réversible et reflète le désordre structural qui caractérise ce matériau au cours de la SCO.

En se basant sur les nombres de réflexions entières et partielles simples, le logiciel fournit un maximum de «mosaïcité» $\mathcal{M}$ autour de 110K, qui est en parfait accord avec les données magnétiques.

A 7-2 Cas du $[Fe(PM\text{-}TheA)_2(NCS)_2]$

La figure A7-4 donne les évolutions des nombres de réflexions entières et partielles simples lors des deux cycles thermiques du $[Fe(PM\text{-}TheA)_2(NCS)_2]$, noté Fe-TheA, qu'il faut mettre en parallèle avec l'évolution de $\mathcal{M}$, rappelée figure A7-5.

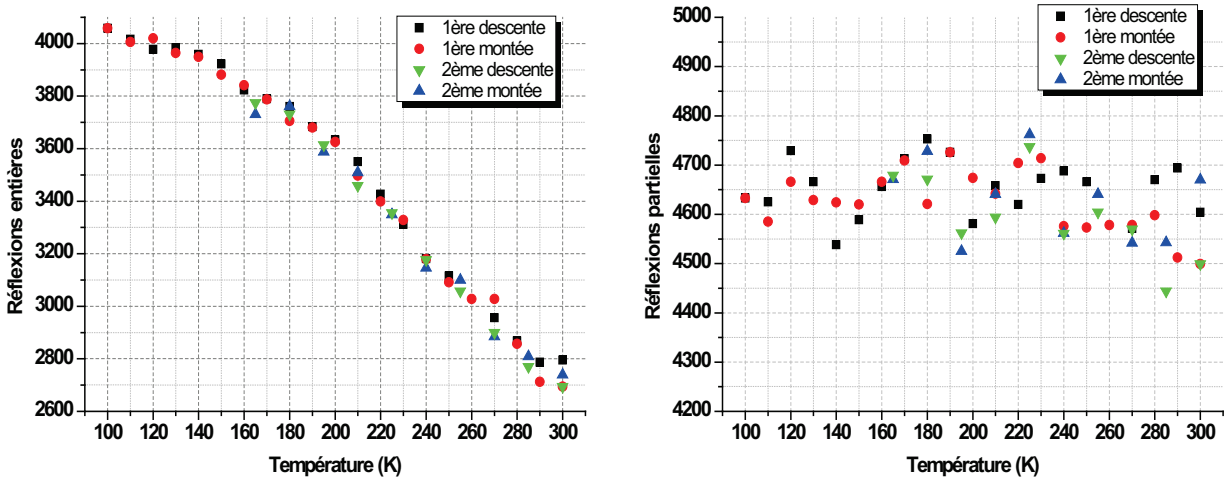


Figure A7-4 : Fe-TheA-II : Evolution des nombres de réflexions entières (à gauche) et partielles simples (à droite) au cours des deux cycles thermiques.

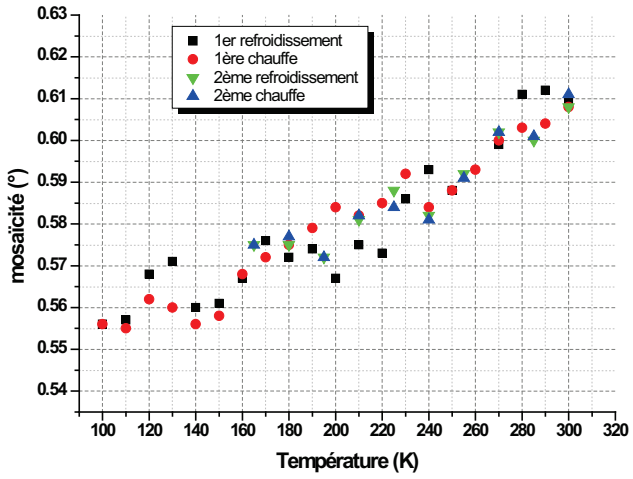


Figure A7-5 : Fe-TheA-II : Evolution de $\mathcal{M}$ au cours de deux cycles thermiques.

- En refroidissant le cristal, le nombre de réflexions entières augmente régulièrement (figure A7-4-gauche), en accord avec les conséquences du refroidissement : amélioration du rapport signal sur bruit, et affinement des réflexions. Cette augmentation est très conséquente : entre 300K et 100K, le nombre de réflexions entières connait une augmentation de près de 50%. Pour le cristal test dans le même domaine de température, cette augmentation est de l'ordre de 7% (chapitre IV partie IV-2-3-8), et pour le Fe-TeA, autour de 45% (annexe A7-1).

- Par contre, le nombre de réflexions partielles reste constant (figure A7-4-droite). Ceci s'interprète sur le diagramme des trois groupes de réflexions déjà présentés précédemment par un apport de réflexions venant du groupe 3 vers le groupe 2 aussi important que le nombre de réflexions qui quittent le groupe 2 vers le groupe 1 (figure A7-6). Le transfert groupe 3 $\rightarrow$ groupe 2 correspond à des réflexions peu intenses à 300K dont le rapport signal/bruit s'améliore avec le refroidissement du cristal, et à d'autres, très larges, des réflexions partielles multiples, qui s'affinent et deviennent partielles simples. Le transfert groupe 2 $\rightarrow$ groupe 1 vient des réflexions qui s'affinent.

La différence avec le cas du Fe-TeA vu précédemment vient de la quantité de réflexions transférée : dans le cas présent du Fe-TheA, l'affinement est tellement considérable que le groupe 2 ne grossit pas lors du refroidissement, il gagne autant de réflexions du groupe 3 qu'il en perd vers le groupe 1. D'un point de vue physique, lors du refroidissement du cristal, certaines réflexions sortent du bruit de fond, et toutes s'affinent considérablement, à tel point que les clichés de diffraction contiennent de plus en plus de réflexions et celles-ci sont en moyenne de plus en plus fines.

La diminution avec la température de la valeur de $\mathcal{M}$, traduit alors parfaitement cet affinement des réflexions.

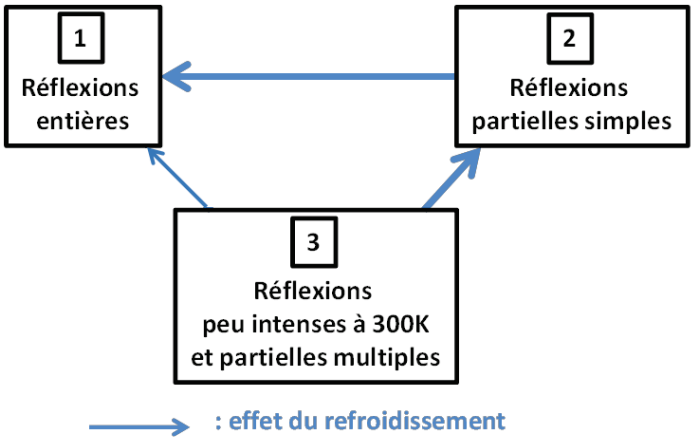


Figure A7-6 : Fe-TheA-II : Schéma des trois groupes de réflexions, et de leur évolution sur tout le domaine de température étudié symbolisée par les flèches bleues. Les effets de la température (affinement et amélioration du rapport signal/ bruit) favorisent les groupes 1 et 2, et le nombre constant de réflexions du groupe 2 indique un transfert vers le groupe 1 (affinement) de même importance que ce qu'il reçoit du groupe 3 (les flèches groupe 3 → groupe 2 et groupe 2 → groupe 1 sont d'épaisseur équivalente).

Annexe 8 : Evolution des paramètres de maille de $[Fe(PM\text{-}TeA)_2(NCS)_2].MeOH$ et de $[Fe(PM\text{-}TheA)_2(NCS)_2]$

A 8-1 Cas du $[Fe(PM\text{-}TeA)_2(NCS)_2].MeOH$

Evolution des paramètres de maille du $[Fe(PM\text{-}TeA)_2(NCS)_2].MeOH$ au cours des deux cycles thermiques acquis lors de l'étude de la « mosaïcité » du chapitre IV partie IV-3-2

	T	a	b	c	V
1er cycle	300	15,099(1)	17,0483(3)	16,983(3)	4371,9(9)
	290	15,045(1)	16,920(2)	16,993(3)	4325,8(9)
	280	15,029(1)	16,916(2)	16,992(3)	4319,9(9)
	270	15,013(1)	16,907(2)	16,989(3)	4312,2(9)
	260	14,997(1)	16,907(2)	16,970(3)	4302,8(9)
	250	14,979(1)	16,892(2)	16,980(3)	4296,1(9)
	240	14,963(1)	16,884(2)	16,974(3)	4288,3(8)
	230	14,947(1)	16,877(2)	16,968(3)	4280,4(8)
	220	14,930(1)	16,870(2)	16,962(3)	4272,1(8)
	210	14,913(1)	16,862(2)	16,958(3)	4264,4(8)
	200	14,898(1)	16,855(2)	16,953(3)	4257,1(8)
	190	14,882(1)	16,848(2)	16,947(3)	4249,0(8)
	180	14,865(1)	16,841(2)	16,941(3)	4240,9(8)
	170	14,848(1)	16,836(2)	16,929(3)	4231,8(8)
	160	14,830(1)	16,831(2)	16,922(3)	4223,7(8)
	150	14,813(1)	16,828(2)	16,910(3)	4215,0(8)
	140	14,794(1)	16,825(2)	16,896(3)	4205,6(8)
	130	14,775(1)	16,824(2)	16,871(2)	4193,5(6)
	120	14,755(1)	16,826(2)	16,849(2)	4183,1(6)
	110	14,739(1)	16,827(2)	16,842(2)	4177,1(5)
	100	14,720(1)	16,827(3)	16,829(2)	4168,5(8)
	90	14,704(1)	16,812(3)	16,833(2)	4161,3(7)
	80	14,690(1)	16,791(3)	16,832(3)	4151,8(8)
	90	14,702(1)	16,808(3)	16,833(2)	4159,7(7)
	100	14,719(1)	16,829(2)	16,828(3)	4168,1(8)
	110	14,738(1)	16,828(2)	16,844(3)	4177,5(8)
	120	14,757(1)	16,825(2)	16,864(3)	4186,9(8)
	130	14,776(1)	16,824(2)	16,881(3)	4196,3(8)
	140	14,794(1)	16,826(2)	16,895(3)	4205,6(8)
	150	14,812(1)	16,827(2)	16,910(3)	4214,8(8)
	160	14,830(1)	16,831(2)	16,922(3)	4223,9(8)
	170	14,848(1)	16,837(2)	16,933(3)	4233,1(8)
	180	14,866(1)	16,842(2)	16,955(3)	4244,9(8)
	190	14,880(1)	16,846(2)	16,940(3)	4246,2(8)
	200	14,897(1)	16,855(2)	16,952(3)	4256,3(8)

	T	a	b	c	V
	210	14,914(1)	16,861(2)	16,960(3)	4264,5(8)
	220	14,930(1)	16,869(2)	16,961(3)	4271,8(8)
	230	14,946(1)	16,876(2)	16,969(3)	4279,9(8)
	240	14,963(1)	16,885(2)	16,974(3)	4288,3(8)
	250	14,979(1)	16,892(2)	16,978(3)	4295,9(8)
	260	14,994(1)	16,899(2)	16,981(3)	4302,8(8)
	270	15,010(1)	16,906(2)	16,988(3)	4310,8(8)
	280	15,026(1)	16,912(2)	16,993(3)	4318,2(9)
	290	15,044(1)	16,920(2)	16,996(3)	4326,4(9)
	300	15,062(1)	16,927(2)	17,000(3)	4334,1(9)
$2^{ème}$ refroidissement	295	15,051(1)	16,921(2)	16,999(3)	4329, 3(9)
	290	15,043(1)	16,916(2)	16,998(3)	4325,4(9)
	285	15,033(1)	16,911(2)	16,997(3)	4321,0(9)
	280	15,025(1)	16,910(2)	16,992(3)	4317,2(9)
	275	15,019(1)	16,906(2)	16,993(3)	4314,7(9)
	270	15,011(1)	16,902(2)	16,986(3)	4309,6(9)
$2^{ème}$ cycle thermique	300	15,055(1)	16,918(2)	16,996(3)	4328,9(9)
	290	15,039(1)	16,915(2)	16,995(3)	4323,3(9)
	280	15,020(1)	16,904(2)	16,988(3)	4313,2(9)
	270	15,003(1)	16,895(2)	16,981(3)	4304,3(9)
	260	14,987(1)	16,889(2)	16,977(3)	4297,1(9)
	250	14,972(1)	16,880(2)	16,970(3)	4288,8(9)
	240	14,954(1)	16,869(2)	16,967(3)	4280,1(9)
	230	14,938(1)	16,859(2)	16,960(3)	4271,2(9)
	220	14,923(1)	16,856(2)	16,956(3)	4265,1(9)
	200	14,890(1)	16,840(2)	16,946(3)	4249,2(9)
	190	14,872(1)	16,830(2)	16,941(3)	4240,3(9)
	180	14,859(1)	16,826(2)	16,933(3)	4233,5(9)
	170	14,841(1)	16,821(2)	16,926(3)	4225,4(9)
	160	14,826(1)	16,821(2)	16,916(3)	4218,6(9)
	150	14,808(1)	16,819(2)	16,905(3)	4210,3(9)
	140	14,789(1)	16,814(2)	16,892(3)	4200,4(9)
	130	14,771(1)	16,817(2)	16,878(3)	4192,6(9)
	120	14,755(1)	16,819(2)	16,865(2)	4185,3(9)
	110	14,731(1)	16,816(2)	16,844(2)	4172,5(9)
	100	14,716(1)	16,822(2)	16,826(2)	4165,3(9)
	90	14,696(1)	16,818(2)	16,803(2)	4153,0(9)
	100	14,714(1)	16,822(2)	16,825(2)	4164,5(9)
	110	14,734(1)	16,816(2)	16,843(2)	4173,1(9)
	120	14,752(1)	16,816(2)	16,864(2)	4183,4(9)
	130	14,771(1)	16,817(2)	16,879(3)	4192,8(9)
	140	14,789(1)	16,816(2)	16,895(3)	4201,6(9)
	150	14,807(1)	16,818(2)	16,906(3)	4210,0(9)
	160	14,819(1)	16,801(2)	16,912(3)	4210,6(9)
	170	14,840(1)	16,822(2)	16,925(3)	4225,1(9)
	180	14,859(1)	16,832(2)	16,934(3)	4235,3(9)
	190	14,873(1)	16,832(2)	16,940(3)	4240,8(9)
	200	14,890(1)	16,841(2)	16,946(3)	4249,4(9)

a	b	c	V	T
210	14,903(1)	16,834(2)	16,948(3)	4251,9(9)
220	14,922(1)	16,856(2)	16,957(3)	4265,1(9)
230	14,937(1)	16,853(2)	16,960(3)	4269,4(9)
240	14,953(1)	16,868(2)	16,965(3)	4279,0(9)
250	14,969(1)	16,876(2)	16,971(3)	4287,2(9)
260	14,984(1)	16,879(2)	16,974(3)	4293,0(9)
270	15,002(1)	16,893(2)	16,980(3)	4303,2(9)
280	15,019(1)	16,902(2)	16,986(3)	4311,9(9)
290	15,035(1)	16,907(2)	16,989(3)	4318,5(9)
300	15,053(1)	16,916(2)	16,997(3)	4328,1(9)

A 8-2 Cas du $[Fe(PM\text{-}TheA)_2(NCS)_2]$

Evolution des paramètres de maille du $[Fe(PM\text{-}TheA)_2(NCS)_2]$ au cours des deux cycles thermiques acquis lors de l'étude de la « mosaïcité » du chapitre IV partie IV-3-3.

	T	a	b	c	V
1er cycle thermique	300	14,324(2)	14,665(2)	17,579(2)	3692,7(9)
	290	14,326(2)	14,641(2)	17,570(2)	3685,3(9)
	280	14,317(2)	14,619(2)	17,555(2)	3674,3(9)
	270	14,308(2)	14,597(2)	17,537(2)	3662,7(9)
	250	14,297(2)	14,552(2)	17,502(2)	3641,3(9)
	240	14,288(2)	14,530(2)	17,484(2)	3629,8(9)
	230	14,275(2)	14,505(2)	17,465(2)	3616,3(9)
	220	14,266(2)	14,483(2)	17,448(2)	3605,0(9)
	210	14,255(2)	14,462(2)	17,433(2)	3593,9(9)
	200	14,246(2)	14,443(2)	17,420(2)	3584,3(9)
	190	14,240(2)	14,427(2)	17,409(2)	3576,5(9)
	180	14,232(2)	14,411(2)	17,400(2)	3568,7(9)
	170	14,232(2)	14,398(2)	17,396(2)	3564,7(9)
	160	14,223(2)	14,385(2)	17,390(2)	3558,0(9)
	150	14,221(2)	14,371(2)	17,387(2)	3553,4(9)
	140	14,215(2)	14,360(2)	17,382(2)	3548,1(9)
	130	14,214(2)	14,350(2)	17,379(2)	3544,8(9)
	120	14,206(2)	14,334(2)	17,380(2)	3543,6(9)
	110	14,206(2)	14,327(2)	17,372(2)	3535,7(9)
	100	14,204(2)	14,318(2)	17,368(2)	3532,2(9)
	110	14,203(2)	14,327(2)	17,370(2)	3534,6(9)
	120	14,206(2)	14,336(2)	17,374(2)	3538,3(9)
	130	14,207(2)	14,347(2)	17,377(2)	3541,9(9)
	140	14,212(2)	14,359(2)	17,381(2)	3546,9(9)
	150	14,216(2)	14,372(2)	17,384(2)	3551,8(9)
	160	14,220(2)	14,385(2)	17,388(2)	3556,8(9)
	170	14,224(2)	14,398(2)	17,392(2)	3561,8(9)
	180	14,230(2)	14,412(2)	17,399(2)	3568,2(9)
	190	14,240(2)	14,430(2)	17,411(2)	3577,7(9)

	a	b	c	V	T
	200	14,244(2)	14,444(2)	17,420(2)	3584,0(9)
	210	14,255(2)	14,463(2)	17,432(2)	3594,0(9)
	220	14,266(2)	14,485(2)	17,448(2)	3605,5(9)
	230	14,272(2)	14,504(2)	17,464(2)	3615,1(9)
	240	14,282(2)	14,526(2)	17,482(2)	3626,8(9)
	250	14,293(2)	14,550(2)	17,501(2)	3639,6(9)
	260	14,301(2)	14,573(2)	17,519(2)	3651,1(9)
	270	14,311(2)	14,598(2)	17,539(2)	3664,1(9)
	280	14,315(2)	14,620(2)	17,553(2)	3673,6(9)
	290	14,319(2)	14,645(2)	17,568(2)	3684,0(9)
	300	14,337(2)	14,666(2)	17,586(2)	3697,7(9)
$2^{ème}$ cycle thermique	300	14,337(2)	14,666(2)	17,586(2)	3697,7(9)
	285	14,323(2)	14,634(2)	17,564(2)	3681,5(9)
	270	14,315(2)	14,597(2)	17,540(2)	3665,1(9)
	255	14,303(2)	14,563(2)	17,514(2)	3648,1(9)
	240	14,288(2)	14,528(2)	17,484(2)	3629,3(9)
	225	14,269(2)	14,494(2)	17,457(2)	3610,4(9)
	210	14,258(2)	14,466(2)	17,434(2)	3595,9(9)
	195	14,244(2)	14,436(2)	17,415(2)	3581,0(9)
	180	14,234(2)	14,412(2)	17,402(2)	3569,9(9)
	165	14,225(2)	14,391(2)	17,393(2)	3560,6(9)
	180	14,231(2)	14,411(2)	17,400(2)	3568,4(9)
	195	14,243(2)	14,436(2)	17,415(2)	3580,7(9)
	210	14,256(2)	14,464(2)	17,433(2)	3594,7(9)
	225	14,267(2)	14,494(2)	17,456(2)	3609,7(9)
	240	14,282(2)	14,527(2)	17,482(2)	3627,1(9)
	255	14,295(2)	14,563(2)	17,510(2)	3645,2(9)
	270	14,307(2)	14,596(2)	17,536(2)	3662,0(9)
	285	14,312(2)	14,630(2)	17,559(2)	3676,6(9)
	300	14,327(2)	14,665(2)	17,583(2)	3694,3(9)
	180	14,231(2)	14,411(2)	17,400(2)	3568,4(9)
	195	14,243(2)	14,436(2)	17,415(2)	3580,7(9)
	210	14,256(2)	14,464(2)	17,433(2)	3594,7(9)
	225	14,267(2)	14,494(2)	17,456(2)	3609,7(9)
	240	14,282(2)	14,527(2)	17,482(2)	3627,1(9)
	255	14,295(2)	14,563(2)	17,510(2)	3645,2(9)
	270	14,307(2)	14,596(2)	17,536(2)	3662,0(9)
	285	14,312(2)	14,630(2)	17,559(2)	3676,6(9)
	300	14,327(2)	14,665(2)	17,583(2)	3694,3(9)

LEXIQUE

Acronymes et abréviations

BS : Bas Spin
CCD : Charge Coupled Device
CSD : Cambridge Structural Database
G = enthalpie libre de Gibbs
H = enthalpie
HS : Haut Spin
LD-LISC : Ligand-Driven Light-Induced Spin Change
LIESST : Light Induced Excited Spin State Trapping
LITH : Light Induced Thermal Hysteresis
S = entropie
SCO : conversion de spin (Spin CrossOver)
T(LIESST) : Température LIESST
$T_{1/2}$: température de SCO thermique
γ_{HS} : fraction d'espèce HS
$\Delta T_{80\text{-}20}$: intervalle de température nécessaire pour convertir un échantillon d'un état 80% HS à un état 20% HS
Δ = énergie du champ de ligand (Δ = 10 Dq par convention)
Π = énergie d'appariement des électrons

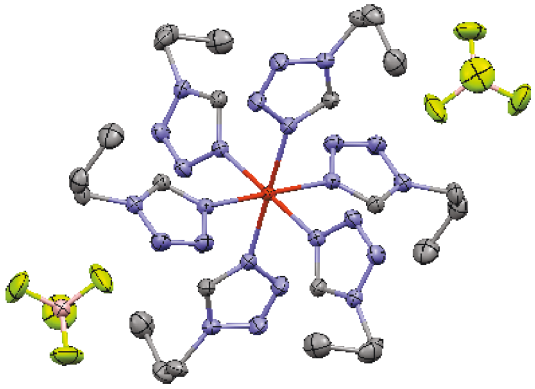
Lexique chimique

abpt = 4'amino-3,5-bis(pyrid-2-yl)-1,2,4-triazole
AzA = 4-(phénylazo)aniline
bapbpy = 6,6'-bis(amino-2-pyridyl)-2,2'-bipyridine
bbtr = 1,4-di(1,2,3-triazol-1-yl) butane
BiA = 4-(aminobiphenyl)
bipy = 2,2'- bipyridine
bpy = 4,4' - bipyridine
bpp = 2,6-bis(pyrazolyl-3-yl)pyridine
1-bpp = 2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyridine
bpym = 2,2'-bipyrimidine
bt= 2,2'-bithiazoline
btz = 2,2'-bi-4,5-dihydrothiazine
dpp = dipyrido[3,2-a:2'3'-c]phenazine
Htrz = 1,2,4-H-triazole
HPy-DAPP = {bis[N-(2-pyridylmethyl)-3-aminopropyl](2-pyridylmethyl)amine}
HPy-DEPA= {bis[N-(2-pyridylmethyl)-2-aminoethyl](2-pyridylmethyl)amine}
HPy-EPPA={[N-(2-pyridylmethyl)-3-aminopropyl][N-(2-pyridylmethyl)-2-aminoethyl](2-pyridylmethyl)amine}
L_{222} = 2,13-dimethyl-6,9- ioxa-3,12,18-triazabicyclo[12.3.1]octadeca-1(18),2,12,14,16-pentaene
NEA = N-(2-pyridylmethylene)-4-(naphthalene-1-ethynyl)aniline
PEA = 4-(phenylethynyl)aniline

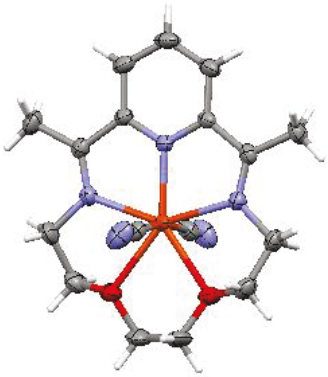
phen = 1,10-phenanthroline
pic = 2-{aminomethyl}pyridine
picen = N,N' –bis(2-pyridylmethyl)1,2-ethanediamine
PM = N-2'-pyridylméthylène
ptz = 1-propyltétrazole
py = pyridine
stpy = 4-styrylpyridine
TCC = 3,4,5,6-tetrachlorocatecholate dianion
tcm^- = $[C(CN)_3]^-$ = anion tricyanomethanide
$tcnoet^-$= $[(NC)_2CC(OC_2H_5)C(CN)_2]^-$= anion 1,1,3,3-tetracyano-2-ethoxypropenide
$tcnome^-$= $[(NC)_2CC(OCH_3)C(CN)_2]^-$ = anion 1,1,3,3-tetracyano-2-methoxypropenide
TeA = 4-(aminoterphenyl)aniline
TheA = 4-(thienylethynyl)aniline
TPA = tris(2-pyridylmethyl) amine
trz = triazole

Composés abordés dans ce manuscrit

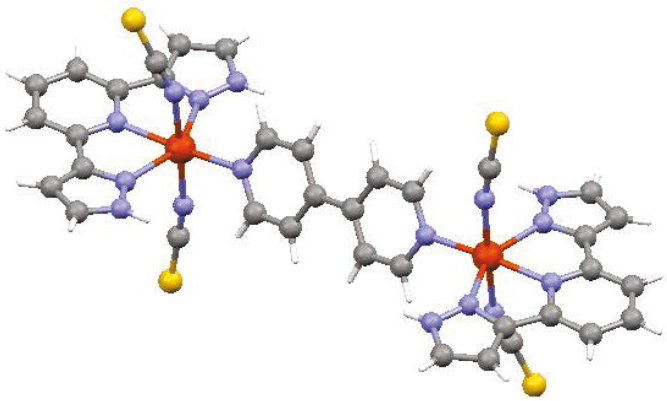
- $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$



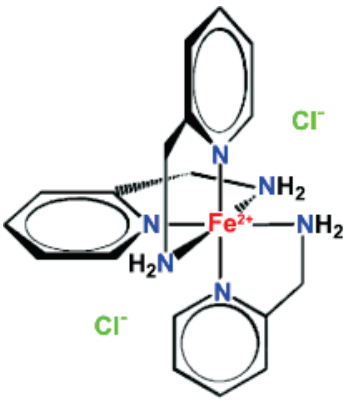
- $[Fe(L_{222})(CN)_2]$



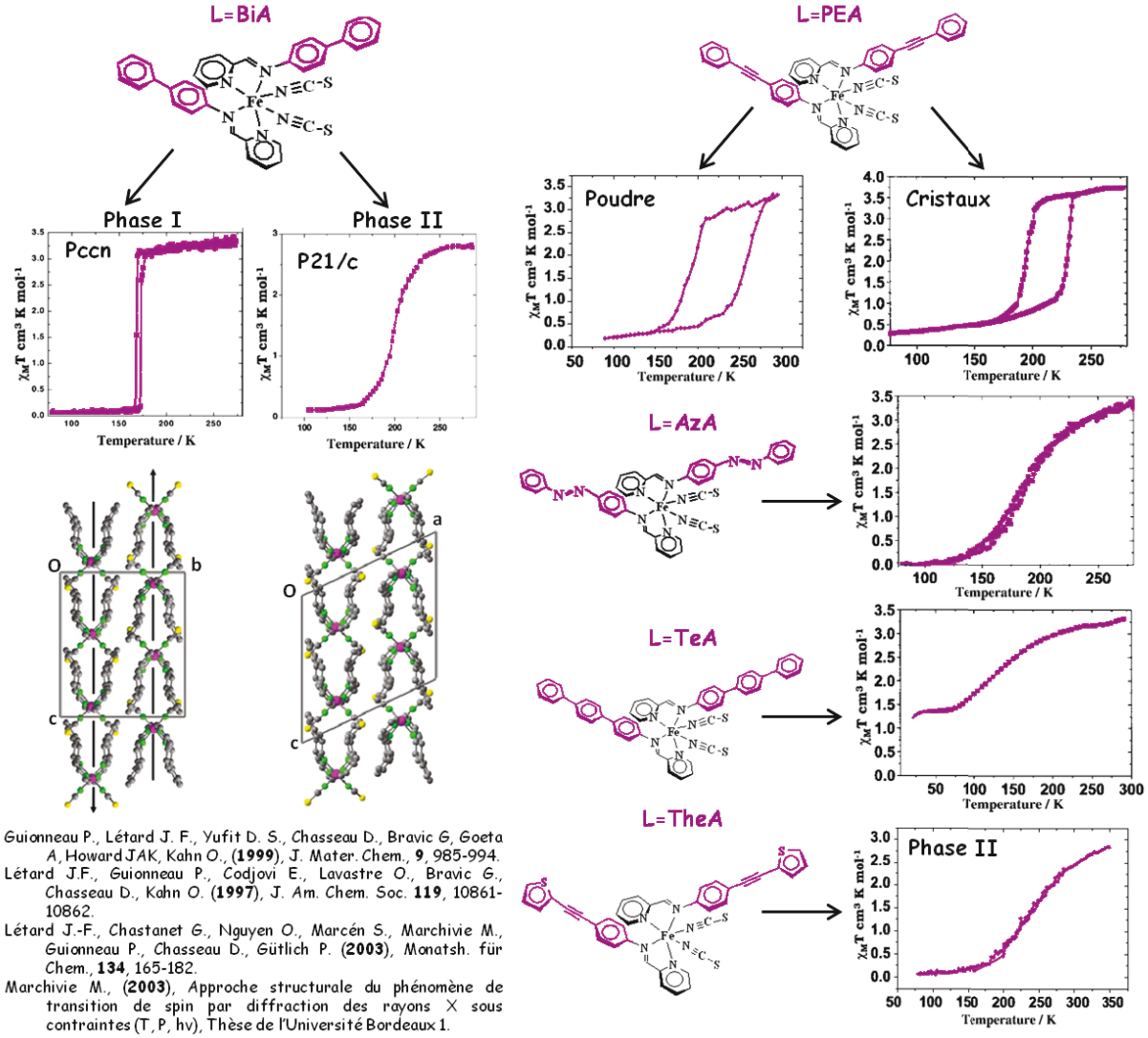
- complexe dinucléaire $[\{Fe(bpp)(NCS)_2\}_2(bpy)]$



- $Fe(2\text{-}pic)_3]Cl_2.EtOH$



- Complexes de la famille $[Fe(PM\text{-}L)_2(NCS)_2]$



Guionneau P., Létard J. F., Yufit D. S., Chasseau D., Bravic G, Goeta A, Howard JAK, Kahn O., (**1999**), J. Mater. Chem., **9**, 985-994.
Létard J.F., Guionneau P., Codjovi E., Lavastre O., Bravic G., Chasseau D., Kahn O. (**1997**), J. Am. Chem. Soc. **119**, 10861-10862.
Létard J.-F., Chastanet G., Nguyen O., Marcén S., Marchivie M., Guionneau P., Chasseau D., Gütlich P. (**2003**), Monatsh. für Chem., **134**, 165-182.
Marchivie M., (**2003**), Approche structurale du phénomène de transition de spin par diffraction des rayons X sous contraintes (T, P, hv), Thèse de l'Université Bordeaux 1.

- Complexes de la famille $[Fe\ (L_{\pi\text{-}\pi})_2(NCS)_2]$

$[Fe(btz)_2(NCS)_2]$ **$[Fe(bipy)_2(NCS)_2]$** **$[Fe(phen)_2(NCS)_2]$** **$[Fe(dpp)_2(NCS)_2]$**

Résumé :
Cette thèse propose un regard nouveau sur l'étude du mécanisme de conversion de spin à l'aide de la diffraction des rayonnements X et neutronique. Cette technique est mise en œuvre de manière originale et permet d'obtenir des résultats inédits. Notre travail s'articule autour de l'exploration pionnière de cristaux à conversion de spin par la diffraction des neutrons, par l'obtention de films structuraux *via* de la diffraction X multi-températures et par l'étude de l'évolution de la qualité cristalline au fil des transitions. Les avancées de ce travail concernent aussi bien le niveau fondamental, apportant des informations de base sur le phénomène de conversion de spin, que le niveau expérimental, ouvrant de nouvelles voies d'investigation, en allant jusqu'à des éléments intéressants le domaine de l'application industrielle. Au niveau expérimental, l'étude multi-structurale proposée a permis, grâce à l'acquisition d'une quantité d'information considérable, l'élaboration d'un film de la conversion de spin, permettant de visualiser quasiment en continu toutes les modifications structurales induites par la conversion de spin. Les résultats fondamentaux qui en ont découlé concernent le mécanisme de commutation depuis l'échelle atomique jusqu'à celle de l'arrangement cristallin. L'étude de ce dernier a aussi été réalisée par diffraction neutronique qui permet la description des liaisons hydrogène dont le rôle, pourtant clef dans les matériaux moléculaires, est aujourd'hui peu étudié dans les complexes à conversion de spin. Enfin, la fatigabilité cristalline en relation avec le phénomène de conversion de spin a été abordée *via* un protocole expérimental pionnier mis en œuvre au laboratoire. Appliquée à l'évolution d'un complexe à conversion graduelle, cette approche expérimentale a mis en évidence un vieillissement du cristal au fil des cycles de conversion, et semble révéler un lien entre fatigabilité et structure macroscopique du système.

Mots clés :
• matériaux à conversion de spin • complexes organo-métallique de fer(II) • transitions de phase
• diffraction des rayons X et des neutrons • cristallographie • qualité cristalline
• analyse structurale

Title : Investigation of the spin crossover mechanism through radiations diffraction (X and neutrons): new approaches.

Abstract :
This thesis suggests a new perspective on the study of the mechanism of spin conversion using the diffraction of X-rays and neutrons. This technique is implemented in an original way and leads to unprecedented results. Our work focuses on the pioneer exploration of spin conversion complexes by neutron diffraction, by obtaining structural films via multi-temperature X-ray diffraction and by the study of the crystalline quality over spin crossovers. The progress of this work relates to both the fundamental level, providing crucial information on the phenomenon of spin conversion, and the experimental level, opening new avenues of investigation. At the experimental level, the multi-structural study has led, through the acquisition of a considerable quantity of data, to the production of a spin-crossover film, allowing to visualize almost continuously all structural changes induced by the spin conversion. Fundamental results concern the switching mechanism from the atomic to the the crystal packing scale. The study of the crystal packing was also carried out by neutron diffraction, which allows the description of hydrogen bonds whose role, yet key in molecular materials, is nowadays only rarely studied in the spin crossover complex field. Finally, the crystalline fatigability in connection with the phenomenon of spin crossover has been addressed through an experimental protocol implemented in the laboratory. Applied to the evolution of a gradual spin crossover complex, this experimental approach has highlighted the crystal aging over conversion cycles, and makes a link between fatigability and macroscopic structure of the system.

Keywords :
• spin-crossover compounds • organometallic complexes of iron(II) • phase transitions
• X-ray and neutron diffraction •crystallography • crystalline quality • structural analysis