



HAL
open science

Etudes structurales des conducteurs organiques bidimensionnels à haute pression

Sulyvan Brun

► **To cite this version:**

Sulyvan Brun. Etudes structurales des conducteurs organiques bidimensionnels à haute pression. Physique [physics]. Université de Grenoble, 2013. Français. NNT : 2013GRENY034 . tel-01558221

HAL Id: tel-01558221

<https://theses.hal.science/tel-01558221>

Submitted on 7 Jul 2017

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.

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

Sulyvan BRUN

Thèse dirigée par **Giulio MONACO**

codirigée par **Michael HANFLAND** et **Harald MÜLLER**

préparée au sein de l'**Installation Européenne de Rayonnement Synchrotron (ESRF)**

dans l'**École Doctorale de Physique, Grenoble**

Études structurales des conducteurs organiques bidimensionnels à haute pression

Thèse soutenue publiquement le **19 décembre 2013**,
devant le jury composé de :

M. Manuel NUNEZ-REGUEIRO

Directeur de recherche au CNRS institut Néel à Grenoble, Président du jury

M. Alfonso SAN MIGUEL

Professeur à l'université de Lyon 1, Rapporteur

M. Marco MERLINI

Professeur à l'université de Milan, Rapporteur

M. Eugene GREGORYANZ

Professeur à l'université d'Edimbourg, Examineur

M. Iain OSWALD

Maître de conférences à l'université de Strathclyde, Glasgow, Examineur

M. Michael HANFLAND

Scientifique à l'ESRF à Grenoble, Codirecteur



Remerciements

Ce travail a été effectué au sein de l'installation européenne de rayonnement synchrotron (ESRF) à Grenoble.

Je remercie M. Francesco Sette, directeur de L'ESRF pour son accueil au sein du labo.

Je remercie les rapporteurs M. Marco Merlini et M. Alfonso San Miguel ainsi que tous les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

Je remercie mon directeur de thèse Giulio Monaco, ainsi que mes superviseurs Michael Hanfland et Harald Müller pour leur aide, leurs conseils, et leur disponibilité.

Un très grand merci à Wilson Crichton pour son aide, ces idées, son implication et sa réactivité.

Je remercie aussi mes collègues pour leur aide et leur soutien, Shaun Evans pour son accueil, Gaston Garbarino pour son aide et ses conseils, Julien Chantel, Lucile Bezacier, Ashkan Salamat, Sylvain Petitgirard, et Michelle Alvarez pour leur bonne humeur.

Je remercie tous les *trainees*, Arthoem, Stu', Laurence, Laura, Lucy, Luke, Oliver, Bérangère, Iain, Willem et les autres pour les pauses café qui ont fait progresser mon anglais.

Et bien sûr un grand merci à ma famille et à mes amis, pour leur soutien malgré l'éloignement géographique, et un merci spécial à Maya pour l'ensemble de son œuvre.

Table des matières

I) Introduction	10
II) Synthèse bibliographique pour les sels radicalaires (BEDT-TTF)₂ X	18
1. Les phases α , β et κ	19
2. α -(BEDT-TTF) ₂ I ₃	25
3. α -(BEDT-TTF) ₂ KHg(SCN) ₄	27
4. β -(BEDT-TTF) ₂ I ₃	29
5. κ -(BEDT-TTF) ₂ I ₃	31
6. κ -(BEDT-TTF) ₂ Cu(NCS) ₂	31
7. κ -(BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br.....	31
III) Méthodes expérimentales	35
1. Synthèse des échantillons	36
2. Dispositif haute pression	36
2.1. Génération des hautes pressions, cellule Le Toullec	36
2.2. Cellule haute pression à enclumes de diamant	38
2.3. Contrôle de la pression	40
2.4. Contrôle de la température	40
3. Diffraction des rayons X sur un monocristal	42
3.1. Synchrotron	42
3.2. Diffraction sur la ligne ID09A.....	43
3.3. Logiciel CrysAlis Red pour le traitement des clichés de diffraction	45
3.4. Principe de la diffraction des rayons X.....	47
3.5. Détermination de la structure cristallographique	50
3.5.1. La méthode directe	50
3.5.2. La méthode de Patterson	51
3.5.3. La méthode des moindres carrés (logiciel Crystals)	52
4. Spectrométrie Raman	55
4.1. Dispositif expérimental	55
4.2. Rappel du principe.....	56
4.3. Vibration d'une molécule polyatomique.....	57
5. Equation d'état de Vinet	59

IV) Résultats et discussions	61
1. Etude des sels radicalaires (BEDT-TTF) ₂ I ₃ sous pression	62
1.1. α-(BEDT-TTF) ₂ I ₃ sous pression 0 ≤ p ≤ 30 GPa	62
1.1.1. Evolution de la maille et équation d'état de α-(BEDT-TTF) ₂ I ₃ sous pression 0 ≤ p ≤ 30 GPa à température ambiante T = 298 K.....	62
1.1.2. Diffusion Raman de α-(BEDT-TTF) ₂ I ₃ sous pression 0 ≤ p ≤ 21 GPa	66
1.1.3. Distances des liaisons et angles de α-(BEDT-TTF) ₂ I ₃ sous pression 0 ≤ p ≤ 13 GPa à température ambiante T = 298 K	71
1.1.4. Evolution de la maille de α-(BEDT-TTF) ₂ I ₃ sous pression 0 ≤ p ≤ 16 GPa à température élevée, T = 453 K	77
1.1.5. Evolution de la maille de α-(BEDT-TTF) ₂ I ₃ à basse température 50 K ≤ T ≤ 298 K et 0.5 GPa.....	80
1.2. β-(BEDT-TTF) ₂ I ₃ sous pression 0 ≤ p ≤ 20 GPa à température ambiante T = 298 K	84
1.2.1. Evolution de la maille et équation d'état de β-(BEDT-TTF) ₂ I ₃ sous pression 0 ≤ p ≤ 20 GPa	84
1.2.2. Diffusion Raman de β-(BEDT-TTF) ₂ I ₃ sous pression 0 ≤ p ≤ 10 GPa	87
1.2.3. Distances des liaisons et angles de β-(BEDT-TTF) ₂ I ₃ sous pression 0 ≤ p ≤ 20 GPa.....	90
1.3. κ-(BEDT-TTF) ₂ I ₃ sous pression 0 ≤ p ≤ 38 GPa à température ambiante T = 298 K	96
1.3.1. Evolution de la maille et équation d'état de κ-(BEDT-TTF) ₂ I ₃ sous pression 0 ≤ p ≤ 38 GPa	96
1.3.2. Diffusion Raman de κ-(BEDT-TTF) ₂ I ₃ sous pression 0 ≤ p ≤ 15 GPa	99
1.3.3. Distances des liaisons et angles de κ-(BEDT-TTF) ₂ I ₃ sous pression 0 ≤ p ≤ 38 GPa.....	102
1.4. Comparaison des volumes et des compressibilités du système (BEDT-TTF) ₂ I ₃ ..	107
1.5. Détermination de la structure cristallographique de α _{HP} -(BEDT-TTF) ₂ I ₃ à haute pression p = 15 GPa	112
1.5.1. Calcul du motif de α _{HP} -(BEDT-TTF) ₂ I ₃	112
1.5.2. Description de la structure de α _{HP} -(BEDT-TTF) ₂ I ₃	115
1.5.3. Analyse des spectres Raman	117
1.5.4. Discussions sur la transition de phase α-(BEDT-TTF) ₂ I ₃ → α _{HP} -(BEDT- TTF) ₂ I ₃	120
1.6. Synthèse	123
2. Etude du sel radicalaire κ-(BEDT-TTF) ₂ Cu(NCS) ₂ sous pression 0 ≤ p ≤ 21 GPa à température ambiante T = 298 K	124
2.1. Evolution de la maille et équation d'état de κ-(BEDT-TTF) ₂ Cu(NCS) ₂ sous pression 0 ≤ p ≤ 21 GPa	124
2.2. Calculs des positions atomiques de κ-(BEDT-TTF) ₂ Cu(NCS) ₂ sous pression 0 ≤ p ≤ 8.5 GPa.....	127

2.3. Détermination de la structure cristallographique de κ_{HP} -(BEDT-TTF) ₂ Cu(NCS) ₂ à haute pression $p = 13$ GPa	132
2.4. Distances des liaisons, angles et discussions sur la transition de phase κ -(BEDT-TTF) ₂ Cu(NCS) ₂ \rightarrow κ_{HP} -(BEDT-TTF) ₂ Cu(NCS) ₂	133
3. Etude du sel radicalaire κ -(BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br sous pression $0 \leq p \leq 12$ GPa à température ambiante $T = 298$ K	137
3.1. Evolution de la maille et équation d'état de κ -(BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br sous pression $0 \leq p \leq 12$ GPa	137
3.2. Distances des liaisons et angles de κ -(BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br sous pression $0 \leq p \leq 12$ GPa.....	141
3.2.1. Détermination des structures pour κ -(BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br à 0, 2.2 et 4 GPa.....	141
3.2.2. Comparaison des structures sous pression	142
4. Etude du sel radicalaire α -(BEDT-TTF) ₂ KHg(SCN) ₄ sous pression $0 \leq p \leq 10$ GPa à température ambiante $T = 298$ K	145
4.1. Evolution de la maille et équation d'état de α -(BEDT-TTF) ₂ KHg(SCN) ₄ sous pression $0 \leq p \leq 10$ GPa	145
4.2. Distances des liaisons et angles de α -(BEDT-TTF) ₂ KHg(SCN) ₄ à pression ambiante	149

V) Conclusions générales..... 150

VI) Annexes 153

1. α -(BEDT-TTF) ₂ I ₃ à température ambiante	153
2. α -(BEDT-TTF) ₂ I ₃ à haute température	159
3. α -(BEDT-TTF) ₂ I ₃ à basse température	162
4. β -(BEDT-TTF) ₂ I ₃ à température ambiante	167
5. κ -(BEDT-TTF) ₂ I ₃ à température ambiante	172
6. κ -(BEDT-TTF) ₂ Cu(NCS) ₂ à température ambiante	177
7. κ -(BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br à température ambiante	183
8. α -(BEDT-TTF) ₂ KHg(SCN) ₄ à température ambiante	188

VII) Références 192

Définitions des abréviations, sigles et acronymes

A – A	liaison entre les atomes A et A
A = A	double liaison entre les atomes A et A
A ... A	proche contact entre les atomes A et A
B₀	module isotherme de compression (bulk modulus)
B₀'	dérivée du module isotherme de compression par rapport à p, à p = 0
BEDT-TTF	bis(éthylènedithio)tétrathiafulvalène
CED	Cellule à Enclumes de Diamant (diamond anvil cell)
CT	transfert de charge (Charge Transfer)
DMTCNQ	diméthyl-tétracyanoquinodiméthane
E⁰	potentiel d'oxydo-réduction
ESH	Electrode Standard à Hydrogène
ET	voir BEDT-TTF
F₀	facteur de structure calculé à partir des intensités mesurées
F_C	facteur de structure calculé à partir d'un modèle
M-I	transition Métal – Isolant
v₁	fréquence de vibration du mode d'extension symétrique
Occ.	occupation
p	pression
R	résidu de la régression sur les facteurs de structure, équation 17
R_w	résidu de la régression sur les intensités pondérées, équation 16
σ	conductivité
σ(F²)	erreur d'intégration du module du facteur de structure au carré
σ(T)	conductivité fonction de la température
T	température
TTF	tétrathiafulvalène
TCNQ	tétracyanoquinodiméthane
TCE	1,1,2-trichloroéthane
TMTSF	tétraméthyltétrasefénafulvalène
T_c	température critique
T_{MI}	température de transition Métal - Isolant
T_{SC}	température de transition Supraconductrice
U_{eq}	paramètre thermique isotrope équivalent
U_{iso}	paramètre de déplacement isotrope
Z	nombre d'unités de formule par maille

Résumé

Les conducteurs organiques à base du sel de transfert de charge bis(éthylènedithio)tétrathiafulvalène (BEDT-TTF ou ET) montrent un comportement électrique allant de semi-conducteur à métal supraconducteur. La pression peut induire des petits changements structuraux qui s'accompagnent de changements très importants des propriétés physiques. L'étude de l'évolution de la structure de ces composés sous pression, dont les mailles sont de faible symétrie contenant plusieurs dizaines d'atomes légers, constitue un défi.

Le but de ce travail est d'étudier ces changements structuraux induits par la pression en utilisant la diffraction des rayons X sur monocristaux.

Les monocristaux de six conducteurs et supraconducteurs organiques (α -(BEDT-TTF)₂I₃, β -(BEDT-TTF)₂I₃, κ -(BEDT-TTF)₂I₃, α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄, κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂, et κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br) ont été étudiés à haute pression (jusqu'à 32 GPa) dans une cellule à enclumes de diamant sur la ligne de lumière ID09A à l'ESRF. L'hélium a été utilisé comme milieu transmetteur de pression.

Les compressibilités de ces six composés ainsi que leurs positions atomiques ont été déterminées sous pression. Pour la première fois, les transitions de phases structurales réversibles de α -(BEDT-TTF)₂I₃ vers α_{HP} -(BEDT-TTF)₂I₃ à 13.6 GPa, et de κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ vers κ_{HP} -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ à 8.5 GPa ont été observées, et les structures originales à haute pression ont été décrites avec succès. Les changements structuraux observés ont été appuyés par des mesures Raman.

Mots clefs : supraconducteur organique, haute pression, diffraction des rayons X sur monocristaux, spectroscopie Raman.

Abstract

Organic conductors based on charge-transfer salt of bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene (BEDT-TTF or ET) exhibit electronic properties ranging from semiconducting to metallic to superconducting. Pressure can induce subtle structural rearrangements associated with drastic changes in physical properties. Study of the pressure induced structural changes of these compounds, with low symmetry unit cells containing dozens of light atoms, is a challenge.

The aim of this work is to investigate pressure-induced structural changes with single crystal X-ray diffraction.

Single-crystals of six organic conductors and superconductors (α -(BEDT-TTF)₂I₃, β -(BEDT-TTF)₂I₃, κ -(BEDT-TTF)₂I₃, α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄, κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂, and κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br) were studied at high-pressures (up to 32 GPa) in a diamond-anvil cell on the ID09A beamline at the ESRF. Helium was used as pressure transmitting-medium.

The compressibilities of the six compounds are reported, and atomic positions were determined under pressure. For the first time, reversible structural phase transitions in α -(BEDT-TTF)₂I₃ to α_{HP} -(BEDT-TTF)₂I₃ at 13.6 GPa, and in κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ to κ_{HP} -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ at 8.5 GPa have been observed, and the original high pressure structures have

been described successfully. Raman measurements agree well with the observed structural changes.

Keywords : organic superconductor, high pressure, single-crystal X-ray diffraction, Raman spectroscopy.

Chapitre I : Introduction

I) Introduction

L'observation de la conductivité électrique dans un matériau organique peut sembler paradoxale car majoritairement, les composés carbonés^a sont isolants. Leur conductivité électrique (σ) ne dépasse pas 10^{-14} ou 10^{-15} S.cm⁻¹.

Malgré cela, il existe une grande famille de substances, appelée *métaux synthétiques*^b, dont la conductivité électrique en fonction de la température $\sigma(T)$ ressemble à celle connue pour les métaux classiques. Pour rappel, la conductivité électrique σ est exprimée comme ceci :

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu, \quad (1)$$

où n est la concentration en porteurs de charges, e la charge élémentaire et μ la mobilité.

Les composés organiques ont généralement leurs bandes de valence remplies, tandis que leurs bandes de conduction sont vides, c'est pourquoi ils sont isolants. Sachant cela, il est naturel de se demander comment générer un conducteur électrique à partir d'une molécule organique ? Pour obtenir un métal synthétique^c il faut créer des porteurs de charge mobiles dans la bande de conduction, généralement par un processus d'oxydo-réduction qui génère des radicaux^d. Le potentiel d'oxydo-réduction E^0 requis pour la formation des sels radicalaires ne doit pas être trop élevé ($E^0 < 1$ V / ESH^e) pour que les radicaux créés soient stables.

C'est seulement en 1948 que le premier exemple de conductivité électrique thermiquement activée a été observé pour des phthalocyanures¹. Peu après, la conductivité électrique σ de l'adduit pérylène – brome fut déterminée² à $\sigma(300$ K) = 10^{-3} S.cm⁻¹. Cette découverte démontra clairement la possibilité de synthétiser un conducteur électrique à partir d'une molécule organique.

Comment expliquer l'augmentation spectaculaire de $\sigma(300$ K) de 14 ordres de grandeur en combinant l'hydrocarbure pérylène avec l'halogène brome ? Ce phénomène se justifie par le transfert de charge partiel du donneur pérylène vers l'accepteur brome. L'oxydation de l'isolant pérylène crée des trous dans sa bande de valence remplie, produisant ainsi des porteurs de charges mobiles.

En 1962, la découverte de l'accepteur TCNQ (tétracyanoquinodiméthane ; Figure I.1) multiplie le nombre de conducteurs organiques reporté dans la littérature, comme par exemple les sels de type $M^+ - TCNQ^-$ ($M = Li, Na, K$)³ mesurés à $\sigma(300$ K) = 100 S.cm⁻¹.

^a Généralement les composés organiques possèdent un squelette de carbone.

^b Solide organique ayant une conductivité électrique qui augmente avec la diminution de la température.

^c Le graphite, le graphène, le fullerène et les autres allotropes du carbone ne sont pas considérés comme des composés organiques.

^d Un radical est une espèce chimique possédant un ou plusieurs électrons non appariés sur sa couche externe.

^e Électrode standard à hydrogène.

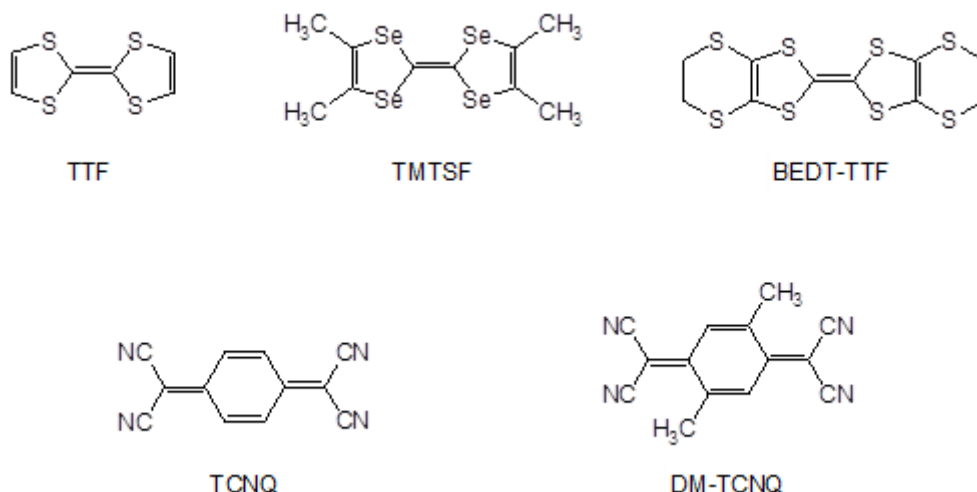


Figure I.1 : Représentation des molécules tétrathiafulvalène (TTF), tétraméthyltétrasefénafulvalène (TMTSF), bis(éthylènedithio)tétrathiafulvalène (BEDT-TTF ou ET), tétracyanoquinodiméthane (TCNQ), et diméthyltétracyanoquinodiméthane (DMTCNQ).

En 1973 fut synthétisé le premier métal synthétique, le complexe de transfert de charge (CT) TTF – TCNQ⁴ (TTF désigne tétrathiafulvalène ; Figure I.1). Ce composé montre une conductivité élevée $\sigma(300\text{ K}) = 400\text{ S.cm}^{-1}$, qui augmente jusqu'à une valeur de 10^4 S.cm^{-1} à 58 K où une transition métal-isolant, M-I, est observée⁵.

TTF – TCNQ est un complexe de transfert de charge exemplaire. TTF et TCNQ forment des empilements séparés (voir Figure I.2), la conductivité électrique s'explique par un transfert de charge partiel $Z = 0.59$ de TTF vers TCNQ. Les proches contacts S ... S (dont la distance est inférieure à la somme des rayons de van-der-Waals, soit 3.6 Å) dans les piles des donneurs, ainsi que la superposition des orbitales π dans les piles des accepteurs forment deux réseaux séparés de recouvrements d'orbitales *intrapiles*. Les interactions *interpiles* sont négligeables. Les proches contacts intermoléculaires permettent une délocalisation des électrons uniquement dans la direction des empilements. Il en résulte une forte anisotropie de σ qui fait de TTF – TCNQ un conducteur avec une surface de Fermi unidimensionnelle⁵.

Les structures colonnaires, comme celle de TTF – TCNQ, ont tendance à subir des transitions métal – isolant à basse température car l'arrangement des molécules en piles n'est pas favorable énergétiquement à toutes les températures, particulièrement en absence d'interactions *interpiles*. Peierls a montré que l'arrangement équidistant des ions monovalents dans une chaîne unidimensionnelle n'est pas stable⁶. En-dessous de la température de transition T_{MI} , une distorsion périodique permet de minimiser l'énergie. Le rapprochement des molécules dans une pile (par exemple la formation de dimères) modifie la périodicité de la maille et ainsi la structure de bandes. Cette instabilité est très souvent à l'origine des transitions M-I observées dans les métaux synthétiques avec une structure électronique quasi-unidimensionnelle. Pour stabiliser la conductivité métallique ou la supraconductivité dans un métal synthétique, il faut supprimer la transition M-I.

La stabilisation de l'état métallique à basse température dans des métaux synthétiques a été obtenue par deux moyens :

- Par des modifications chimiques telles que l'augmentation du recouvrement des orbitales π (interaction *intrapiles*), ou des modifications aux extrémités du donneur/accepteur, avec comme objectif, l'augmentation de la dimensionnalité de la surface de Fermi (interaction *interpiles*). Par exemple, la substitution du soufre par le sélénium permet de décaler la transition M-I dans les complexes correspondants TTF-TCNQ et TSeF – TCNQ de 58 K à 28 K⁷.
- Par application d'une pression hydrostatique qui peut influencer considérablement la structure électronique d'un solide. La pression permet de modifier le recouvrement des orbitales et ainsi la structure de bandes, afin de supprimer les transitions M-I typiques pour des matériaux avec une surface de Fermi quasi-unidimensionnelle.

Les deux moyens ont été utilisés avec succès dans la réalisation du complexe CT TMTSF – DMTCNQ (TMTSF^f désigne tétraméthyltétrasélénafulvalène, DMTCNQ désigne diméthyl-TCNQ ; Figure I.1). TMTSF est un dérivé de la molécule TTF, modifiée par l'ajout de groupes méthyles à la périphérie et par substitution des atomes de soufre par des atomes de sélénium ; DMTCNQ est un dérivé du TCNQ où deux groupes méthyles se substituent à deux atomes d'hydrogène. Les modifications chimiques et l'application de la pression hydrostatique (1 GPa) ont permis de stabiliser une conductivité métallique jusqu'aux très basses températures (1.2 K)⁸.

En 1976, (TMTSF)₂PF₆ est le premier supraconducteur organique avec comme température de transition supraconductrice $T_{SC} = 0.9$ K sous 1.2 GPa⁹. TMTSF forme de nombreux sels radicalaires du type (TMTSF)₂X, où X est un anion de valence 1, avec une structure en empilements des cations TMTSF (voir Figure I.3), les anions ne participant pas au phénomène de conduction électrique. Les sels de la série iso-structurale (TMTSF)₂X où X = PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, TaF₆⁻, NbF₆⁻ et ReO₄⁻, deviennent tous supraconducteurs sous pression^{10, 11}.

Ensuite, la synthèse du (TMTSF)₂ClO₄ en 1981¹² marque une étape clé car ce composé est le premier supraconducteur organique à pression ambiante ($T_{SC} = 1.4$ K). Grâce aux interactions *intrapiles* et *interpiles* la dimensionnalité de la surface de Fermi a été augmentée ($1 < D \leq 2$) ce qui permet de stabiliser un état métallique à basse température et l'observation de la supraconductivité.

Un autre dérivé de la molécule TTF, BEDT-TTF (bis(éthylènedithio)tétrathiafulvalène ou ET ; Figure I.1) fut utilisé avec succès pour augmenter encore davantage la dimensionnalité de la structure électronique. BEDT-TTF forme des sels radicalaires du type (BEDT-TTF)₂X, où X est un anion monovalent, avec une structure en couches, où les couches conductrices de cations alternent avec des couches isolantes d'anions^{13, 14}. Le sel (BEDT-TTF)₂ClO₄ (TCE)_{0.5} (où TCE = 1,1,2-trichloroéthane) reste métallique jusqu'à 1.4 K¹⁵. En 1984 fut découvert le premier supraconducteur à base du BEDT-TTF : β -(BEDT-TTF)₂I₃ avec $T_{SC} = 1.8$ K à pression ambiante¹⁶.

^f TMTSeF pour respecter la nomenclature, or ce composé est nommé TMTSF dans la littérature.

Contrairement aux sels à base de TMTSF, les sels du BEDT-TTF montrent une très grande diversité de structures cristallographiques¹⁷. Ceci peut être expliqué par la géométrie de la molécule donneuse. Qu'elle soit à l'état neutre ou à l'état oxydé, seule la moitié TTF centrale de la molécule est plane, les deux cycles dihydro-1,4-dithiine aux extrémités possèdent des conformations flexibles. Par conséquent, les arrangements simples en piles colonnaires avec seulement des interactions *intrapiles* observés pour TTF – TCNQ et (TMTSF)₂X, ne sont plus favorisés. Pratiquement tous les sels radicalaires du BEDT-TTF sont caractérisés par de nombreux contacts S ... S *interpiles*. Le recouvrement des orbitales π des atomes de soufre permet ainsi la création d'un réseau quasi-bidimensionnel des interactions électroniques¹⁸.

L'évolution des métaux synthétiques quasi-unidimensionnels comme TTF – TCNQ, structurés en piles colonnaires, vers des systèmes avec des interactions *interpiles* de plus en plus nombreuses, avec des surfaces de Fermi allant de quasi-unidimensionnelles à bidimensionnelles, comme les sels radicalaires du TMTSF ou encore du BEDT-TTF, peuvent stabiliser un état métallique à basse température.

L'application de la pression hydrostatique s'est avérée aussi efficace que la chimie synthétique pour découvrir de nouveaux métaux et supraconducteurs organiques. D'autres effets remarquables de la pression sur les sels radicalaires ont été rapportés, comme par exemple :

- La suppression de la transition M-I à 135 K dans α -(BEDT-TTF)₂I₃ qui permet la découverte, en 1992, d'un comportement inhabituel de la résistance électrique, qui est presque constante avec la variation de la température¹⁹.
- La suppression du désordre dans les groupes éthylènes (-C₂H₄-) du β -(BEDT-TTF)₂I₃ (T_{SC} = 1.8 K), qui permet de multiplier par quatre la température de la transition supraconductrice (T_{SC} = 8 K ; p = 0.04 GPa = 400 bar)^{20, 21}
- La découverte de la T_{SC} maximale reportée à ce jour pour ce type de matériaux dans κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl par la suppression de l'état isolant à pression ambiante ; T_{SC} = 12.8 K à 0.03 GPa^{22, 23}.

Ces propriétés frappantes induites par la pression, ont été découvertes à des pressions relativement faibles (p ≤ 2 GPa). La gamme de pressions, 2 GPa ≤ p ≤ 50 GPa, n'a été que très peu explorée.

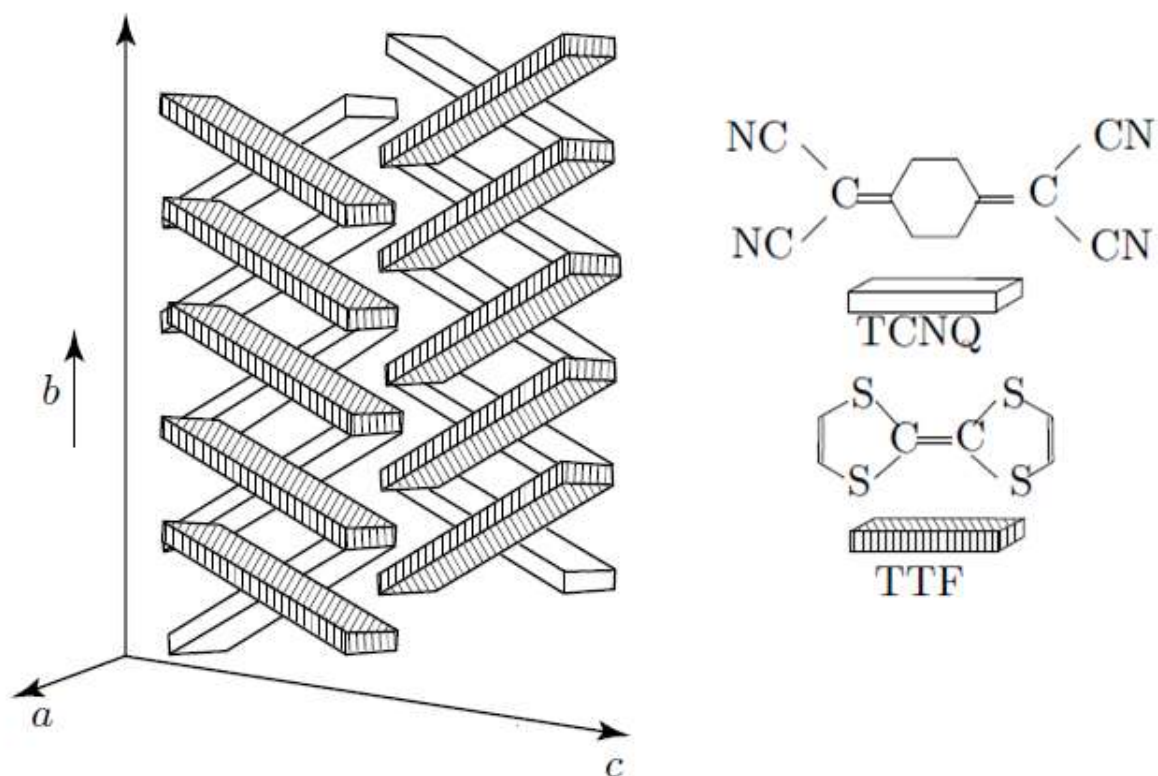


Figure I.2 : Représentation schématique de la structure de TTF – TCNQ d’après Jérôme²⁴. La structure est constituée par l’alternance des piles de TTF et de TCNQ, les molécules sont représentées à droite.

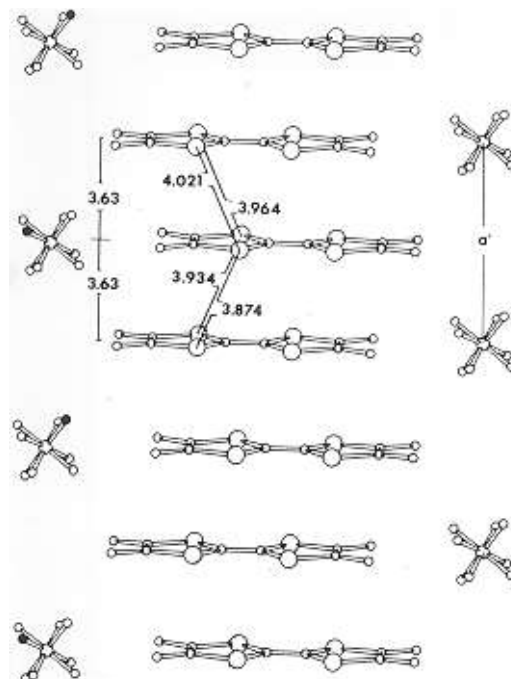


Figure I.3 : Représentation de la structure de (TMTSF)₂ClO₄, les anions ClO₄⁻ sont désordonnés.

Objectifs

L'objectif principal de cette thèse est l'étude systématique des changements induits par la haute pression hydrostatique sur les sels radicalaires formés à partir de BEDT-TTF. Cette étude a été réalisée par diffraction des rayons X synchrotrons et par spectroscopie Raman. La haute pression hydrostatique est générée par des cellules à enclumes de diamant (CED) jusqu'à 30 GPa.

Des pressions relativement faibles ($0 < p < 0.1$ GPa), peuvent provoquer sur les solides organiques de subtils réarrangements structuraux qui sont souvent corrélés à de sévères changements des propriétés physiques. En dépit de l'importance des changements structuraux induits par la pression sur les propriétés physiques des sels radicalaires, leurs structures cristallographiques aux pressions $p > 2$ GPa n'ont jamais été déterminées jusqu'à maintenant.

Un deuxième objectif est d'apporter des réponses aux interrogations concernant la stabilité de ces cristaux moléculaires, l'existence de transitions de phases structurales induites par l'application de la pression hydrostatique, et le comportement de structures polymorphes sous pression.

Un troisième objectif important de ce travail est de faire la démonstration que les nouvelles techniques, habituellement utilisées uniquement pour des petites mailles de composés inorganiques²⁵, permettent aussi de déterminer les motifs de cristaux de grandes mailles ($\geq 10^3 \text{ \AA}^3$) constitués d'atomes légers sous pression. La procédure commune est la diffraction de poudre associée à la méthode de Rietveld²⁶. Les motifs de diffraction obtenus sur les sels radicalaires du BEDT-TTF ne permettent pas de récupérer d'informations structurales significatives à cause du grand nombre de réflexions qui se chevauchent. L'élaboration d'un nouveau protocole expérimental est nécessaire pour étudier les structures de ces composés par diffraction des rayons X sur des monocristaux placés en CED.

Le deuxième chapitre expose les travaux réalisés et disponibles dans la littérature. L'étude bibliographique fait le point sur l'état actuel des connaissances des propriétés électriques et structurales des sels basés sur BEDT-TTF sous pression. Les structures des échantillons choisis seront explicitées.

Les méthodes expérimentales sont décrites dans le troisième chapitre, où nous présenterons brièvement le mode de synthèse des échantillons. Le principe de la génération des hautes pressions hydrostatiques sera expliqué. Les techniques de diffraction des rayons X sur monocristaux et la spectroscopie Raman seront détaillées.

La quatrième partie est consacrée à l'exposition des résultats ainsi qu'aux discussions. Dans un premier temps seront présentés les résultats obtenus pour le système $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$, avec l'étude des structures polymorphes de α , β et κ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$, en s'attardant sur la transition de phase découverte dans α - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$. Dans un second temps, seront présentés les changements structuraux sous pression des trois composés : κ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$, κ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ et α - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{KHg}(\text{SCN})_4$.

Chapitre II :
Synthèse bibliographique pour les sels
radicalaires (BEDT-TTF)₂ X

II) Synthèse bibliographique pour les sels radicalaires (BEDT-TTF)₂X

Parmi les centaines de sels radicalaires formés à partir de BEDT-TTF²⁷ nous avons choisi d'étudier six composés : quatre supraconducteurs organiques des phases β et κ , et deux métaux de la phase α . Dans cette partie, les phases seront présentées et définies, puis nous décrirons la structure et présenterons les propriétés physiques connues des composés choisis : trois polymorphes du système (BEDT-TTF)-Iode (voir Tableau II-1), α -(BEDT-TTF)₂I₃, β -(BEDT-TTF)₂I₃, et κ -(BEDT-TTF)₂I₃, et des sels formés avec des anions polymériques élaborés pour forcer la cristallisation dans une seule phase : α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄, κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ et κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br.

1. Les phases α , β et κ

Parmi les dizaines de phases existantes rapportées dans la littérature¹⁷, nous avons étudié les phases α , β , et κ . Elles sont définies par différents motifs de remplissage formés par les cations BEDT-TTF.

La phase α désigne le motif de remplissage de la couche de cations qui est constituée par deux empilements de cations BEDT-TTF non équivalents, représentés sur la Figure II.1 ; chaque cation porte une charge formelle de 0.5. Le premier empilement (1, Figure II.1), se fait par deux cations équivalents, A et A', placés parallèlement, mais en décalage l'un par rapport à l'autre. Le deuxième empilement (2, Figure II.1), se fait par deux cations non-parallèles, B et C, qui s'empilent sur le même axe. Cette configuration des cations permet de créer le réseau (représenté sur la Figure II.2), de proches contacts intermoléculaires S ... S, ce qui permet une conductivité électrique quasi-bidimensionnelle.

La phase β désigne le motif de remplissage de la couche des cations qui est constituée d'un seul empilement de cations BEDT-TTF équivalents (Figure II.3). Les cations se rangent par deux pour former des dimères (BEDT-TTF)₂⁺ avec une charge de +1 par dimère. Les dimères sont constitués de deux cations BEDT-TTF qui se font face et qui sont plus proches l'un de l'autre que de n'importe quel autre cation dans la couche. Cette configuration des cations permet de créer le réseau de proches contacts intermoléculaires S ... S représenté sur la Figure II.4.

La phase κ désigne le motif de remplissage en échiquier de la couche de cations représentée sur la Figure II.5. Les cations BEDT-TTF se rangent par deux pour former des dimères (BEDT-TTF)₂⁺, et ces derniers sont placés de manière à être tournés à 90 ° par rapport aux dimères voisins de façon à former le motif en échiquier. Cette configuration des cations permet de créer le réseau triangulaire de proches contacts intermoléculaires S ... S représenté sur la Figure II.6.

Composé	Groupe d'espace	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	$V(\text{Å}^3)$	Z	Réf.	Conditions expérimentales
$\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$	<i>P</i> -1	9.211 (2)	10.850 (4)	17.488 (5)	96.95 (2)	97.97 (2)	90.75 (2)	1717.35	2	²⁸	298 K
	<i>P</i> -1	9.172 (7)	10.785 (7)	17.39 (7)	96.92 (3)	97.92 (3)	90.87 (3)	1690.3	2	²⁹	298 K
	<i>P</i> -1	9.184 (1)	10.804 (2)	17.442 (2)	96.96 (1)	97.93 (1)	90.85 (1)	1700.42	2	³⁰	298 K
	-	9.080 (2)	10.720 (3)	17.390 (3)	97.76 (2)	96.69 (2)	91.14 (2)	1664.7	2		120 K
	<i>P</i> 1	9.0162 (4)	10.6695 (6)	17.324 (1)	97.758 (4)	96.536 (3)	90.198 (4)	1639.5 (1)	2	³¹	20 K
	<i>P</i> -1	9.0 (1)	10.6 (1)	17.1 (1)	-	-	-	1631 (50)	2	³²	0.32 GPa
	<i>P</i> -1	8.9 (1)	10.5 (1)	17.1 (1)	-	-	-	1593 (50)	2		0.52 GPa
	<i>P</i> -1	8.9 (1)	10.5 (1)	17.1 (1)	-	-	-	1583 (50)	2		0.61 GPa
	<i>P</i> -1	8.8 (1)	10.4 (1)	17.0 (1)	-	-	-	1538 (50)	2		0.91 GPa
	<i>P</i> -1	8.7 (1)	10.4 (1)	16.9 (1)	-	-	-	1529 (50)	2		1.33 GPa
	<i>P</i> -1	8.7 (1)	10.2 (1)	16.7 (1)	-	-	-	1479 (50)	2		1.81 GPa
	<i>P</i> -1	9.188	10.809	17.426	96.973	97.929	90.819	1700.5	2	³³	0 GPa
	<i>P</i> -1	9.094	10.733	17.364	96.752	97.814	90.862	1665.35	2		0.25 GPa
	<i>P</i> -1	9.031	10.6639	17.3295	96.845	97.794	90.716	1641.12	2		0.5 GPa
	<i>P</i> -1	8.9825	10.6291	17.3006	96.818	97.704	90.767	1624.42	2		0.75 GPa
<i>P</i> -1	8.6355	10.3480	17.0650	96.6280	97.4210	90.8040	1501.4	2	1.76 GPa		
$\beta\text{-(ET)}_2\text{I}_3^*$	<i>P</i> -1	6.615 (1)	9.100 (1)	15.286 (2)	94.38 (1)	95.59 (1)	109.78 (1)	855.9 (2)	1	^{29, 30, 34, 35}	298 K
	<i>P</i> -1	6.561 (1)	9.013 (2)	15.173 (3)	95.07 (2)	95.93 (2)	110.28 (2)	829.2 (3)	1	³⁰	120 K
	<i>P</i> -1	6.543 (2)	8.968 (3)	15.114 (77)	95.34 (3)	96.05 (3)	110.30 (3)	819.1 (8)	1	³⁶	20 K
	<i>P</i> -1	6.519 (2)	8.920 (6)	15.052 (15)	95.32 (8)	96.09 (6)	110.44 (4)	807.6 (16)	1		4.5 K
	<i>P</i> -1	6.449 (3)	8.986 (4)	15.034 (12)	94.79 (4)	96.57 (3)	111.29 (3)	799.1 (9)	1		4.5 K, 0.15 GPa
	<i>P</i> -1	6.433 (4)	8.947 (7)	14.927 (19)	95.15 (9)	96.77 (7)	111.40 (5)	786.1 (13)	1		6.1 K, 0.46 GPa
	<i>P</i> -1	6.392 (4)	8.897 (3)	15.020 (6)	94.26 (4)	96.85 (9)	111.07 (3)	785.03	1	³⁷	0.95 GPa
$\beta_{\text{Co}}\text{-(ET)}_2\text{I}_3$	<i>P</i> -1	6.6081 (2)	9.0878 (2)	15.2683 (4)	94.410 (1)	95.575 (1)	109.76 (1)	852.92 (4)	1	²¹	298 K
	<i>P</i> -1	6.585 (2)	9.038 (2)	15.205 (2)	94.90 (1)	95.74 (1)	110.00 (1)	839.13 (8)	1	³⁸	200 K
$\gamma\text{-(ET)}_3\text{(I}_3\text{)}_{2.5}$	<i>Pbnm</i>	13.76	14.73	33.61	90	90	90	6812	4	²⁹	298 K

δ -(ET) ₃ I ₃	<i>C2/c</i>	10.728	34.14	34.92	95	90	90	12739	24	²⁹	298 K
ϵ -(ET) ₂ I ₃ (I ₈) _{0.5}	<i>P2₁/c</i>	13.974	18.77	17.4	67.3	90	90	4211	4	²⁹	298 K
	<i>P2₁/a</i>	17.458	14.035	18.808	90	112.7	90	4251	4	³⁹	298 K
ζ -(ET) ₂ I ₃ I ₅	<i>P2₁/a</i>	15.133	15.993	18.159	90	100.99	90	4309	4	³⁹	298 K
	<i>P2/c11</i>	7.827 (3)	17.02 (1)	19.16 (1)	65.08 (8)	90	90	2314.77	2	⁴⁰	298 K
θ -(ET) ₂ I ₃	<i>Pnma</i>	10.076	33.853	4.964	90	90	90	1693	2	⁴¹	298 K
	<i>P2₁/c</i>	9.928	10.076	34.220	90	98.39	90	3386.9	4	⁴²	298 K
κ -(ET) ₂ I ₃	<i>P2₁/c</i>	16.987	8.466	12.832	90	108.56	90	1687.6	2	⁴³	298 K
	<i>P2₁</i>	16.453 (5)	8.506 (3)	12.888 (5)	90	108.53 (2)	90	1710.16	2	⁴⁴	150 K
	<i>P2₁</i>	16.387 (4)	8.466 (2)	12.832 (8)	90	108.56 (3)	90	1687.63	2		10 K
λ -(ET) ₂ I _n	-	10.08 (1)	9.947 (13)	34.31 (3)	90	98.51 (8)	90	3404.38	-	⁴⁵	298 K

Tableau II-1 : Paramètres de maille des phases existantes du système (BEDT-TTF)-I. Les chiffres entre parenthèses représentent la déviation standard. Les données provenant de la référence³² ont été calculées à partir d'une figure représentant les paramètres de maille normalisés en fonction de la pression. Le symbole (-) signifie que la donnée n'est pas communiquée. (* structure moyenne, plus de détails dans les références)

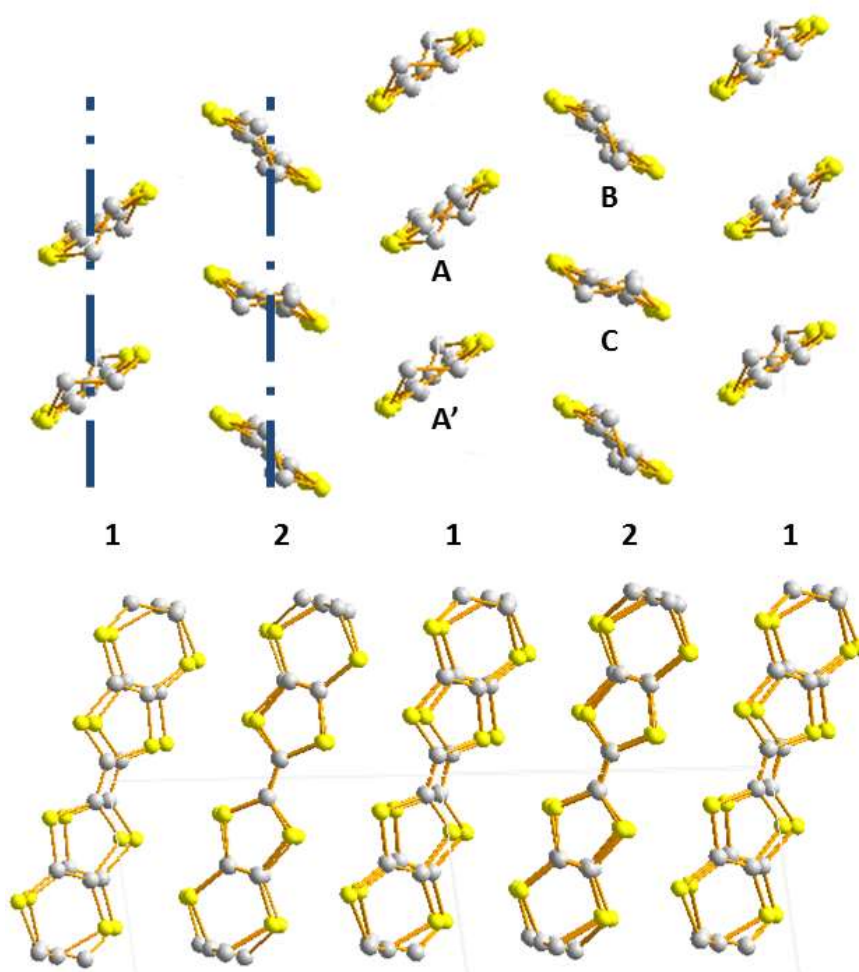


Figure II.1 : Représentation du motif de remplissage de la phase α . A et A' représentent des cations BEDT-TTF équivalents, B et C représentent les autres types de cations. Les deux types d'empilements parallèle et incliné sont indiqués par 1 et 2 respectivement. Les atomes de carbone sont en gris et les atomes de soufre sont en jaune, les atomes d'hydrogène n'ont pas été représentés.

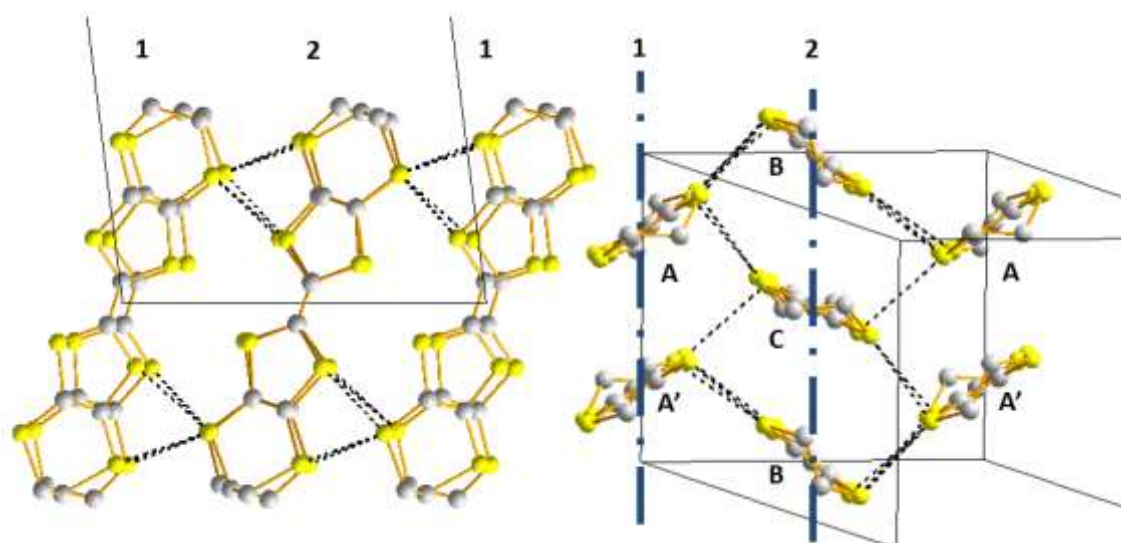


Figure II.2 : Représentation des cations BEDT-TTF dans la maille α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ selon l'axe cristallographique a à droite, et selon l'axe long des cations à gauche. Les pointillés représentent le réseau de proches contacts S \cdots S dont la longueur est inférieure à 3.6 Å.

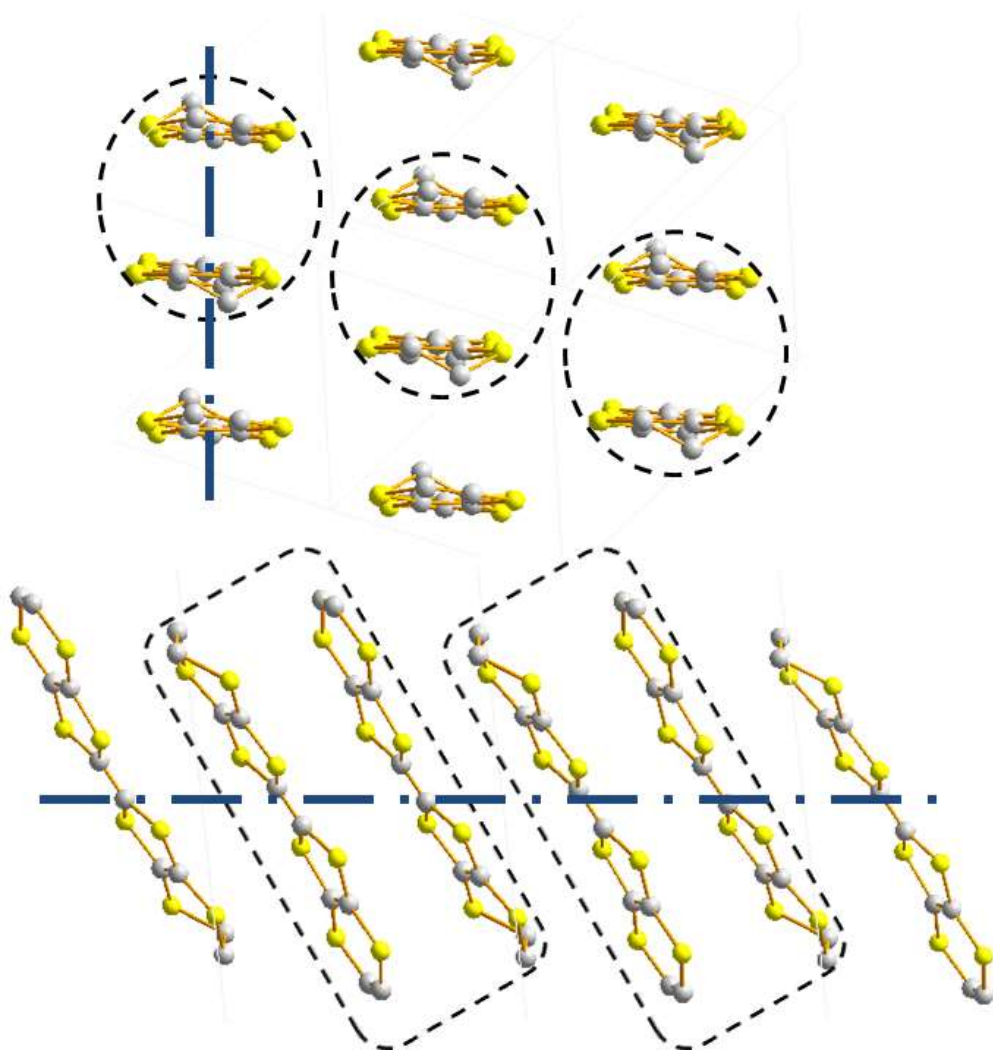


Figure II.3 : Représentation du motif de remplissage de la phase β , les pointillés entourent les dimères. Les dimères forment des piles selon l'axe bleu.

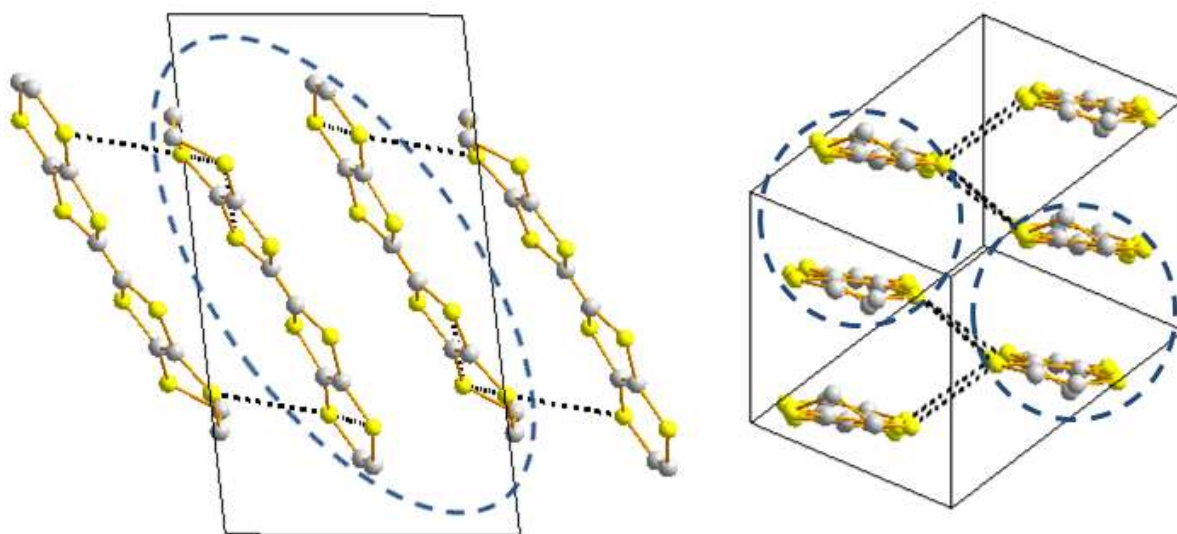


Figure II.4 : Représentation des cations BEDT-TTF dans la maille β -(BEDT-TTF)₂I₃ et du réseau de proches contacts S \cdots S, selon l'axe cristallographique a à droite, et selon l'axe long des cations à gauche.

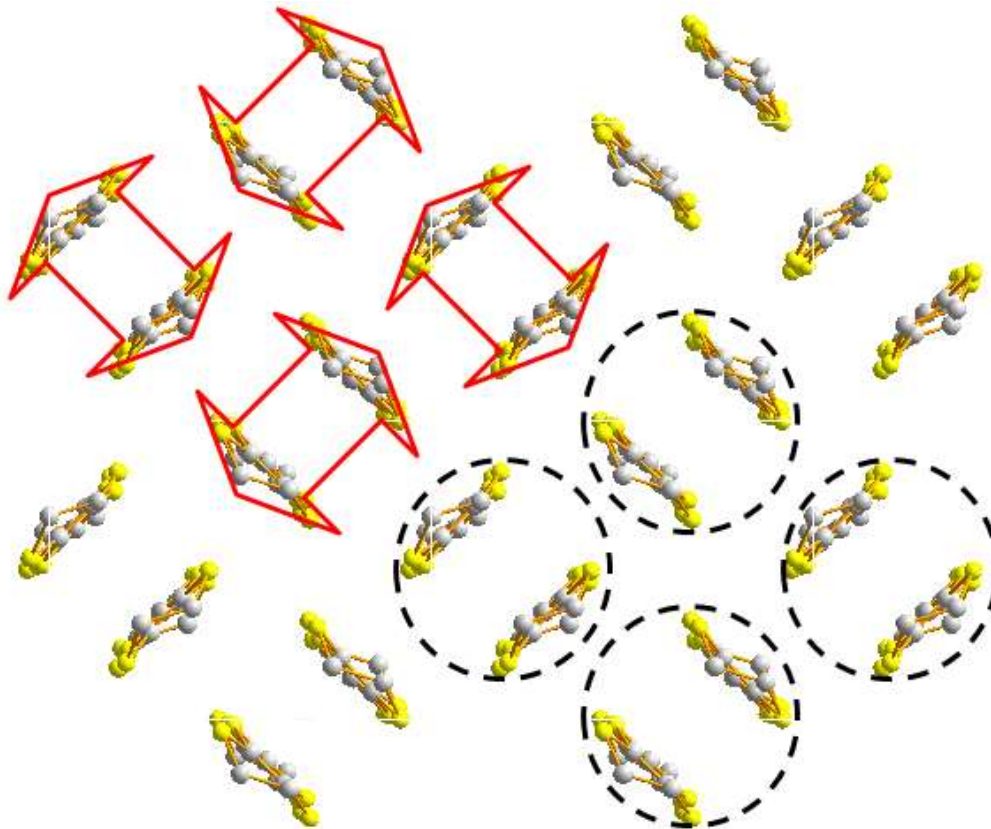


Figure II.5 : Représentation du motif de remplissage de la phase κ , les pointillés entourent les dimères. Les flèches rouges illustrent l'orientation relative des dimères de BEDT-TTF dans la maille et comment ils remplissent l'espace pour former le motif en échiquier.

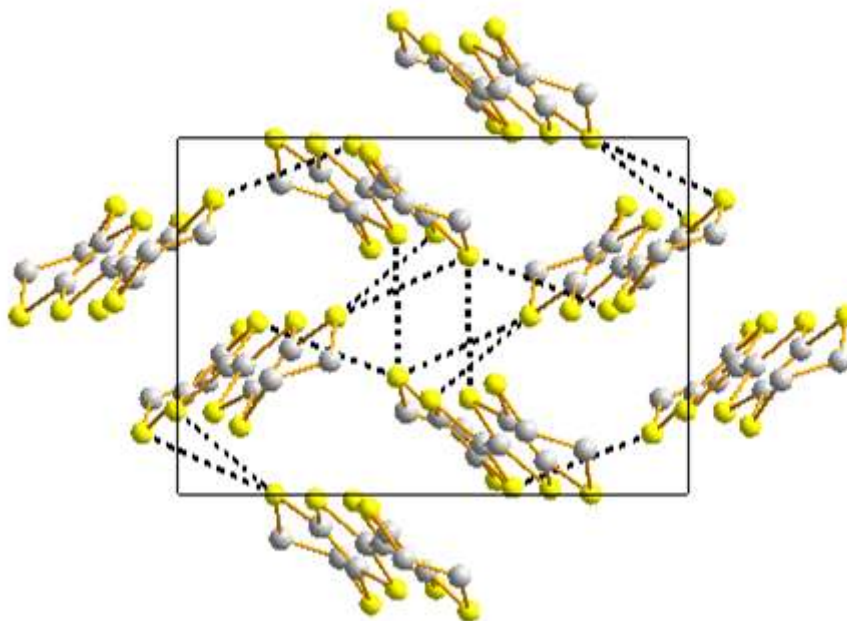


Figure II.6 : Représentation des cations BEDT-TTF dans la maille κ -(BEDT-TTF)₂I₃ selon l'axe cristallographique a .

2. α -(BEDT-TTF)₂I₃

α -(BEDT-TTF)₂I₃ est un sel radicalaire conducteur connu pour subir une transition M-I à une température de 135 K²⁸ qui est due à l'apparition d'un motif d'ordre de charge dans la couche des cations BEDT-TTF⁴⁶⁻⁵¹. La structure de ce composé est représentée sur la Figure II.7. Elle est composée par l'alternance de couches conductrices de cations BEDT-TTF et de couches isolantes d'anions I₃⁻²⁸. Il cristallise selon une maille triclinique de groupe d'espace *P*-1, qui contient deux unités de formule par maille, ou encore *Z* = 2. La couche de cations a la disposition de la phase α . Chaque cation a une charge formelle de +0.5, et les porteurs de charge sont des trous⁵². La transition M-I crée un motif en rayures où des lignes de cations BEDT-TTF⁺ de valence 1 alternent avec des lignes de molécules neutres⁴⁶⁻⁵¹. L'apparition de cet ordre de charge provoque théoriquement une transition de phase structurale qui conduit à la perte de la symétrie centrale de la maille. Le groupe d'espace passerait de *P*-1 à *P*1⁵³. L'observation de cette transition a été revendiquée dans une expérience de diffraction des rayons X³¹. Cette transition n'a pas encore été totalement explicitée⁵⁴. Cette transition est supprimée par l'application d'une pression hydrostatique, et laisse place à un comportement électrique surprenant. En effet, la résistance est presque constante avec la température autour de 2 GPa. Cette manifestation a été expliquée par l'annulation mutuelle de deux phénomènes. L'augmentation du nombre de porteurs de charge est compensée par la diminution de leurs mobilités, avec la diminution de la température. Le nombre de porteurs de charge ainsi que la mobilité varient de six ordres de grandeur entre 2 et 300 K, il en résulte une résistance constante avec la température^{52, 55, 56}. Des études théoriques⁵⁷⁻⁵⁹ et les résultats d'expérimentations de magnétisme⁶⁰⁻⁶³ ont montré que α -(BEDT-TTF)₂I₃ est un zéro-gap semi-conducteur avec un état de fermions de Dirac sans masse. La bande de conduction et la bande de valence se rejoignent en un point au niveau de Fermi, en formant un cône de Dirac, qui ouvre un état où le porteur de charge a une masse effective nulle au niveau de Fermi. Un tel état a été observé expérimentalement pour la première fois en 2005 dans le graphène^{64, 65}. C'est pourquoi α -(BEDT-TTF)₂I₃ bénéficie d'un récent regain d'intérêt de la communauté scientifique. Les études structurales menées sur ce composé ne sont pas allées au-delà de 2 GPa de pression hydrostatique^{33, 66}. Enfin, α -(BEDT-TTF)₂I₃ est connu pour subir une transformation structurale à une température supérieure à 350 K, de α -(BEDT-TTF)₂I₃ vers un mélange de phases composé de 93 % (en pourcentage de masse) de β -(BEDT-TTF)₂I₃ et de 7 % de κ -(BEDT-TTF)₂I₃^{20, 21}.

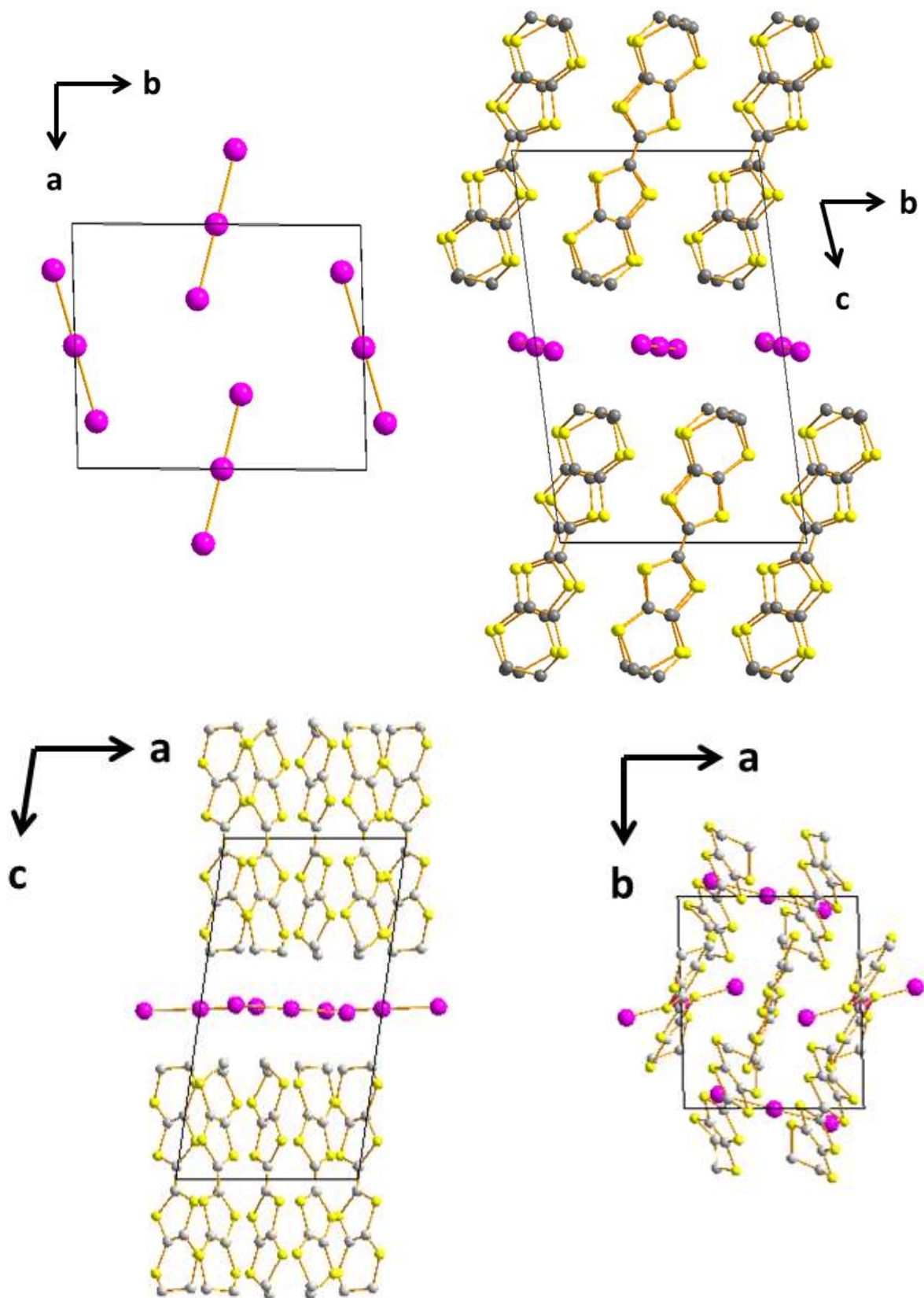


Figure II.7 : Représentation de la structure de α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ d'après Bender *et al.*²⁸. En haut à gauche la disposition des anions selon l'axe c , à droite la maille selon l'axe a , en bas à gauche la maille selon l'axe b et à droite selon l'axe c . Les atomes d'iode sont en violet. Cela montre la disposition des anions par rapport au motif de remplissage α des BEDT-TTF. L'axe des anions I $_3^-$ est proche de l'axe a .

3. α -(BEDT-TTF)₂ KHg(SCN)₄

α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄ appartient à la famille iso-structurale α -(BEDT-TTF)₂MHg(SCN)₄ avec $M = \text{NH}_4^+$, K^+ , Rb^+ ou TI^+ . Tous les composés cristallisent selon une maille triclinique de groupe d'espace $P-1$ avec $Z = 2$. Ces sels organiques sont composés des cations BEDT-TTF qui forment le motif de remplissage de type α dans la couche conductrice, et d'un système anionique à deux composantes contenant un cation (M^+) et un anion ($\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$), illustré sur Figure II.8. Le composé α -(BEDT-TTF)₂NH₄Hg(SCN)₄ subit une transition supraconductrice à une température de 0.8 K⁶⁷, tandis que les autres composés sont connus pour montrer des anomalies de résistivité à basse température attribuées à des ondes de densité de charge⁶⁸⁻⁷⁰. α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄ subit une transition d'onde de densité de charge à 8.5 K qui est supprimée par 0.25 GPa de pression^{71, 72}. La suppression de l'état d'onde de densité de charge, par la pression, laisse apparaître un état supraconducteur à une température inférieure à 0.1 K^{72, 73}.

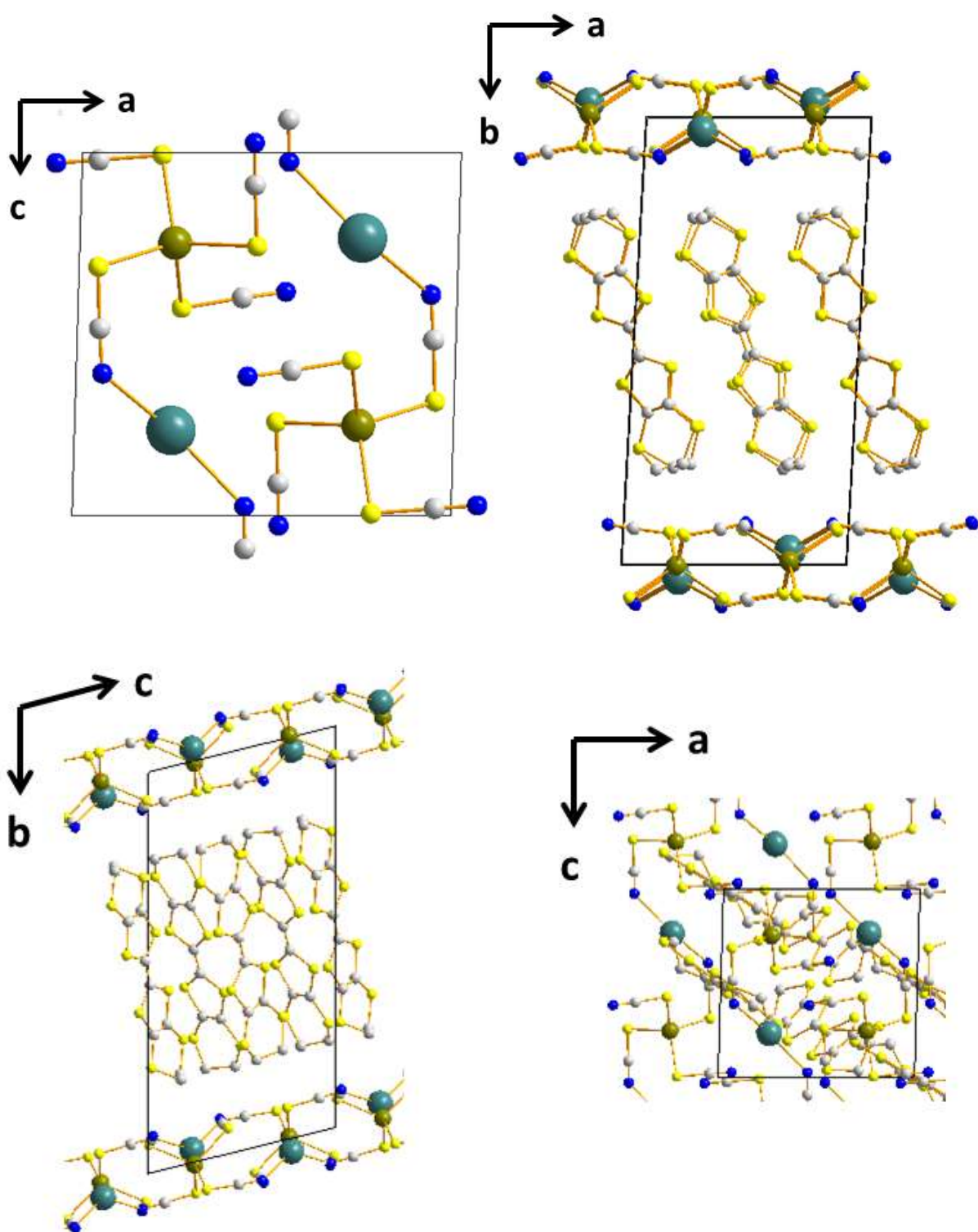


Figure II.8 : Représentation de la structure de α -(BEDT-TTF) $_2$ KHg(SCN) $_4$ selon ses axes cristallographique d'après Mori *et al.*⁷⁴. Les atomes d'azote sont en bleu, les atomes de mercure sont en vert et les atomes de brome sont en kaki. Les anions KHg(SCN) $_4$ ⁻ forment une chaîne polymérique suivant l'axe *c*.

4. β -(BEDT-TTF)₂I₃

β -(BEDT-TTF)₂I₃ cristallise en *P*-1, avec *Z* = 1. Des dimères de cations BEDT-TTF sont empilés par translation⁷⁵⁻⁷⁷ selon l'axe diagonal $\mathbf{a} + \mathbf{b}$, comme l'illustre la Figure II.10. β -(BEDT-TTF)₂I₃ est connu pour se transformer en-dessous de 175 K en une superstructure modulée observé par l'apparition de pics de diffraction satellites dans des expériences de diffraction des rayons X et des neutrons^{78,79}. Il y a trois phases structurales distinctes :

- β , où les groupes éthylènes (C₂H₄) sont désordonnés à température ambiante.
- β_L , en-dessous de 175 K avec une transition supraconductrice à 1.4 K. C'est une phase désordonnée avec une périodicité à longue portée où les groupes éthylènes sont modulés dans leurs conformations eclipsed (où les groupes éthylènes se font face) et staggered (où les groupes éthylènes sont disposés en quinconce), illustrées sur la Figure II.9.
- Et β^* ou β_H où tous les groupes éthylènes sont en conformation staggered, c'est une phase ordonnée et $T_{SC} = 8$ K^{36,37}.

La phase ordonnée s'obtient par l'application d'une pression supérieure à 400 bar⁸⁰⁻⁸², ou par un recuit prolongé à basse température (< 125 K)⁸³. Dans ce travail, la phase appelée β_{CO} a été utilisée, c'est une phase obtenue par une oxydation du BEDT-TTF par l'iode, où coexistent les phases β_H et β_L ^{38,84}. Par la suite nous utiliserons uniquement la notation β .

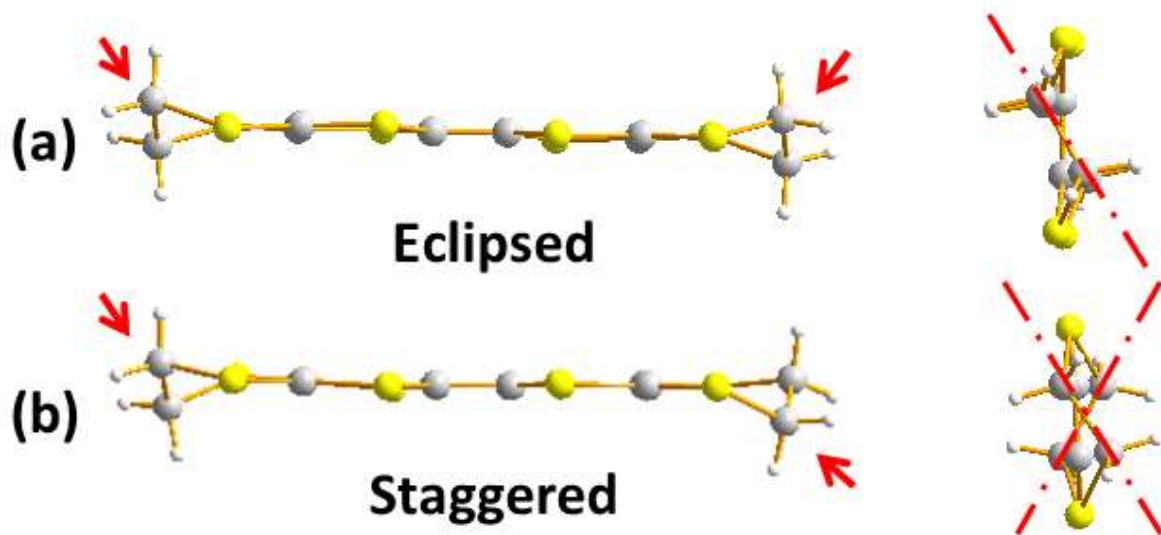


Figure II.9 : Représentation de la molécule BEDT-TTF en conformation eclipsed (a) et en conformation staggered (b). Les flèches rouges pointent les carbones au premier plan. Les axes rouges montrent que les groupes éthylènes sont parallèles en eclipsed (a) et croisés en staggered (b).

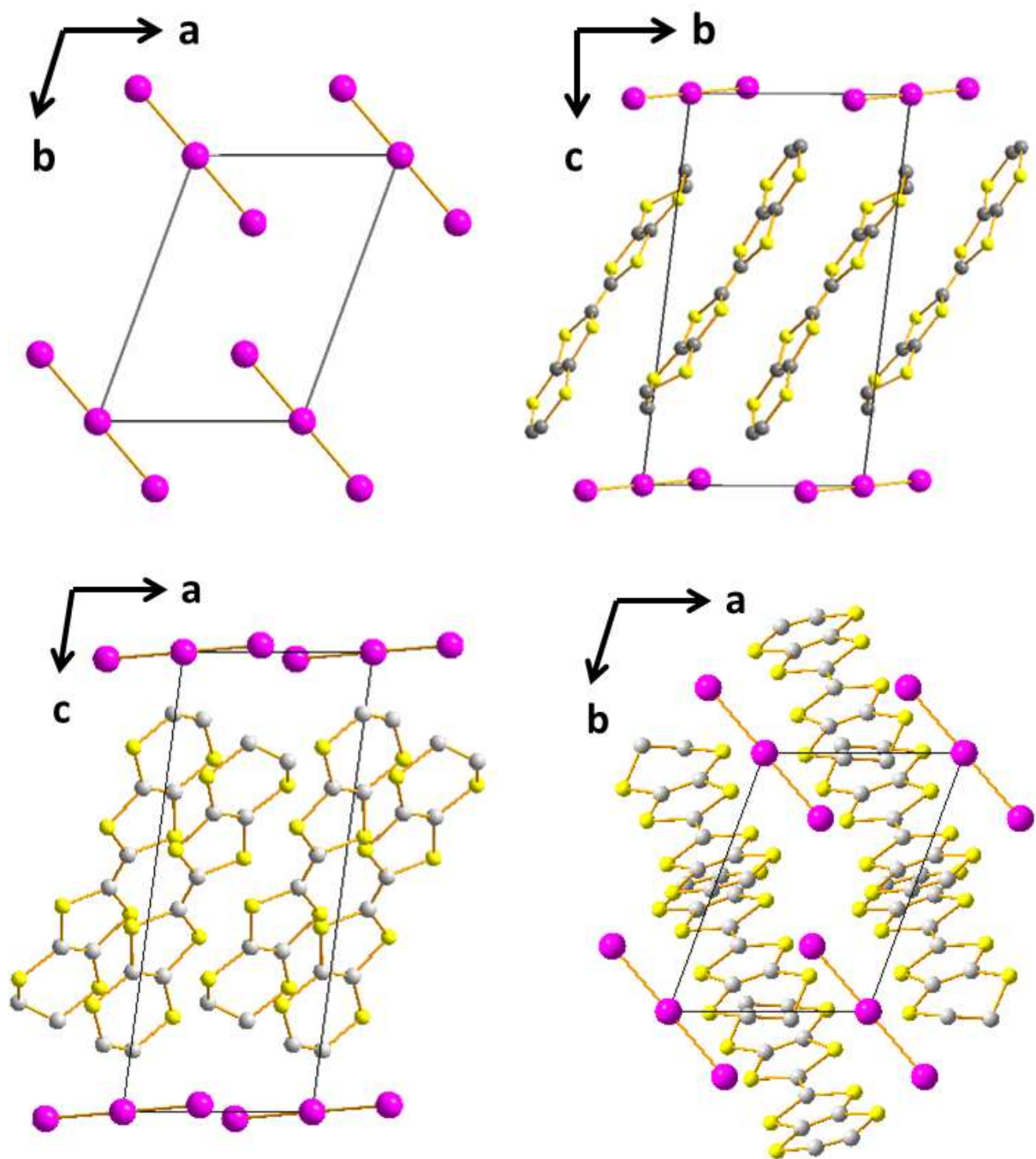


Figure II.10 : Représentation de la structure de β -(BEDT-TTF)₂I₃ d'après Williams *et al.*⁷⁵. Cela montre la disposition des anions par rapport au motif de remplissage β des BEDT-TTF. Une seule sorte de triiodide remplit la couche des anions.

5. κ -(BEDT-TTF)₂I₃

κ -(BEDT-TTF)₂I₃ est un métal organique connu pour devenir supraconducteur à 3.6 K⁴³. Il cristallise dans une maille monoclinique de groupe d'espace $P2_1/c$ avec $Z = 2$, représentée sur la Figure II.11. Il subit une transition de phase structurale à 170 K qui change le groupe d'espace en $P2_1$ ⁴⁴. L'analyse de la structure à basse température a permis de déterminer que la transition vient du changement de la conformation des groupes éthylènes. κ -(BEDT-TTF)₂I₃ possède une structure électronique extrêmement bidimensionnelle qui montre une anisotropie de résistance élevée, $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel} > 1000$ ⁸⁵.

6. κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂

κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ est un sel radicalaire connu pour devenir supraconducteur à 10.4 K à pression ambiante⁸⁶. Il cristallise en $P2_1$ avec $Z = 2$ (Figure II.12). La T_{SC} montre une forte dépendance avec la pression qui est sujette à discussions. Certaines études montrent qu'elle est approximativement constante jusqu'à 0.3 GPa puis subit une chute brutale avec l'augmentation de la pression jusqu'à tomber à 0 K à 0.6 GPa^{87, 88}. D'autres études montrent une dépendance linéaire⁸⁹⁻⁹². Dans un premier temps, à pression ambiante la résistivité augmente lorsque la température diminue, jusqu'à atteindre un maximum de résistance à une température d'environ 100 K, puis la résistance devient métallique en-dessous de 100 K. Ce changement des propriétés électroniques est dû à un changement dans la conformation des groupes éthylènes situés aux extrémités des molécules BEDT-TTF. Les groupes éthylènes sont ordonnés à basse température et désordonnés à température ambiante⁹³, c'est également le cas de β -(BEDT-TTF)₂I₃. La pression permet de supprimer progressivement ce maximum de résistance jusqu'à mesurer un comportement monotone à 0.5 GPa. La résistance à 300 K est divisée par quatre à 0.5 GPa par rapport à la résistance à pression ambiante⁸⁷.

7. κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br

κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br est un sel radicalaire connu pour devenir supraconducteur à pression ambiante à 11.6 K⁹⁴, T_{SC} maximale reportée pour un sel de BEDT-TTF à pression ambiante. Ce composé a la même structure que κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl, qui subit une transition M-I à pression ambiante ($T_{MI} = 40$ K), mais qui montre la $T_{SC} = 12.8$ K la plus élevée reportée pour ce type de matériaux à $p = 0.03$ GPa²³. Ces deux composés cristallisent selon une maille orthorhombique de groupe d'espace $Pnma$ avec $Z = 4$. (Figure II.13). Une augmentation de la pression diminue la température de transition supraconductrice de κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br⁹⁵.

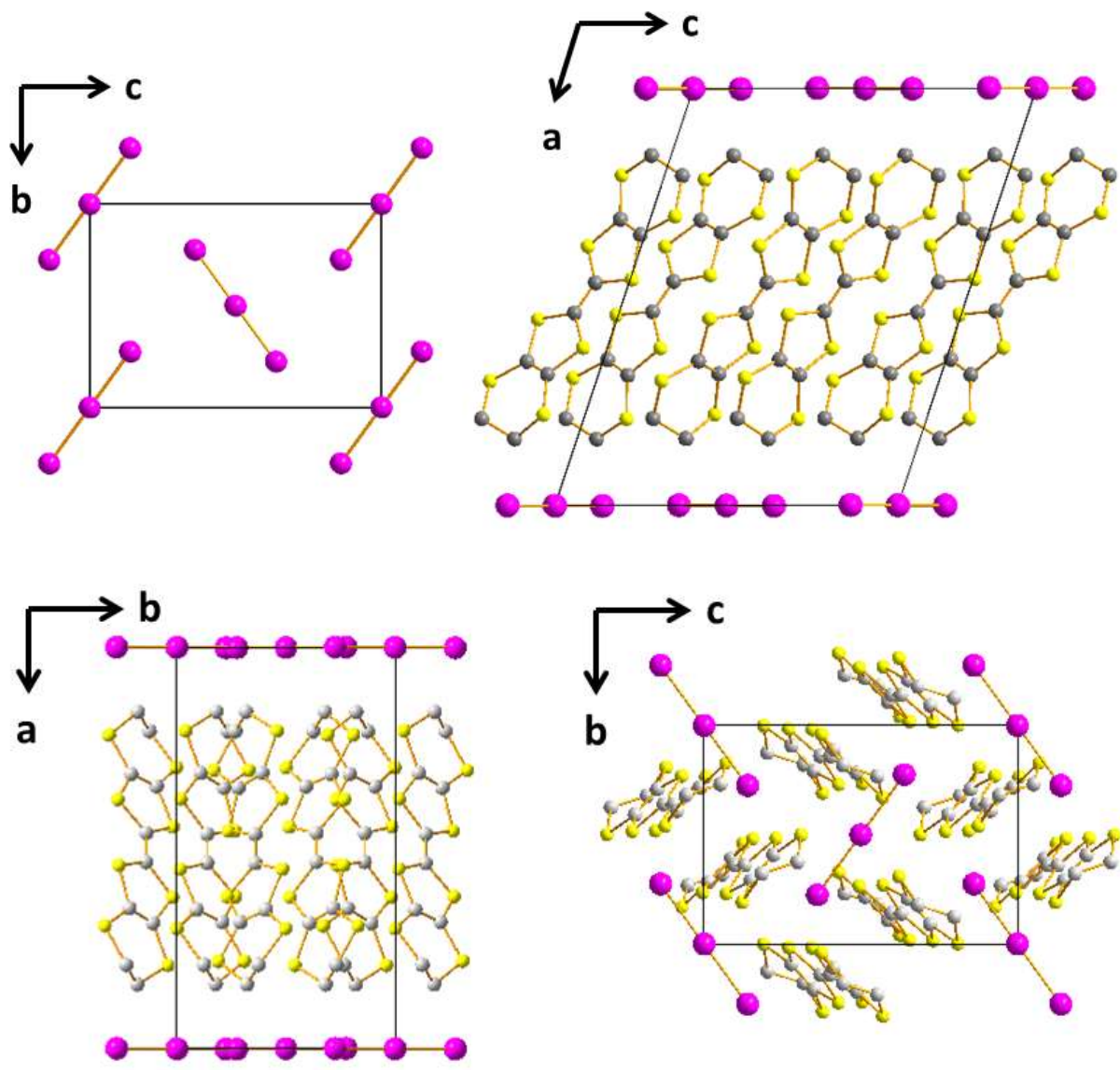


Figure II.11 : Représentation de la structure de κ -(BEDT-TTF)₂I₃ d'après Kobayashi *et al.*⁴⁴. Cela montre la disposition des anions par rapport au motif de remplissage κ des BEDT-TTF. Les I₃⁻ remplissent la couche des anions en quinconce.

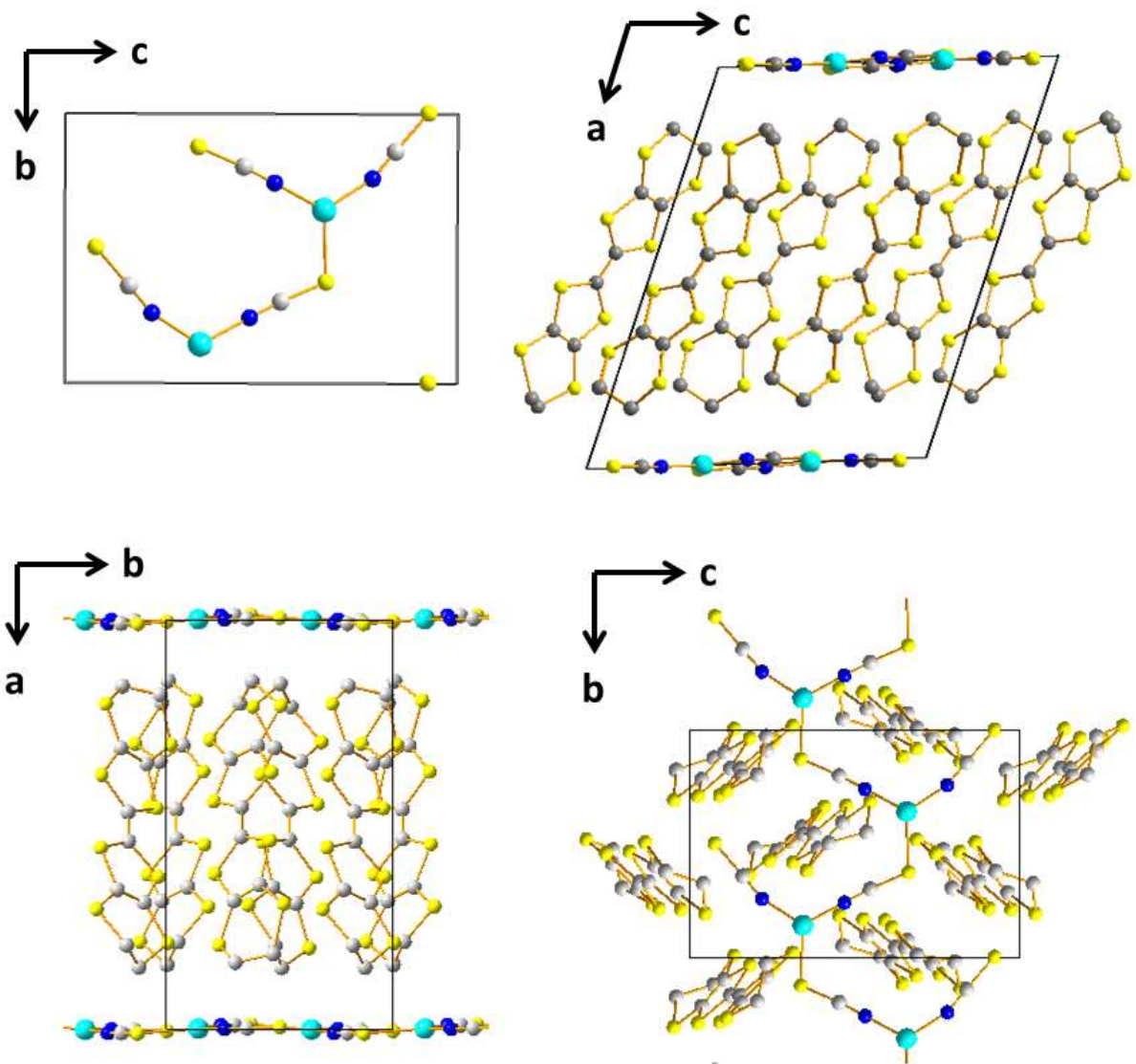


Figure II.12 : Représentation de la structure de κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$ d'après Carlson *et al.*⁹⁶. Les atomes de cuivre sont en bleu clair. Les anions Cu(NCS) $_2^-$ forment des chaînes polymériques selon l'axe *b*.

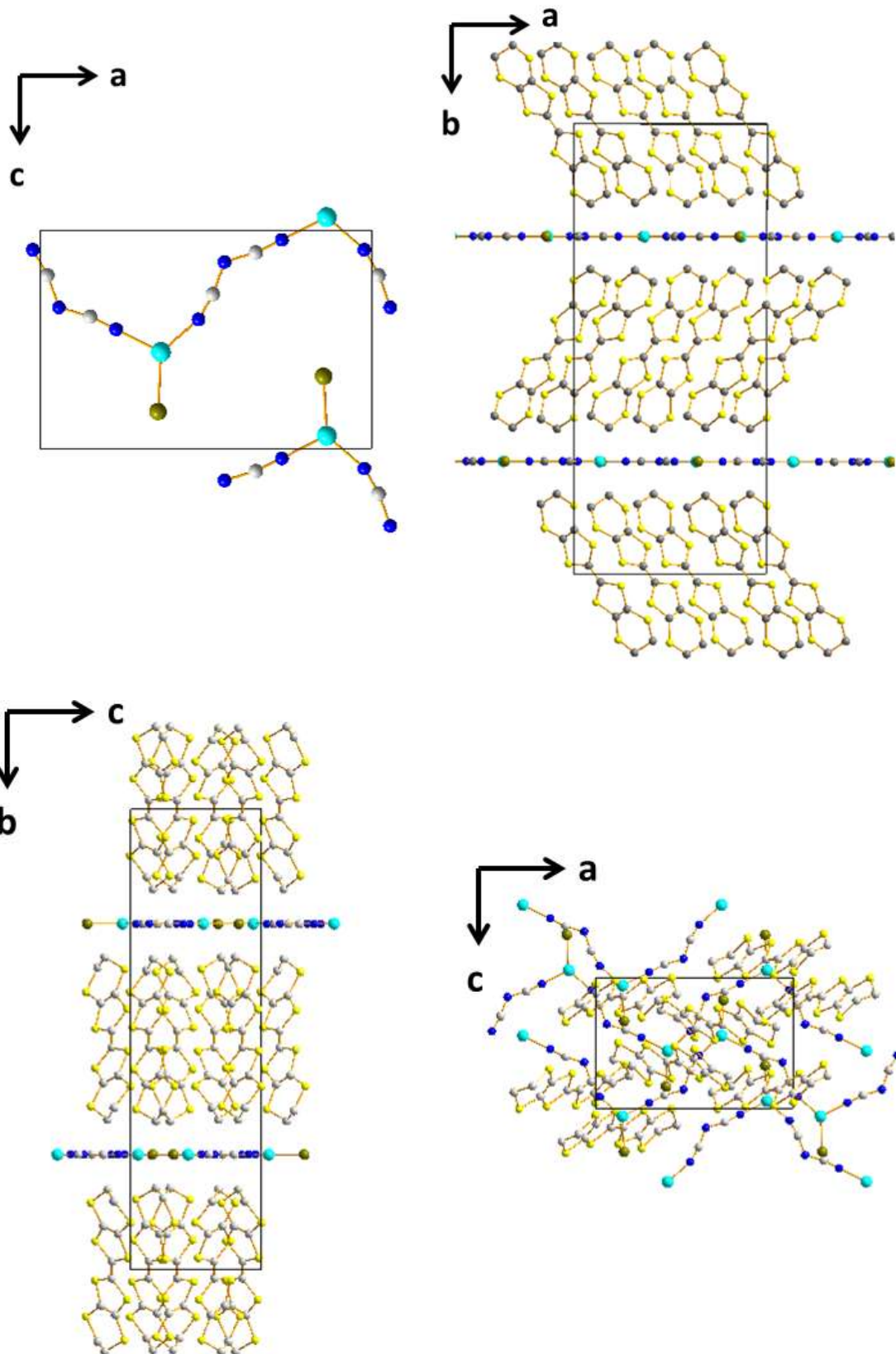


Figure II.13 : Représentation de la structure de κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br d'après Kini *et al.*⁹⁴. L'inclinaison des couches de BEDT-TTF est alternée sur l'axe b . Les anions Cu[N(CN) $_2$]Br $^-$ forment des chaînes polymériques selon l'axe a .

Chapitre III :

Méthodes expérimentales

III) Méthodes expérimentales

1. Synthèse des échantillons

Tous les composés utilisés dans ce travail ont été synthétisés au sein du laboratoire de chimie de l'ESRF par le Dr. Harald Müller. BEDT-TTF a été préparé selon des protocoles établis par le passé par Müller et Ueba en 1993⁹⁷. Les monocristaux des sels radicalaires α -(BEDT-TTF)₂I₃, α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄, κ -(BEDT-TTF)₂I₃, κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂, et κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br ont été synthétisés par électrocristallisation anodique selon les procédures décrites dans la littérature. β -(BEDT-TTF)₂I₃ a été élaboré sous forme de poudre microcristalline par oxydation directe de BEDT-TTF avec de l'iode dans un solvant inerte comme décrit dans la littérature²¹.

2. Dispositif haute pression

Les cellules à enclumes de diamant, CED, de type Le Toullec⁹⁸ ont été utilisées pour générer la haute pression hydrostatique, avec des enclumes à large ouverture Boehler-Almax^{99, 100}. Ce type de cellules permet de générer des pressions jusqu'à 200 GPa, en répondant parfaitement aux contraintes exigées par l'étude qui vont être développées. La pression est une force appliquée sur une surface $p = F / S$, où p est la pression, F la force appliquée et S la surface. Le diamant est le matériau le plus dur à disposition, il résiste à de très hautes pressions. La cellule à enclumes de diamant joue principalement sur la réduction de la surface pour générer la haute pression. Ainsi une importante force est générée sur une petite surface, produisant la haute pression. Le diamant, lorsqu'il est pur, est transparent pour une grande partie du spectre électromagnétique, notamment le visible et les rayons X. Il est donc possible de faire les expériences de diffraction des rayons X et de spectroscopie Raman en complémentarité, c'est-à-dire, avec le même chargement et sous les mêmes conditions de pression et de température. Enfin l'étude de la diffraction des rayons X sur monocristaux demande qu'un maximum de réflexions puisse être récupéré, et les enclumes en diamant Boehler-Almax⁹⁹ ont été spécialement conçues pour offrir une grande ouverture aux rayons X : $4\theta = 75^\circ$ pour le modèle utilisé.

2.1. Génération des hautes pressions, cellule Le Toullec

Les diamants sont placés sur des sièges en carbure de tungstène qui permettent de faire l'alignement coaxial et le parallélisme des diamants, afin qu'ils soient parfaitement face à face (Figure III.1). Les sièges (Figure III.2) sont placés sur un cylindre et un piston en acier maraging (acier dur et résistant). Une membrane repose sur le piston via une cale d'espacement, et le tout est maintenu en place et recouvert par une couverture, aussi en acier. La membrane est reliée via un capillaire à une micro vanne, qui peut être branchée sur une source d'hélium. Le principe consiste à gonfler la membrane avec une pression d'hélium. En se gonflant, la membrane appliquera une force sur le piston, cette force est transmise au diamant qui est en contact avec le diamant du cylindre. Le cylindre est immobile ainsi on augmente la pression de la cellule haute pression.

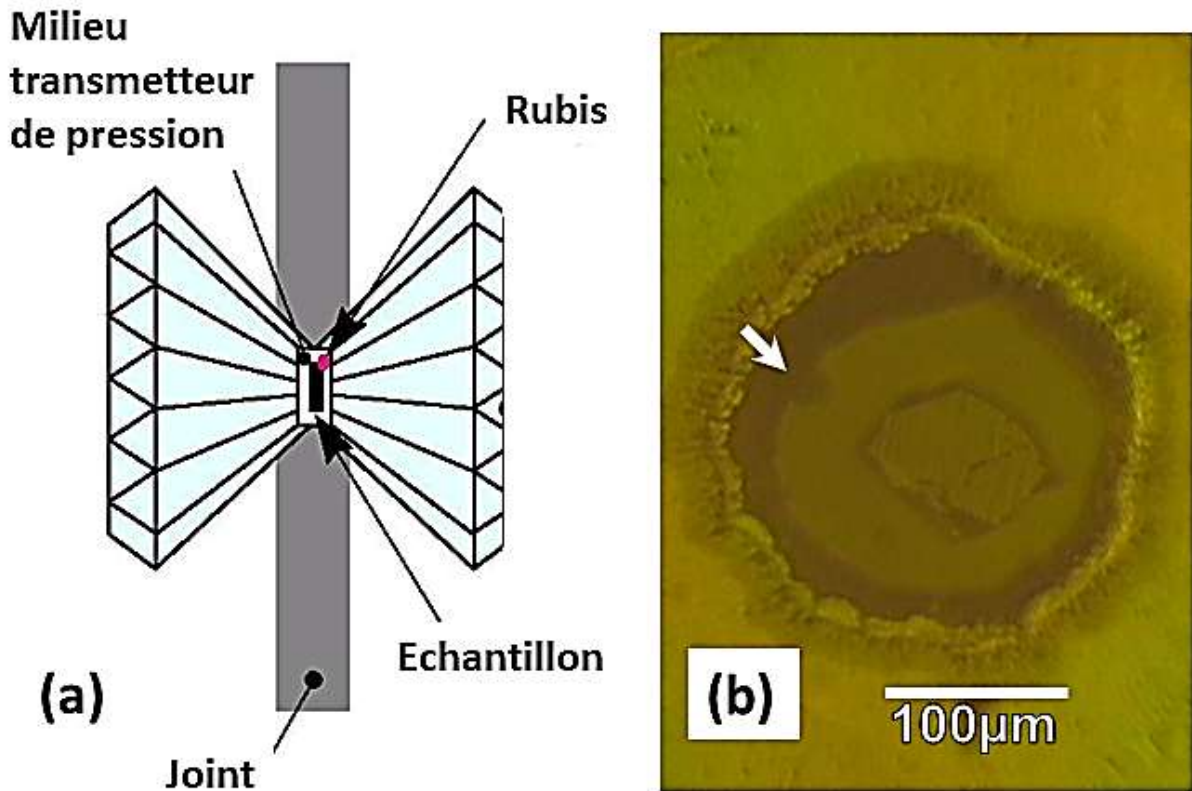


Figure III.1 : Schéma de la cellule haute pression (a) microphotographie de la cellule haute pression à travers le diamant, la flèche pointe le rubis (b).

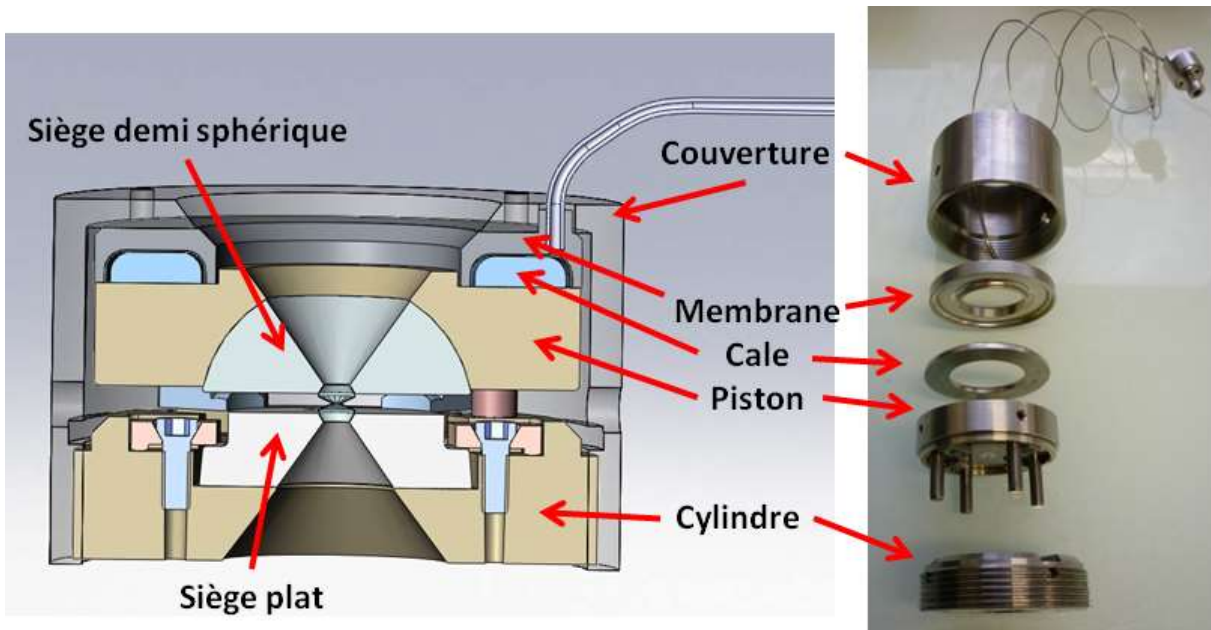


Figure III.2 : Représentation d'une cellule Le Toullec à gauche et une photographie à droite.

2.2. Cellule haute pression à enclumes de diamant

La cellule haute pression est placée entre les deux enclumes de diamant. Elle est composée d'un joint en acier inoxydable, de l'échantillon, d'un rubis et d'un milieu transmetteur de pression, vu par microphotographie sur la Figure III.1. Pour assembler la cellule haute pression, un disque en acier inoxydable est préparé avec les deux enclumes utilisées pendant l'expérience pour assurer l'étanchéité. Ce disque, le joint, fait environ 2 cm de diamètre et 200 μm d'épaisseur au début. La pression de la membrane est augmentée jusqu'à 60 bar pour une enclume de 600 μm de diamètre ou 30 bar pour une enclume de 300 μm de diamètre, afin de faire la marque des diamants sur le joint, et de réduire l'épaisseur du joint à environ 70 μm pour les enclumes de 600 μm et 40 μm pour les enclumes de 300 μm . Ensuite, un trou de 300 μm ou 150 μm pour des enclumes de 600 μm ou 300 μm de diamètre respectivement, est percé par électroérosion au milieu de la marque fait par les enclumes. Une fois les diamants nettoyés, l'échantillon est placé sur le diamant côté piston, alors qu'un rubis est placé sur le diamant coté cylindre. La taille typique de l'échantillon est de l'ordre de 100 μm de largeur sur 10 μm d'épaisseur. Le joint est nettoyé puis placé exactement au même endroit sur le cylindre (grâce à des repères). La cellule est refermée en plaçant le piston sur le cylindre, puis le tout est placé dans la couverture avec la cale et la membrane, et la cellule est prête à être chargée avec le milieu transmetteur de pression. Pour nos expériences nous utiliserons de l'hélium parce qu'il est hydrostatique et inerte, et nous utiliserons du néon pour les expériences à haute température afin de protéger les diamants. Les CED sont chargées avec un milieu transmetteur de pression à l'aide d'un chargeur à gaz (Figure III.3) avec une pression d'environ 1200 bar pour dépasser la haute compressibilité initiale de l'hélium et du néon.

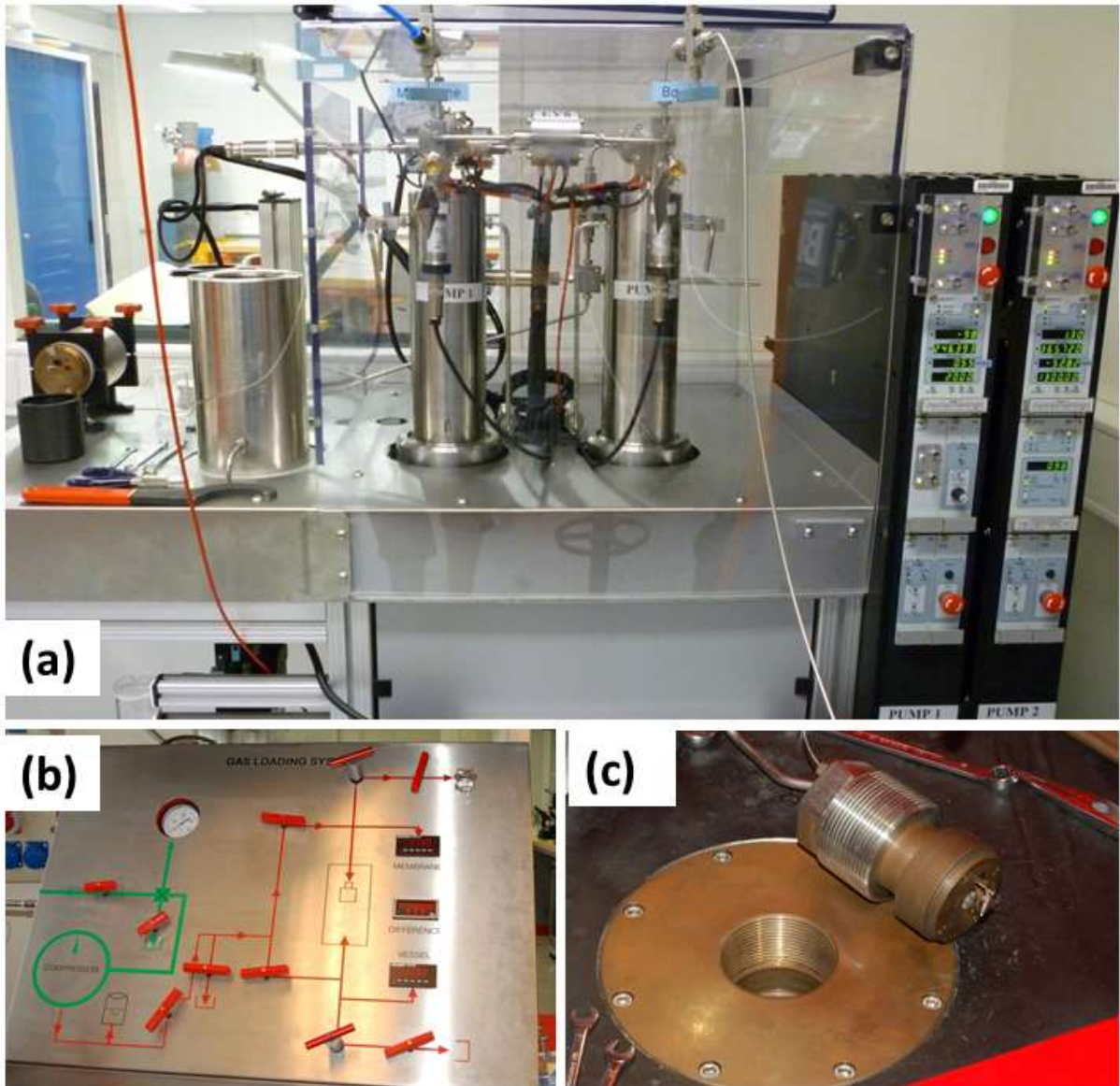


Figure III.3 : Chargeur à gaz automatique (a), chargeur à gaz manuel (b), et la chambre haute pression du chargeur manuel (c).

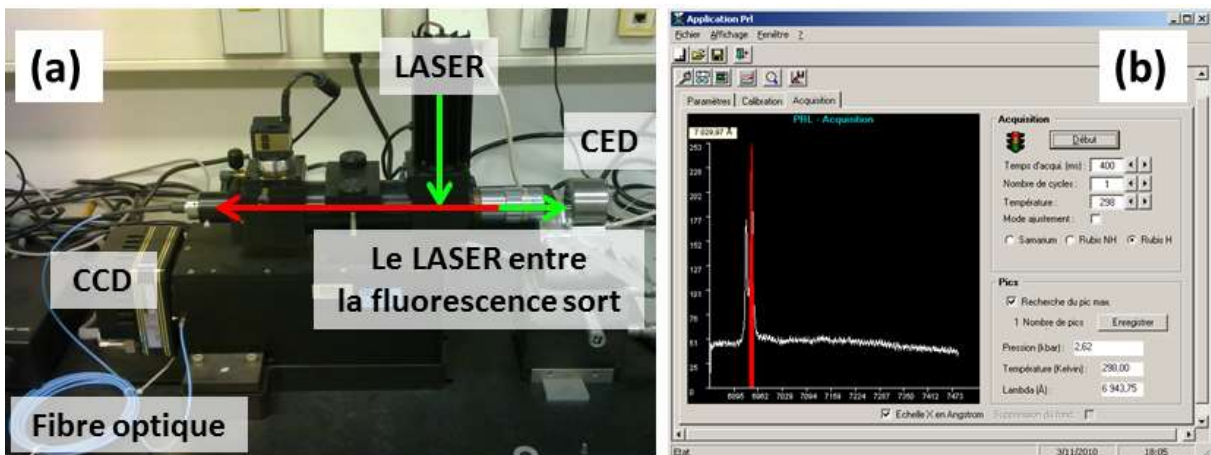


Figure III.4 : Dispositif de mesure de la fluorescence du rubis (a), capture d'écran du logiciel PRL de détermination de la pression (b) montrant les raies de fluorescence du rubis et la position utilisée pour estimer la pression.

2.3. Contrôle de la pression

La pression est mesurée par la fluorescence du rubis. Le rubis est excité par un laser Nd:YAG vert doublé en fréquence, et la raie de fluorescence est mesurée par un spectromètre et un détecteur CCD piloté par le logiciel PRL de BETSA pour les mesures hautes pression (Figure III.4). La raie de fluorescence du rubis se déplace en fonction de la pression et de la température, la pression peut être déduite de la position spectrale de cette raie, selon la technique mise au point par le National Bureau of Standards (NBS) en 1972¹⁰¹, et en utilisant la calibration non-linéaire hydrostatique déterminée par Mao *et al* en 1986¹⁰² :

$$P(\lambda) = \frac{B_0}{B'} \left[\left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^{B'} - 1 \right], \quad (2)$$

où $\lambda_0 = 6942.8 \text{ \AA}$, $B_0 = 1904 \text{ GPa}$, et $B' = 7.665$. La calibration en fonction de la température a été déterminée par Datchi *et al* en 1997¹⁰³. La membrane est reliée à un gonfleur à hélium. Deux types sont disponibles à l'ESRF : le gonfleur manuel de BETSA, et le gonfleur automatique développé par l'ESRF et Sanchez Technologies. Le gonfleur manuel est composé d'une bouteille d'hélium et de plusieurs vannes qui doivent être manipulées par l'utilisateur. Le gonfleur automatique est piloté par ordinateur, l'utilisateur n'a pas besoin d'entrer dans la cabine expérimentale pour changer la pression et l'appareil compense les fuites.

2.4. Contrôle de la température

Les mesures à haute température se font avec un dispositif de chauffage résistif externe qui consiste à placer une résistance sur la couverture de la cellule Le Toullec. Un thermocouple de type K est collé sur la couverture, et la température est régulée par un module électronique. La température est mesurée avec une erreur d'environ 1 K. Nous utilisons le néon comme milieu transmetteur de pression, car à haute température l'hélium diffuse dans les diamants, ce qui les fragilise.

Les mesures à basse température se font à l'aide d'un cryostat spécialement conçu pour la mesure d'échantillons contenus dans les cellules haute pression Le Toullec (standards ou en alliage cuivre-béryllium, dans ce travail une cellule standard a été utilisée). Le cryostat est composé de trois modules. Le premier est le circuit d'hélium qui est un circuit fermé pour le refroidissement de la chambre de mesure. Il est constitué d'un échangeur principal qui refroidit la cellule, et d'un échangeur secondaire pour refroidir l'écran thermique. Les échangeurs sont faits en cuivre recouvert d'une couche d'or de 5 μm . Le second est l'écran thermique, qui est là pour préserver l'échangeur principal et la cellule du rayonnement provenant des pièces à température ambiante. Il est en cuivre recouvert d'une couche d'or de 5 μm . L'écran est fixé sur l'échangeur secondaire avec six vis en laiton. Enfin le troisième est la chambre à vide, qui est l'enveloppe externe de l'instrument en acier inoxydable. Le cryostat est équipé de 4 résistances et d'un thermomètre Cernox sur l'échangeur principal, et de 4 résistances et un thermomètre PT100 sur l'échangeur secondaire. Le cryostat fonctionne d'après le principe du flux d'hélium continu, l'hélium contenu dans un vase est aspiré par un tube de transfert dans le cryostat de manière continue. L'hélium circule dans

l'échangeur principal pour refroidir l'échantillon puis dans l'échangeur secondaire pour refroidir l'écran, ensuite l'hélium sort du cryostat par la canne de transfert, passe par la pompe à vide et entre dans le circuit de récupération. La température est contrôlée par un contrôleur Lake Shore.

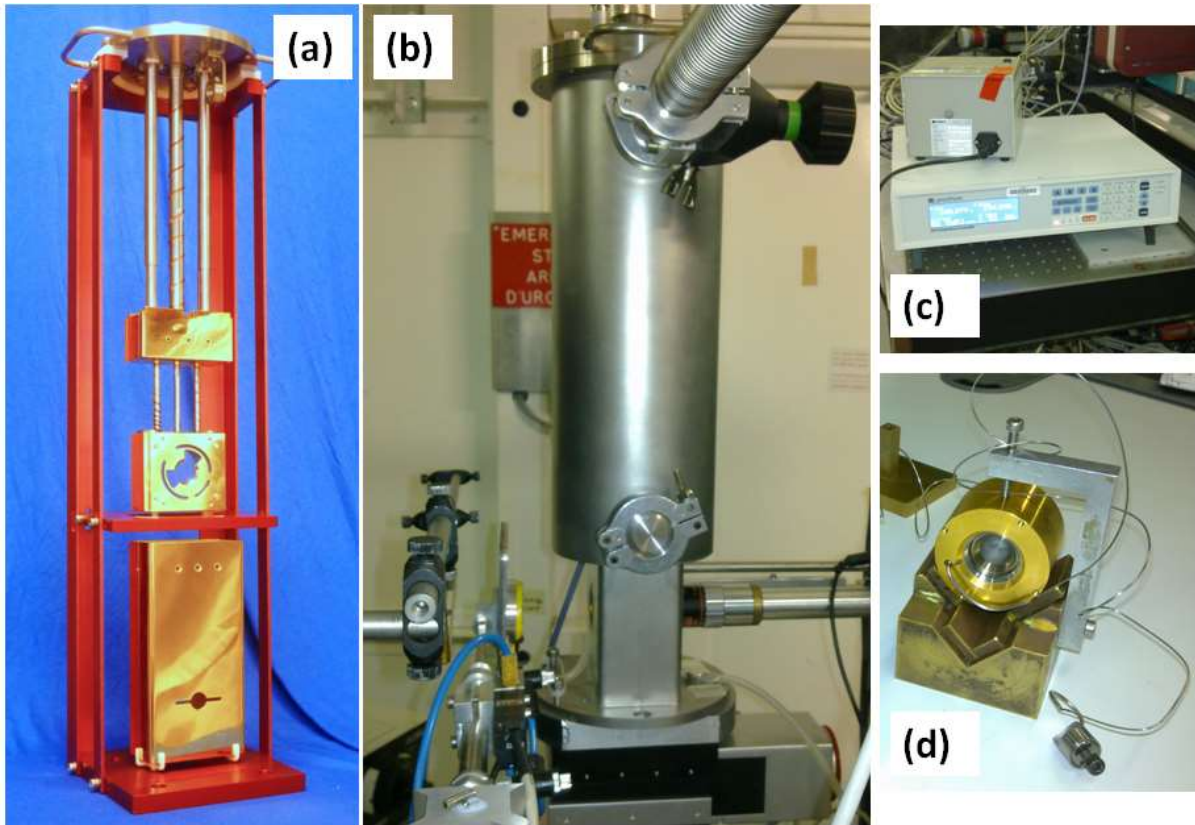


Figure III.5 : Les échangeurs en haut et l'écran en bas (a), le cryostat sur la ligne de lumière (b), le contrôleur de température Lakeshore (c), et une cellule Le Toulec avec une couverture en cuivre-béryllium.

3. Diffraction des rayons X sur un monocristal

3.1. Synchrotron

Ce paragraphe est documenté par le livre : « Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies » publié en 1993¹⁰⁴

Ce travail consiste à mesurer la diffraction des rayons X sur des monocristaux sous pression. Le dispositif de maintien de la pression pose un certain nombre de contraintes. La première, que nous avons déjà abordée, est la limitation du nombre de réflexions observables causée, en partie, par la géométrie de la cellule. La deuxième contrainte que nous allons développer ici est celle de la taille de l'échantillon. A l'intérieur de la cellule l'échantillon est large de 100 μm sur 10 μm d'épaisseur (ordre de grandeur). Les rayons X sondent l'échantillon en traversant les enclumes de diamant épaisses de 1.72 mm⁹⁹. Ainsi ces rayons traversent plusieurs millimètres de diamant et seulement 10 μm d'échantillon. Il faut une source de rayons X plus intense que ce que peut fournir un tube à rayons X standard pour récupérer l'information intéressante.

Le rayonnement synchrotron est une onde électromagnétique produite par une particule chargée dont la trajectoire est déviée par un champ magnétique¹⁰⁴. La particule émet un rayonnement de spectre continu dont l'énergie maximale dépend de la vitesse de la particule. Plus la particule est rapide et plus le rayonnement est énergétique. En fait, la longueur d'onde du rayonnement devient de plus en plus courte à cause de l'effet doppler, à tel point que si la particule est accélérée à des vitesses relativistes, des rayons X sont générés. D'où l'idée de se servir des accélérateurs à particules pour générer les rayons X. Il s'agit de prendre des particules chargées, ici des électrons, de les accélérer à une vitesse relativiste, puis de les mettre dans un anneau de stockage. L'anneau de stockage est en fait un polygone, les électrons se déplacent dans les lignes droites du polygone et sont déviés par des aimants de courbure aux angles, et génèrent le rayonnement.

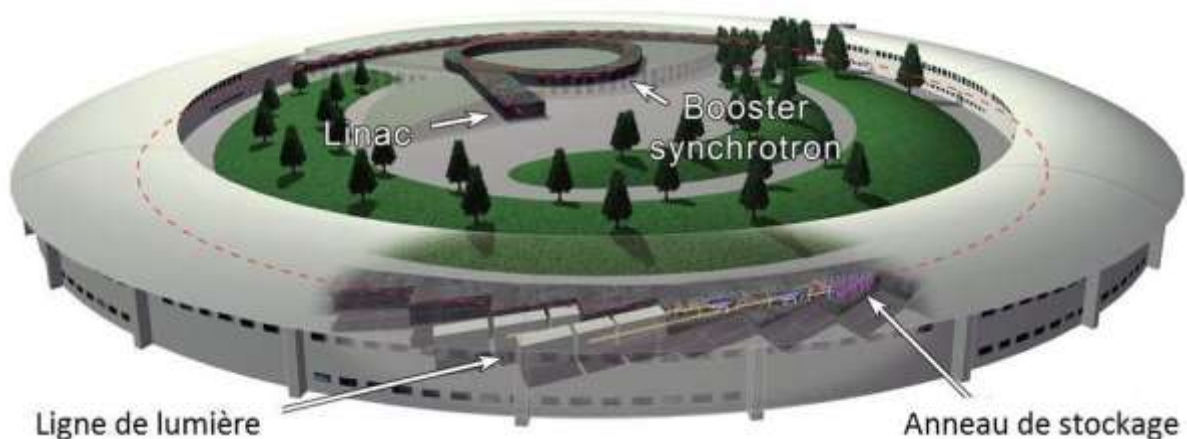


Figure III.6 : Schéma de fonctionnement du synchrotron.

Un synchrotron est formé de trois parties. La première partie est l'accélérateur linéaire (linac) où les électrons sont regroupés en paquets et accélérés par un champ électrique à l'intérieur d'une chambre à vide où ils atteignent une vitesse relativiste ($> 0.99c$). Ensuite les électrons entrent dans la deuxième partie, le booster synchrotron, composé de cavités accélératrices et d'aimants de courbure. Son rôle est d'augmenter l'énergie des électrons (jusqu'à 6 GeV à l'ESRF) avant de les envoyer dans la troisième partie, l'anneau de stockage. C'est dans ce dernier que les électrons vont tourner pendant des heures dans un tube ultravide (10^{-9} mbar) et passer dans différents types d'aimants et générer les rayons X. Les aimants de courbure dévient la trajectoire des électrons et induisent le rayonnement synchrotron. D'autres techniques ont été imaginées pour rendre le rayonnement plus intense à partir de ce principe, en mettant à profit les trajets en ligne droite des électrons dans l'anneau de stockage. Lorsque les électrons voyagent en ligne droite dans les arrêtes du polygone de l'anneau de stockage, ils ne produisent pas de rayons X, et pourtant ils ne sont pas obligés de se déplacer en ligne droite, ils peuvent très bien voyager d'un aimant de courbure à l'autre en zigzaguant. C'est d'après ce principe qu'ont été inventés les *wigglers* et les onduleurs, qui sont composés d'une succession d'aimants permanents à polarités alternées ayant pour but de faire onduler les électrons dans les arrêtes de l'anneau de stockage pour obtenir un rayonnement plus intense que celui produit par les aimants de courbure. Les *wigglers* entraînent des ondulations amples des électrons produisant un rayonnement polychromatique plus intense que les aimants de courbure. L'onduleur est conçu avec des aimants plus petits et plus rapprochés que dans un *wiggler*, ainsi les rayonnements émis à chaque courbure se recouvrent et interfèrent, donnant un faisceau cohérent de forte intensité. Les photons émis sont concentrés sur des énergies spécifiques (le fondamental et les harmoniques en fonction de la distribution et du *gap* entre les aimants), ce qui augmente la brillance du faisceau. A l'ESRF, l'anneau de stockage est aussi constitué d'aimants de courbure, d'onduleurs et d'aimants de focalisation (ou lentilles magnétiques) qui concentrent le faisceau d'électrons afin de le rendre le plus fin possible. Le synchrotron n'est pas une source continue de rayons X mais une source pulsée. Dans l'anneau de stockage, plusieurs paquets d'électrons sont placés sur la même orbite (jusqu'à 992 paquets¹⁰⁵).

3.2. Diffraction sur la ligne ID09A

Une ligne de lumière est constituée d'une cabine optique, d'une cabine expérimentale et d'une cabine de contrôle. La cabine optique contient le monochromateur et le miroir focalisateur. L'accès à la cabine optique est condamné pendant le fonctionnement de la ligne de lumière. La cabine expérimentale est l'endroit où sont effectuées les mesures. La cabine est blindée avec des parois en plomb et l'accès est réglementé par un système de sécurité (PSS) qui s'assure que personne ne soit exposé aux rayonnements. La cabine de contrôle est l'endroit d'où les utilisateurs contrôlent la ligne de lumière. ID09A est dédiée à la détermination des propriétés structurales des solides à haute pression par la diffraction des rayons X en utilisant des cellules à enclumes de diamant. Elle couvre les domaines de la physique, la science des matériaux, la géologie et la chimie, pour des applications en physique fondamentale, nouveaux matériaux, science de la Terre, chimie, minéralogie et recherche sur l'énergie. Les techniques disponibles sur cette ligne sont la diffraction de poudres, la diffraction sur monocristaux et la diffusion diffuse.

Pour changer l'environnement de l'échantillon nous disposons de :

- cellules à enclumes de diamant à membrane (0 – 60 GPa)
- contrôleur de pression automatique
- cryostat à hélium liquide pour les expériences à haute pression et basse températures (jusqu'à 10 K)
- dispositif de chauffage résistif externe pouvant aller jusqu'à 600 K
- dispositif de chauffage laser Nd:YAG pour faire des recuits dans la cellule haute pression

Les détecteurs suivants équipent ID09A :

- Un détecteur panneau plat MAR555 à grande surface (430 * 350 mm)
- Mesure In-situ de la fluorescence du rubis pour déterminer la pression
- Un Spectromètre Raman In-Situ

Le faisceau provient d'un onduleur sous vide U 20, il est focalisé verticalement par un miroir sphérique et horizontalement par un monochromateur courbé en silicium (111). L'énergie typique pour une expérience haute pression est de 30 keV avec un flux de 10^{12} photons/s à 200 mA ce qui permet un temps d'exposition typique d'une seconde. La taille du faisceau sur l'échantillon est de $10 \mu\text{m} * 10 \mu\text{m}$. Sur ID09A, la diffraction des rayons X sur un monocristal sous pression se fait avec les cellules Le Toullec. Les cristaux utilisés sont des parallélépipèdes d'environ $100 \mu\text{m}$ de côté sur $30 \mu\text{m}$ d'épaisseur pouvant prendre place dans la cellule haute pression. L'alignement du faisceau sur l'échantillon se fait à l'aide de moteurs contrôlés par ordinateur depuis l'extérieur de la cabine expérimentale. Il y a un convoyeur par direction **x**, **y**, **z** et un moteur de rotation autour de l'axe **z**, qui sert aussi pour la mesure. Après s'être assuré que le faisceau passe par l'ouverture prévue à cet effet, l'échantillon est aligné avec le faisceau en utilisant une diode, le détecteur servant uniquement pour la mesure. Les positions en **y** et en **z** sont réglées pour placer le faisceau sur le centre de l'échantillon puis la position en **x** est réglée en faisant tourner la cellule sur l'axe **z**, afin de placer l'échantillon sur l'axe de rotation. La mesure consiste à faire tourner l'échantillon sur l'axe **z**, de -32° à 32° avec un pas de rotation de 0.5° . A chaque pas l'échantillon pose pendant une seconde et le détecteur mesure le motif de diffraction et enregistre l'image. Ainsi, pendant une mesure, 128 motifs de diffraction sont collectés. Une mesure dure environ 15 minutes. Avant de commencer, il faut calibrer le dispositif expérimental, pour établir les paramètres nécessaires au traitement des données qui sont la distance échantillon-détecteur, les coordonnées du centre du motif de diffraction (le pixel où le faisceau incident atteindrait le détecteur), et la longueur d'onde. De la poudre de silicium est placée à l'endroit où se trouve normalement l'échantillon, et les anneaux de diffractions bien connues pour cet échantillon sont indexés à l'aide du logiciel Fit2d. Le centre du motif est le centre des cercles. La longueur d'onde et la distance échantillon-détecteur sont déduites à partir du rayon des anneaux.

3.3. Logiciel CrysAlis Red pour le traitement des clichés de diffraction

CrysAlis Red¹⁰⁶ est un logiciel d'Oxford Diffraction pour le traitement des données provenant de caméras CCD. Les images sont importées dans le logiciel qui crée une compilation d'images dans laquelle sont entrées toutes les informations relatives à notre expérience afin de traiter correctement les données : les coordonnées du centre des images, la distance échantillon-détecteur, la longueur d'onde, les informations relatives au puits qui arrête le faisceau (beam stop), la taille des pixels, les coefficients d'absorption, et la polarisation du faisceau, etc...

Une fois la compilation d'images créée, il est possible de lancer la procédure pour chercher les pics de diffraction, en choisissant la taille des pics et l'intensité minimum. Il est également possible de soustraire le bruit de fond en l'évaluant sur plusieurs images. Le logiciel examine les images et répertorie tous les pics qui dépassent l'intensité demandée. Les pics sont enregistrés dans le tableau des pics avec leurs coordonnées et leurs intensités, puis ils sont indexés selon une maille que le logiciel choisit en analysant les symétries de l'espace réciproque. Il est possible de changer la maille trouvée. Il est aussi possible de représenter le réseau réciproque ainsi que la maille que le logiciel a indexé dans l'explorateur de la sphère d'Ewald. Cette représentation dynamique en projection 2D de l'espace réciproque en 3D permet de voir si le logiciel a trouvé la maille d'un réseau visible intéressant. En effet, la présence des pics très intenses du diamant, et la détection de pics dans une ligne de saturation, créent une multitude de pics parasites qui peuvent empêcher la détermination de la maille. Grâce à cette fonction, il est possible de masquer les pics qui ne sont pas intéressants pour se focaliser sur la maille élémentaire recherchée. Cette fonction permet aussi de voir si le cristal est maclé, ou si notre échantillon est un poly-cristal.

Il est important de bien choisir la maille élémentaire car plusieurs mailles sont possibles et le logiciel choisit selon une convention qui classe les paramètres de maille par longueurs croissantes. Dans le cas où nous voulons utiliser un modèle pour déterminer la structure cristallographique, il faut veiller à respecter la maille du modèle afin que l'indexation des pics soit cohérente avec le modèle. Ensuite vient l'étape de l'intégration de l'intensité des pics sur l'angle de rotation. C'est à cette étape que les intensités I_{hkl} mesurées vont être transformées en modules du facteur de structure au carré $|F_{hkl}|^2$. Le logiciel propose de choisir l'algorithme de d'intégration, et de choisir des paramètres spéciaux. Les intensités corrigées et intégrées sont exportées dans un fichier « .hkl » qui contient un tableau de plusieurs colonnes : $h, k, l, F^2, \sigma(F^2)$.

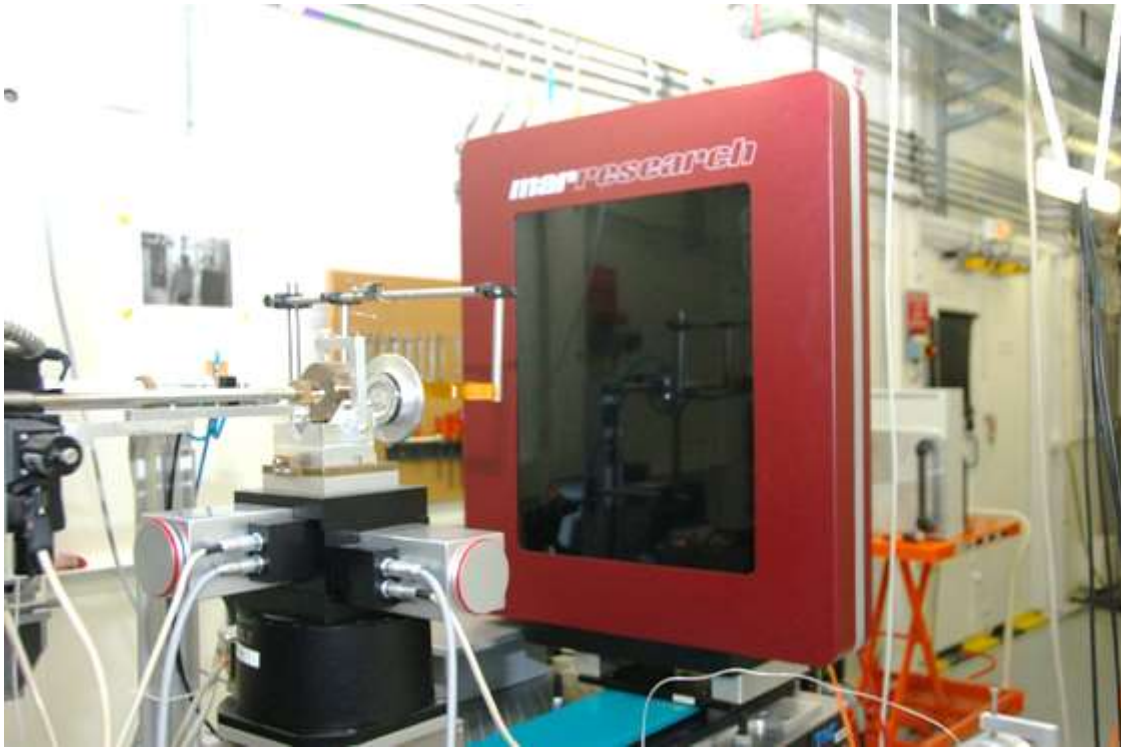


Figure III.7 : Une cellule Le Toulec sur la ligne ID09A avec le détecteur Mar555.

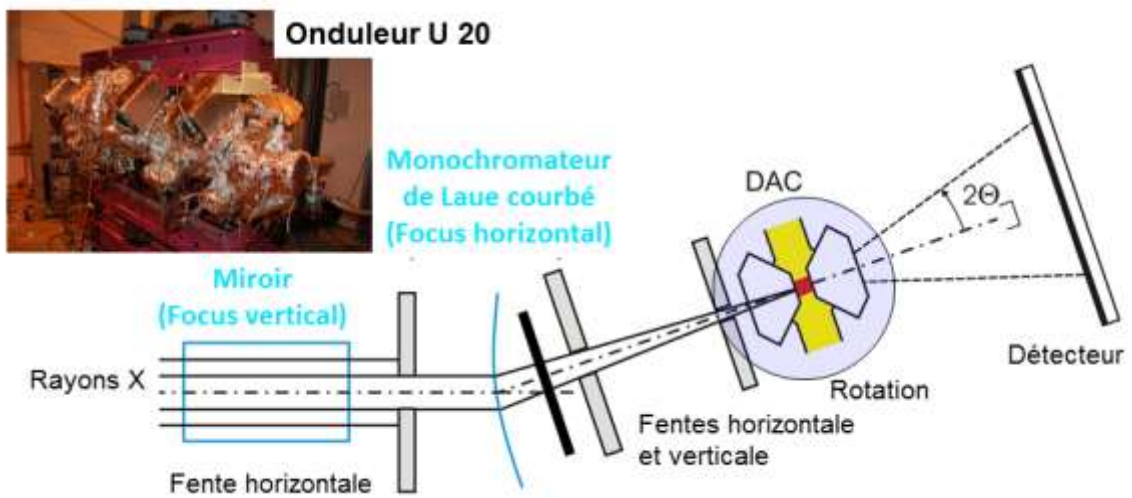


Figure III.8 : Schéma de la ligne ID09A avec une photographie de l'onduleur sous vide U 20.

3.4. Principe de la diffraction des rayons X

Ce paragraphe est documenté par les livres : « Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies » publié en 1993¹⁰⁴ et « Direct methods of solving crystal structures » publié en 1991¹⁰⁶

Nos échantillons sont des cristaux composés d'atomes de nature différente organisés d'une manière plus ou moins compliquée. C'est l'information sur l'organisation, donc la position de ces atomes sous pression que nous voulons récupérer dans ce travail. Pour cela il est important de comprendre ce qui est mesuré durant une expérience de diffraction des rayons X sur un monocristal. Un monocristal est caractérisé par la répétition périodique dans les trois directions de l'espace d'un groupe d'atomes. Le monocristal est donc défini par deux informations : le réseau et le motif. Le réseau est composé de points (nœuds) placés régulièrement dans les 3 directions de l'espace, il rend compte de la périodicité du cristal. Le motif définit la nature et la position des atomes associés à chaque nœud du réseau. En plaçant le motif sur chaque nœud du réseau, le cristal est reconstitué.

La diffraction des rayons X a pour but de mesurer la direction et l'intensité du flux de rayons X diffractés par un cristal, dans un processus de diffusion élastique. Les pics de diffraction se produisent dans les directions où les rayons diffractés produisent des interférences constructives. Le réseau du cristal permet de définir des plans cristallographiques, séparés par des distances interréticulaires. L'interférence est constructive lorsque la différence de marche entre les rayons diffractés par deux plans cristallographiques parallèles est un multiple de la longueur d'onde. Cela donne une condition, la loi de Bragg (3), qui relie l'angle d'incidence des rayons X et leur longueur d'onde, à la distance interréticulaire. Ainsi, en trouvant les pics de Bragg, c'est-à-dire en observant leur existence ou leur non-existence selon toutes les directions de l'espace, l'information concernant le réseau du cristal est récupérée¹⁰⁴.

$$n * \lambda = 2 * d_{hkl} * \sin \theta, \quad (3)$$

où n est un nombre entier, λ est la longueur d'onde des rayons X, d_{hkl} est la distance interréticulaire, θ est l'angle de diffraction.

Les motifs de diffraction permettent de reconstituer le réseau réciproque du cristal. Les paramètres du réseau réciproque sont liés aux paramètres de la maille du cristal. En analysant les symétries du réseau réciproque il est possible de déterminer la classe de Laue du cristal. Les paramètres de maille et la classe de Laue étant connus, les groupes ponctuels de symétrie possibles, qui correspondent à des groupes d'espace possibles, sont déterminés. L'examen des extinctions du réseau réciproque suffit parfois à discriminer un groupe d'espace. Dans le cas où plusieurs groupes d'espace sont possibles, c'est la détermination de la structure cristallographique, par conséquent le motif, qui permet de lever l'ambiguïté.

L'information concernant le motif du cristal est plus compliquée à récupérer, elle est contenue dans l'intensité des pics de Bragg. Les photons sont diffractés par le nuage électronique des atomes. L'amplitude diffractée par un atome dépend de la transformée de Fourier de la densité électronique de l'atome, appelée facteur de diffusion atomique ou facteur de forme. Chaque atome ou ion du tableau périodique a un facteur de forme différent car il dépend du nombre d'électrons. L'amplitude diffractée par un cristal est la

transformée de Fourier de la densité électronique de la maille, appelé le facteur de structure, noté $F(\vec{Q})$ ¹⁰⁴.

$$F(\vec{Q}) = \sum_{j=1}^N f_j(\vec{Q}) e^{2i\pi\vec{Q}\cdot\vec{r}_j}, \quad (4)$$

où j somme sur les N atomes de la maille, r_j est la position de l'atome dans la maille, Q est un vecteur de diffraction (h, k, l) et $f_j(Q)$ est le facteur de diffusion atomique.

Cette définition du facteur de structure ne tiens pas compte de la température. En effet la température entraine des vibrations thermiques qui changent le motif. Pour tenir compte de ces vibrations thermiques le facteur de Debye-Waller doit être ajouté dans l'expression du facteur de structure¹⁰⁴ :

$$F(\vec{Q}) = \sum_{j=1}^N f_j(\vec{Q}) e^{2i\pi\vec{Q}\cdot\vec{r}_j} e^{-W_j}, \quad (5)$$

$$\text{avec } e^{-W_j} = e^{-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}},$$

où B_j représente l'amplitude des vibrations thermiques. B_j est un scalaire dans le cas des déplacements atomiques isotropes, et prend la forme d'une matrice symétrique à six composantes dans le cas des déplacements atomiques anisotropes. La notation U_j est aussi utilisée : $B_j = 8\pi^2 \langle U_j^2 \rangle$. Dans le cas des déplacements atomiques anisotropes, les six composantes U_{ij} de la matrice symétrique sont parfois réunis en une seule composante appelée paramètre thermique isotrope équivalent U_{eq} ¹⁰⁴, défini par :

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_{ij} U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j \quad (6)$$

L'intensité d'un pic de Bragg est égale au module du facteur de structure au carré, à condition que la loi de Bragg permette l'existence du pic :

$$I(\vec{Q}) = |F(\vec{Q})|^2 \delta(\vec{Q} - \vec{\tau}), \quad (7)$$

où I est l'intensité, Q est un vecteur de diffraction (h, k, l) , $F(Q)$ est le facteur de structure, δ est la fonction de Dirac et τ représente les vecteurs du réseau réciproque.

Dans cette représentation, les deux entités qui font l'intensité d'un pic de Bragg comportent chacune une des deux informations qui caractérisent le cristal. Le membre de gauche (7) qui dépend du facteur de structure et définit l'amplitude de la diffraction, contient l'information du motif. Le membre de droite (7) contient l'information sur le réseau cristallographique et définit les directions des pics de diffraction. Il suffit de mesurer les intensités et les directions des pics de Bragg pour caractériser entièrement un cristal.

La principale difficulté à surmonter dans la caractérisation d'un cristal par la diffraction des rayons X, est appelé problème de phase. En général le facteur de structure est un nombre complexe, il peut être exprimé ainsi^{104, 107} :

$$F(\vec{Q}) = |F(\vec{Q})| e^{i\varphi} \quad (8)$$

L'intensité est mesurée, c'est-à-dire :

$$I(\vec{Q}) = F^*(\vec{Q}) * F(\vec{Q}) = |F(\vec{Q})|^2 \quad (9)$$

Finalement c'est le module du facteur de structure qui est mesuré et l'argument est perdu. Sans l'information sur l'argument, ou phase, du facteur de structure, il est simplement impossible de reconstituer le motif. Le réseau est alors la seule information récupérée concernant le cristal. Nous verrons plus tard qu'il est néanmoins possible de deviner les arguments et d'en déduire le motif.

En théorie, l'intensité d'un pic de Bragg dépend seulement du facteur de structure. L'intensité d'un pic de Bragg est mesurée en tournant le cristal pour obtenir un maximum de réflexions. Dans la pratique, le profil d'un pic de Bragg n'est pas une fonction de Dirac, il a une certaine largeur. Pour chaque pic de Bragg, l'intensité retenue pour déduire le facteur de structure, est celle intégrée sur le mouvement de rotation. L'intensité mesurée n'est pas une quantité exactement proportionnelle au carré du module du facteur de structure mais doit être corrigée par les termes suivants¹⁰⁴ :

- Le facteur de Lorentz : il corrige un effet venant de la technique utilisée pour faire tourner le cristal durant la mesure. Les points du réseau réciproque ne croisent pas la sphère d'Ewald à la même vitesse, ils ont donc des opportunités de réflexion différentes.
- Le facteur de polarisation : corrige les données de l'effet de la polarisation du faisceau de rayons X. Le rayonnement synchrotron est hautement polarisé, dans notre cas, le facteur de polarisation est égal à un.
- L'absorption : ce terme corrige l'absorption des rayons X incidents et diffractés par l'échantillon. Il dépend des atomes contenus dans l'échantillon et du trajet parcouru par les rayons X dans l'échantillon.
- L'extinction : ce terme corrige le fait que l'intensité du faisceau incident diminue à mesure qu'il pénètre dans l'échantillon à cause des diffractions qui se sont déjà produites dans l'épaisseur traversée.
- Les diffractions multiples : correction des intensités résultant de la diffraction d'un faisceau diffracté par une autre famille de plans cristallographiques.
- Le bruit de fond : corrige l'intensité en retirant le bruit de fond de l'expérience.

Il est important de bien évaluer toutes ces corrections afin de transformer les intensités des pics de Bragg en modules du facteur de structure avec le moins d'erreur possible, car la

détermination du motif (ou de l'argument du facteur de structure) va s'appuyer sur la comparaison entre les modules mesurés et des modules calculés à partir de motifs hypothétiques.

3.5. Détermination de la structure cristallographique

Dans une expérience de diffraction des rayons X, c'est l'intensité qui est mesurée, une grandeur réelle, alors que c'est le facteur de structure, une grandeur complexe, qui est nécessaire pour reconstituer la densité électronique. La densité électronique est donnée par cette série de Fourier^{104, 107} :

$$\rho(x, y, z) = \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \cos[2\pi(hx + ky + lz) + \varphi_{hkl}], \quad (10)$$

où x , y , et z définissent une position dans la maille en fraction des paramètres de maille, F_{hkl} est le module du facteur de structure, et φ_{hkl} est la phase du facteur de structure.

Cette expression montre que la densité électronique de la maille s'écrit comme la superposition de plusieurs ondes de densité planes, de forme cosinus, d'amplitude F_{hkl} . Leur longueur d'onde et leur direction de propagation est définie par h , k et l . Les positions de leurs maxima d'amplitude sont décalées de φ_{hkl} par rapport à l'origine. Pour avoir une image de la densité électronique d'une structure particulière nous avons besoin de connaître tous les modules et les φ_{hkl} associées afin d'être capable de calculer cette série de Fourier. Le module du facteur de structure peut être calculé à partir de l'intensité mais la phase est perdue pendant la mesure.

Pour illustrer l'importance de l'information perdue pendant la mesure, imaginons que nous prenons arbitrairement toutes les phases égales à zéro. La série de Fourier donne alors un résultat avec seulement un grand maximum à l'origine et aucune indication sur la structure. Une autre possibilité serait d'affecter des valeurs aléatoires aux phases. Le résultat serait une image complètement grise sans aucune information sur la structure.

Il y a plusieurs façons de résoudre ce problème. Si le cristal est connu et qu'un modèle est disponible, il peut être amélioré ce modèle par la méthode des moindres carrés pour optimiser les positions atomiques. Généralement, quand le cristal est inconnu, nous avons besoin de trouver le motif et donc de résoudre le problème de phase. La méthode directe et la méthode de Patterson sont deux approches qui permettent de calculer les phases des facteurs de structures.

3.5.1. La méthode directe

La méthode directe permet de calculer les φ_{hkl} par une relation de propagation¹⁰⁷. Les plans cristallographiques sont définis par les coefficients hkl . Un plan hkl contenant beaucoup d'atomes engendre une réflexion d'une grande intensité I_{hkl} . Par contre si les atomes sont répartis aléatoirement par rapport au plan, la réflexion aura une faible intensité comme

l'illustre la Figure III.9. Inversement, une forte intensité I_{hkl} implique que la densité électronique est à son maximum dans le plan hkl et une faible intensité implique que la densité électronique qui diffuse n'est pas dans le plan. Le choix d'une origine en tenant compte de ces plans définira la phase φ_{hkl} . Les modules des facteurs de structure grands et petits peuvent ainsi être utilisés pour prédire le placement approximatif des atomes dans la maille.

Il est possible de déterminer des relations entre les phases, suivant une procédure que nous ne développerons pas, ensuite en attribuant une valeur à une phase de départ, toutes les phases peuvent être calculées par propagation.

Ce qu'il faut retenir concernant cette méthode c'est que le but est de créer un maximum de relations de phases, et que pour cela nous avons besoin d'énormément de réflexions. La méthode directe est la plus populaire pour résoudre le problème de phase. La méthode directe est réalisée à l'aide du logiciel SIR2011¹⁰⁸.

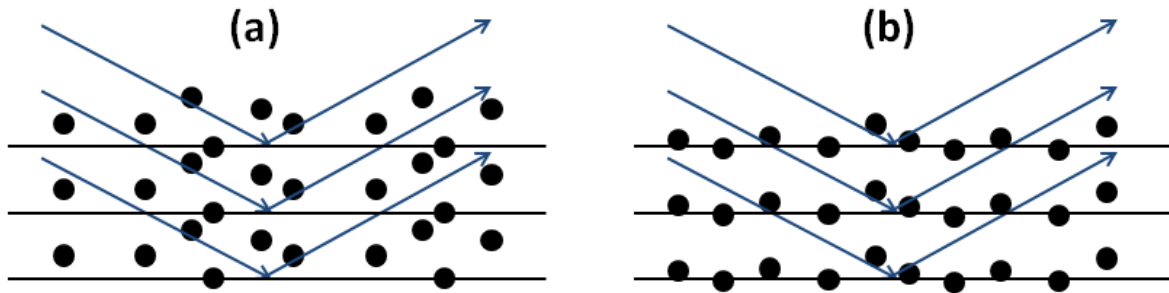


Figure III.9 : Exemple de plans cristallographiques qui engendrent une réflexion de faible intensité (a), et un exemple de plans cristallographiques qui engendrent une réflexion de forte intensité (b).

3.5.2. La méthode de Patterson

La méthode de Patterson (logiciel SIR2011¹⁰⁸) utilise la fonction de Patterson pour trouver tous les vecteurs interatomiques dans une maille. La fonction de Patterson est définie par¹⁰⁹ :

$$P(\vec{u}) = \int_{-\infty}^{+\infty} |F(\vec{H}) \cdot F^*(\vec{H})| e^{2i\pi(\vec{H} \cdot \vec{u})} d\vec{H} \quad (11)$$

En utilisant la définition du facteur de structure :

$$F(\vec{H}) = \int_{\vec{r}} \rho(\vec{r}) e^{2i\pi\vec{H} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (12)$$

$$F^*(\vec{H}) = \int_{\vec{r}} \rho(\vec{r}) e^{-2i\pi\vec{H} \cdot \vec{r}} d\vec{r} = \int_{\vec{r}} \rho(-\vec{r}) e^{2i\pi\vec{H} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (13)$$

La fonction de Patterson est la fonction d'autocorrélation de la densité électronique :

$$P(\vec{u}) = \rho(\vec{r}) * \rho(\vec{-r}) = \int_{\vec{r}} \rho(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{u} + \vec{r}) d\vec{r} \quad (14)$$

Les maxima de la fonction de Patterson correspondent aux vecteurs interatomiques. Les valeurs des maxima dépendent de la densité électronique et donc de la nature des atomes, il est donc possible de reconstruire le motif de la maille. Le maximum de la fonction est situé à l'origine et correspond aux vecteurs interatomiques des atomes avec eux-mêmes. La méthode de Patterson est sensible à la présence d'atomes lourds et à la présence de pseudo période à l'intérieur de la maille (comme les empilements de molécules), c'est pourquoi elle nous intéresse pour l'étude de nos échantillons. La méthode de Patterson est beaucoup moins utilisée que la méthode directe.

3.5.3. La méthode des moindres carrés (logiciel Crystals¹¹⁰)

Avant d'utiliser la méthode des moindres carrés il faut déjà connaître approximativement le motif, c'est-à-dire qu'il faut avoir un modèle qui contienne les positions atomiques approximatives du cristal. Le modèle se trouve dans les bases de données si le cristal a déjà été caractérisé, dans d'autres conditions de températures et de pressions par exemple. Le modèle peut aussi être le résultat obtenu par la méthode directe ou la méthode de Patterson. Le modèle doit être suffisamment proche de la réalité pour ne pas faire diverger le calcul vers un résultat aberrant.

Le fait est que les positions atomiques obtenues par la méthode directe ou la méthode de Patterson ne sont pas le résultat direct de la diffraction, mais une interprétation de la densité électronique calculée à partir des intensités. De meilleures phases peuvent être calculées à partir de la position des atomes, permettant de calculer de meilleures positions atomiques, donnant de meilleurs phases et ainsi de suite. A chaque cycle, les positions des atomes sont ajustées dans le modèle, le type d'atome peut être changé, des atomes sont ajoutés ou supprimés etc... Pour faire le calcul il faut utiliser des cartes de densité électronique¹¹¹. F_o map est la carte de densité électronique calculée à partir des modules des facteurs de structures calculés à partir des intensités mesurées. Nous ne travaillons pas dans les conditions de la diffusion anormale et les intensités des pics de diffraction sont corrigées à l'aide de la loi de Friedel. Lorsque les intensités des pics de diffraction sont entrées dans le logiciel pour la méthode des moindres carrés, nous ne fusionnons pas les réflexions équivalentes par la loi de Friedel. Cela permet de faire le calcul sur un nombre de réflexions plus élevé. C'est pourquoi le nombre de réflexions utilisées pour le calcul est parfois supérieur au nombre de réflexions indépendantes. F_c map est la carte de densité électronique calculée à partir du modèle. $F_o - F_c$ map est la différence entre les deux cartes de densité. Dans les zones avec une valeur proche de zéro sont cohérentes avec l'observation, les zones de grande différence il y a un atome en plus ou en moins, et dans les zones de faible différence la nature de l'atome est erronée. Le modèle doit tenir compte des vibrations des atomes et contenir des informations sur les déplacements des atomes dans la structure. Les atomes peuvent être décrits comme des sphères pour les déplacements

isotropes, ou comme des ellipses pour les déplacements anisotropes. En faisant la transformée de Fourier des densités électroniques, deux jeux de facteurs de structure sont obtenus qui peuvent être comparés. Dans l'approche des moindres carrés, le meilleur modèle est celui qui obtient la meilleure minimisation de la fonction M définie ci-dessous¹¹¹.

$$M = \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2, \quad (15)$$

où w est un poids dérivé de $\sigma(F^2)$.

Pour évaluer la qualité du résultat, il y a trois paramètres :

- Résidu pondéré

$$R_w = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum wF_o^2} \right]^{1/2} \quad (16)$$

- Résidu lié à F

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad (17)$$

- *Goodness of fit*, normalement supérieur à 1

$$Goof = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{N_R - N_P} \right]^{1/2}, \quad (18)$$

où N_R est le nombre de réflexions indépendantes, N_P est le nombre de paramètres à résoudre.

Pour perfectionner le modèle, nous devons faire varier des paramètres. Pour chaque atome il y a trois paramètres de position, x, y, z et un paramètre de déplacement isotrope, ou jusqu'à six paramètres de déplacement anisotrope. La structure a un paramètre d'échelle global. Le type d'atome est aussi un paramètre¹¹¹. Le nombre de paramètres dépend du degré de liberté du notre modèle. En générale le nombre de paramètre est de l'ordre de dix fois le nombre d'atomes indépendants présents dans la structure. Il est possible aussi d'ajouter des contraintes et des restrictions pour limiter ou orienter les changements faits dans le modèle. Par exemple, il est possible de forcer des liaisons ou des distances interatomiques. Il est convenu qu'une détermination de la structure cristallographique est de bonne qualité lorsqu'il y a entre 8 et 10 réflexions par paramètre. Cependant, lors d'une expérience sous pression, les contraintes induites par la cellule à enclumes de diamant ne permettent pas de collecter autant de pics. En effet, collecter sous haute pression entre 5 et 6 réflexions par paramètre est déjà considérable.

La complétude mesure en pourcentage le nombre de réflexions indépendantes mesurés par rapport au nombre total de réflexions indépendantes existantes, calculé à partir de la loi de

Bragg (3). Mesurer un grand nombre de réflexions indépendantes permet de récupérer beaucoup d'information, et mesurer un grand nombre de réflexions équivalentes permet de corriger l'intensité de la réflexion indépendante à laquelle elles se rapportent. Pour déterminer le motif, il est par conséquent important d'associer une complétude élevée à un fort taux de réflexions par paramètre.

4. Spectrométrie Raman

4.1. Dispositif expérimental

Le principe de la spectroscopie Raman est d'exciter les modes vibratoires de l'échantillon avec un laser et de récupérer la lumière diffusée. Les informations relatives à la lumière diffusée qui nous intéressent sont le décalage par rapport à la longueur d'onde du laser, et l'intensité. Pour cela, un spectromètre Raman est composé de quatre éléments :

- Une source d'excitation
- Un système d'illumination de l'échantillon et de collecte de lumière
- Un sélecteur de longueur d'onde
- Un système de détection

La source d'excitation doit évidemment être monochromatique, et doit être assez puissante pour générer la diffusion Raman, c'est pourquoi le laser joue généralement ce rôle, ici c'est un laser Spectra-physics Millennia IIs. Nous utilisons un microscope pour focaliser le laser sur l'échantillon et collecter la diffusion Raman. La lumière collectée est guidée vers un spectrographe et un détecteur CCD (Andor Technologie) refroidi par un refroidissement thermoélectrique à effet Peltier, tous les deux contrôlés par l'ordinateur qui permet l'acquisition des données.

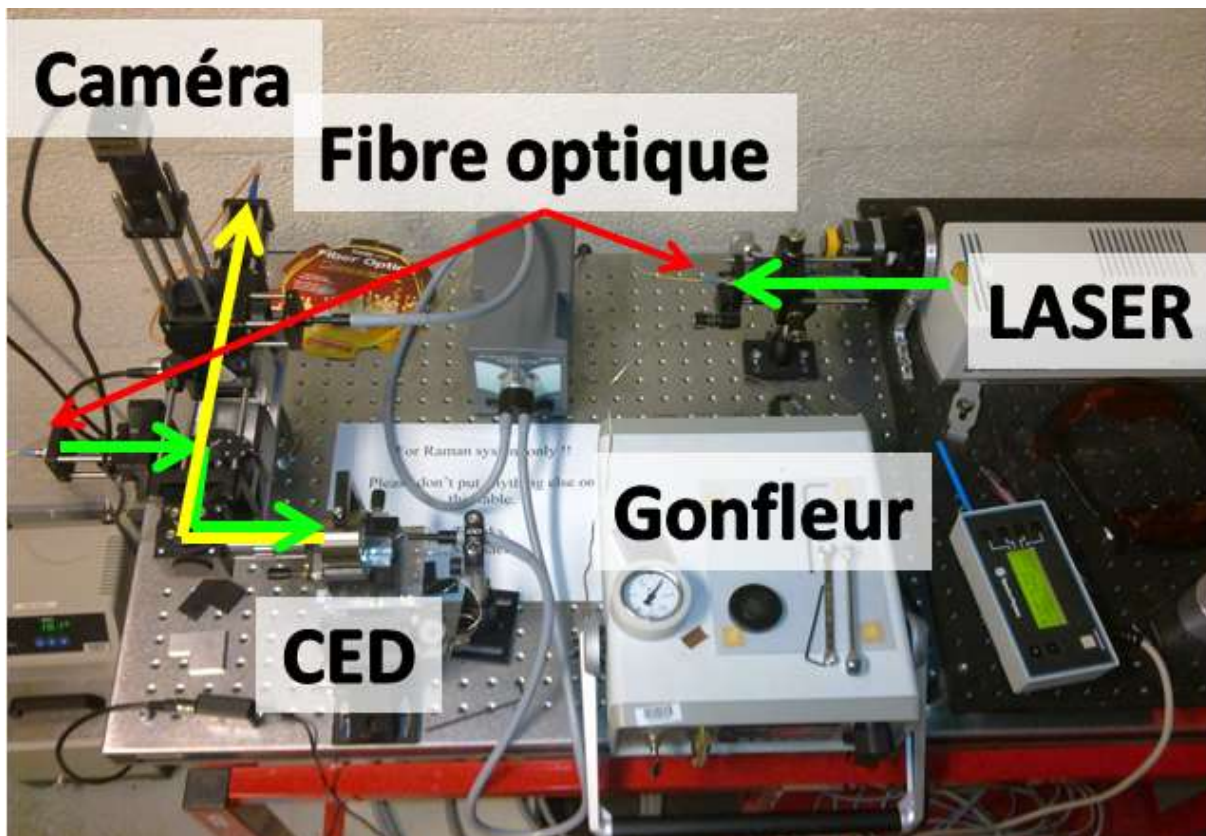


Figure III.10 : Dispositif de mesure de spectre Raman sous pression.

La Figure III.10 illustre le dispositif. Le faisceau laser traverse tout d'abord un filtre pour régler l'intensité puis entre dans un guide d'onde qui l'insère dans une fibre optique. La fibre optique amène le faisceau dans le microscope via un miroir partiellement réfléchissant. Le microscope focalise le faisceau sur l'échantillon et récupère la diffusion Raman. La lumière passe à travers le miroir partiellement réfléchissant et est guidée par une fibre optique vers un filtre de fréquence très étroit filtrant le laser, situé devant le spectrographe. Le spectrographe décompose la lumière et l'envoie sur le détecteur. Un miroir robotisé se place entre le miroir partiellement réfléchissant et la deuxième fibre optique pour envoyer l'image de la cellule sur une caméra, afin d'aligner et de focaliser le faisceau laser sur l'échantillon. Cet appareillage est placé sur un plateau roulant, de manière à pouvoir être transporté sur la ligne de lumière.

La diffusion Raman sur un échantillon contenu dans une cellule à enclumes de diamant entraîne certaines contraintes¹¹². Généralement la collecte de la lumière diffusée se fait à 90 ° ou 180 °. Ici la géométrie de la cellule à enclumes de diamant nous oblige à faire la collecte de la lumière diffusée à 0 ° (géométrie de rétrodiffusion). Nous utilisons un laser Nd:YAG doublé en fréquence avec une longueur d'onde de 532 nm. Afin de ne pas endommager l'échantillon, nous utilisons une puissance d'environ 10 mW pendant la mesure. Un filtre est placé devant le spectrographe pour couper les longueurs d'onde trop proches de celle du laser. Nous perdons ainsi la diffusion Raman sur les faibles décalages ($< 70 \text{ cm}^{-1}$).

4.2. Rappel du principe

Ce paragraphe est documenté par le livre : « Introductory Raman Spectroscopy second edition » publié en 2003¹¹³.

La spectroscopie Raman utilise le principe de la diffusion inélastique de la lumière par la matière. En spectroscopie Raman, l'échantillon est irradié par un faisceau laser intense dans la région UV-visible (ν_0), et la lumière diffusée est généralement observée dans une direction perpendiculaire au faisceau incident. Il y a deux types de lumières diffusées. Le premier type est appelé diffusion de Rayleigh, c'est une diffusion élastique, de même fréquence, et de forte intensité. Le deuxième type est appelé diffusion Raman, elle est très faibles (10^{-5} fois le faisceau incident) et ont des fréquences de $\nu_0 \pm \nu_m$ où ν_m est une fréquence de vibration de la molécule. Les fréquences du type $\nu_0 - \nu_m$ sont appelées décalage Stokes et les fréquences du type $\nu_0 + \nu_m$ sont appelées décalage anti-Stokes. Par conséquent, en spectroscopie Raman, les fréquences de vibration des molécules sont égales au décalage par rapport à la fréquence du faisceau incident.

La diffusion Raman peut être expliquée ainsi : quand une molécule est placée dans un champ électrique, elle subit des distorsions. Les cations sont attirés par le pôle négatif, et les électrons par le pôle positif. Cette séparation des charges produit un dipôle électrostatique de moment \mathbf{P} . Le champ électrique \mathbf{E} du faisceau incident fluctue avec le temps. Si la molécule est irradiée par cette onde électromagnétique, son moment dipolaire induit sera¹¹³ :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (19)$$

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} = \alpha \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (20)$$

Ici, α est une constante de proportionnalité appelé la polarisabilité. Si la molécule vibre à une fréquence ν_m , le déplacement atomique q pour un oscillateur harmonique s'écrit :

$$q = q_0 \cos 2\pi\nu_m t, \quad (21)$$

où q_0 est l'amplitude des oscillations. Pour de petites amplitudes, α est une fonction linéaire, qui s'écrit alors :

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 + \dots, \quad (22)$$

où α_0 est la polarisabilité à l'équilibre, et $(\partial\alpha/\partial q)_0$ est le taux de variation de α en fonction du déplacement q , évalué à la position d'équilibre. Finalement en combinant les équations 19, 20, 21, et 22 et en faisant quelques calculs le moment du dipôle électrostatique s'écrit¹¹³ :

$$\begin{aligned} \vec{P} = & \alpha_0 \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 \vec{E}_0 [\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_m)t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_m)t] \end{aligned} \quad (23)$$

D'après cette équation, la lumière émise par le dipôle est la somme de trois termes bien identifiables. Le premier terme représente la diffusion de Rayleigh, le second correspond à la diffusion Raman anti-Stokes et le dernier correspond à la diffusion Raman Stokes. Ainsi que pour qu'une vibration soit Raman-active, il faut que la polarisabilité varie avec la vibration. Si la polarisabilité reste constante, le terme $(\partial\alpha/\partial q)_0$ s'annule, et il n'y a pas de diffusion Raman. Le décalage Stokes correspond à la création d'un phonon, alors que le décalage anti-Stokes correspond à l'absorption d'un phonon. Par conséquent, les pics Stokes sont plus intenses que les pics anti-Stokes (hors résonance) car la population des molécules aux repos est plus grande que la population des molécules vibrantes.

4.3. Vibration d'une molécule polyatomique

Dans une molécule diatomique, la vibration se fait uniquement selon la liaison chimique reliant les deux atomes. Dans une molécule polyatomique, la situation est plus compliquée car chaque ensemble d'atomes vibre selon ses propres oscillations harmoniques. En fait, ces vibrations compliquées peuvent être décomposées en plusieurs « vibrations normales » complètement indépendantes les unes des autres¹¹³. Si chaque atome peut bouger dans les trois directions, une molécule de N atomes à $3N$ degrés de liberté de mouvement. Cependant, les $3N$ incluent les six degrés de liberté qui reviennent à translater la molécule entière dans les trois directions et les mouvements de rotation de la molécule entière autour des trois axes principaux de rotations qui passent par le centre de gravité de la molécule. Par conséquent, le nombre de vibrations normales est en fait de $3N-6$. Dans le cas où la molécule est linéaire, cela devient $3N-5$ car la rotation autour de l'axe de la molécule

n'existe pas. Dans le cas de l'anion triiodide I_3^- , il y a 4 modes de vibration ($3 \cdot 3 - 5 = 4$). Les modes de vibration ν_{2a} et ν_{2b} ont la même fréquence et ont pour seule différence la direction de vibration qui change de 90° . Cette paire est une vibration dégénérée. Les modes de vibration du triiodide sont illustrés sur la Figure III.11.

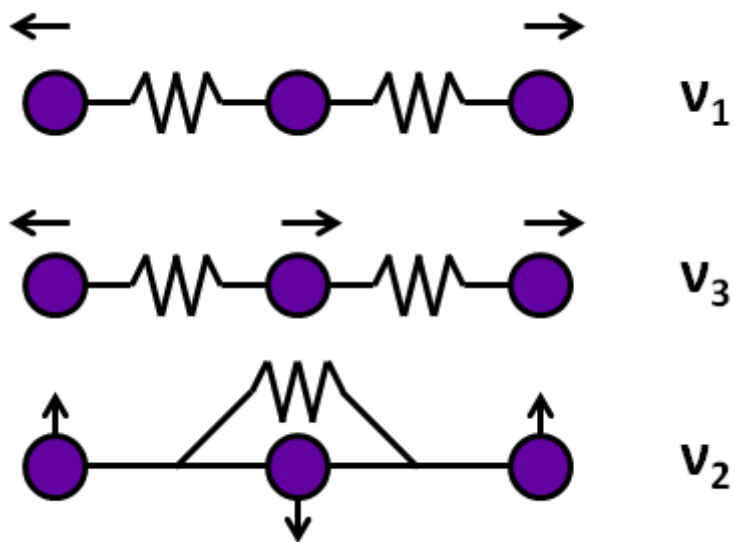


Figure III.11 : Représentation des trois modes de vibration du triiodide.

5. Equation d'état de Vinet

Pour établir une équation d'état, il faut écrire la pression p comme la dérivée partielle de l'énergie libre $F = U - TS$, où U est l'énergie interne et S l'entropie^{114, 115}.

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (24)$$

Il existe plusieurs approximations de l'énergie libre qui conduisent à plusieurs équations d'état. L'une d'entre elles est l'équation de Morse-Rydberg ou Vinet, qui modélise le mieux le comportement des solides très compressibles comme les cristaux moléculaires^{114, 115} :

$$p(V) = 3B_0 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}} \left[1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right] e^{\frac{3}{2}(B'_0-1) \left[1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right]}, \quad (25)$$

avec V_0 : volume à pression nulle, B_0 : module isotherme de compression (bulk modulus) soit :

$$B_0 = -V \frac{dp}{dV} \quad (26)$$

et B'_0 est la dérivée de B_0 à $p = 0$:

$$B'_0 = \left(\frac{\partial B}{\partial p} \right)_{p=0} \quad (27)$$

Le module isotherme de compression mesure la résistance du solide à une compression uniforme. C'est l'inverse de la compressibilité k . Lorsque la température varie, l'équation d'état est fonction de la pression thermique¹¹⁶ :

$$p(V, T) = p(V, T_0) + \Delta P_{th}, \quad (28)$$

où $p(V, T_0)$ est l'équation d'état isotherme, soit l'équation d'état exprimée dans l'équation 25 à $T = T_0$, et ΔP_{th} représente la différence de pression thermique entre T et T_0 . Il est possible d'exprimer P_{th} en écrivant¹¹⁶ :

$$\left(\frac{\partial P_{th}}{\partial T} \right)_V = \alpha K_T, \quad (29)$$

où α est le coefficient de dilatation isobare :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (30)$$

et où K_T est le module d'élasticité isostatique isotherme :

$$K_T = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \quad (31)$$

Par conséquent, en intégrant l'équation 31 dans des conditions isochores et en supposant αK_T constant quelle que soit la température, nous pouvons écrire¹¹⁶ :

$$\Delta P_{th} = \alpha K_T (T - T_0) \quad (32)$$

Chapitre IV :

Résultats et discussions

IV) Résultats et discussions

Cette partie traite des résultats issus de la diffraction des rayons X de sels radicalaires sous pression. Pour chaque composé, nous présenterons d'abord l'évolution de la maille en fonction de la pression, puis les résultats de la spectroscopie Raman sous pression pour les polymorphes du système (BEDT-TTF)-Iode. Ensuite les évolutions des distances interatomiques et des angles entre les liaisons, en fonction de la pression seront étudiées, enfin les résultats seront discutés.

1. Etude des sels radicalaires (BEDT-TTF)₂I₃ sous pression

BEDT-TTF forment avec l'iode de nombreux sels polymorphes de composition (BEDT-TTF)₂I₃. Dans cette partie, trois composés α -(BEDT-TTF)₂I₃, β -(BEDT-TTF)₂I₃, et κ -(BEDT-TTF)₂I₃ ont été étudiés sous pression et comparés ensemble. De plus les transitions de phase connues pour α -(BEDT-TTF)₂I₃ à basse et haute température ont été réexaminées.

1.1. α -(BEDT-TTF)₂I₃ sous pression $0 \leq p \leq 30$ GPa

1.1.1. Evolution de la maille et équation d'état de α -(BEDT-TTF)₂I₃ sous pression $0 \leq p \leq 30$ GPa à température ambiante $T = 298$ K

La Figure IV.1 représente une reconstruction de l'espace réciproque (une projection des images de diffraction sur un plan de l'espace réciproque) et un agrandissement d'un pic de diffraction pour plusieurs pressions. Les pics de diffraction sont étroits et uniques, leurs tailles varient peu avec la pression, passant de 3 ou 4 pixels à pression ambiante, à 14 pixels à 29 GPa. De plus les reconstructions de l'espace réciproque montrent que les pics se superposent parfaitement. L'échantillon reste un monocristal de bonne qualité sur l'intégralité de la mesure.

L'indexation des pics de diffraction indique que le cristal a une maille triclinique quelle que soit la pression. Cependant, les pics de diffraction changent à partir de 13.6 GPa. Sur la Figure IV.1, une plus grande maille apparaît à 14 GPa, se manifestant par plus de pics, un changement d'orientation du réseau réciproque et des angles différents par rapport à la reconstruction du plan ($hk0$) à 13 GPa.

Les pics de diffractions sont décrits par une maille de groupe d'espace $P-1$ dont les paramètres en fonction de la pression sont représentés sur la Figure IV.2. Les paramètres de maille a , b et c diminuent uniformément entre 0 et 13.6 GPa, et les angles α , β et γ diminuent pour s'approcher de 90 °.

Après maintien sous 13.6 GPa de l'échantillon pendant plusieurs dizaines d'heures, nous observons une transition de phases structurale. Il en résulte une nouvelle structure, avec de nouveaux paramètres de maille.

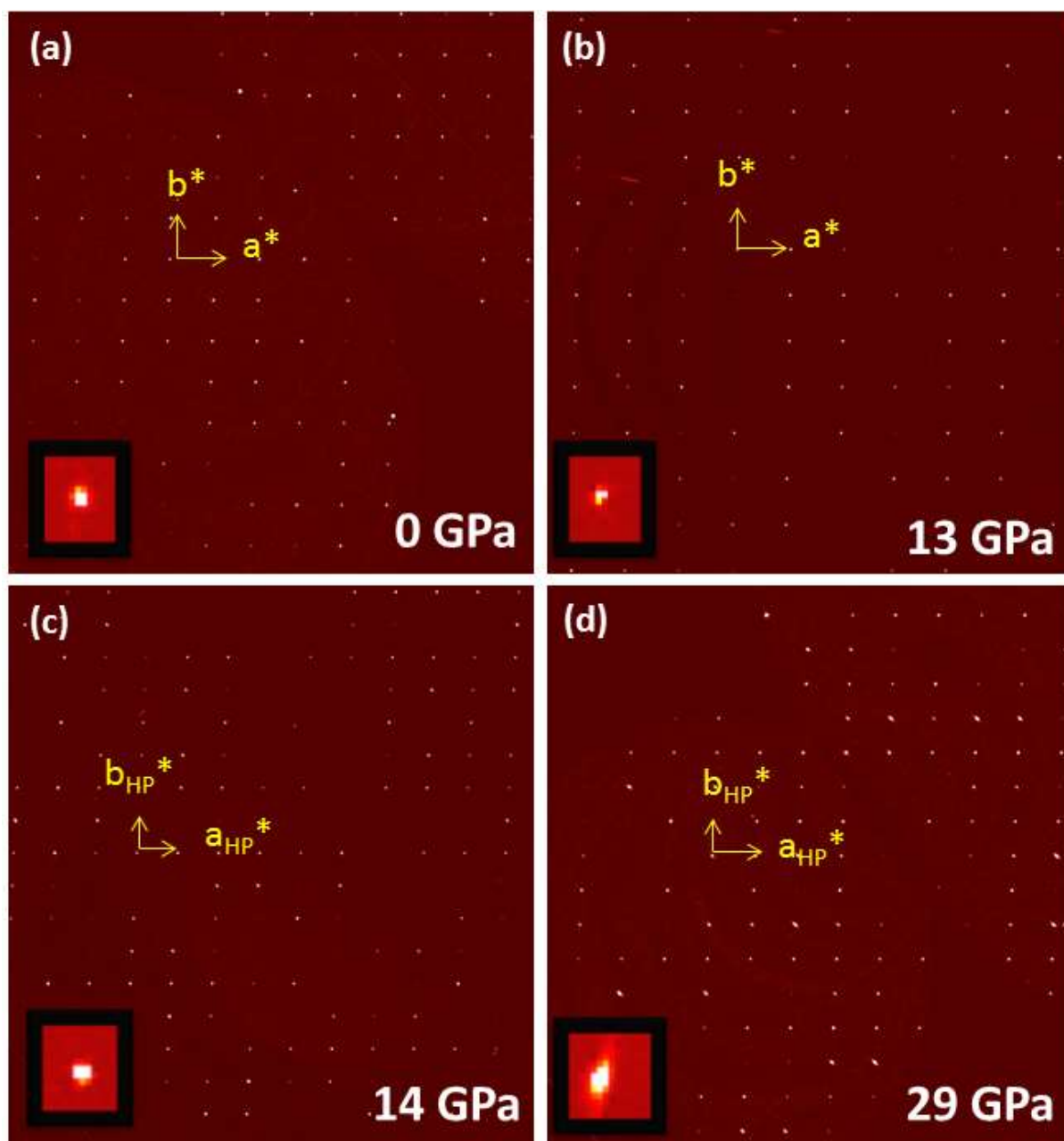


Figure IV.1 : Reconstruction du plan $(hk0)$ de l'espace réciproque pour α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ à 0, 13, 14 et 29 GPa. L'encart représente un agrandissement d'un pic de diffraction.

Nous appelons cette nouvelle structure, α_{HP} -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ (HP pour Haute Pression) et ces paramètres de maille : a_{HP} , b_{HP} , et c_{HP} afin de pouvoir discuter de cette maille sans créer de confusion avec la phase α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$.

Les paramètres de la nouvelle structure haute pression sont : $a_{HP} = 10.1113(2)$ Å, $b_{HP} = 14.1429(3)$ Å, $c_{HP} = 17.4281(2)$ Å, $\alpha = 107.724(5)$ °, $\beta = 99.669(4)$ °, et $\gamma = 89.968(2)$ °. Les nouvelles valeurs des angles α et β sont plus éloignées de 90 °, contrairement à γ . Le volume de la maille a doublé, il est de $2336.8(3)$ Å 3 à 13.7 GPa. Néanmoins, certains paramètres de maille ont des valeurs proches au moment de la transition : comme c et c_{HP} , b et a_{HP} , ainsi que b_{HP} et 2^*a (tracé sur la Figure IV.2).

Entre 13.6 et 30 GPa, les paramètres a_{HP} , b_{HP} et c_{HP} diminuent uniformément. Les angles α et β diminuent, et γ augmente pour se stabiliser autour de 90 ° à partir de 20 GPa.

La comparaison des paramètres de maille de la phase α et α_{HP} -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ au moment de la transition, et le fait que le volume de la maille α_{HP} -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ est deux fois supérieur au volume de la maille α , nous amène à conclure que la maille de α_{HP} -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ contient deux fois plus d'unités de formule que la maille α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$, soit $Z = 4$.

La Figure IV.3 représente le volume de maille normalisé par le nombre d'unité de formule par maille ($2*V/Z$) en fonction de la pression pour α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ et α_{HP} -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$, modélisé par les équations d'état de Vinet (équation 25) respectives, dont les paramètres sont rassemblés dans le Tableau IV-12. Le volume de la maille diminue uniformément jusqu'à 13.6 GPa. Une variation du volume normalisé de 1 % est mesurée au moment de la transition. Puis, entre 13.6 et 30 GPa la diminution uniforme du volume se poursuit.

La transition de phase structurale est réversible, c'est-à-dire que la phase α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ réapparaît lorsque la pression diminue. Les variations des paramètres de maille et des volumes sont réversibles également.

Les paramètres de maille mesurés sont cohérents avec les paramètres dans la littérature aussi bien à pression ambiante que sous pression (Tableau IV-1). Avec seulement quelques différences minimales de volume de maille (< 1 %). Cependant les valeurs obtenues à $p = 0.74$ GPa sont très différentes de celles publiées par Kondo ($p = 0.75$ GPa)³³. Ceci s'explique par l'endommagement du dispositif de Kondo pendant ses expériences. Ses résultats sont donc à relocaliser à une pression plus basse (autour de 0.3 GPa selon nos données). Pour une pression de 0.3 GPa nos résultats concordent. Nos résultats sont également en accord avec les paramètres de maille normalisés publiés par Tamura en 2002 entre 0 et 2 GPa³² (Tableau II-1). En conclusion notre cristal a le même comportement que les cristaux de α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ étudiés précédemment.

p (GPa)	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	$V(\text{Å}^3)$	Réf.
0	9.180 (2)	10.798 (4)	17.403 (5)	96.95 (2)	97.94 (2)	90.82 (2)	1695.2	Ce travail
0	9.211 (2)	10.850 (4)	17.488 (5)	96.95 (2)	97.97 (2)	90.75 (2)	1717.35	²⁸
0	9.172 (7)	10.785 (7)	17.39 (7)	96.92 (3)	97.92 (3)	90.87 (3)	1690.3	²⁹
0	9.184 (1)	10.804 (2)	17.442 (2)	96.96 (1)	97.93 (1)	90.85 (1)	1700.42	³⁰
0	9.188	10.809	17.426	96.973	97.929	90.819	1700.5	³³
0.74	8.875 (2)	10.536 (2)	17.215 (3)	96.719 (5)	97.705 (5)	90.74 (2)	1583.7 (3)	Ce travail
0.75	8.9825	10.6291	17.3006	96.818	97.704	90.767	1624.42	³³
1.76	8.665 (2)	10.3677 (2)	17.077 (3)	96.663 (5)	97.483 (5)	90.673 (2)	1510.3 (3)	Ce travail
1.76	8.6355	10.3480	17.0650	96.6280	97.4210	90.8040	1501.4	³³
2.0	8.6185 (2)	10.3316 (2)	17.047 (3)	96.653 (5)	97.456 (5)	90.6532 (15)	1494.4 (3)	Ce travail
12.9	7.6772 (2)	9.62383 (14)	16.375 (3)	96.574 (4)	96.975 (5)	90.2832 (14)	1192.7 (2)	Ce travail

Tableau IV-1 : Paramètres de maille de α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ sous pression et à température ambiante. Les chiffres entre parenthèses représentent la déviation standard.

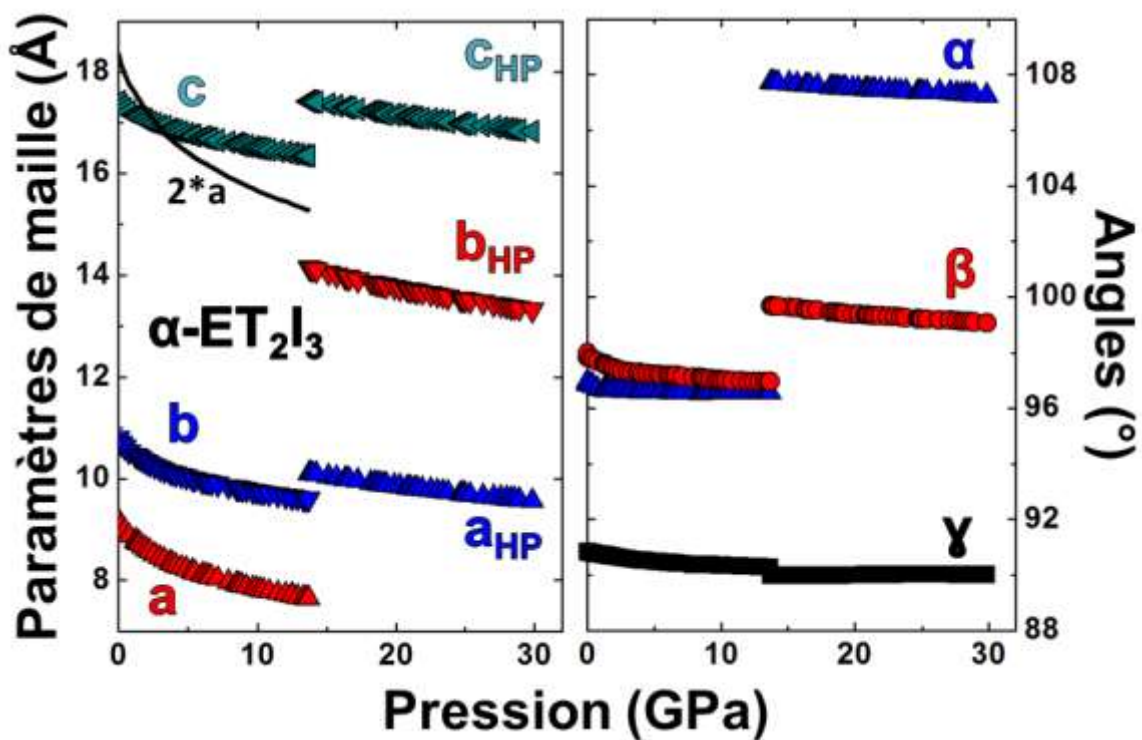


Figure IV.2 : Représentation des paramètres de maille mesurés à $T = 298 \text{ K}$ en fonction de la pression pour α -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$.

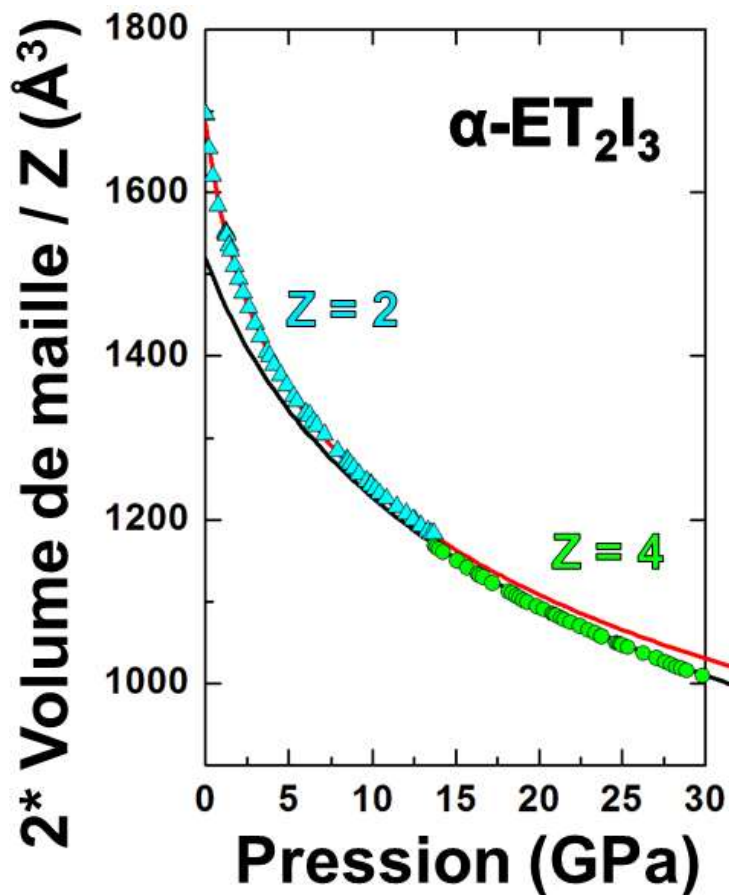


Figure IV.3 : Volume normalisé en fonction de la pression pour α -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$ en cyan, et α_{HP} -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$ en vert, modélisés par les équations d'état de Vinet.

1.1.2. Diffusion Raman de α -(BEDT-TTF)₂I₃ sous pression $0 \leq p \leq 21$ GPa

De nombreuses études de la diffusion Raman sont disponibles dans la littérature concernant α -(BEDT-TTF)₂I₃ et ses polymorphes. Certaines d'entre elles traitent de la substitution des atomes par leurs isotopes, afin de pouvoir relier les décalages en fréquence aux liaisons¹¹⁷, d'autres s'intéressent à la transition M-I^{49, 50}.

Un des moyens de caractériser l'ordre de charge qui s'établit dans la phase isolante est de suivre l'évolution des décalages Raman pour les doubles liaisons carbone de la molécule BEDT-TTF. La diffusion Raman a donc été utilisée pour étudier la suppression de la transition M-I par l'application d'une pression hydrostatique, ainsi que l'apparition d'une phase supraconductrice sous pression uni-axiale dans α -(BEDT-TTF)₂I₃^{61, 118, 119}.

La diffusion Raman de α -(BEDT-TTF)₂I₃ sous pression a été utilisée afin de caractériser la nouvelle phase haute pression découverte. Les spectres de diffusion Raman sont obtenus en deux acquisitions (de -200 à 1200 cm⁻¹ puis de 800 à 2200 cm⁻¹) sur notre dispositif comme présenté sur la Figure IV.4. Le décalage Stokes est mesuré en cm⁻¹. L'échantillon est orienté afin d'obtenir un maximum d'intensité sur les raies de diffusion Raman, sans se soucier de la polarisation.

1.1.2.1. Etudes des décalages Raman pour le triiodide

La Figure IV.5 représente les décalages Stokes (50 et 600 cm⁻¹) de la diffusion Raman de α -(BEDT-TTF)₂I₃ pour plusieurs pressions. Ces spectres montrent plusieurs raies qui peuvent être indexées aux modes de vibration de l'anion I₃⁻. Il y a le mode de vibration d'extension symétrique à 110 cm⁻¹ avec la raie la plus intense, la vibration d'extension anti-symétrique à 145 cm⁻¹, et les deux modes de vibration de flexions dégénérés entre 50 et 70 cm⁻¹. Nous observons la transition de phase structurale α -(BEDT-TTF)₂I₃ \rightarrow α_{HP} -(BEDT-TTF)₂I₃ sur les spectres Raman, elle se traduit par un saut des raies du triiodide vers les faibles énergies. Le déplacement de la raie la plus intense en fonction de la pression a été modélisé par l'équation 33 ci-dessous, et les paramètres sont obtenus réunis dans le Tableau IV-2. Le paramètre δ_0 est moins élevé dans la phase haute pression que dans la phase α -(BEDT-TTF)₂I₃, ce qui signifie que le décalage Raman varie plus vite en fonction de la pression dans la phase α -(BEDT-TTF)₂I₃ que dans la phase α_{HP} -(BEDT-TTF)₂I₃.

$$\omega(P) = \omega_0 * \left(1 + \frac{\delta_0}{\delta'} * p\right)^{\delta'} \quad (33)$$

Avec :

$$\delta_0 = \left(\frac{d \ln(\omega)}{dp}\right)_{p=0} \quad (34)$$

$$\delta' = \frac{d\delta_0}{dp} \quad (35)$$

Phase	ω_0 (cm ⁻¹)	δ_0	δ'
α	109.9 (2)	0.13 (3)	0.14 (1)
α_{HP}	95 (40)	0.05 (12)	0.4 (4)
β	118 (2)	0.030 (5)	0.5 (2)
κ	110.6 (6)	0.025 (3)	0.4 (1)

Tableau IV-2 : Paramètres de l'équation 33 obtenus pour la modélisation du décalage Raman de la raie du mode extension symétrique du triiodide en fonction de la pression pour α , α_{HP} , β et κ - $(BEDT-TTF)_2I_3$. Les chiffres entre parenthèses représentent la déviation standard.

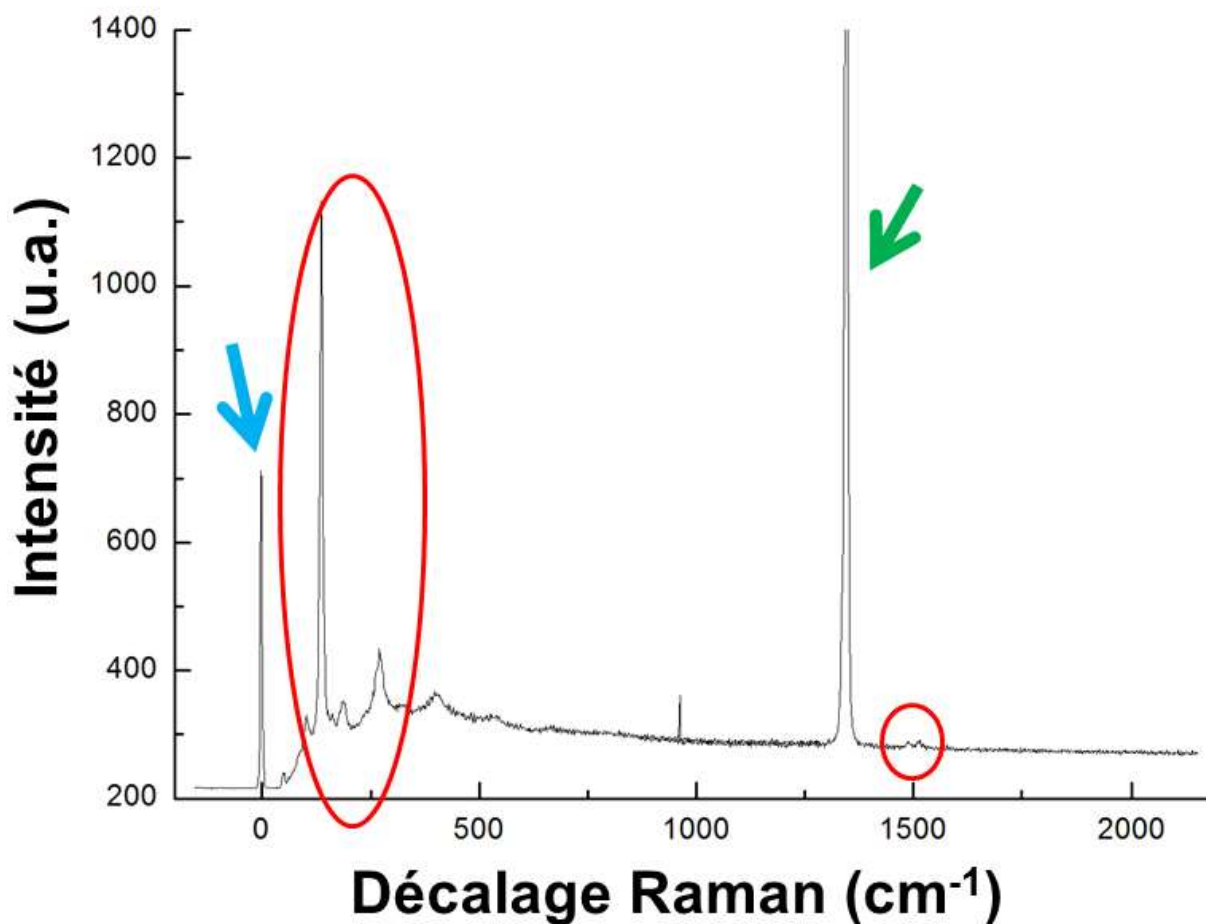


Figure IV.4 : Représentation d'un spectre Raman mesuré à $T = 298$ K et $p = 2$ GPa. La flèche bleue pointe sur la diffusion Rayleigh qui passe à travers le bouclier, la flèche verte pointe sur le signal du diamant, le cercle rouge à gauche montre les décalages pour le triiodide, et le cercle rouge à droite montre les décalages des liaisons C = C.

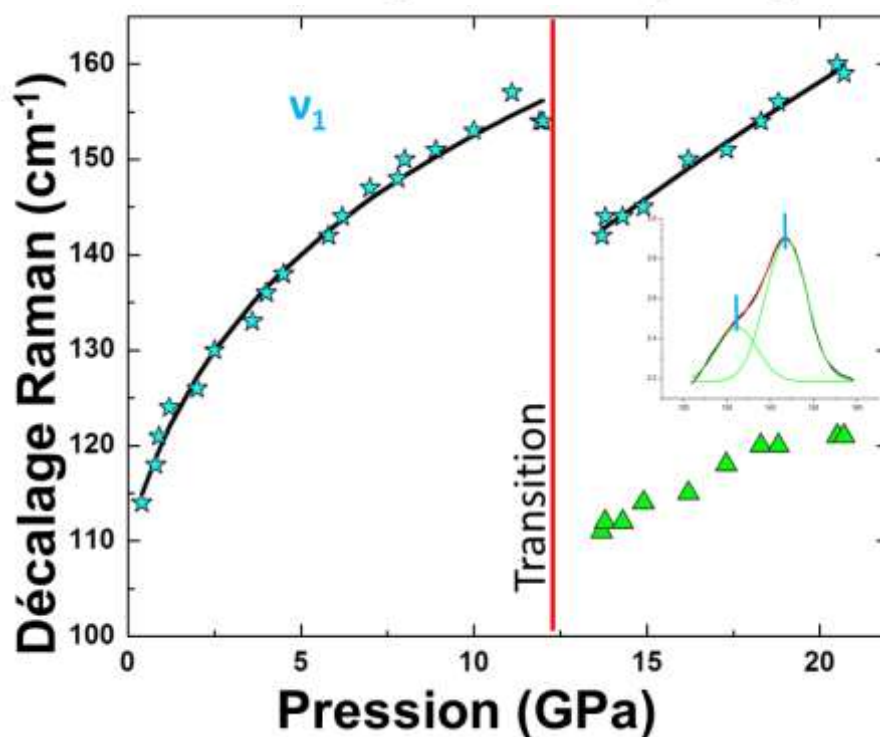
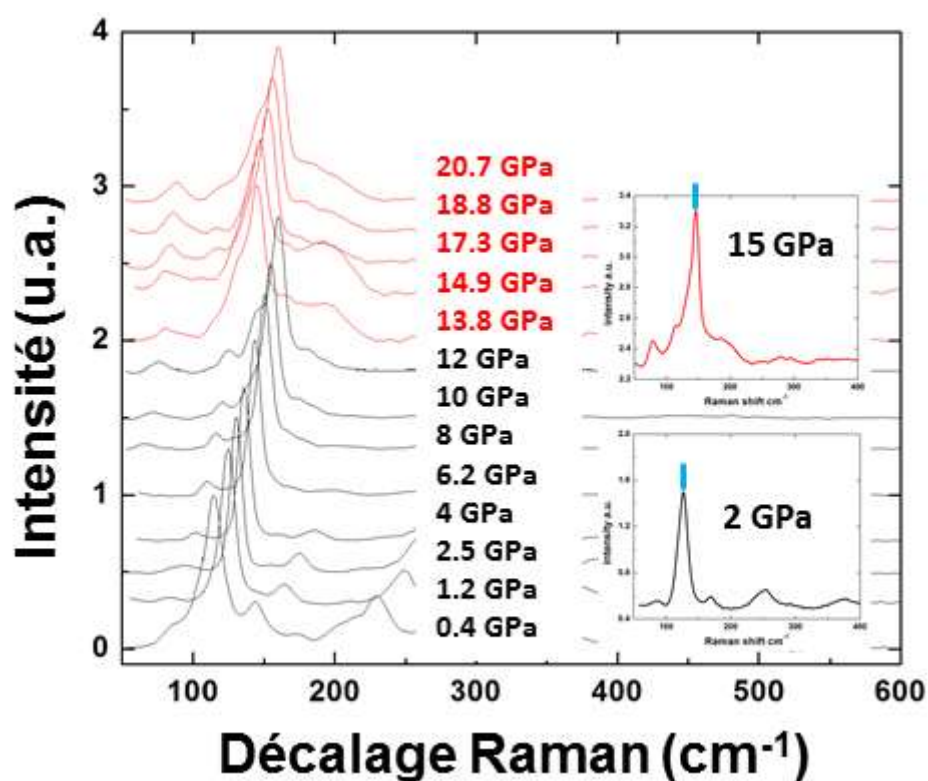


Figure IV.5 : Spectre Raman à $T = 298 \text{ K}$ des modes de vibration du triiodide en haut, en noir pour $\alpha-(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$, en rouge pour $\alpha_{\text{HP}}-(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$, et évolution de la raie du mode de vibration ν_1 en bleu, en fonction de la pression modélisée par l'équation 33 en bas, avec le résultat de la déconvolution en vert. La déconvolution de la raie de $\alpha_{\text{HP}}-(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ est en insert. La transition de phase structural $\alpha-(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3 \rightarrow \alpha_{\text{HP}}-(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ est bien visible.

1.1.2.2. Etude des décalages Raman pour les doubles liaisons carbone - carbone

La Figure IV.6 représente les décalages Stokes (1400 et 1700 cm^{-1}) de la diffusion Raman de $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ pour plusieurs pressions. Ces spectres montrent les raies des décalages Raman des liaisons C = C, indexées suivant une précédente étude de la diffusion Raman sous pression et basse température⁴⁹. Au cours de la transition de phase structurale, les raies des liaisons C = C passent de deux à trois, et les intensités relatives sont redistribuées.

La raie de droite devient la plus intense à la place de la raie de gauche. Les décalages Raman des liaisons C = C sont très compliqués à examiner car elles sont le résultat de la vibration de plusieurs liaisons dans la molécule BEDT-TTF. Les atomes de carbone sont reliés à des atomes de soufre dans la molécule BEDT-TTF, qui doivent être pris en compte et finalement la vibration résultante est une superposition de plusieurs modes de vibrations de plusieurs liaisons¹¹⁷. La variation du décalage Raman en fonction de la pression a été modélisée par une droite l'équation 36, et les paramètres obtenus ont été rassemblés dans le Tableau IV-3. Les vitesses de variation du décalage Raman en fonction de la pression obtenues pour la phase $\alpha_{\text{HP}}\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ sont moins élevées que celles calculées pour les modes a_2 et b_1 de la phase $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$.

$$\omega(P) = \omega_0 + \frac{d\omega}{dp} * p \quad (36)$$

Phase	Mode	ω_0 mesurée (cm^{-1})	ω_0 calculée (cm^{-1})	$d\omega/dp$ ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)
α	a_2	1492	1491.3 (8)	4.9 (1)
	b_1	1471	1468.8 (6)	4.42 (8)
α_{HP}	1		1512 (1)	3.14 (6)
	2		1478 (1)	3.92 (8)
	3		1451 (3)	4.3 (2)
β	a_2	1494	1493.7 (9)	4.6 (2)
	b_1	1469	1467.7 (6)	3.2 (1)
κ	a_2	1502	1500 (1)	3.2 (1)
	b_1	1466	1468.9 (8)	3.6 (1)

Tableau IV-3 : Paramètres obtenus pour la modélisation linéaire du décalage Raman en fonction de la pression des modes de vibrations des liaisons C = C pour α , α_{HP} , β et $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$. Les chiffres entre parenthèses représentent la déviation standard.

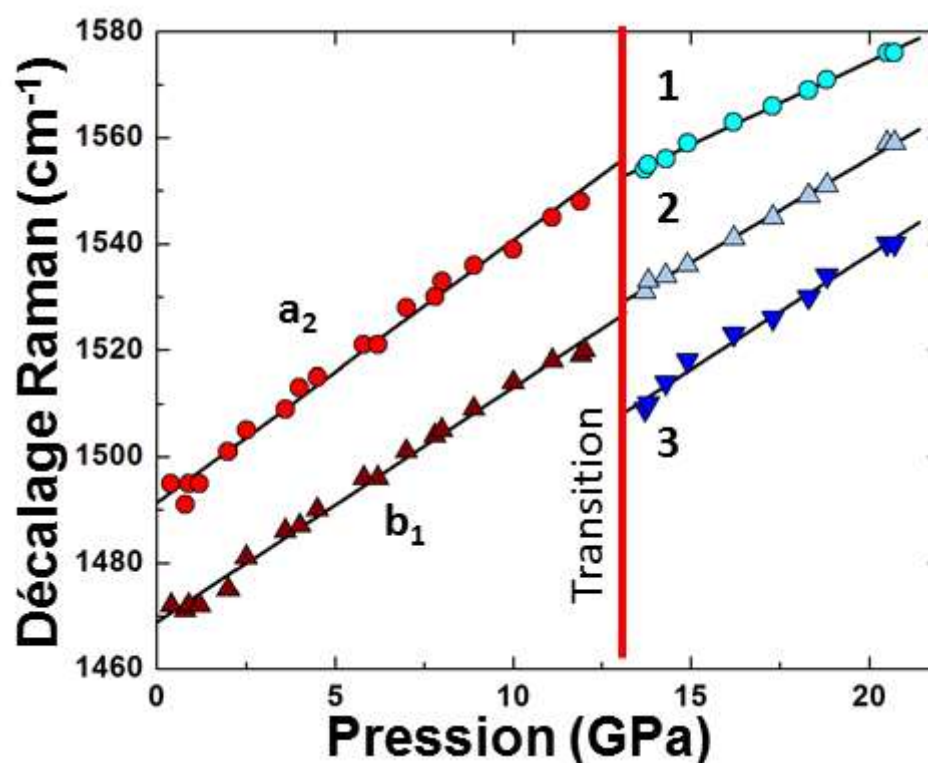
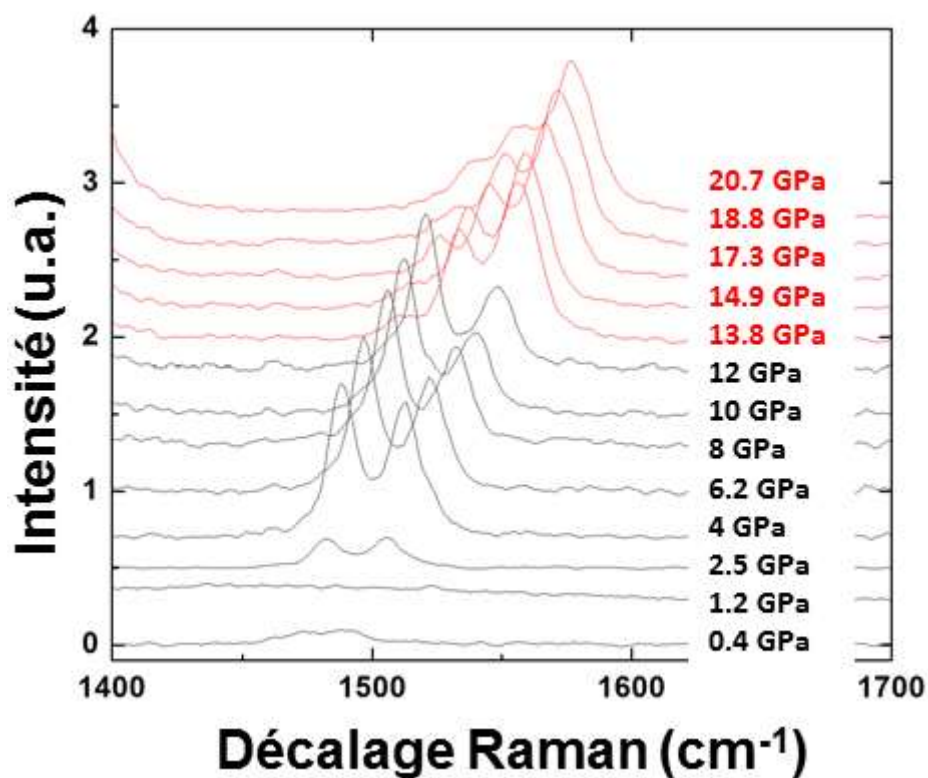


Figure IV.6 : Spectres Raman à $T = 298$ K des modes de vibration des liaisons C = C en haut, et évolutions des raies en fonction de la pression modélisées linéairement en bas pour α -(BEDT-TTF)₂I₃. En rouge le mode a_2 en rouge foncé le mode b_1 , en bleu les mode 1, 2 et 3 de α_{HP} -(BEDT-TTF)₂I₃. La transition se voit par l'apparition d'une troisième raie.

1.1.3. Distances des liaisons et angles de α -(BEDT-TTF)₂I₃ sous pression $0 \leq p \leq 13$ GPa à température ambiante $T = 298$ K

Afin de suivre l'évolution de la structure cristallographique sous pression, le motif de α -(BEDT-TTF)₂I₃ va être présenté pour trois pressions : 0, 2 et 12.9 GPa. Dans un premier temps nos résultats seront comparés à ceux disponibles dans la littérature, puis dans un second temps, l'évolution des distances sélectionnées sera présentée en fonction de la pression. Toutes les structures ont été renommées selon la nomenclature utilisée par Kondo en 2009³³, présentée sur la Figure IV.7. Les positions des atomes d'hydrogène n'ont pas été déterminées.

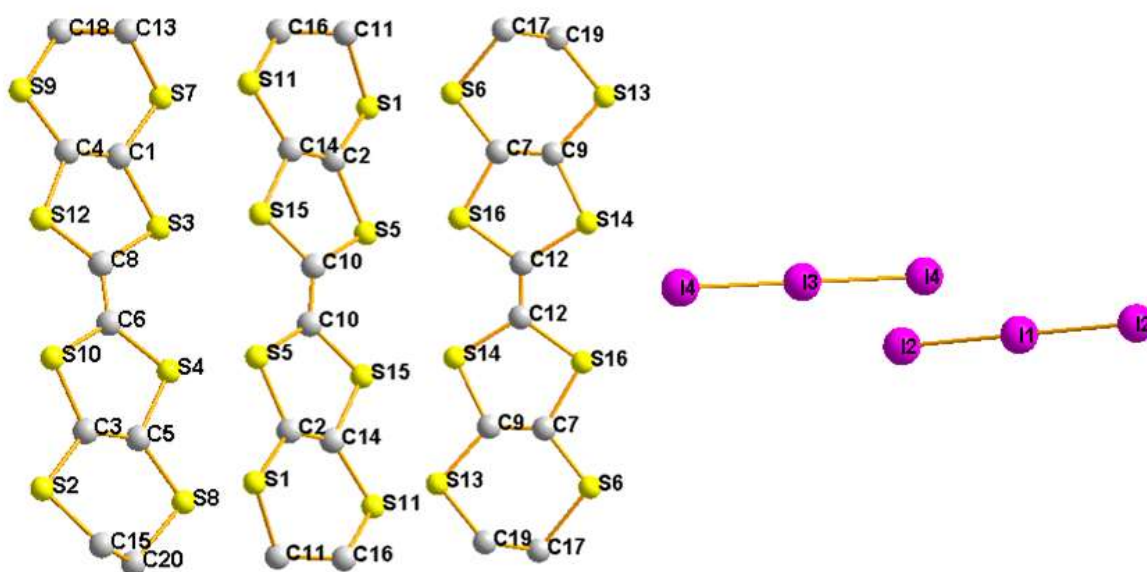


Figure IV.7 : Définition et numérotation des atomes de α -(BEDT-TTF)₂I₃. Les molécules ne sont pas orientées.

1.1.3.1. Détermination des structures pour α -(BEDT-TTF)₂I₃ à 0, 2 et 12.9 GPa

La détermination de la structure cristallographique de α -(BEDT-TTF)₂I₃ aux pressions $p = 0, 2$ et 12.9 GPa à partir de nos mesures, a été réalisée en modifiant la structure publiée par Bender²⁸ par la méthode des moindres carrés, et utilisant le logiciel Crystals¹¹⁰.

A pression ambiante, 3079 réflexions dont 1731 indépendantes ont été mesurées et une complétude de 24.9 % a été atteinte. Le calcul a porté sur 356 paramètres anisotropes sans utiliser de contraintes, 1946 réflexions ont été utilisées soit un ratio de 5.5 pics par paramètre. Le résultat a été déterminé avec un facteur $R = 5.0$ %, et est présenté sur la Figure IV.8. Les détails du calcul de la structure cristallographique sont rassemblés dans le Tableau VI-2 (annexe) et les coordonnées atomiques sont rassemblées dans le Tableau VI-3 (annexe).

A 2 GPa, 2273 réflexions dont 1466 indépendantes ont été mesurées et une complétude de 24.0 % a été atteinte. Le calcul a porté sur 356 paramètres sans utiliser de contraintes, 2189 réflexions ont été utilisées soit un ratio de 6.15 pics par paramètre. Le résultat a été déterminé avec un facteur $R = 7.1$ %, et est présenté sur la Figure IV.9. Pour six atomes de carbone (C3, C20, C6, C19, C2 et C17), les paramètres de déplacement trouvés sont aberrants, ce qui s'explique par le faible ratio de réflexions par paramètre induisant une grande erreur. Cela peut aussi être expliqué par un désordre dans le positionnement des atomes de carbone en bout de molécule dans une modulation des conformations *staggered* et *eclipsed* des cations BEDT-TTF (voir Figure II.9). Les détails du calcul de la structure cristallographique sont rassemblés dans le Tableau VI-2 (annexe) et les coordonnées atomiques sont rassemblées dans le Tableau VI-4 (annexe).

A 12.9 GPa, 2060 réflexions dont 1302 indépendantes ont été mesurées et une complétude de 24.2 % a été atteinte. Le calcul a porté sur 356 paramètres sans utiliser de contraintes, 1825 réflexions ont été utilisées soit un ratio de 5.1 pics par paramètre. Le résultat a été déterminé avec un facteur $R = 6.7$ %, et est présenté sur la Figure IV.10. Les détails du calcul de la structure cristallographique sont rassemblés dans le Tableau VI-2 (annexe) et les coordonnées atomiques sont rassemblées dans le Tableau VI-5 (annexe).

1.1.3.2. Comparaison avec les structures publiées dans la littérature

La structure publiée par Bender *et al.* à pression ambiante²⁸ et la structure publiée par Kondo *et al.* à 1.76 GPa³³ sont utilisées comme références pour la comparaison.

Nos structures contiennent les deux sortes d'empilements des cations BEDT-TTF et la disposition des anions triiodides caractéristiques de la structure de α -(BEDT-TTF)₂I₃ (telle qu'elle a été décrite plutôt). Pour comparer nos résultats avec les structures publiées les distances des liaisons C = C et des liaisons de l'iode (Tableau IV-4) ont été sélectionnés.

A pression ambiante, notre échantillon a des liaisons d'iode plus courtes de presque 0.01 Å que celle de Bender *et al.* De plus le volume de la maille de notre échantillon est également

plus petit que les études des composés iso-structuraux montrant que le volume de la maille dépend des anions.

Les distances des liaisons C = C dans la structure de Bender sont toutes situées autour de 1.34 Å. Nous obtenons des distances similaires, mais avec une erreur plus élevée. Travaillant dans une CED, un faible nombre de réflexions a été collecté pour déterminer la structure. De plus les atomes de carbone sont légers. Ces deux faits expliquent la différence d'erreur.

A 2 GPa, nos paramètres de maille sont similaires, à ceux obtenus par Kondo à 1.76 GPa et notre maille est légèrement plus petite. Cela s'explique facilement par la différence de pression. La comparaison des liaisons I - I montre très peu de différences. Les distances des liaisons C = C sont plus courtes dans la structure de Kondo (entre 1.24 et 1.29 Å) alors que dans la structure déterminée, les distances des doubles liaisons semblent rester autour de 1.34 Å. Pour ce qui est de la comparaison de l'ensemble de la structure, les autres distances sont plutôt similaires : les distances des liaisons C - S qui sont autour de 1.75 Å, les distances S ... S qui sont d'environ 3.52 Å et la longueur des cations BEDT-TTF de 11.9 Å.

En conclusion nos résultats sont cohérents avec les deux structures déjà publiées, mais nous avons des difficultés à déterminer les distances des liaisons C = C.

1.1.3.3. Comparaison des structures sous pression

Mise à part la compression des paramètres de maille et la compression des molécules, nous observons des changements dans le motif en fonction de la pression. Entre 0 et 13 GPa (Figure IV.9), le motif est toujours constitué de couches de cations et de couches d'anions alternées. La couche de cations reste formée de deux types d'empilements de BEDT-TTF, et la couche d'anions reste formée par deux types de triiodides tournés différemment sur les bords de la maille. Cependant les anions triiodides sont plus inclinés de 10 ° à 12.9 GPa par rapport à leur disposition à pression ambiante (Figure IV.10). Certaines distances qui sont importantes pour les propriétés physiques ont été sélectionnées afin de suivre l'évolution de la structure. Le Tableau IV-4 contient les distances des liaisons I - I, et les distances des liaisons C = C. Le Tableau IV-5 contient les distances des proches contacts intermoléculaires S ... S, I ... I et une distance S ... I d'un atome de soufre qui s'approche des anions triiodides plus que les autres atomes de soufre, pour les trois structures de α -(BEDT-TTF)₂I₃ à 0, 2 et 12.9 GPa. Ces distances sont représentées sur la Figure IV.11 en fonction du volume de la maille. Les distances des proches contacts S ... S et S ... I varient linéairement avec le volume de la maille. Les liaisons I - I ne varient pas linéairement avec le volume de la maille, et les distances des liaisons C = C ne sont pas suffisamment précises pour permettre d'observer une variation en fonction du volume ou de la pression, à cause de l'incertitude sur la position des atomes de carbone dans nos structures.

atome 1	atome 2	Bender 1984 ²⁸	Kondo 2009 ³³	Ce travail		
		0 GPa, (Å)	1.76 GPa, (Å)	0 GPa, (Å)	2 GPa, (Å)	12.9 GPa, (Å)
I1	- I2	2.937(1)	2.904(1)	2.928(1)	2.8971(7)	2.7894(12)
I3	- I4	2.934(1)	2.900(1)	2.9284(9)	2.8941(9)	2.7747(12)
C6	= C8	1.36(3)	1.29(1)	1.41(13)	1.45(8)	1.30(8)
C3	= C5	1.37(3)	1.35(1)	1.35(3)	1.41(3)	1.33(3)
C1	= C4	1.35(2)	1.29(1)	1.37(3)	1.31(3)	1.31(3)
C10	= C10	1.32(2)	1.29(1)	1.41(19)	1.31(12)	1.49(11)
C2	= C14	1.31(2)	1.26(1)	1.37(3)	1.35(2)	1.37(3)
C12	= C12	1.32(2)	1.24(1)	0.98(14)	1.37(13)	1.28(11)
C7	= C9	1.30(2)	1.27(1)	1.40(4)	1.39(3)	1.35(3)

Tableau IV-4 : Distances des liaisons I - I et des liaisons C = C publiées par Bender *et al.* en 1984²⁸, et par Kondo *et al.* en 2009³³ et celles déterminées par ce travail et à 0, 2 et 12.9 GPa. Les chiffres entre parenthèses représentent la déviation standard.

Atome 1	Atome 2	Distances (Å)		
		0 GPa	2 GPa	12.9 GPa
I2	... I2	3.8818(9)	3.7266(4)	3.5023(5)
I4	... I4	3.8750(9)	3.7131(4)	3.4847(5)
S9	... S14	3.5694(9)	3.3292(3)	2.9815(5)
S9	... S5	3.5888(9)	3.3553(4)	3.0267(5)
S8	... S1	3.494(1)	3.2329(2)	2.8624(3)
S8	... S5	3.4898(9)	3.3013(4)	2.9982(5)
S8	... S13	3.531(1)	3.3087(3)	2.9813(4)
S3	... S11	3.5683(9)	3.3218(4)	3.0097(5)
S3	... S6	3.5367(8)	3.3195(4)	3.0178(5)
S11	... S7	3.579(1)	3.3295(2)	2.9948(3)
S11	... S10	3.477(1)	3.2758(4)	2.9611(5)
S11	... S2	3.473(1)	3.2080(2)	2.8286(2)
S7	... I2	3.972(1)	3.7327(7)	3.3037(8)

Tableau IV-5 : Distances des proches contacts intermoléculaires déterminées à 0, 2, et 12.9 GPa. Les chiffres entre parenthèses représentent la déviation standard.

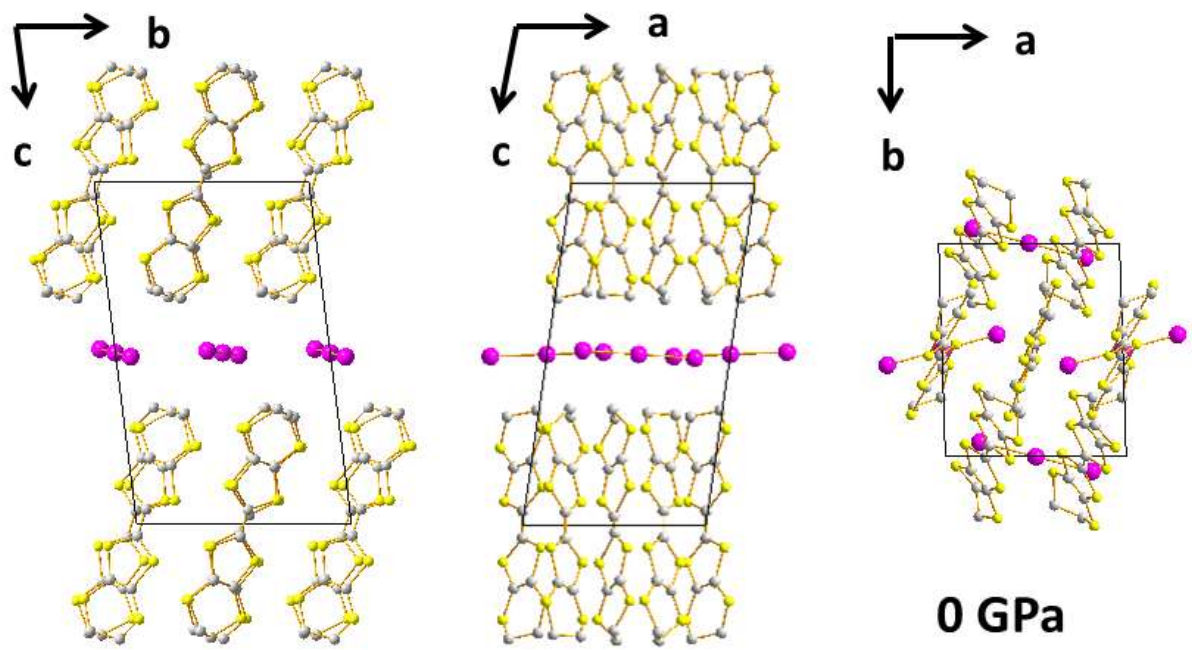


Figure IV.8 : Représentation du résultat obtenu pour le motif de α -(BEDT-TTF)₂I₃ selon ses axes principaux, à 0 GPa.

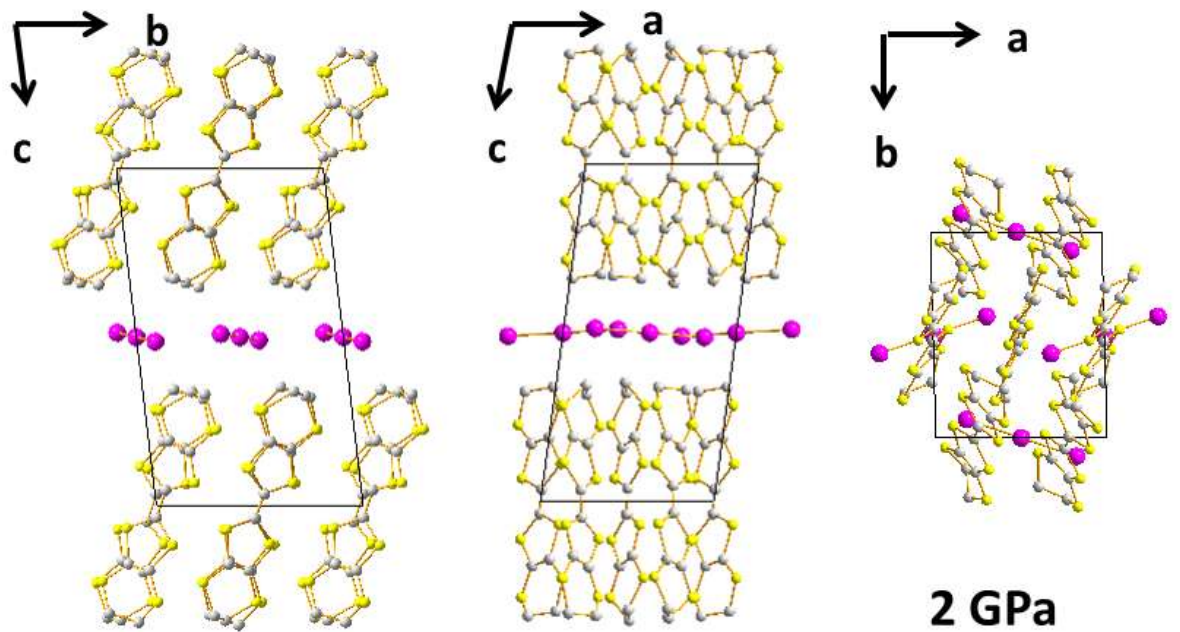


Figure IV.9 : Représentation du résultat obtenu pour le motif de α -(BEDT-TTF)₂I₃ selon ses axes principaux, à 2 GPa.

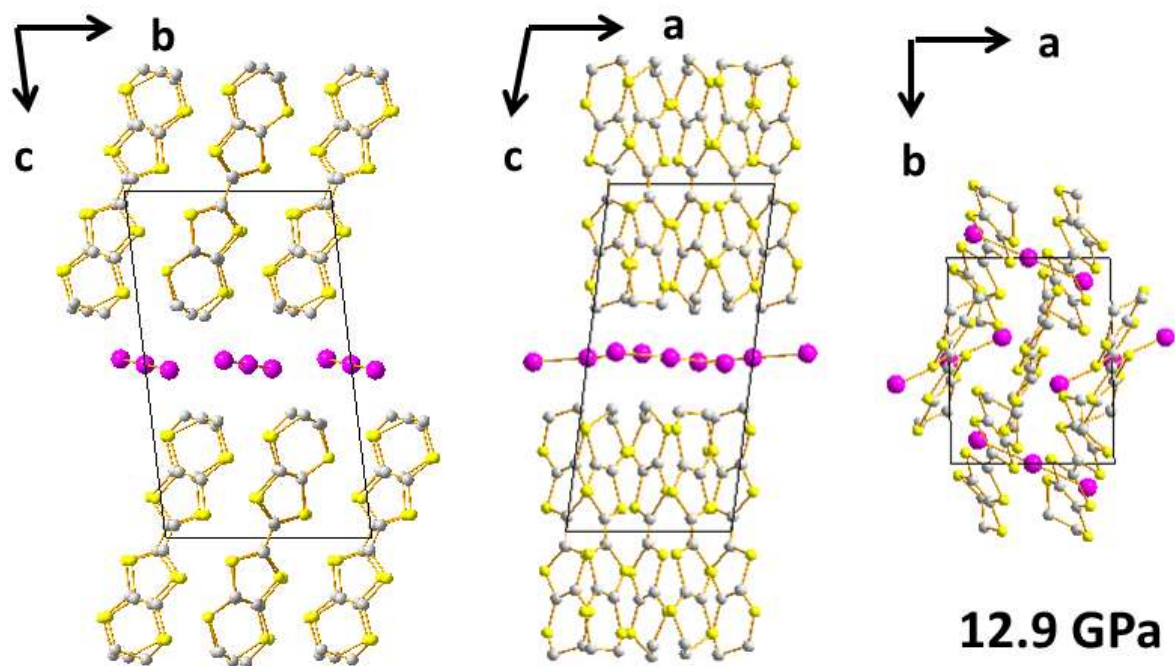


Figure IV.10 : Représentation du résultat obtenu pour le motif de α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ selon ses axes principaux, à 12.9 GPa.

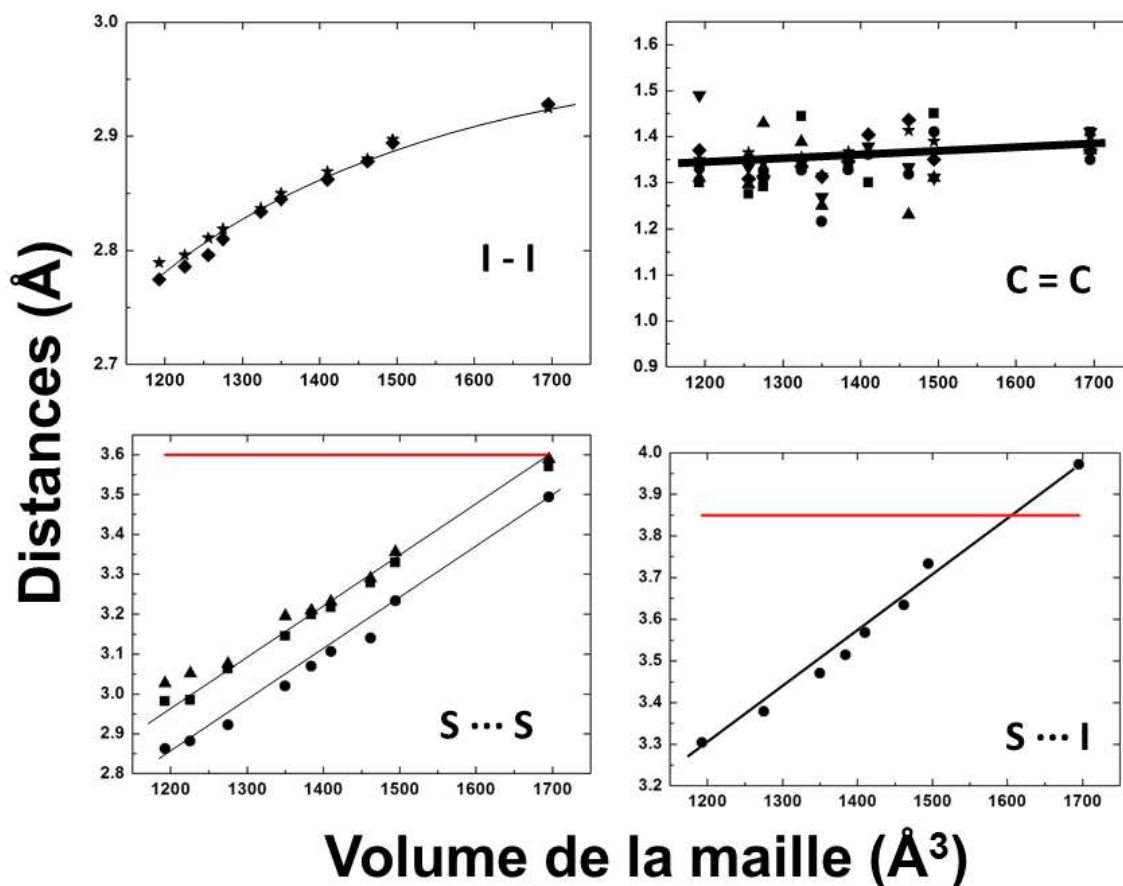


Figure IV.11 : Variation des distances des liaisons I - I, C = C, et des proches contacts intermoléculaires S ... S et S ... I, en fonction du volume de la maille. La ligne rouge indique la somme des rayons de van-der-Waals, les courbes sont des guides pour les yeux.

1.1.4. Evolution de la maille de α -(BEDT-TTF)₂I₃ sous pression $0 \leq p \leq 16$ GPa à température élevée, T = 453 K

Une étude a montré que α -(BEDT-TTF)₂I₃ se transforme après un recuit à haute température. Cette étude réalisée à pression ambiante, montre que la transition a lieu à environ 393 K et que α -(BEDT-TTF)₂I₃ se transforme à 93 % (en pourcentage de masse) en β -(BEDT-TTF)₂I₃ et à 7 % en κ -(BEDT-TTF)₂I₃^{21, 120}. Cette transition est aussi possible à des températures plus basses, mais il faut faire des recuits plus longs, 96 h à 343 K par exemple²⁰. Le cristal ainsi obtenu est assez stable pour permettre de mesurer ses propriétés physiques à basse température, et d'observer la transition supraconductrice de la phase β à 2 K, puis à 7.5 K, après avoir maintenu l'échantillon cinq heures à 100 K. Pour rappel, le recuit à 100 K est une façon de transformer la phase β_L en β_H et ainsi multiplier par quatre la température de la transition supraconductrice⁸³.

Le but de notre expérience à haute température est d'étudier l'effet de la pression sur cette transformation.

Notre expérience a été effectuée à une température de 453 K, à des pressions allant de 0.5 à 15.5 GPa. Une montée et une descente en pression ont été réalisées pour vérifier la réversibilité. L'échantillon a été placé dans une cellule à enclumes de diamant avec du néon comme milieu transmetteur de pression. La Figure IV.12 représente un agrandissement du pic de diffraction et la reconstruction de l'espace réciproque à 15 GPa. Le pic de diffraction est unique et a une taille de 4 ou 5 pixels, et la reconstruction du plan (*hk0*) de l'espace réciproque montre que le monocristal est de bonne qualité pendant toute la mesure. La Figure IV.12 représente une photographie de l'échantillon dans la cellule. Nous observons une tache noire sur l'échantillon, qui signifie qu'à 453 K le cristal subit des dommages de radiation. Ces dommages devraient se traduire sur la mesure de la diffraction des rayons X par une chute rapide de l'intensité de pics aux grands angles, ce qui n'est pas le cas ici. Les dommages visibles sur l'image sont par conséquent superficiels.

Une première mesure à 0.5 GPa et 296 K a été faite. Puis la température a été augmentée par palier jusqu'à 393 K. La pression augmente légèrement avec l'augmentation de la température, à 393 K la pression est de 0.7 GPa. 393 K, deux mesures ont été réalisées à 30 minutes d'intervalle afin d'observer d'éventuels changements dans la maille qui seraient la conséquence de la transformation de α -(BEDT-TTF)₂I₃ en β -(BEDT-TTF)₂I₃, mais aucun changement n'a été observé. La température a été augmentée jusqu'à 453 K en diminuant la pression de la membrane pour stabiliser la pression de la cellule à 0.7 GPa. A 453 K, trois mesures ont été faites à 0, 30 et 90 minutes, et aucun changement de maille n'a été observé pendant la montée en température. En 90 minutes, la pression est passée de 0.7 à 1.1 GPa dans la cellule.

La Figure IV.13 représente le volume de la maille normalisé par rapport au nombre de molécules ($2 \cdot V/Z$) en fonction de la pression à 453 K. Il est comparé à l'équation d'état de Vinet pour α -(BEDT-TTF)₂I₃ et l'équation d'état de Vinet pour α_{HP} -(BEDT-TTF)₂I₃. Les équations d'état sont calculées pour les données à température ambiante. Les paramètres de maille mesurés sont les mêmes que ceux mesurés à température ambiante, aucun effet d'expansion thermique à haute température n'a pu être mesuré. Nous observons la transition de phase α -(BEDT-TTF)₂I₃ \rightarrow α_{HP} -(BEDT-TTF)₂I₃ à une pression d'environ 13 GPa,

comme à température ambiante, à la seule différence que la transition s'effectue en quelques minutes, alors qu'à température ambiante elle s'effectue en plusieurs heures.

Plusieurs mesures à 15 GPa ont été réalisées avant de baisser la pression. Lorsque la pression diminue, la transition de phase inverse de $\alpha_{\text{HP}}\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ à $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ s'effectue autour de 9 GPa. En regardant attentivement les clichés de diffraction, des pics de la phase haute pression sont présents à partir de 12 GPa durant la montée en pression, et des pics de la phase $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ sont présents entre 13 et 9 GPa durant la descente en pression. Nous constatons un domaine de pression où les deux phases coexistent à 453 K.

En fin de l'expérience, une dernière mesure a été effectuée sur l'échantillon à 453 K à pression ambiante (cellule haute pression ouverte). Ces derniers pics de diffraction sont majoritairement décrits par une maille correspondant à $\beta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$, soit un résultat en accord avec les observations publiées dans la littérature²¹.

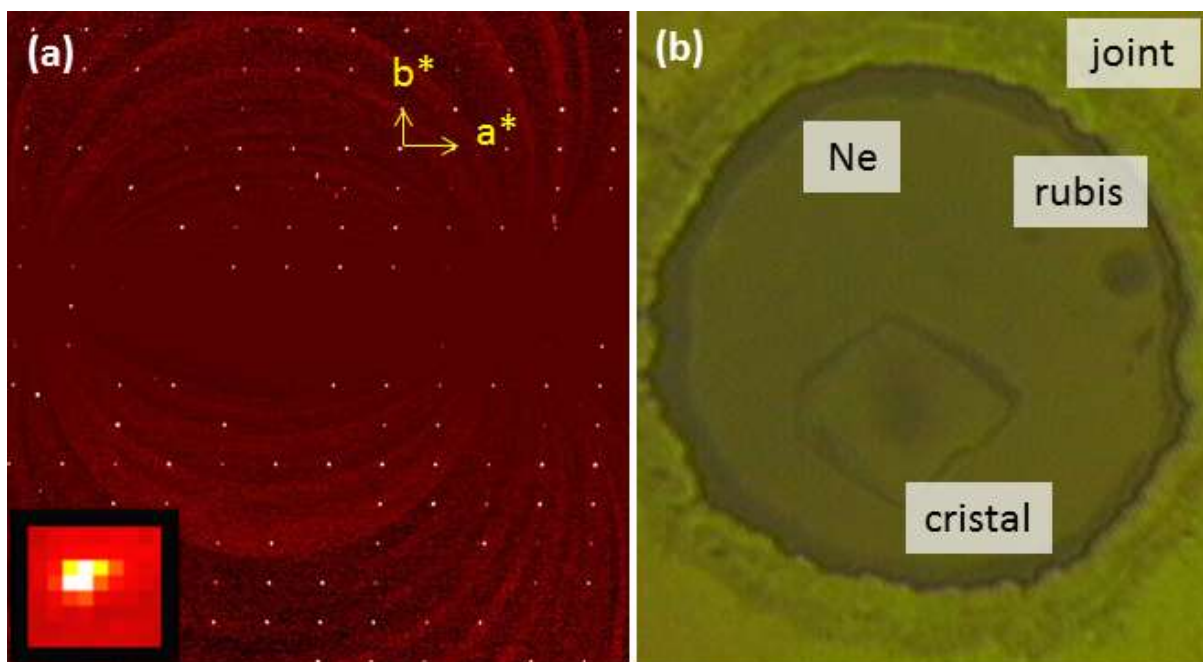


Figure IV.12 : Reconstruction du plan $(hk0)$ de l'espace réciproque (a) et une photographie de la cellule haute pression (b) pour α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ à 453 K et 15 GPa. L'encart représente un agrandissement d'un pic de diffraction.

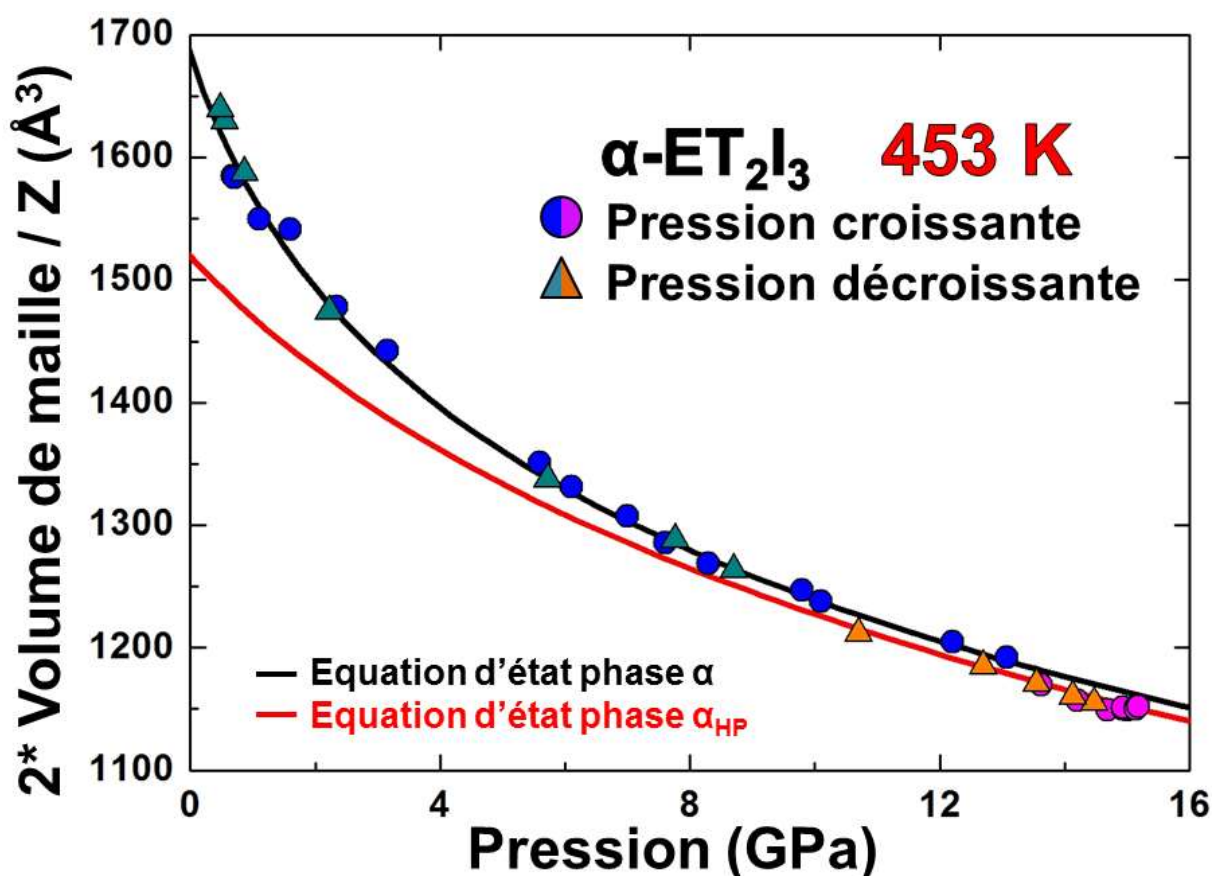


Figure IV.13 : Représentation du volume normalisé en fonction de la pression pour α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ à 453 K. L'équation d'état de la phase α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ est représentée en noir, l'équation d'état de la phase α_{HP} -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ est représentée en rouge. Les cercles représentent les données de la montée en pression et les triangles, les données de la descente en pression. Le changement de couleur indique le changement de phase.

1.1.5. Evolution de la maille de α -(BEDT-TTF)₂I₃ à basse température 50 K ≤ T ≤ 298 K et 0.5 GPa

α -(BEDT-TTF)₂I₃ subit une transition M-I à basse température qui est supprimée par la pression hydrostatique. La suppression de cette transition est progressive, la température T_{MI} baisse au fur et à mesure que la pression augmente jusqu'à environ 2 GPa où la transition disparaît totalement, comme l'illustre la Figure IV.16. Il a été rapporté que cette transition est due à l'apparition d'un ordre de charge avec un motif à rayures^{46, 47}. Les rayures sont formées par l'alternance de lignes de cations BEDT-TTF⁺ et de lignes de molécules BEDT-TTF neutres, selon l'axe cristallographique a . La différence de charge entre un cation BEDT-TTF⁺ et une molécule BEDT-TTF neutre entraîne un changement de la géométrie de la molécule. Le motif en rayures de l'ordre de charge implique que les molécules A et A' de l'empilement 1 (voir Figure II.1) ne soient pas équivalentes dans la phase isolante, alors qu'elles le sont dans la phase conductrice, où tous les cations BEDT-TTF contribuent de la même façon au transfert de charge. Le motif en rayures entraîne théoriquement la perte de la symétrie centrale de la maille, le groupe d'espace passerait alors de $P-1$ pour α -(BEDT-TTF)₂I₃ métallique à $P1$ pour α -(BEDT-TTF)₂I₃ isolant. Ce changement de groupe d'espace va être étudié ici, avec une expérience à une pression d'environ 0.5 GPa à des températures allant de 293 à 50 K.

La CED est placée dans le cryostat sur la ligne de lumière. Le cryostat effectue une rotation de -29° à 29° avec un pas de 0.5° , prenant ainsi 116 images de diffraction à chaque collecte. La Figure IV.15 représente la reconstruction de l'espace réciproque à 50 K. Le pic de diffraction est moins large à basse température avec une taille de un ou deux pixels. La reconstruction du plan ($hk0$) de l'espace réciproque montre un monocristal de bonne qualité à 50 K.

Des mesures de diffractions des rayons X sont effectuées à chaque étape. La pression est d'abord montée à 0.5 GPa à 293 K, puis la température est baissée à 200 K. Durant ce laps de temps la pression augmente jusqu'à 0.8 GPa car la cellule a eu le temps pour se relaxer. Ensuite la température est diminuée jusqu'à 50 K en prenant des mesures tous les 10 K. La pression diminue régulièrement pendant la baisse en température jusqu'à atteindre à 0.55 GPa à 50 K. La pression de la membrane a été augmentée pour compenser la baisse de pression dans la cellule. Ainsi la pression est restée entre 0.5 et 0.8 GPa durant la descente en température.

Durant la descente en température, les paramètres de maille a , b , et c varient très peu, ceci peut s'expliquer avec la variation de pression. L'angle β reste relativement constant, l'angle α diminue de 0.3° entre 300 à 50 K tandis que l'angle γ augmente de 0.3° entre 300 à 50 K. Le volume de la maille de α -(BEDT-TTF)₂I₃ varie avec la température. Cela peut s'expliquer en partie par la variation de la pression. Le volume de la maille est de 1575.3 \AA^3 à 140 K et 0.73 GPa, et de 1575.9 \AA^3 à 50 K et 0.55 GPa. La différence de pression entre ces deux températures devrait entraîner un changement de volume plus grand d'environ 25 \AA^3 , d'après la mesure à 200 K et 0.53 GPa qui montre un volume de 1603.8 \AA^3 . Nous observons un effet d'expansion thermique. Les conditions sont quasiment isobares. Le coefficient de dilatation volumique, ou coefficient de dilatation thermique isobare α exprimé dans l'équation 30 a été déterminé. Les volumes ont été corrigés d'après les différences de pression en utilisant l'équation d'état déterminée à température ambiante, en admettant

que les paramètres de l'équation d'état ne varient pas avec la température. Le coefficient de dilatation thermique isobare n'est pas forcément constant en fonction de la température. La Figure IV.14 représente la différence de volume de la maille en fonction de la température à pression constante de 0.5 GPa. Il apparaît un domaine de température (75 à 300 K) où la différence de volume à une dépendance linéaire avec la température. Le coefficient de dilatation thermique isobare a été calculé à $\alpha = 7.7 (3) 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ entre 75 et 300 K, sachant que nous n'avons pas observé de différence de volume entre 300 et 453 K. La Figure IV.16 représente la variation de la résistance de $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ en fonction de la température à plusieurs pressions, mesurées par Tajima¹²¹. Sur cette figure, nous pouvons voir que la transition M-I s'effectue autour de 100 K à 0.5 GPa. La rupture de la dépendance linéaire observée à 75 K sur la Figure IV.14 marque la transition M-I.

A 50 K, les pics de diffraction ont été décrits avec une maille de groupe d'espace $P-1$. La différence entre deux mailles de groupe d'espace $P-1$ et $P1$ est le centre de symétrie de la maille qui existe pour $P-1$ et qui n'existe pas pour $P1$. La loi de Friedel démontre que les intensités sont égales pour les pics indexés h, k, l et $-h, -k, -l$. Cette égalité est aussi vérifiée pour toutes les mailles centrosymétriques. La seule manière de différencier les groupes d'espace $P-1$ et $P1$ est de faire une expérience de diffusion anormale. Cela consiste à choisir l'énergie des photons X proche d'une raie d'absorption d'un atome du cristal. Le facteur de diffusion atomique de l'atome devient un nombre complexe, et l'existence de la partie imaginaire du facteur de diffusion atomique entraîne l'invalidité de la loi de Friedel. Dans ces conditions l'égalité entre $I(hkl)$ et $I(-h-k-l)$ dépend donc uniquement de l'existence du centre de symétrie.

Nous travaillons à environ 30 keV, donc l'expérience ne s'effectue pas dans les conditions de la diffusion anormale. Le changement de groupe d'espace peut provoquer dans notre expérience des écarts d'intensité entre $I(hkl)$ et $I(-h-k-l)$ dus à une contribution de la diffusion anormale (par exemple du soufre qui absorbe autour de 5 keV), ce qui augmenterait l'erreur d'intégration de nos données brutes. Or nos erreurs d'intégration restent très faibles à toutes les températures ; rien dans nos mesures n'indique un changement de groupe d'espace à basse température.

Si le groupe d'espace change à basse température, la détermination de la structure avec le groupe d'espace $P1$ doit apporter une nette amélioration du résultat, par rapport à la détermination de la structure avec le groupe d'espace $P-1$. Nous avons donc déterminé la structure cristallographique pour les deux groupes d'espace. Pour $P-1$, la structure publiée par Bender en 1984²⁸ a été utilisée comme modèle pour la méthode des moindres carrés. Le résultat a été déterminé avec un facteur $R = 4.5 \%$ avec les paramètres de déplacements anisotropes. Pour le groupe d'espace $P1$, la structure publiée par Kakiuchi en 2007³¹ a été utilisée comme modèle, ce modèle contient deux fois plus d'atomes. Le résultat a été déterminé avec un facteur de 4.9% pour les déplacements isotropes. L'erreur comparable obtenue pour les calculs des structures avec les deux groupes d'espace, ne permet pas de conclure qu'il y a un changement de groupe d'espace. Soit il n'y a pas de changement du groupe d'espace, soit nos données ne sont pas suffisamment précises pour différencier une structure centrosymétrique d'une structure non centrosymétrique.

Tous les détails concernant les calculs et les coordonnées atomiques des structures de groupe d'espace $P-1$ et $P1$ que nous présentons sont disponibles en annexe dans le Tableau VI-9, le Tableau VI-10 et le Tableau VI-11 respectivement.

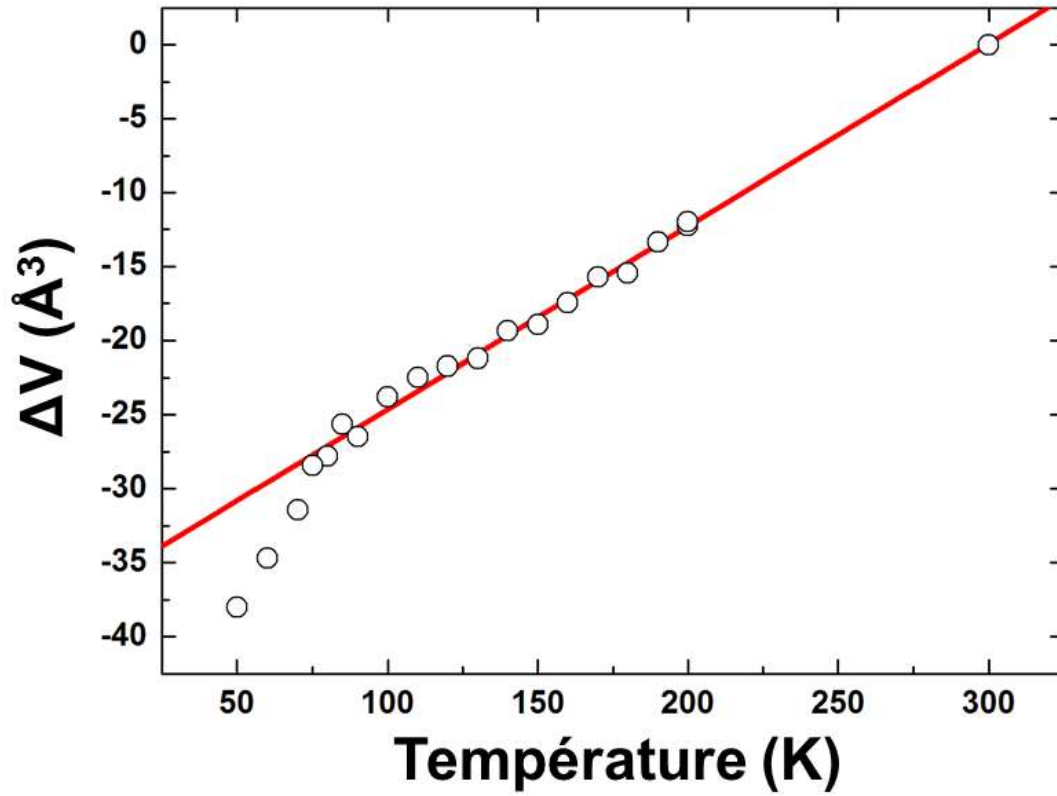


Figure IV.14 : Représentation de la différence de volume déterminée en fonction de la Température pour α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ à 0.5 GPa, modélisée par une droite. La déviation de la ligne droite coïncide avec la transition M-I.

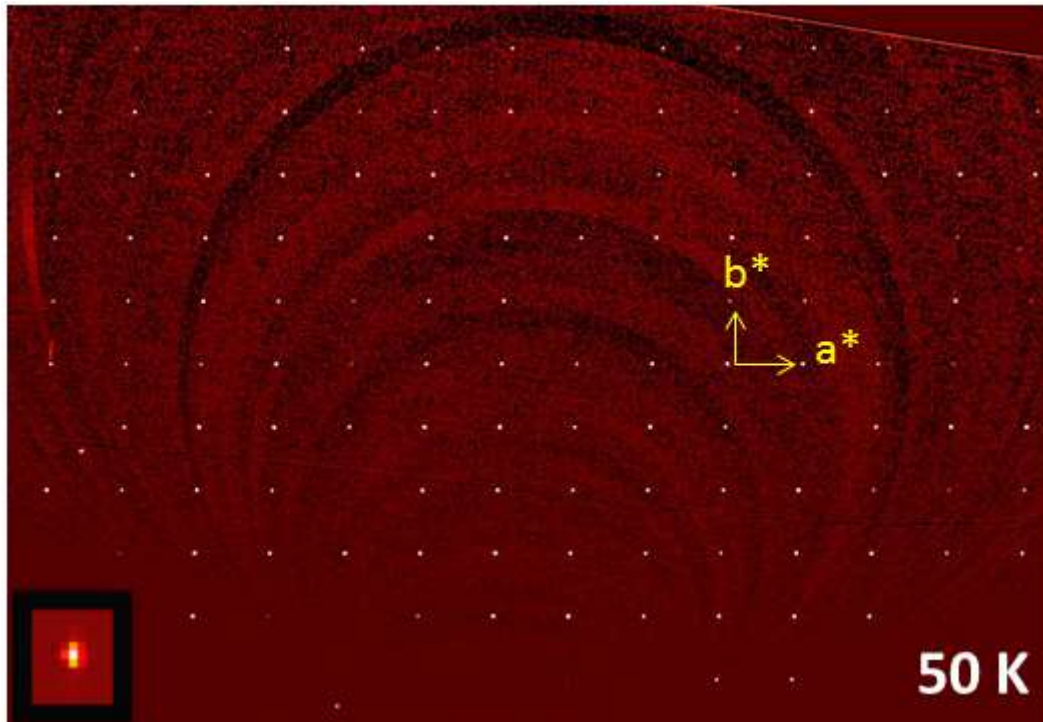


Figure IV.15 : Reconstruction du plan $(hk0)$ de l'espace réciproque pour α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ à 50 K et 0.5 GPa. L'encart représente un agrandissement d'un pic de diffraction.

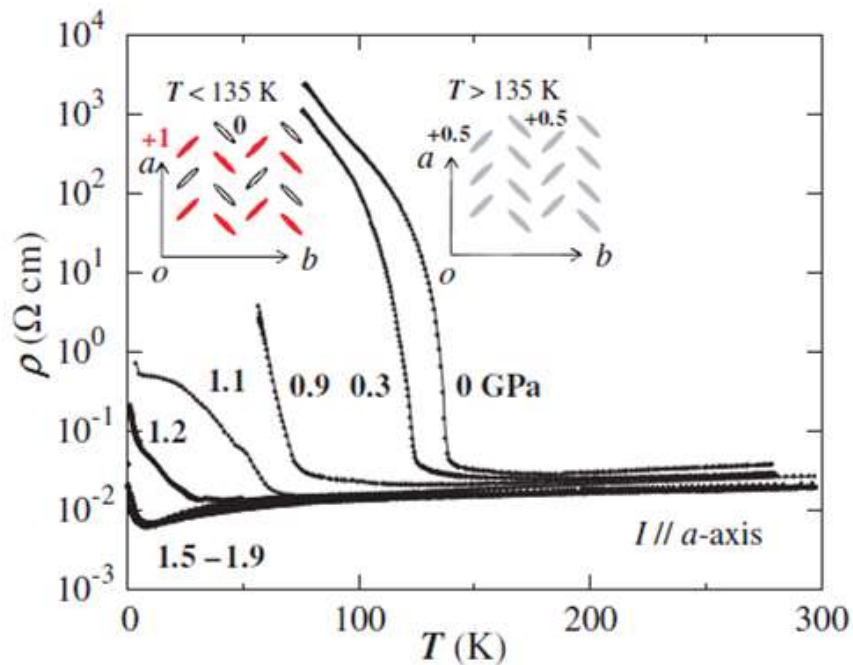


Figure IV.16 : Résistance électrique en fonction de la température sous plusieurs pressions pour α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ d'après Tajima 2006¹²¹ qui montre la suppression de la transition M-I par la pression. L'insert montre une représentation schématique selon l'axe c de l'arrangement des BEDT-TTF dans leur couche, avant et après la transition M-I.

1.2. β -(BEDT-TTF)₂I₃ sous pression $0 \leq p \leq 20$ GPa à température ambiante $T = 298$ K

1.2.1. Evolution de la maille et équation d'état de β -(BEDT-TTF)₂I₃ sous pression $0 \leq p \leq 20$ GPa

La Figure IV.17 représente une reconstruction de l'espace réciproque et un agrandissement d'un pic de diffraction pour plusieurs pressions. Les pics de diffraction sont étroits et uniques, leurs tailles varient de manière limitée avec la pression, passant de 1 pixel à pression ambiante, à 4 pixels à 10 et 20 GPa. De plus les reconstructions de l'espace réciproque, montrent que les pics se superposent parfaitement. L'échantillon est un monocristal de bonne qualité sur l'intégralité de la mesure. Nous avons rencontré plusieurs problèmes pour mesurer cet échantillon. D'une part il est difficile de trouver un monocristal de cet échantillon, et d'autre part, cet échantillon a tendance à se casser en plusieurs cristaux sous pression, c'est pourquoi nous l'avons étudié uniquement jusqu'à 20 GPa.

L'indexation des pics de diffraction indique que le cristal a une maille triclinique à toutes les pressions. Les pics de diffraction sont décrits par une maille de groupe d'espace $P-1$ dont les paramètres en fonction de la pression sont représentés sur la Figure IV.18. Les paramètres de maille a , b et c diminuent uniformément entre 0 et 20 GPa, et les angles α , β et γ augmentent en s'éloignant de 90° , ce qui signifie que la maille triclinique se tord sous l'effet de la pression. Une anomalie dans la variation de l'angle α est observable, il reste constant entre 0 et 2 GPa avant d'augmenter à partir de 2 GPa. Un autre changement apparaît lors de la compression des paramètres de maille a et b à une pression d'environ 2 GPa comme l'illustre la Figure IV.39, ce changement sera discuté au paragraphe IV)1.4. La Figure IV.19 représente le volume de la maille en fonction de la pression, modélisé par l'équation d'état de Vinet dont les paramètres sont rassemblés dans le Tableau IV-12. La maille se comprime uniformément.

A pression ambiante, les paramètres de maille sont comparés avec les paramètres publiés pour β -(BEDT-TTF)₂I₃ rassemblés dans le Tableau IV-6. Les faibles différences constatées ($\ll 1\%$) signifient que notre cristal est identique aux cristaux dont les études ont déjà été publiées.

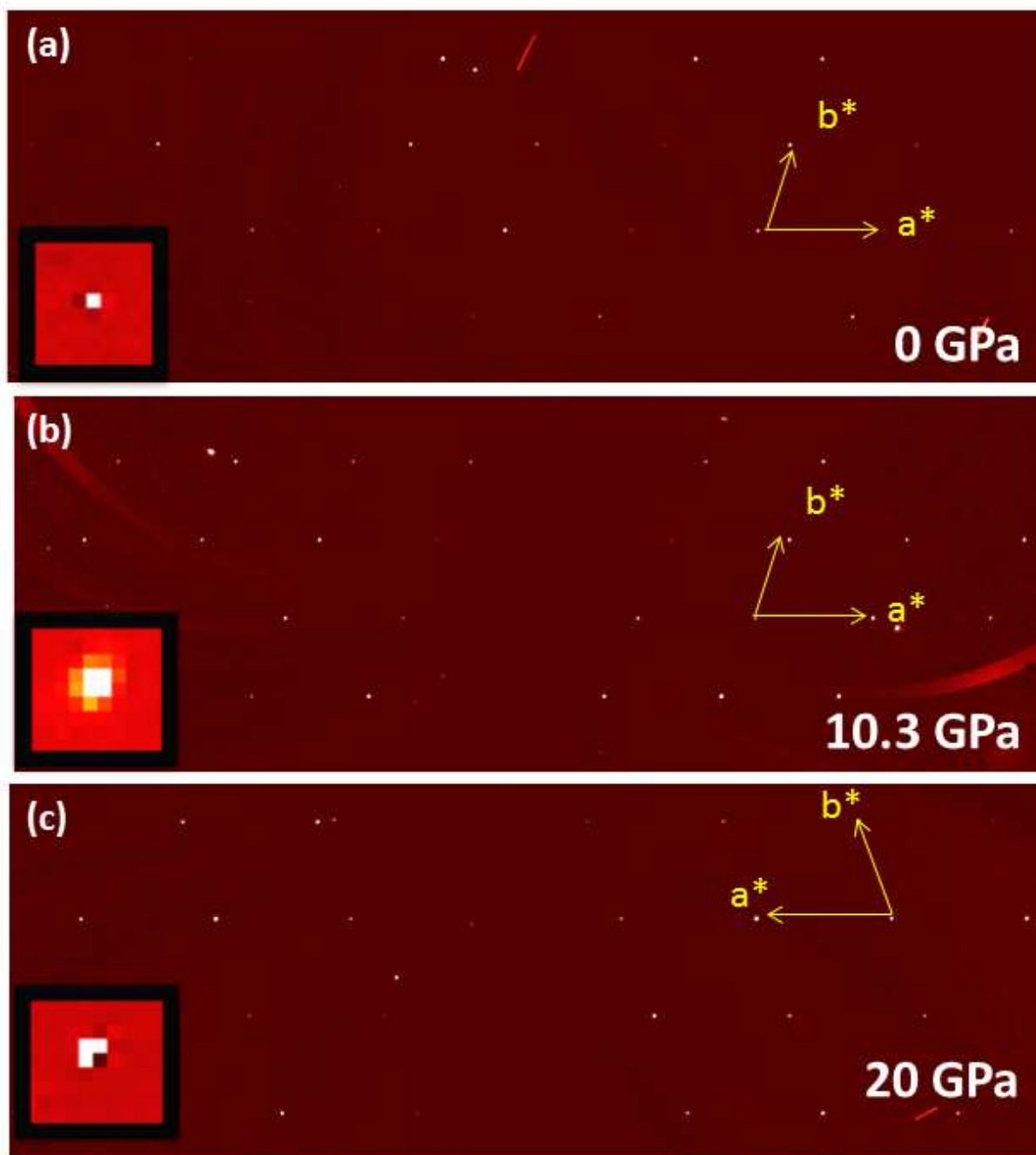


Figure IV.17 : Reconstruction du plan $(hk0)$ de l'espace réciproque pour β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ à 0, 10.3 et 20 GPa. L'encart représente un agrandissement d'un pic de diffraction.

$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	$V(\text{\AA}^3)$	Réf.
6.61144 (13)	9.1080 (9)	15.255 (4)	94.2129 (18)	95.320 (3)	109.8458 (14)	855.0 (3)	Ce travail
6.615 (1)	9.100 (1)	15.286 (2)	94.38 (1)	95.59 (1)	109.78 (1)	855.9 (2)	^{29, 30, 34, 35}
6.6081 (2)	9.0878 (2)	15.2683 (4)	94.410 (1)	95.575 (1)	109.761 (1)	852.92 (4)	²¹

Tableau IV-6 : Paramètres de maille de β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ à température et pression ambiante. Les chiffres entre parenthèses représentent la déviation standard.

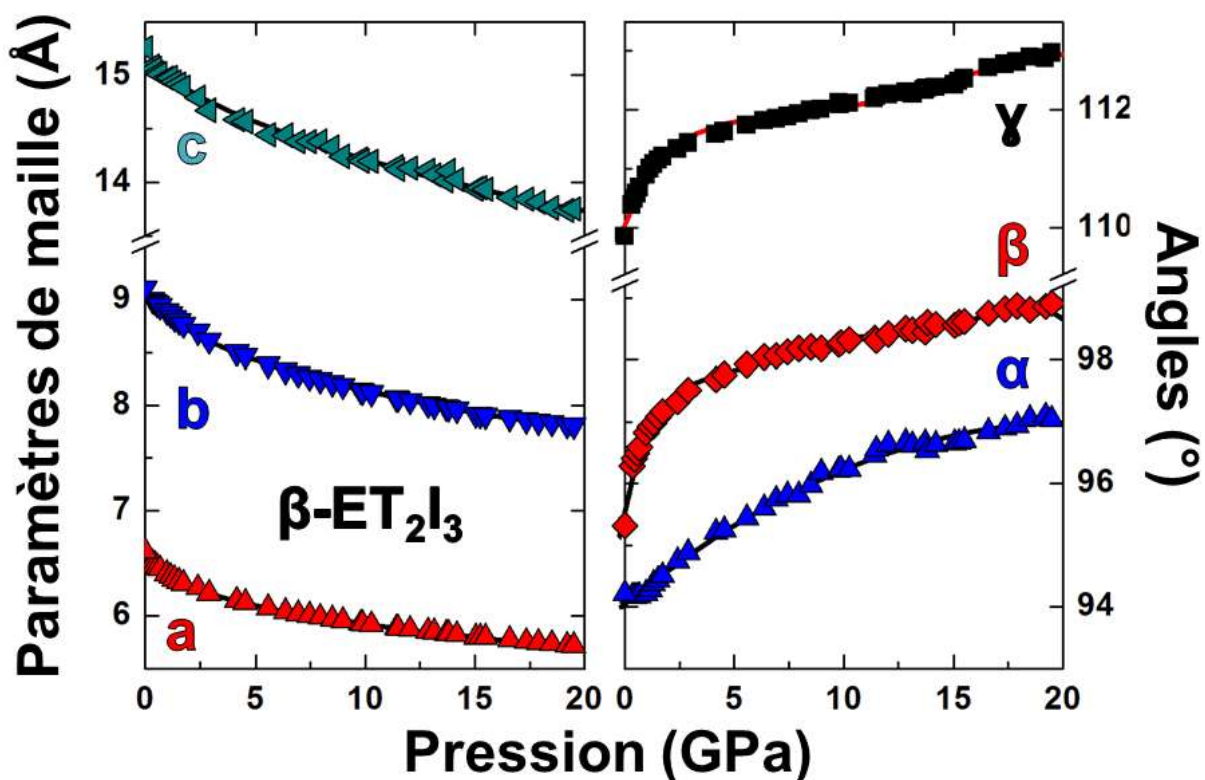


Figure IV.18 : Représentation de paramètres de maille mesurés à $T = 298 \text{ K}$ en fonction de la pression pour $\beta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$, les courbes sont des guides pour les yeux.

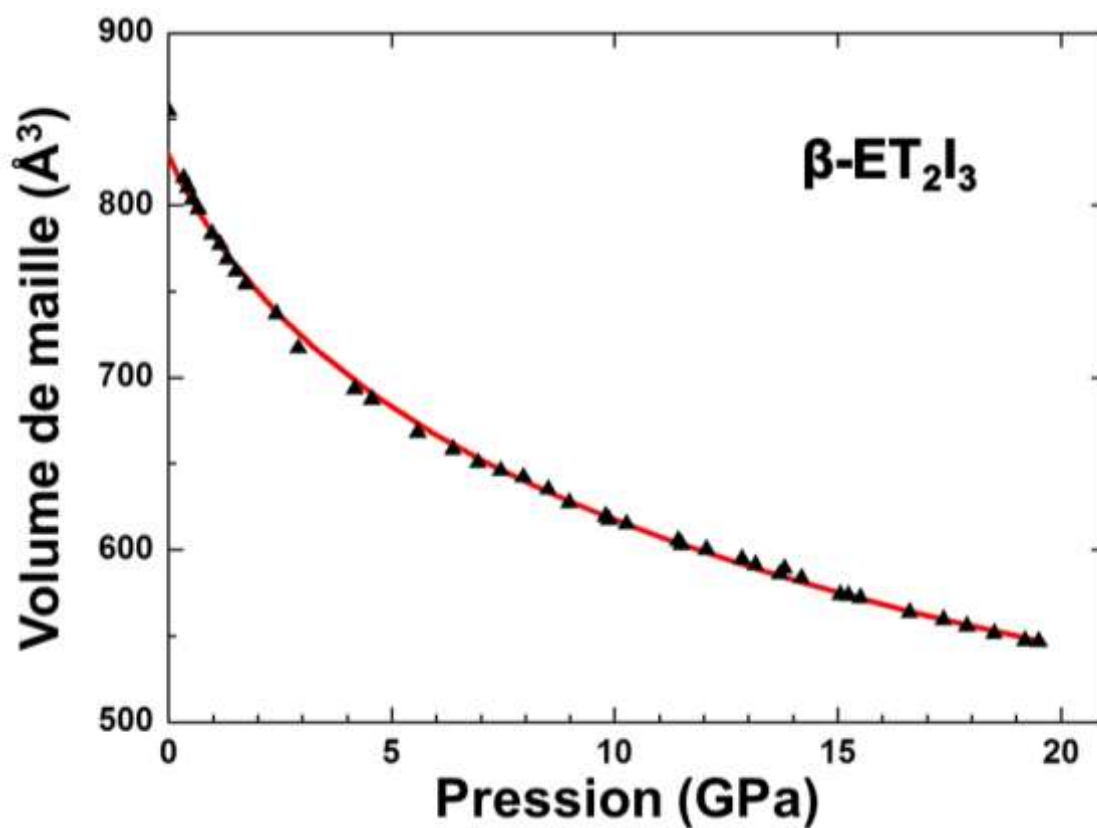


Figure IV.19 : Représentation du volume de la maille mesuré en fonction de la pression pour $\beta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ en noir, modélisé par l'équation d'état de Vinet en rouge.

1.2.2. Diffusion Raman de β -(BEDT-TTF)₂I₃ sous pression $0 \leq p \leq 10$ GPa

La spectrométrie Raman de β -(BEDT-TTF)₂I₃ a été réalisée entre 0 et 10 GPa, pour les modes de vibration des anions triiodides et pour les modes de vibration des liaisons C = C.

La Figure IV.20 représente les décalages Stokes de la diffusion Raman de β -(BEDT-TTF)₂I₃ pour plusieurs pressions entre 50 et 400 cm⁻¹. Ces spectres montrent plusieurs raies qui peuvent être indexées aux modes de vibration de l'anion I₃⁻. Seule l'évolution de la raie correspondant à la vibration d'extension symétrique en fonction de la pression est présentée. Elle se décale vers les hautes énergies avec l'augmentation de la pression. Cette raie a été modélisée par l'équation 33, les paramètres sont réunis dans le Tableau IV-2.

La Figure IV.21 représente les décalages Stokes de la diffusion Raman de β -(BEDT-TTF)₂I₃ pour plusieurs pressions entre 1400 et 1700 cm⁻¹. Ces spectres montrent les raies des décalages Raman des liaisons C = C, indexées d'après la littérature⁴⁹. L'augmentation de la pression décale les raies vers les hautes énergies. La variation du décalage Raman en fonction de la pression a été modélisée par une droite (l'équation 36), et les paramètres obtenus ont été rassemblés dans le Tableau IV-3.

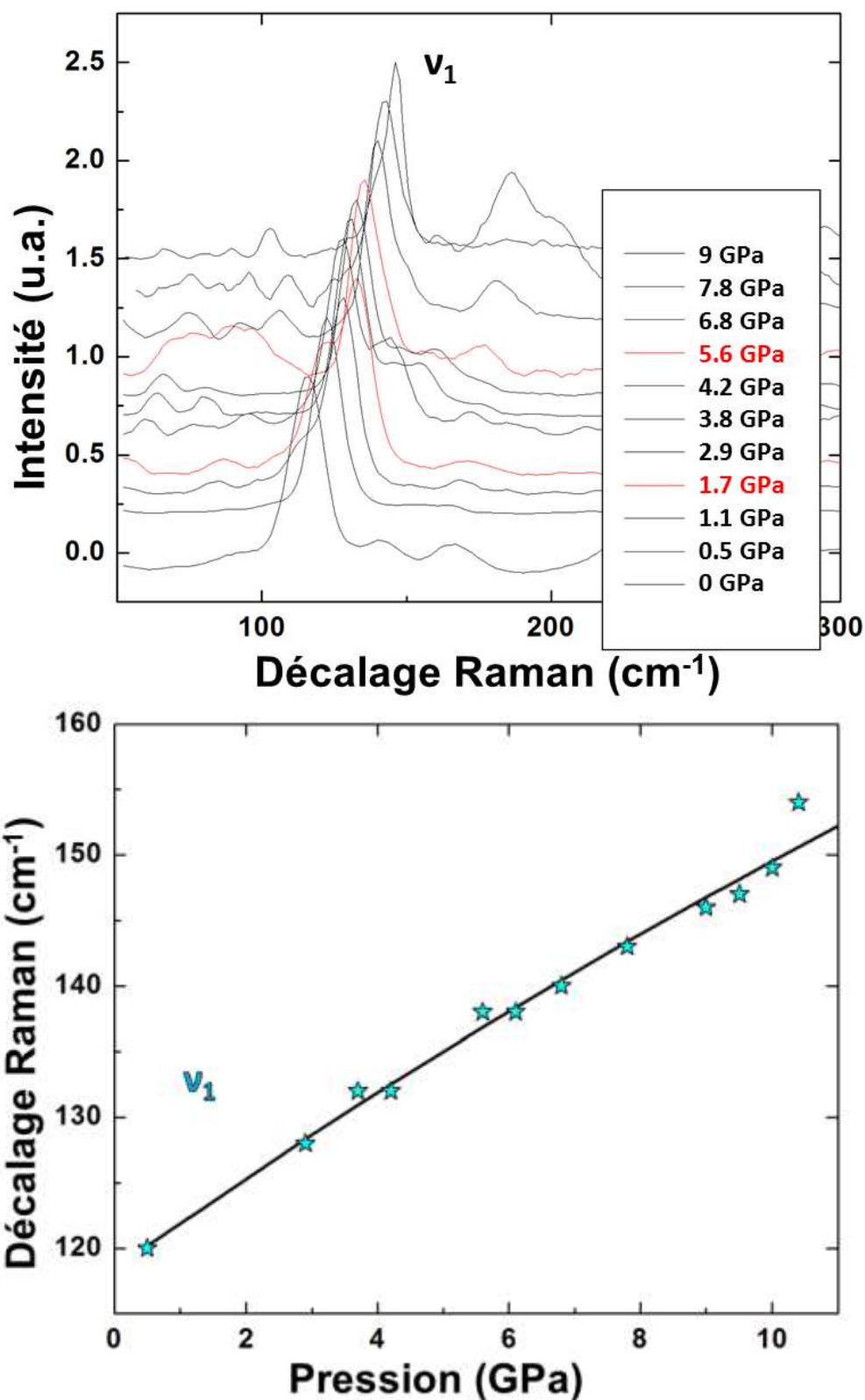


Figure IV.20 : Spectre Raman à T = 298 K des modes de vibration du triiodide en haut, et évolution de la raie du mode de vibration ν_1 en fonction de la pression modélisée par l'équation 33 en bas pour β -(BEDT-TTF)₂I₃. Un spectre sur quatre est en rouge pour suivre la légende.

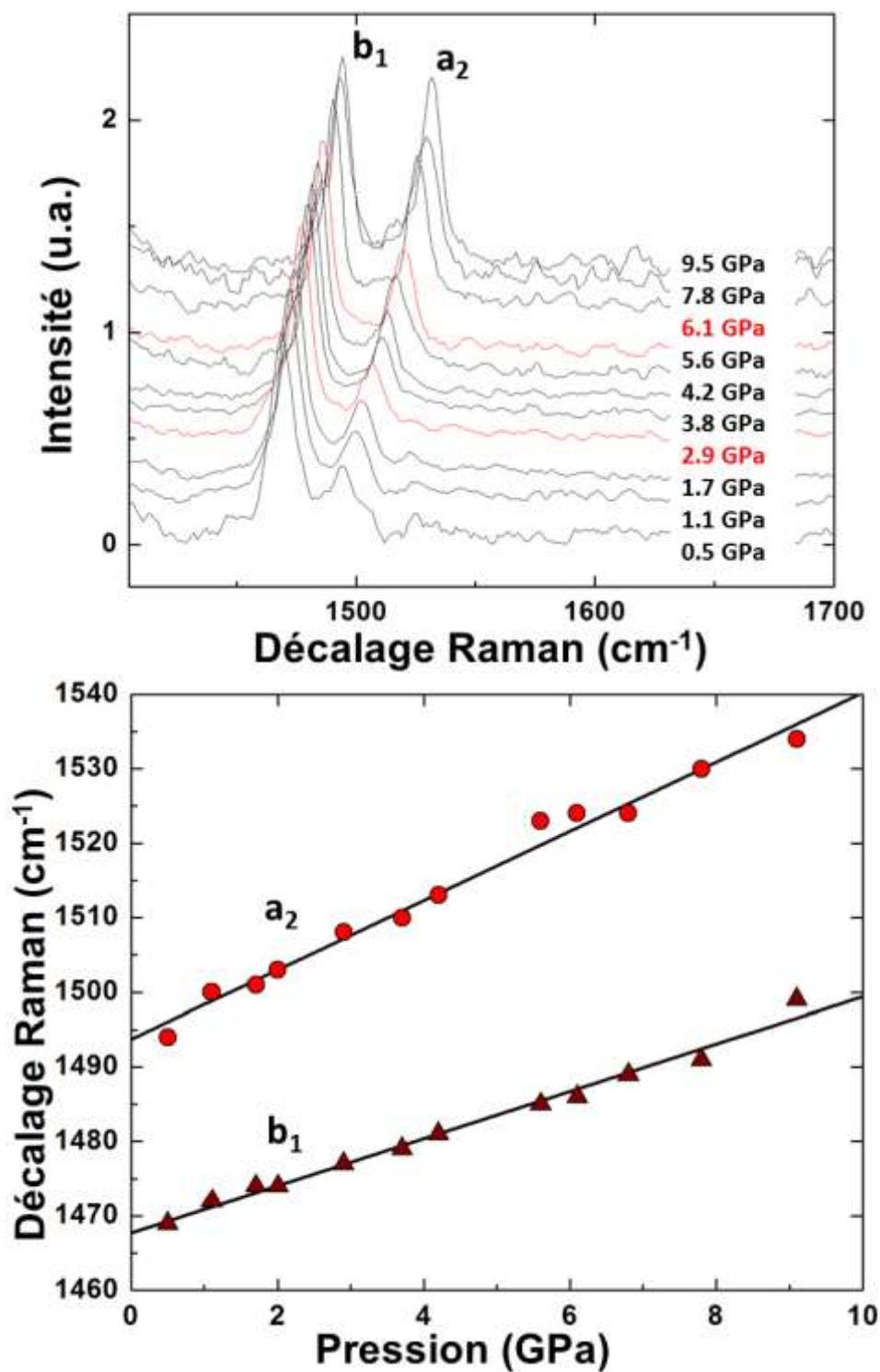


Figure IV.21 : Spectre Raman à $T = 298$ K des modes de vibration des liaisons C = C en haut, et évolutions des raies en fonction de la pression modélisées linéairement en bas pour β -(BEDT-TTF)₂I₃.

1.2.3. Distances des liaisons et angles de β -(BEDT-TTF)₂I₃ sous pression $0 \leq p \leq 20$ GPa

Afin de suivre l'évolution de la structure cristallographique sous pression, le motif de β -(BEDT-TTF)₂I₃ va être présenté pour trois pressions : 0, 4.5 et 19.5 GPa. Dans un premier temps nos résultats seront comparés à ceux disponibles dans la littérature, puis dans un second temps, les évolutions des distances sélectionnées seront présentées en fonction de la pression. Toutes les structures ont été renommées selon la nomenclature utilisée par Williams en 1984⁷⁵ qui est présentée sur la Figure IV.22. Les positions des atomes d'hydrogène n'ont pas été déterminées.

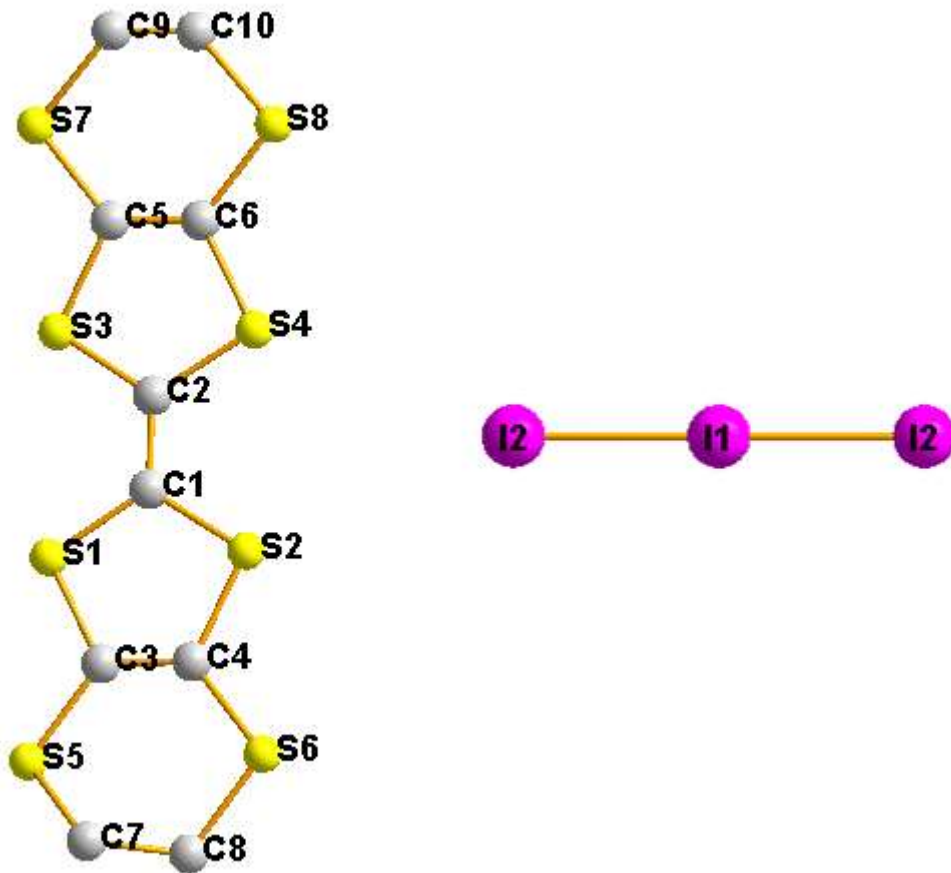


Figure IV.22 : Définition et numérotation des atomes de β -(BEDT-TTF)₂I₃. Les molécules ne sont pas orientées.

1.2.3.1. Détermination des structures pour β -(BEDT-TTF)₂I₃ à 0, 4.5 et 19.5 GPa

La détermination de la structure cristallographique de β -(BEDT-TTF)₂I₃ aux pressions $p = 0, 4.5$ et 19.5 GPa, a été réalisée en modifiant la structure publiée par Williams⁷⁵ par la méthode des moindres carrés, et utilisant le logiciel Crystals¹¹⁰.

A pression ambiante, 785 réflexions dont 595 indépendantes ont été mesurées et une complétude de 17 % a été atteinte. Le calcul a porté sur 78 paramètres dans l'approximation des déplacements isotropes sans utiliser de contraintes et 436 réflexions ont été utilisées soit un ratio de 5.58 pics par paramètre. Le résultat a été déterminé avec un facteur $R = 9.3$ %. R est plutôt grand, mais cela s'explique par l'utilisation de l'approximation des déplacements isotropes (qui permet de réduire le nombre de paramètres par rapport à l'approximation des déplacements anisotropes) retenue par manque de réflexions pour pouvoir déterminer les paramètres de déplacements anisotropes. Le résultat est représenté sur la Figure IV.23.

A 4.5 GPa, 897 réflexions dont 593 indépendantes ont été mesurées et une complétude de 20.5 % a été atteinte. Le calcul a porté sur 178 paramètres anisotropes sans utiliser de contraintes et 740 réflexions ont été utilisées soit un ratio de 4.15 pics par paramètre. Le résultat a été déterminé avec un facteur $R = 8.6$ %. Cette fois, R s'explique par le faible ratio de pics par paramètre. Le résultat est représenté sur la Figure IV.24.

A 19.5 GPa, 679 réflexions dont 463 indépendantes ont été mesurées et une complétude de 20.7 % a été atteinte. Le calcul a porté sur 78 paramètres dans l'approximation des déplacements isotropes sans utiliser de contraintes. 477 réflexions ont été utilisées soit un ratio de 6.11 pics par paramètre. Le résultat a été déterminé avec un facteur $R = 7.5$ %. Le résultat est représenté sur la Figure IV.25.

Les détails des calculs des structures cristallographiques sont rassemblés dans Tableau VI-13 (annexe) et les coordonnées atomiques sont rassemblées dans le Tableau VI-14 à 0 GPa, dans le Tableau VI-15 à 4.5 GPa et dans le Tableau VI-16 à 19.5 GPa (annexe).

1.2.3.2. Comparaison des structures sous pression

Mise à part la compression des paramètres de maille et la compression des molécules, il n'y a pas de changements perceptibles dans le motif en fonction de la pression. Entre 0 et 19.5 GPa, le motif reste constitué de couches de cations et de couches d'anions alternées. La couche de cations reste formée d'empilements de dimères de BEDT-TTF, et les anions ont la même disposition. Nous avons sélectionné certaines distances qui sont importantes pour les propriétés physiques, afin de suivre l'évolution de la structure. Le Tableau IV-7 contient les distances des liaisons I - I, et les distances des liaisons C = C, et le Tableau IV-8 rassemble les distances des proches contacts intermoléculaires S ... S, I ... I et I ... S, pour les structures de β -(BEDT-TTF)₂I₃ à 0, 4.5 et 19.5 GPa. Entre 0 et 19.5 GPa, les distances des liaisons I - I passent de 2.91 Å à 2.74 Å, et les distances des proches contacts intermoléculaires I ... I diminuent de 4.21 Å à 3.73 Å, mais les anions restent très éloignés les uns des autres. Les distances des proches contacts intermoléculaires S ... S qui forment le réseau de conduction,

sont tout juste inférieurs à la somme des rayons de van-der-Waals, c'est-à-dire 3.6 Å, à pression ambiante et diminuent pour s'établir entre 2.8 et 2.96 Å à 19.5 GPa. Sous pression un atome de soufre se rapproche d'un atome d'iode. La somme des rayons de van-der-Waals pour le soufre et l'iode est de 3.85 Å. A 0 GPa, la distance I ... S est de 3.95 Å et diminue jusqu'à 3.25 Å à 19.5 GPa. La Figure IV.26 représente la variation de ces distances en fonction du volume de la maille. Les distances des proches contacts S ... S et S ... I varient linéairement avec le volume de la maille. Les liaisons I – I ne varient pas linéairement et les distances des liaisons C = C ne sont pas suffisamment précises pour permettre d'observer une variation en fonction du volume ou de la pression, à cause de l'incertitude sur la position des atomes de carbone dans les structures.

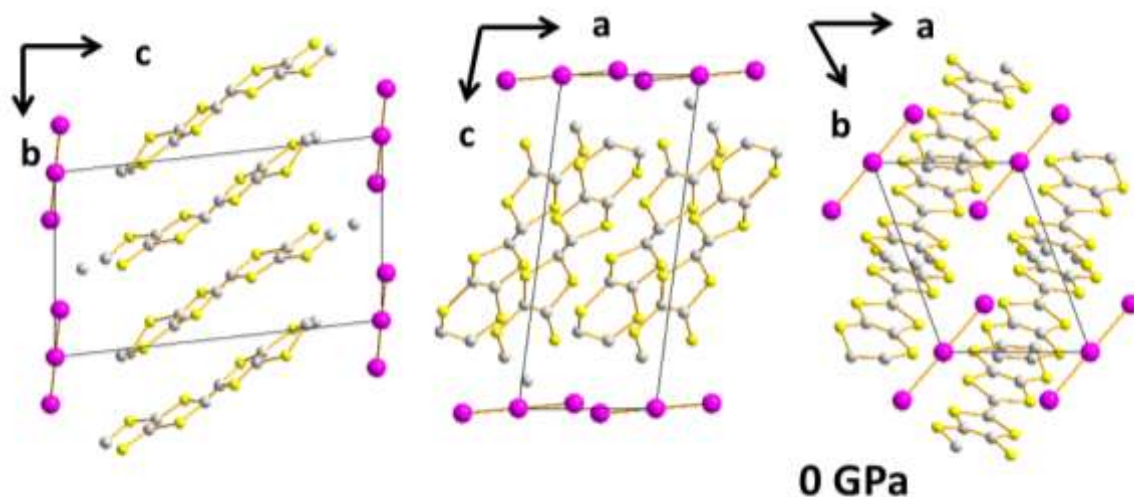


Figure IV.23 : Représentation du résultat obtenu pour le motif de β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ selon ses axes principaux, à 0 GPa.

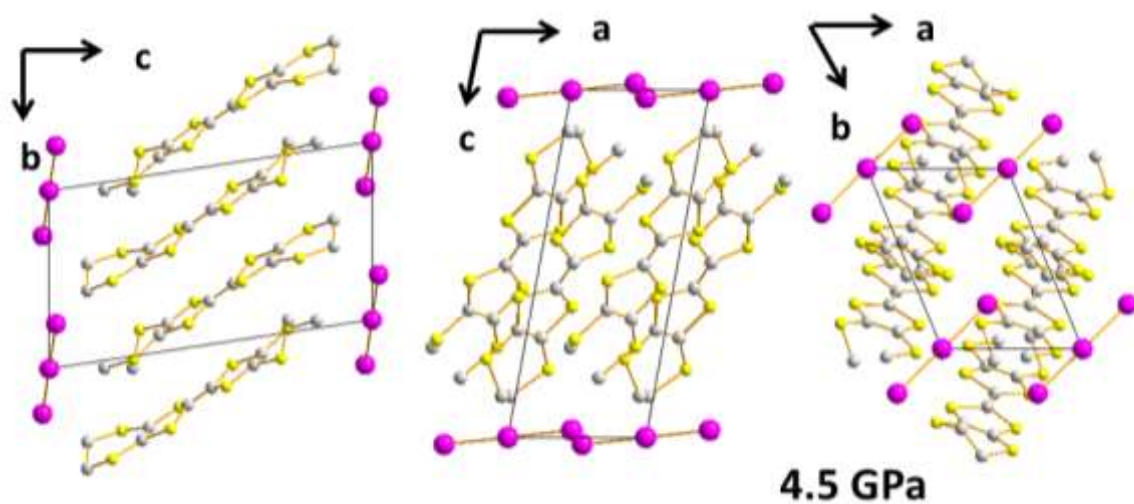


Figure IV.24 : Représentation du résultat obtenu pour le motif de β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ selon ses axes principaux, à 4.5 GPa.

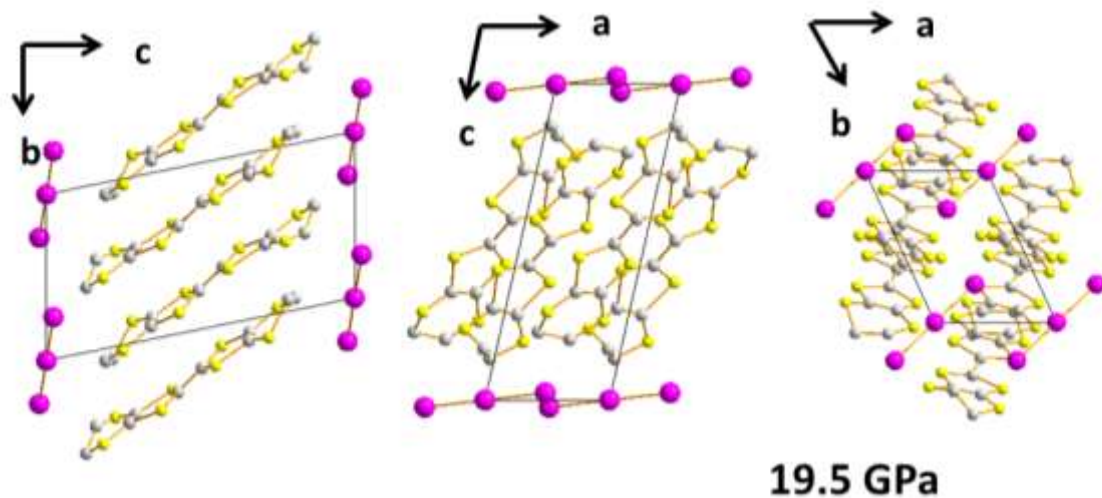


Figure IV.25 : Représentation du résultat obtenu pour le motif de β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ selon ses axes principaux, à 19.5 GPa.

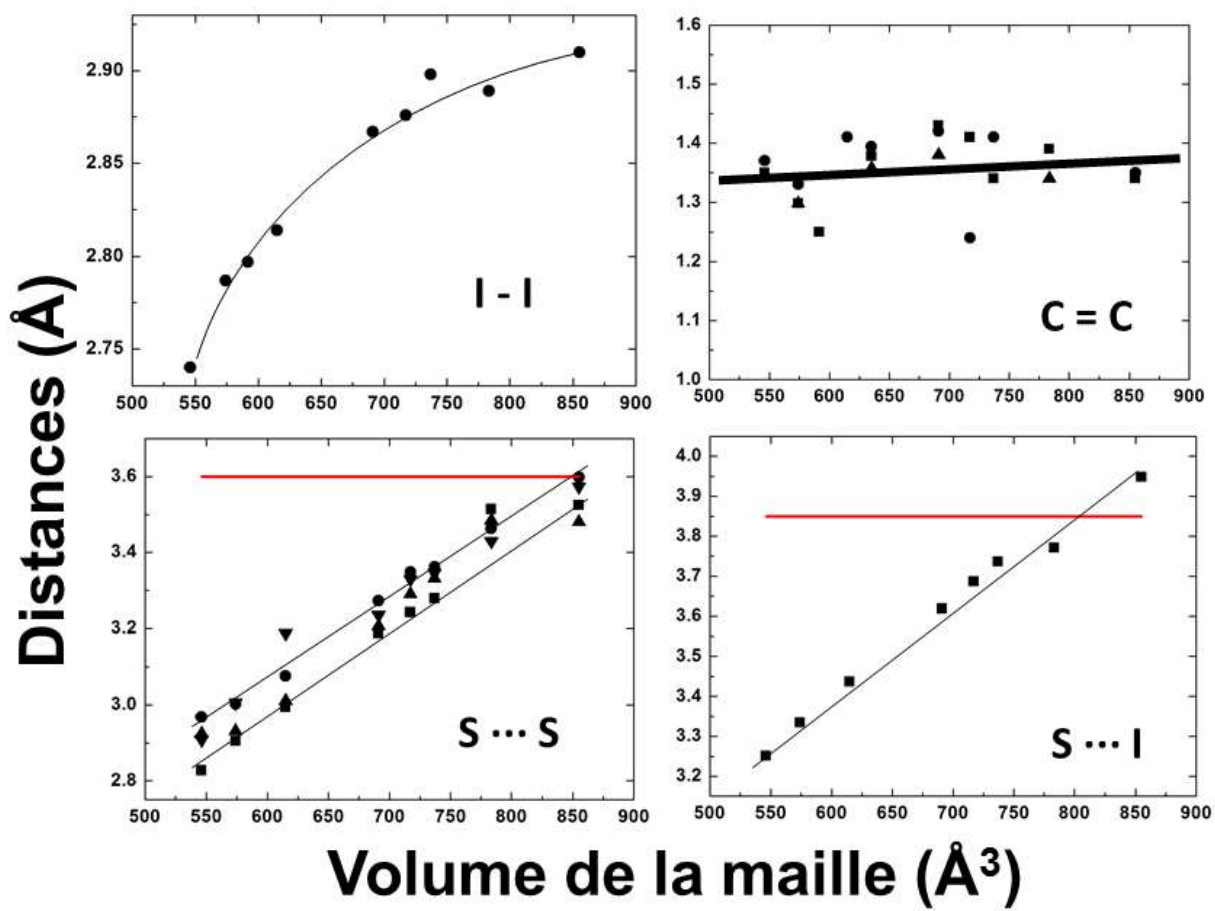


Figure IV.26 : Variation des distances des liaisons I - I, C = C, et des proches contacts intermoléculaires S ... S et S ... I, en fonction du volume de la maille. La ligne rouge indique la somme des rayons de van-der-Waals, les courbes sont des guides pour les yeux.

Atome 1	Atome 2	Distances (Å)			
		Williams 1984	0 GPa	4.5 GPa	19.5 GPa
I1	- I2	2.9114(5)	2.910(5)	2.867(3)	2.74(4)
C1	= C2	1.3583(2)	1.08(10)	1.38(13)	1.57(10)
C3	= C4	1.3583(2)	1.34(7)	1.43(7)	1.35(10)
C5	= C6	1.3471(2)	1.35(8)	1.42(7)	1.37(10)

Tableau IV-7 : Distances des liaisons I - I et des liaisons C = C déterminées à 0, 4.5 et 19.5 GPa, ainsi que les distances de la structure publiée par Williams en 1984⁷⁵. Les chiffres entre parenthèses représentent la déviation standard.

Atome 1	Atome 2	Distances (Å)		
		0 GPa	4.5 GPa	19.5 GPa
I2	... I2	4.2095(5)	4.0913(5)	3.7273(5)
S2	... S5	3.5729(5)	3.2350(5)	2.9078(5)
S6	... S5	3.4804(4)	3.2061(6)	2.9241(5)
S6	... S8	3.5974(4)	3.2727(4)	2.9681(4)
S8	... S7	3.5246(4)	3.1881(5)	2.8272(5)
S7	... I2	3.9481(5)	3.6187(4)	3.2512(4)

Tableau IV-8 : Distances des proches contacts intermoléculaires déterminées à 0, 4.5 et 19.5 GPa. Les chiffres entre parenthèses représentent la déviation standard.

1.3. κ -(BEDT-TTF)₂I₃ sous pression $0 \leq p \leq 38$ GPa à température ambiante $T = 298$ K

1.3.1. Evolution de la maille et équation d'état de κ -(BEDT-TTF)₂I₃ sous pression $0 \leq p \leq 38$ GPa

La Figure IV.27 représente une reconstruction de l'espace réciproque et un agrandissement d'un pic de diffraction pour plusieurs pressions. Les pics de diffraction sont étroits et uniques, leurs tailles varient de manière limitée avec la pression, passant de 4 ou 6 pixels à pression ambiante, à une dizaine de pixels à 30.9 GPa, où les pics ont une forme allongée. De plus les reconstructions de l'espace réciproque, montrent que les pics se superposent parfaitement. L'échantillon est un monocristal de bonne qualité sur l'intégralité de la mesure. A partir de 32 GPa, le cristal commence à se désintégrer, les pics de diffractions s'élargissent puis disparaissent jusqu'à ce qu'il ne soit plus possible de calculer les paramètres de maille.

L'indexation des pics de diffraction indique que le cristal a une maille monoclinique à toutes les pressions. Ils sont décrits par une maille de groupe d'espace $P2_1/c$ dont les paramètres en fonction de la pression sont représentés sur la Figure IV.28. Les paramètres de la maille diminuent uniformément avec la pression. Sur la Figure IV.28, deux domaines sont reconnaissables, le premier entre 0 et 32 GPa et le deuxième entre 32 et 38 GPa. De 0 à 32 GPa les paramètres de maille a , b et c , diminuent uniformément et l'angle unique β augmente jusqu'à 113 °. Entre 32 et 38 GPa, les paramètres de maille diminuent plus vite et l'angle unique diminue rapidement.

La Figure IV.29 représente le volume de la maille en fonction de la pression, modélisé par l'équation d'état de Vinet, dont les paramètres sont rassemblés dans le Tableau IV-12, le volume de la maille diminue uniformément jusqu'à 32 GPa, puis plus rapidement entre 32 et 38 GPa.

A pression ambiante, les paramètres de maille sont comparés avec les paramètres publiés pour κ -(BEDT-TTF)₂I₃ rassemblés dans le Tableau IV-9. Nous n'observons pas de différence notable.

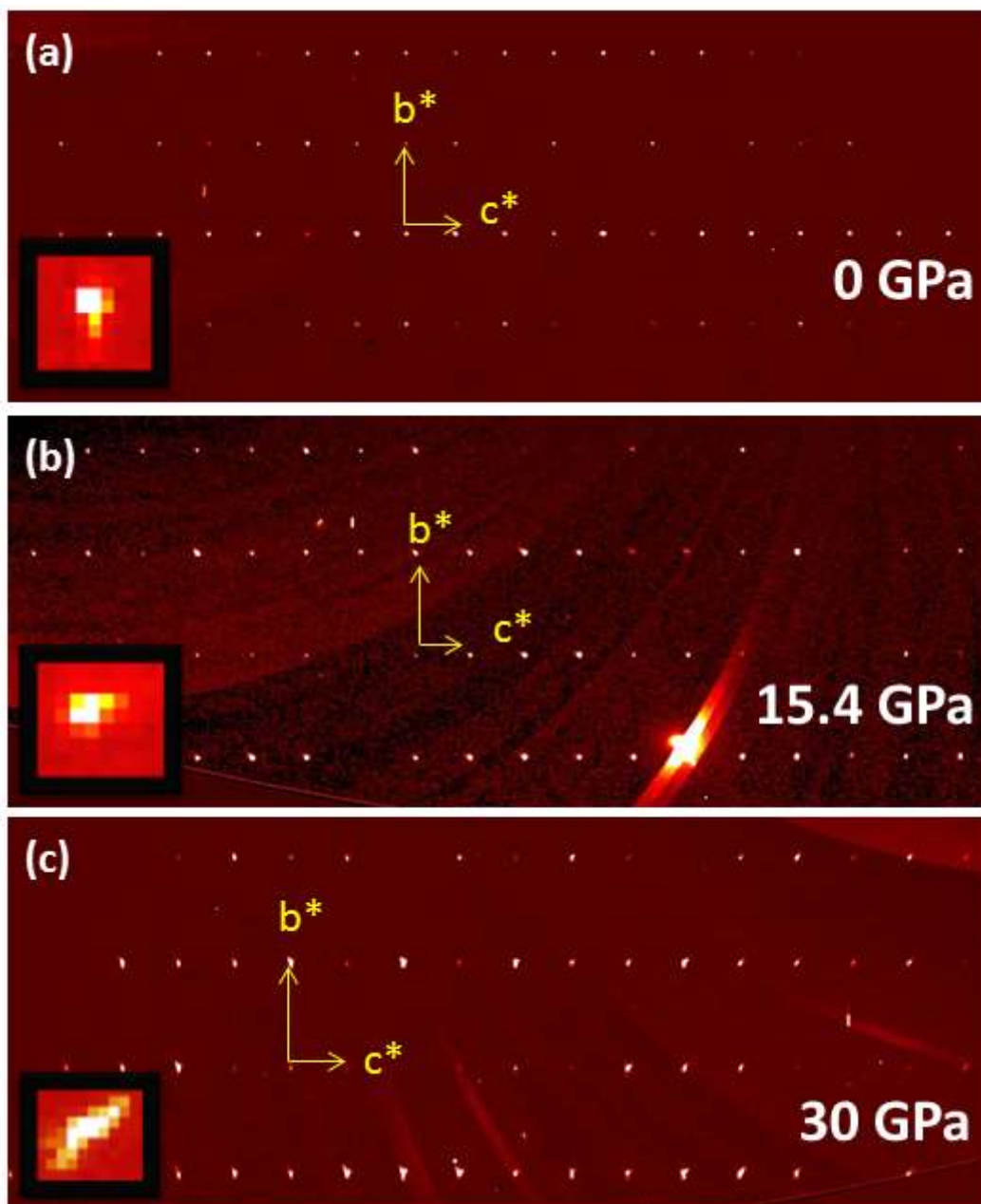


Figure IV.27 : Reconstruction du plan $(0kl)$ de l'espace réciproque pour κ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ à 0, 15.4 et 30.9 GPa. L'encart représente un agrandissement d'un pic de diffraction.

$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	$V(\text{\AA}^3)$	Réf.
16.433 (3)	8.4934 (5)	12.900 (9)	90	108.79 (4)	90	1704.6 (4)	Ce travail
16.987	8.466	12.832	90	108.56	90	1687.6	^{43, 44}

Tableau IV-9 : Paramètres de maille de κ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ mesurés à température et pression ambiantes. Les chiffres entre parenthèses représentent la déviation standard.

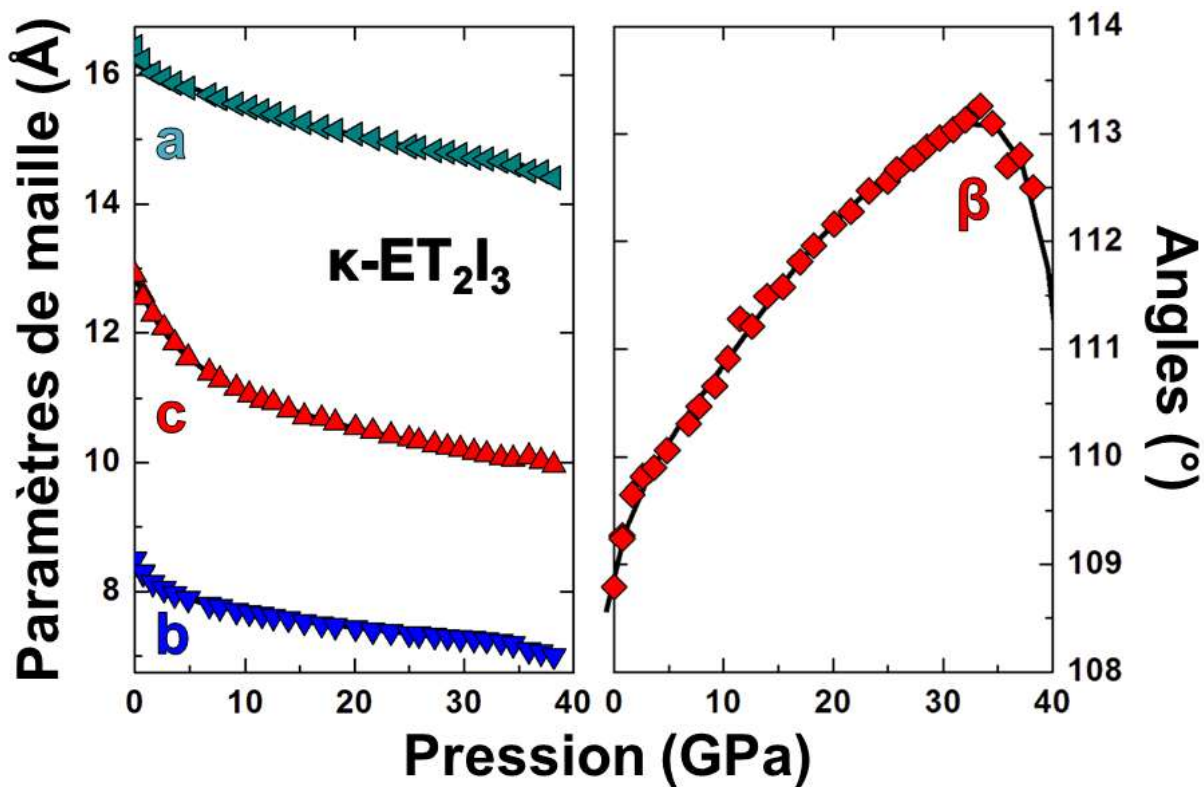


Figure IV.28 : Représentation des paramètres de maille mesurés à $T = 298$ K en fonction de la pression pour κ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$, les courbes sont des guides pour les yeux.

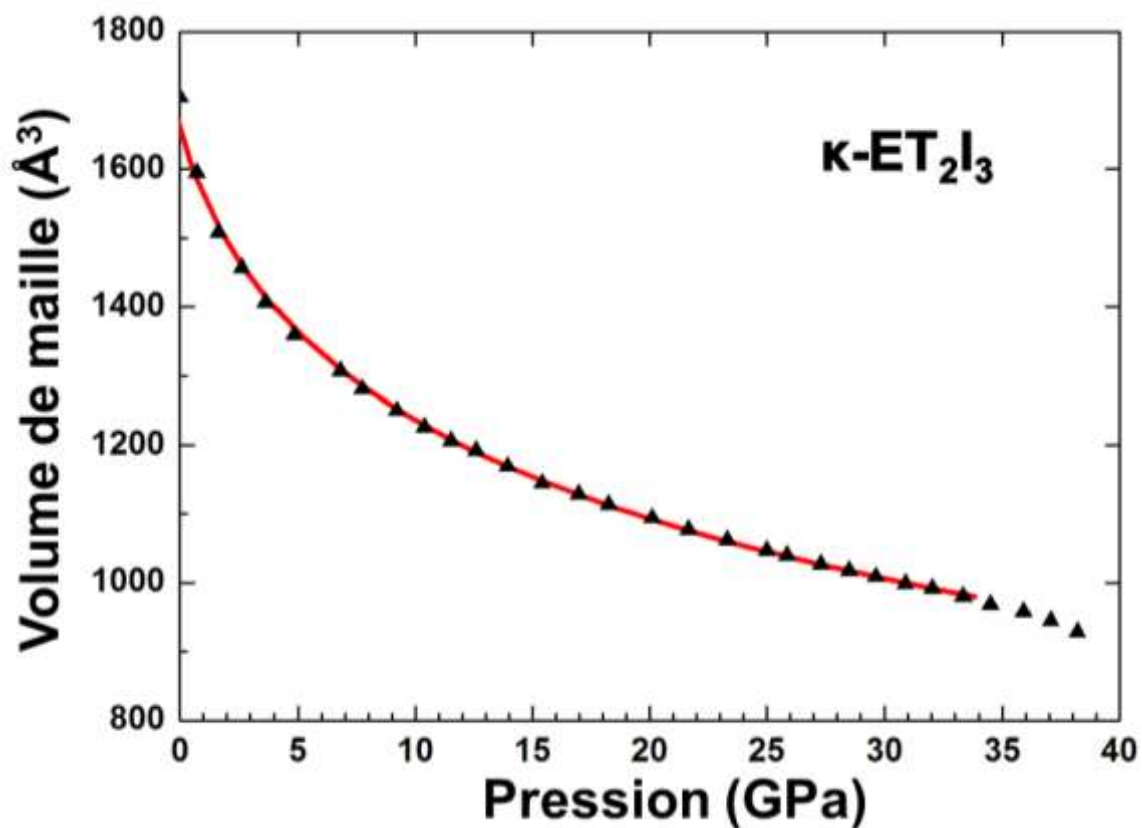


Figure IV.29 : Représentation du volume de la maille mesuré en fonction de la pression pour κ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ modélisé par l'équation d'état de Vinet.

1.3.2. Diffusion Raman de κ -(BEDT-TTF)₂I₃ sous pression $0 \leq p \leq 15$ GPa

La spectrométrie Raman de κ -(BEDT-TTF)₂I₃ a été réalisée entre 0 et 15 GPa, pour les modes de vibration des anions triiodides et pour les modes de vibration des liaisons C = C.

La Figure IV.30 représente les décalages Stokes de la diffusion Raman de κ -(BEDT-TTF)₂I₃ pour plusieurs pressions entre 50 et 400 cm⁻¹. Ces spectres montrent plusieurs raies qui peuvent être indexées aux modes de vibration de l'anion I₃⁻. La plus intense correspond à la vibration d'extension symétrique. La pression décale la raie vers les hautes énergies, cette variation a été modélisée par l'équation 33, et les paramètres récapitulés dans le Tableau IV-2.

La Figure IV.31 représente les décalages Stokes de la diffusion Raman de κ -(BEDT-TTF)₂I₃ pour plusieurs pressions entre 1300 et 1600 cm⁻¹. Ces spectres montrent les raies des décalages Raman des liaisons C = C, indexées d'après la littérature⁴⁹. Une raie est facilement observable et la seconde est moins intense. La pression décale les raies vers les hautes énergies. La variation du décalage Raman en fonction de la pression a été modélisée par une droite (l'équation 36) et les paramètres obtenus ont été rassemblés dans le Tableau IV-3.

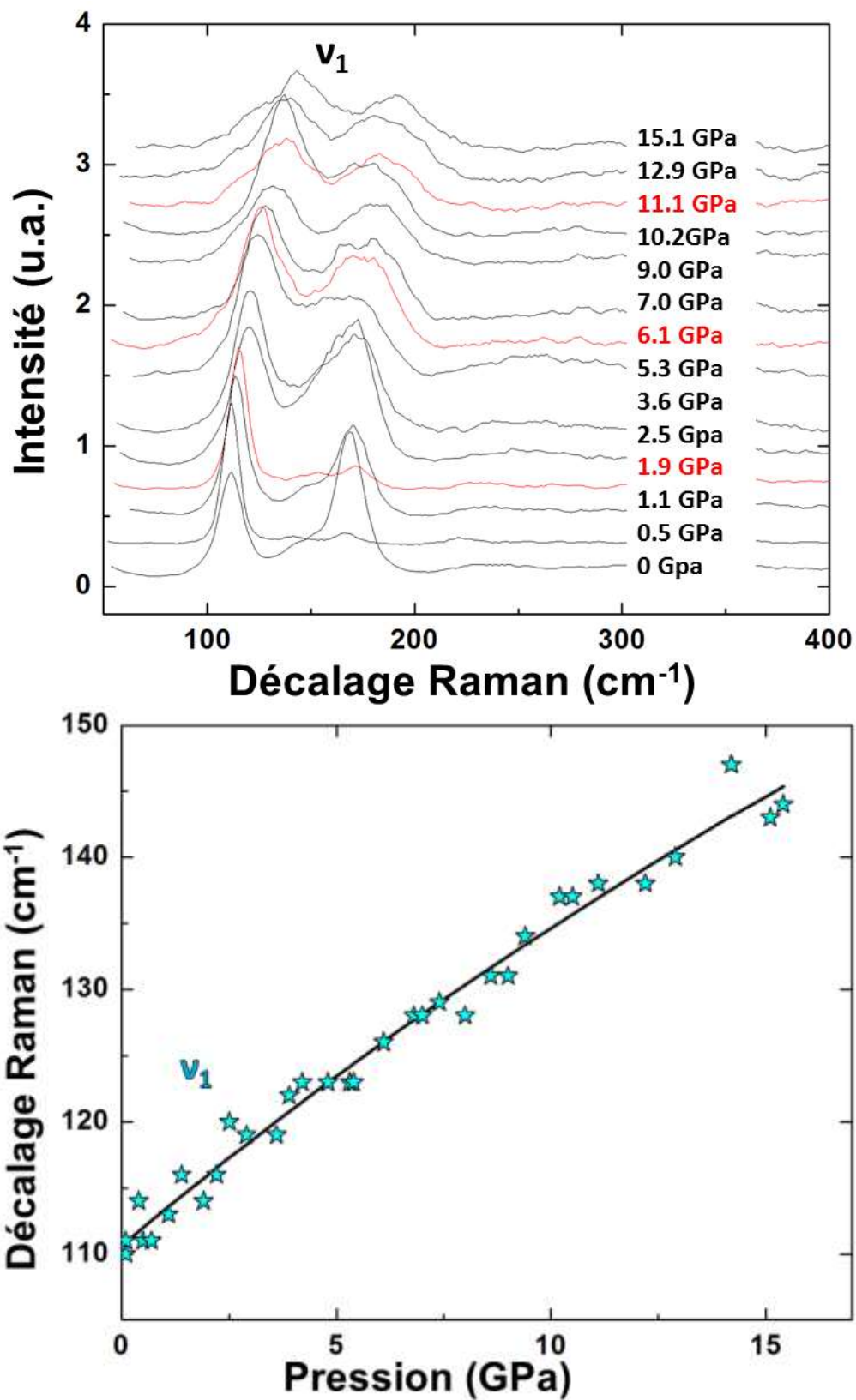


Figure IV.30 : Spectre Raman à T = 298 K des modes de vibration du triiodide en haut, et évolution de la raie du mode de vibration ν_1 en fonction de la pression modélisée par l'équation 33 en bas pour κ -(BEDT-TTF)₂I₃.

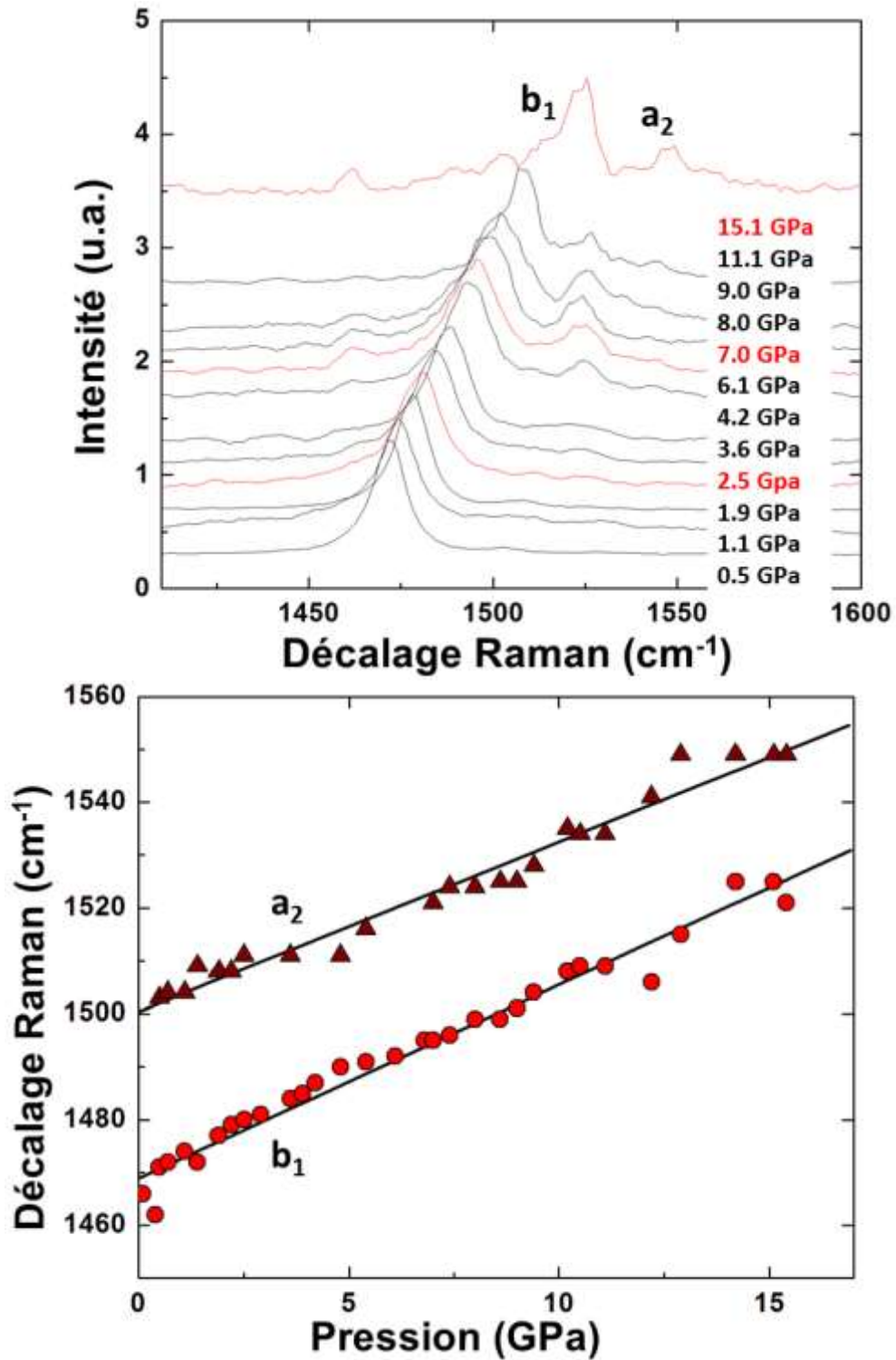


Figure IV.31 : Spectre Raman à $T = 298$ K des modes de vibration des liaisons C = C en haut, et évolutions des raies en fonction de la pression modélisées linéairement en bas pour κ -(BEDT-TTF)₂I₃.

1.3.3. Distances des liaisons et angles de κ -(BEDT-TTF)₂I₃ sous pression $0 \leq p \leq 38$ GPa

Afin de suivre l'évolution de la structure cristallographique sous pression, le motif de κ -(BEDT-TTF)₂I₃ va être présenté pour trois pressions : 0, 4.8 et 30.9 GPa. Dans un premier temps nos résultats seront comparés à ceux disponibles dans la littérature, puis dans un second temps, les évolutions des distances sélectionnées seront présentées en fonction de la pression. Toutes les structures ont été renommées selon la nomenclature utilisée par Kobayashi en 1995⁴⁴ qui est présentée sur la Figure IV.32. Les positions des atomes d'hydrogène n'ont pas été déterminées.

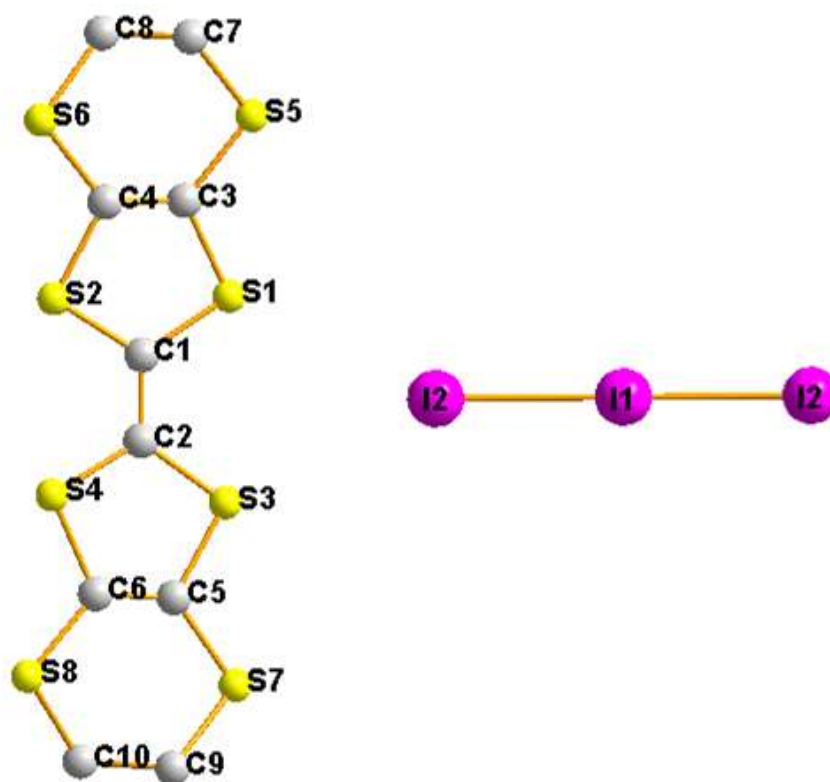


Figure IV.32 : Numérotation des atomes de κ -(BEDT-TTF)₂I₃.

1.3.3.1. Détermination des structures pour κ -(BEDT-TTF)₂I₃ à 0, 4.8 et 30.9 GPa

La détermination de la structure cristallographique de κ -(BEDT-TTF)₂I₃ aux pressions $p = 0, 4.8$ et 30.9 GPa à partir de nos mesures, a été réalisée en modifiant la structure publiée par Kobayashi⁴⁴ par la méthode des moindres carrés, en utilisant le logiciel Crystals¹¹⁰.

A pression ambiante, 1931 réflexions dont 1319 indépendantes ont été mesurées et une complétude de 18.9 % a été atteinte. Le calcul a porté sur 178 paramètres anisotropes sans utiliser de contraintes et 1153 réflexions ont été utilisées soit un ratio de 6.5 pics par paramètre. Le résultat a été déterminé avec un facteur $R = 3.4$ %. Le résultat est représenté sur la Figure IV.33.

A 4.8 GPa, 1652 réflexions dont 642 indépendantes ont été mesurées et une complétude de 19.9 % a été atteinte. Le calcul a porté sur 178 paramètres sans utiliser de contraintes et 1466 réflexions ont été utilisées soit un ratio de 8.2 pics par paramètre. Le résultat a été déterminé avec un facteur $R = 3.9$ %. Le résultat est représenté sur la Figure IV.34. Pour trois atomes de carbone (C2, C4 et C7), les paramètres de déplacement sont aberrants.

A 30.9 GPa, 1210 réflexions dont 497 indépendantes ont été mesurées et une complétude de 22.7 % a été atteinte. Le calcul a porté sur 178 paramètres sans utiliser de contraintes et 671 réflexions ont été utilisées soit un ratio de 3.8 pics par paramètre. Le résultat a été déterminé avec un facteur $R = 5.3$ %. Le résultat est représenté sur la Figure IV.35. Pour cinq atomes de carbone (C4, C6, C7, C8 et C9), les paramètres de déplacement sont aberrants.

Les paramètres de déplacement aberrants sont sans doute dus à du désordre dans le positionnement des atomes de carbone, le calcul de la structure à 4.8 GPa ayant un résidu très faible et un ratio de réflexions par paramètre assez grand.

Les détails des calculs des structures cristallographiques sont rassemblés dans le Tableau VI-18 (annexe), les coordonnées atomiques sont rassemblées dans les Tableau VI-19 à 0 GPa, Tableau VI-20 et Tableau VI-21 pour les pressions respectives de 0, 4.8 et 30.9 GPa (annexes).

1.3.3.2. Comparaison des structures sous pression

Mise à part la compression des paramètres de maille et la compression des molécules, il n'y a pas de changements perceptibles dans le motif en fonction de la pression. Entre 0 et 30.9 GPa, le motif reste constitué de couches de cations et de couches d'anions alternées. La couche de cations reste formée de dimères de BEDT-TTF placés en échiquier, et la couche d'anions reste formée par deux types de triiodides tournés différemment sur les bords et au centre de la maille. Cependant les anions triiodides ne restent pas dans le plan (**b**, **c**) et forment un petit angle à 30.9 GPa.

Le Tableau IV-10 et le Tableau IV-11 rassemblent les distances des liaisons I – I, des distances des liaisons C = C, les distances des proches contacts intermoléculaires S ... S, I ... I et S ... I, pour les structures de κ -(BEDT-TTF)₂I₃ à 0, 4.8 et 30.9 GPa. Les anions triiodides se

compriment, les distances des liaisons I - I passent de 2.94 Å à 2.78 Å, et les distances des proches contacts intermoléculaires I ... I diminuent en passant de 5.02 Å à 3.65 Å, mais les anions restent assez éloignés les uns des autres. Les distances des proches contacts intermoléculaires S ... S qui forment le réseau de conduction, sont tout juste inférieurs à la somme des rayons de van-der-Waals, c'est-à-dire 3.6 Å à pression ambiante, et diminuent pour s'établir entre 2.62 et 3.05 Å à 30.9 GPa. Sous pression un atome de soufre se rapproche d'un atome d'iode. La somme des rayons de van der Waals pour le soufre et l'iode est de 3.85 Å. A 0 GPa, la distance I ... S est de 3.79 Å et diminue jusqu'à 2.91 Å à 30.9 GPa. Il n'y a pas de changement notable pour les distances des liaisons C = C, l'erreur reste élevée mais nous observons une légère diminution de 1.34 Å à pression ambiante, à 1.29 Å à 30.9 GPa.

La Figure IV.36 représente la variation de ces distances en fonction du volume de la maille, les distances des proches contacts S ... S et S ... I varient linéairement avec le volume de la maille. Les liaisons I – I ne varient pas linéairement avec le volume de la maille. Les distances des liaisons C = C ne sont pas suffisamment précises pour permettre d'observer une variation en fonction du volume ou de la pression, à cause de l'incertitude sur la position des atomes de carbone dans nos structures.

Atome 1	Atome 2	Distances (Å)			
		Kobayashi 1995	0 GPa	4.8 GPa	30.9 GPa
I1	- I2	2.9388(7)	2.941(2)	2.909(2)	2.779(1)
C1	= C2	1.3756(1)	1.35(1)	1.32(2)	1.34(1)
C3	= C4	1.3232(3)	1.33(3)	1.32(3)	1.28(2)
C5	= C6	1.3365(3)	1.32(3)	1.28(5)	1.29(1)

Tableau IV-10 : Distances des liaisons I - I et des liaisons C = C déterminées à 0, 4.8 et 30.9 GPa, ainsi que les distances de la structure publiée par Kobayashi en 1995. Les chiffres entre parenthèses représentent la déviation standard.

Atome 1	Atome 2	Distances (Å)		
		0 GPa	4.8 GPa	30.9 GPa
I1	... I2	5.028(1)	4.363(1)	3.656(1)
S6	... S1	3.5966(8)	3.1023(7)	2.6511(7)
S6	... S4	3.6089(11)	3.301(1)	2.9741(10)
S6	... S7	3.6271(7)	3.3443(8)	2.9792(9)
S7	... S2	3.5997(6)	3.3813(5)	3.0489(4)
S8	... I1	3.7940(4)	3.3984(3)	2.9186(3)

Tableau IV-11 : Distances des proches contacts intermoléculaires déterminées à 0, 4.8 et 30.9 GPa. Les chiffres entre parenthèses représentent la déviation standard.

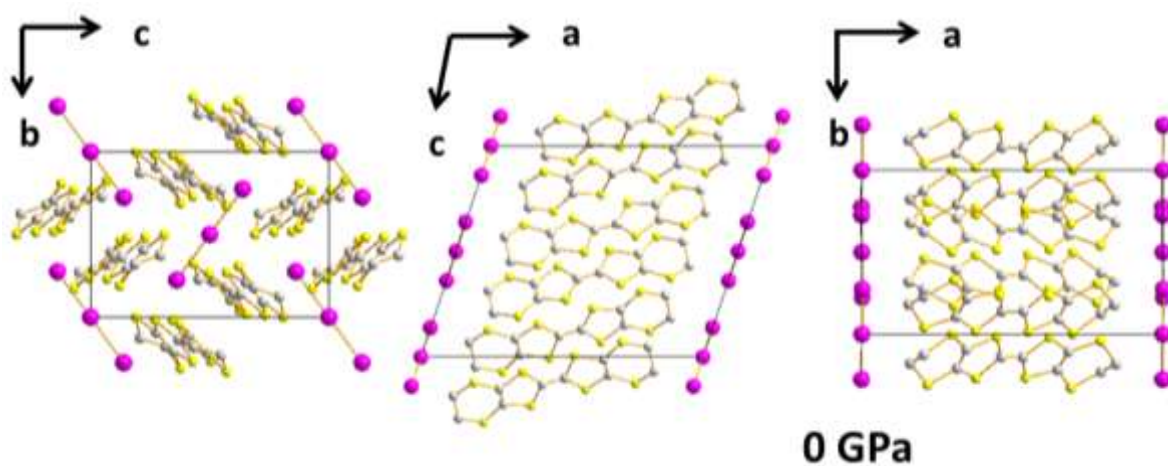


Figure IV.33 : Représentation du résultat obtenu pour le motif de κ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ selon ses axes principaux, à 0 GPa.

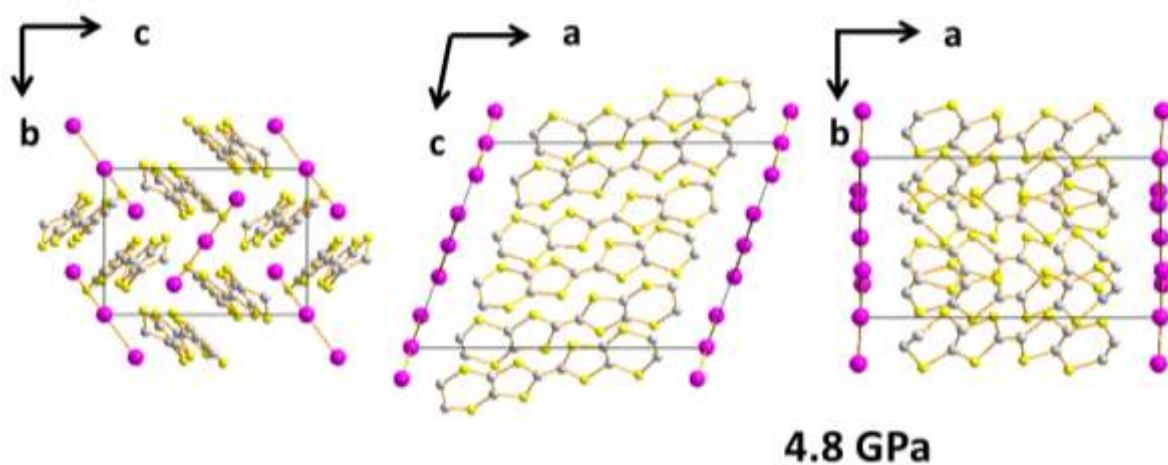


Figure IV.34 : Représentation du résultat obtenu pour le motif de κ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ selon ses axes principaux, à 4.8 GPa.

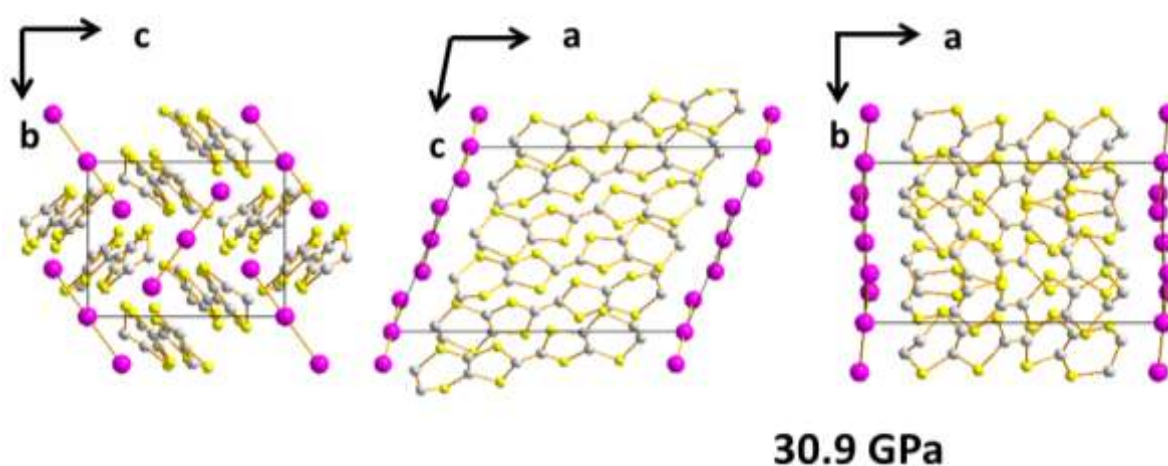


Figure IV.35 : Représentation du résultat obtenu pour le motif de κ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ selon ses axes principaux, à 30.9 GPa.

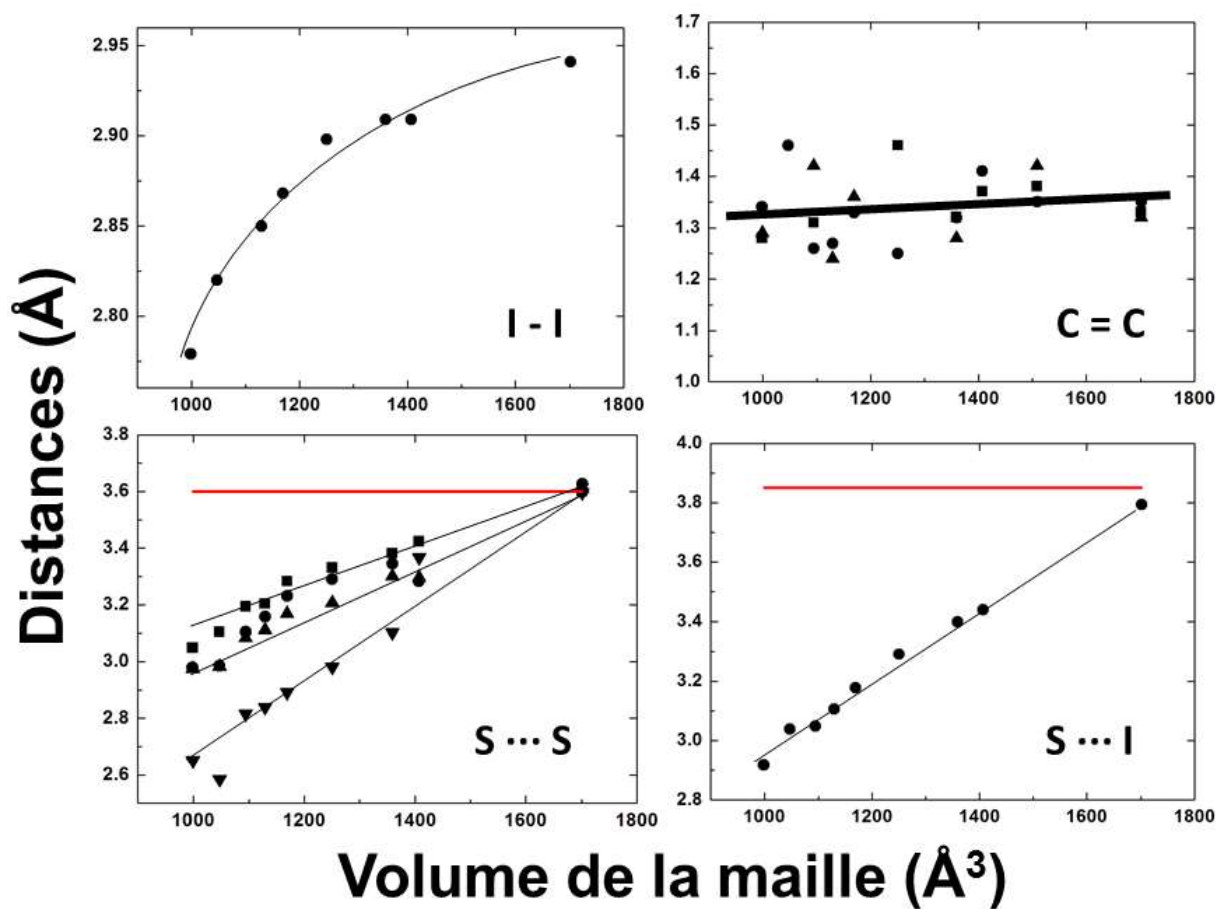


Figure IV.36 : Variation des distances des liaisons I - I, des liaisons C = C, et des proches contacts intermoléculaires S ... S et S ... I, en fonction du volume de la maille. La ligne rouge indique la somme des rayons de van-der-Waals, les courbes sont des guides pour les yeux.

1.4. Comparaison des volumes et des compressibilités du système (BEDT-TTF)₂I₃

Dans ce paragraphe, les notations « phase α , α_{HP} , β ou κ » correspondent aux phases α -(BEDT-TTF)₂I₃, α_{HP} -(BEDT-TTF)₂I₃, β -(BEDT-TTF)₂I₃ et κ -(BEDT-TTF)₂I₃. La Figure IV.3 et la Figure IV.37 représentent les équations d'état de Vinet des volumes des quatre phases, α , α_{HP} , β et κ -(BEDT-TTF)₂I₃, en fonction de la pression. Les modules isothermes de compression B_0 trouvés sont faibles, de l'ordre de 10 GPa, ils traduisent la grande compressibilité des cristaux moléculaires. Faisons trois remarques sur les paramètres des équations d'état calculés.

La première remarque concerne les phases β et κ . Les paramètres B_0 et B_0' calculés pour ces deux phases sont similaires. Le module B_0 est égal à 12.2 GPa, sa dérivée est égale à 6.7. Le volume à $p = 0$ GPa varie du simple au double. Il n'y a qu'une unité de formule par maille dans la phase β , alors que dans la phase κ il y en a deux. Nous pouvons considérer que ces deux phases ont la même équation d'état pour les volumes normalisés V/Z , ou en tout cas, ont des équations d'état qui restent dans les limites des barres d'erreur.

La deuxième remarque concerne la comparaison entre la phase α et les phases β et κ . Le module B_0 de la phase α est égal à 10.7 GPa, et B_0' à 7.6. La phase α se comprime plus facilement que les phases β et κ .

La troisième remarque concerne la comparaison des phases α et α_{HP} . Le module B_0 de la phase α_{HP} est égal à 27 GPa, et B_0' à 5. La nouvelle phase haute pression est moins facile à comprimer que la phase basse pression. En comparant les volumes à $p = 0$ GPa calculés pour les deux phases nous remarquons que l'équation d'état de la phase α_{HP} a un volume à pression nulle plus petit de 8 % que la phase α ($3038 \text{ \AA}^3/2 = 1519 \text{ \AA}^3$ pour α_{HP} contre 1684 \AA^3 pour α).

Les équations d'état des quatre phases polymorphes ont été comparées en normalisant le volume par le nombre d'unité de formule ($2*V/Z$). La Figure IV.3 représente l'équation d'état des phases α et α_{HP} pour les volumes normalisés. Le volume par unité de formule diminue de 1 % à la pression de la transition de phase, la phase haute pression est plus compacte, elle est donc favorisée par l'augmentation de la pression.

La Figure IV.37 représente l'équation d'état des phases β et κ pour les volumes normalisés, et la comparaison entre l'équation d'état des phases β et κ , et les équations d'état des phases α et α_{HP} en insert. D'une part, cette figure illustre comment les phases β et κ ont un comportement remarquablement similaire. D'autre part, la comparaison donne des informations intéressantes sur la transition de phase structurale que subit α -(BEDT-TTF)₂I₃. L'une des courbes en insert représente $V_\alpha(P) - V_{\beta,\kappa}(P)$ et l'autre représente $V_{\alpha_{HP}}(P) - V_{\beta,\kappa}(P)$, où $V(P)$ désigne V/Z en fonction de la pression déterminée à partir des équations d'état. Ces courbes illustrent la décroissance rapide du volume par unité de formule de la phase α décroît très vite avec la pression. Elle est plus rapide que celle des phases β et κ . La phase α est plus compacte entre 1 et 5 GPa, puis à 5 GPa, elle retrouve un volume par unité de formule identique aux autres phases. Ensuite le volume par unité de formule devient de plus en plus grand par rapport aux phases β et κ .

La phase α_{HP} a un volume par unité de formule très éloigné des phases β et κ à basse pression, elle est beaucoup plus compacte. Le volume par unité de formule augmente et s'approche de celui des phases β et κ avec l'augmentation de la pression, jusqu'à ce que leurs volumes par unité de formule deviennent identiques vers 13 GPa. Il est important de remarquer que la phase α est moins compacte que les phases β et κ à la pression de transition de phase (13.6 GPa) et que la transition de phase structurale intervient lorsque le volume par unité de formule de la phase α_{HP} devient similaire aux volumes par unité de formule des phases β et κ . Ainsi les comportements des volumes des phases β et κ en fonction de la pression traduiraient l'évolution « normale » de l'unité de formule (BEDT-TTF)₂I₃ sous pression, alors que α -(BEDT-TTF)₂I₃ montrerait une réponse différente : plus compacte à basse pression, puis moins compacte à haute pression, et ce jusqu'à la transition de phase structurale.

Composés	Paramètres	B ₀ (GPa)	B ₀ '	V ₀
α -(BEDT-TTF) ₂ I ₃	V	10.7 (5)	7.6 (1)	1684 (6) Å ³
	a et b'	20.4 (7)	14.7 (2)	9.16 (1) Å
	b et a'	30 (1)	24.5 (6)	10.76 (2) Å
	c	84 (6)	33 (1)	17.36 (2) Å
	c'	73 (1)	29 (3)	19.27 (5) Å
α_{HP} -(BEDT-TTF) ₂ I ₃	V	27 (3)	5.0 (2)	3038 (34) Å ³
	a	23 (4)	17.6 (7)	11.7 (1) Å
	b	45 (7)	13.8 (7)	16.0 (1) Å
	c	104 (25)	20 (2)	18.6 (1) Å
β -(BEDT-TTF) ₂ I ₃	V	12.2 (7)	6.7 (2)	838 (7) Å ³
	a et a'	34 (3)	22.0 (7)	6.54 (1) Å
	b	33 (4)	17.7 (9)	9.09 (4) Å
	b'	32 (4)	14.6 (7)	9.13 (3) Å
	c	107 (2)	14 (3)	15.10 (5) Å
	c'	122 (3)	16 (3)	18.75 (5) Å
κ -(BEDT-TTF) ₂ I ₃	V	12.2 (7)	6.7 (2)	1676 (7) Å ³
	a et c'	160 (10)	14 (2)	16.22 (3) Å
	b	40 (7)	23 (1)	8.38 (4) Å
	c et a'	17 (5)	17 (1)	13.0 (2) Å

Tableau IV-12 : Module d'élasticité isostatique B₀, sa dérivée à pression nulle B₀', et le volume à pression nulle V₀ calculés en modélisant l'équation d'état de Vinet aux volumes mesurés, et aux paramètres de maille mesurés pour α -(BEDT-TTF)₂I₃, α_{HP} -(BEDT-TTF)₂I₃, β -(BEDT-TTF)₂I₃, and κ -(BEDT-TTF)₂I₃. Pour α -(BEDT-TTF)₂I₃, a' = -b, b' = a, et c = b+c. Pour β -(BEDT-TTF)₂I₃, a' = a, b' = b+a, et c' = c-a-b. Pour κ -(BEDT-TTF)₂I₃, a' = c, b' = -b, and c' = a. Les chiffres entre parenthèse donnent l'erreur standard.

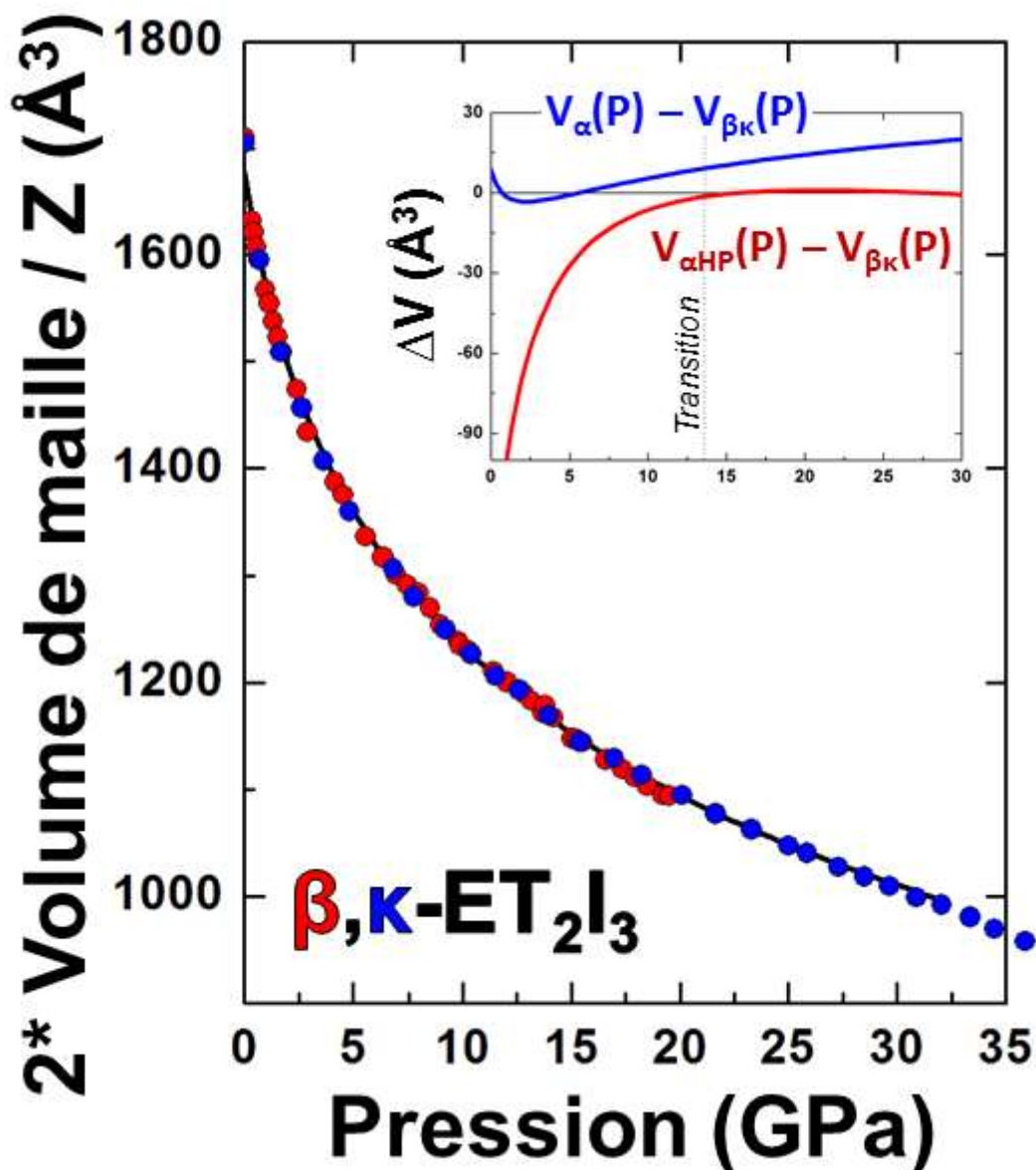


Figure IV.37 : Volume normalisé en fonction de la pression pour β -(BEDT-TTF)₂I₃ et κ -(BEDT-TTF)₂I₃ (points rouges et bleus) l'équation d'état de Vinet (courbe noire). L'encart représente la différence entre les volumes calculés à partir des équations d'état de α -(BEDT-TTF)₂I₃ et β , κ -(BEDT-TTF)₂I₃ en fonction de la pression.

L'équation d'état de Vinet modifiée pour modéliser la pression en fonction d'un paramètre de maille, a été utilisée pour déterminer la compressibilité des axes cristallographiques. Les modules B_0 sont rassemblés dans le Tableau IV-12.

La compressibilité n'est pas la même pour tous les axes. Pour tous les composés, l'axe c se comprime difficilement avec un module B_0 de 100 GPa. Cet axe correspond à l'axe long de la molécule BEDT-TTF. La compression de ces cristaux est liée à l'agencement des molécules BEDT-TTF, et finalement très peu aux anions I₃⁻. Les axes cristallographiques dépendent de la maille que l'on a choisi, et traduisent la périodicité du réseau, et non l'empilement des cations. Il est possible de modifier la maille par des transformations, afin de faire coïncider les axes cristallographiques avec les directions qui nous intéressent pour BEDT-TTF. Pour

chaque phase, α , β , et κ nous effectuons les transformations de la maille qui définissent a' comme étant l'axe suivant lequel les empilements se succèdent, b' comme étant l'axe suivant lequel les cations s'empilent, et c' comme étant l'axe long des BEDT-TTF. Les transformations sont présentées dans le Tableau IV-13 et illustrées sur la Figure IV.38. En examinant les nouveaux axes, il apparaît que l'axe c' est le moins compressible, et l'axe b' est le plus compressible (sauf pour la phase κ où les molécules forment un motif en échiquier, il n'y a donc pas d'empilement). En d'autres termes, l'axe le plus compressible est celui selon lequel s'empilent les cations BEDT-TTF, et le moins compressible est l'axe long des BEDT-TTF. Notons que l'axe c' de α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ se comprime mieux que les autres, avec un module B_0 de 73 contre 122 et 160 pour les phases β et κ respectivement. Enfin le changement de maille de β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ permet d'expliquer les causes du changement, observé au paragraphe 1.2, à une pression de 2 GPa, dans la comparaison de la compression des axes. Ce changement vient du fait que les axes a et b contiennent chacun une partie de l'information sur la compression des empilements. Après avoir rendu les axes a' et b' indépendants par rapport à cette information, ce changement disparaît, comme le montre la Figure IV.39.

	α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$	β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$	κ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$
a'	$-b$	a	c
b'	a	$b+a$	$-b$
c'	$b+c$	$c-a-b$	a

Tableau IV-13 : Définition des transformations conduisant à la maille a' , b' , c' .

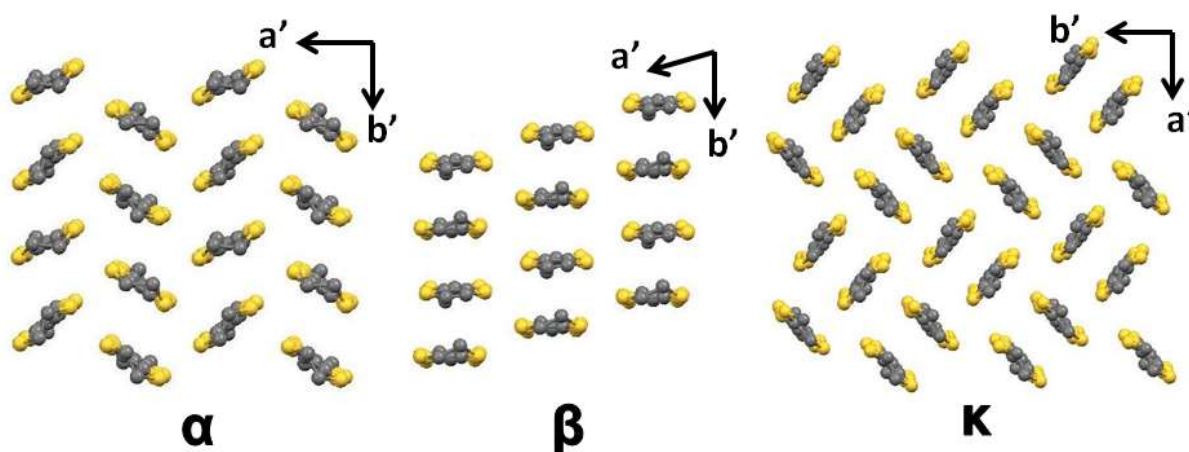


Figure IV.38 : Motif de remplissage des molécules BEDT-TTF et définition de la maille a' , b' , c' pour les phases α , β , et κ .

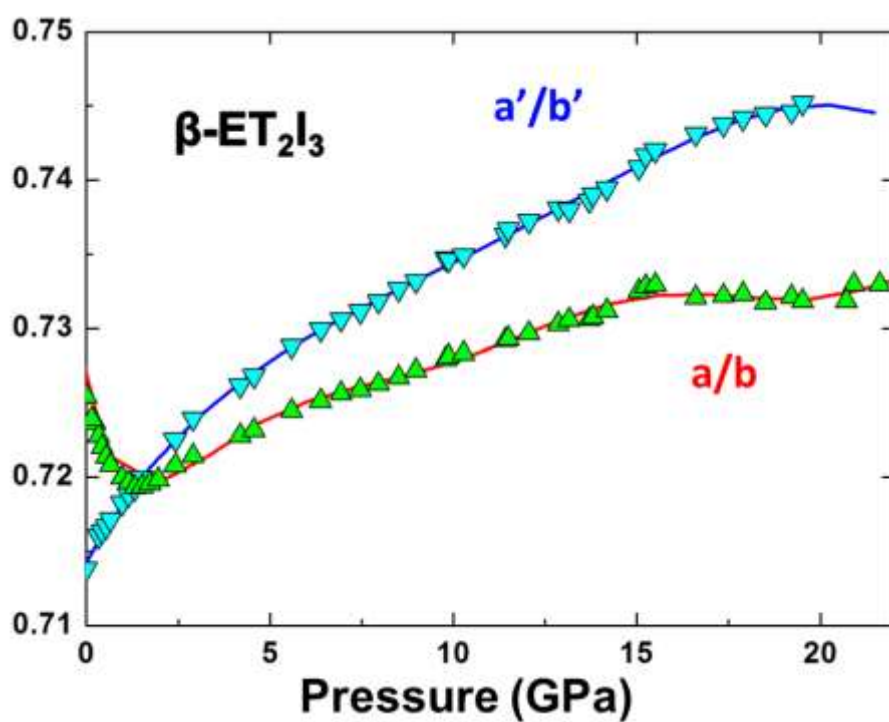


Figure IV.39 : Comparaison entre les rapports de paramètres de maille a/b et a'/b' exprimés en fonction de la pression pour $\beta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$, les courbes sont des guides pour les yeux.

1.5. Détermination de la structure cristallographique de $\alpha_{HP}-(BEDT-TTF)_2I_3$ à haute pression $p = 15$ GPa

Précédemment, au paragraphe 1.1, nous avons vu que $\alpha-(BEDT-TTF)_2I_3$ subit une transition de phase structurale à $p = 13.6$ GPa à température ambiante. Les motifs de diffraction montrent un monocristal de bonne qualité de symétrie triclinique. Les pics de diffractions sont décrits par une maille plus grande, de groupe d'espace $P-1$, différente de la structure $\alpha-(BEDT-TTF)_2I_3$. La nouvelle structure obtenue sous pression a été baptisée : $\alpha_{HP}-(BEDT-TTF)_2I_3$. Le volume de la maille de $\alpha_{HP}-(BEDT-TTF)_2I_3$ est le double du volume la maille de $\alpha-(BEDT-TTF)_2I_3$. $\alpha_{HP}-(BEDT-TTF)_2I_3$ contient deux fois plus d'unités de formule ($Z = 4$) que $\alpha-(BEDT-TTF)_2I_3$. En prenant en compte l'effet des angles sur les valeurs des paramètres de maille a , b et c , nous observons que b est proche de a_{HP} , c est proche de c_{HP} et b_{HP} est proche de $2*a$. L'étude des axes cristallographiques montre que les axes c et c_{HP} sont les plus difficiles à compresser dans les deux mailles.

A partir de ces observations, nous pouvons avancer l'hypothèse suivante. La transition de phase structurale serait la conséquence d'une perte de symétrie dans la structure $\alpha-(BEDT-TTF)_2I_3$. Ceci se traduit par un doublement du volume de la maille dans la direction de l'axe a qui devient b_{HP} . Le motif de $\alpha_{HP}-(BEDT-TTF)_2I_3$ doit être déterminé afin de vérifier cette hypothèse. Cette structure est complètement nouvelle, le calcul des coordonnées atomiques ne peut donc pas s'appuyer sur aucun modèle. La méthode directe va être utilisée afin de déterminer pour la première fois la structure de $\alpha_{HP}-(BEDT-TTF)_2I_3$.

1.5.1. Calcul du motif de $\alpha_{HP}-(BEDT-TTF)_2I_3$

Deux données sont nécessaires pour décrire un cristal, la maille et le motif. La maille de $\alpha_{HP}-(BEDT-TTF)_2I_3$ est désormais connue. Pour connaître le motif, il faut calculer l'argument des facteurs de structure.

La maille de $\alpha_{HP}-(BEDT-TTF)_2I_3$ possède quatre unités de formule. Nous retenons 156 atomes, soit 80 atomes de carbone, 64 de soufre et 12 d'iode, car les atomes d'hydrogène ne sont pas pris en compte. Le groupe d'espace de la structure indique une maille centrosymétrique. Finalement nous devons déterminer les positions de 78 atomes indépendants.

Une mesure de $\alpha_{HP}-(BEDT-TTF)_2I_3$ permet de collecter 3347 réflexions dont 2201 indépendantes pour une complétude de 23.04 %. En entrant ces réflexions dans le logiciel Sir2011¹⁰⁸, la méthode directe n'a pas donné de résultat, en revanche la méthode de Patterson donne un résultat incomplet, qui affiche un grand résidu de 50 %. Malgré cela, ce résultat est intéressant car il montre une structure en couches, avec les atomes d'iodes localisés autour d'un plan, et le TTF central des molécules BEDT-TTF dans une disposition en empilement. La méthode de Patterson utilise la fonction d'autocorrélation des atomes pour calculer le motif. Il est intéressant de constater à quel point la méthode est sensible aux motifs périodiques à l'intérieur de la maille, tels que les empilements de TTF plan. Néanmoins, il n'est pas possible de continuer la détermination de la structure à partir de ce résultat.

Le calcul du motif nécessite d'avoir plus de pics de diffraction. Un moyen d'enrichir nos données est de faire plusieurs mesures en faisant tourner la cellule haute pression autour de l'axe x de la ligne de lumière, comme montré sur la Figure IV.43. Lors de l'expérience à 453 K, plusieurs mesures ont été effectuées avec différentes orientations, à 15 GPa et à température ambiante sur un cristal ayant subi la transition de phase à 453 K. Nous avons fusionné les données collectées à 15 GPa à température ambiante avec deux jeux de données collectées durant l'expérience à haute température. Les trois jeux de données ont été indexés suivant la même maille cristallographique, puis ils ont été fusionnés en déterminant une échelle commune pour les trois, en utilisant le logiciel Jana2006¹²², afin de créer un unique jeu de données contenant les modules au carré des trois mesures. La réunion des trois jeux de données permet d'avoir 8623 réflexions dont 4523 indépendantes et une complétude de 47.5 %. Le résultat obtenu est représenté sur la Figure IV.40 avec un résidu de seulement 12 %.

Le résultat obtenu est relativement complet, il représente une structure en couches, où des couches d'anions I_3^- alternent avec des couches de cations BEDT-TTF. Les positions des atomes de BEDT-TTF sont presque entièrement déterminées, à part certains atomes de carbone des extrémités des molécules qui se retrouvent positionnés dans la couche des triiodides. Ce résultat a servi de modèle pour continuer le calcul de la structure par la méthode des moindres carrés. Le modèle a d'abord été corrigé en utilisant l'analyse de Fourier des cartes de densité électronique pour supprimer les atomes mal positionnés et ajouter les atomes aux bons endroits. Nous avons ensuite affiné le modèle ainsi modifié par la méthode des moindres carrés, puis réexaminé les cartes de densité, et ainsi de suite, pour obtenir le résultat final. Le calcul a porté sur 704 paramètres anisotropes sans utiliser de contraintes et 5201 réflexions ont été utilisées soit un ratio de 7.4 pics par paramètre. Le résultat a été déterminé avec un facteur $R = 7.1$ %. Les détails du calcul sont rassemblés dans le Tableau VI-2 (annexe) et les positions atomiques sont rassemblées dans le Tableau VI-7 (annexe).

Le résultat de la détermination de la structure de $\alpha_{HP}-(BEDT-TTF)_2I_3$ est représenté sur la Figure IV.41. Ce résultat a ensuite servi de modèle pour le calcul des structures cristallographiques à température ambiante entre 13.7 et 30 GPa.

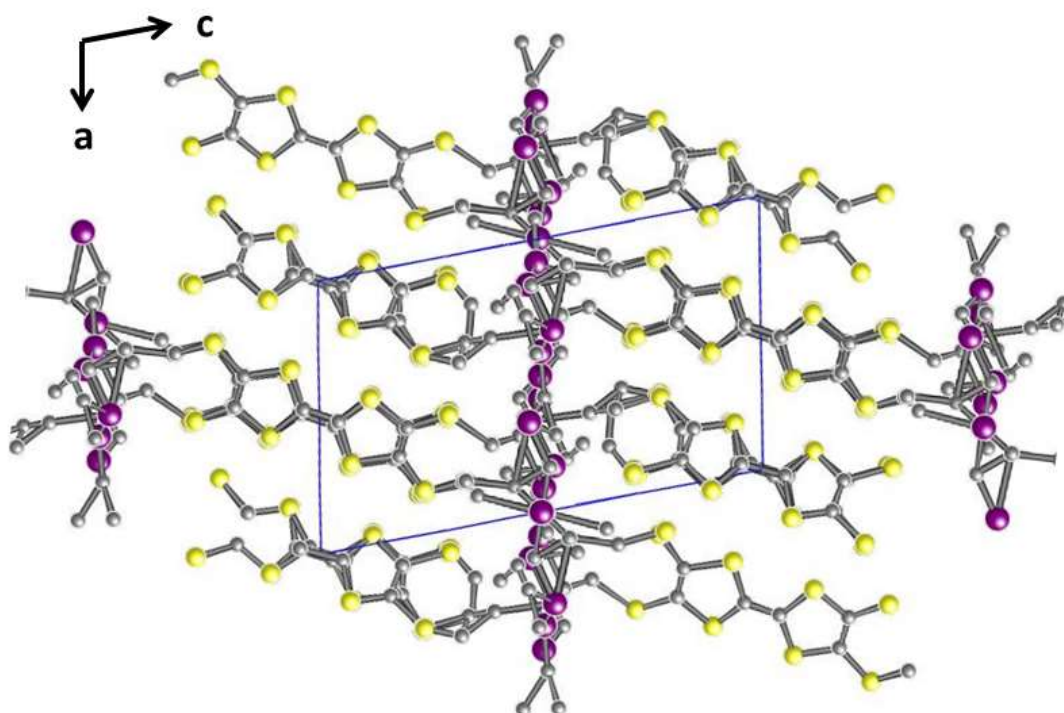


Figure IV.40 : Résultat du calcul de la structure par méthode directe à partir des réflexions collectées en trois mesures.

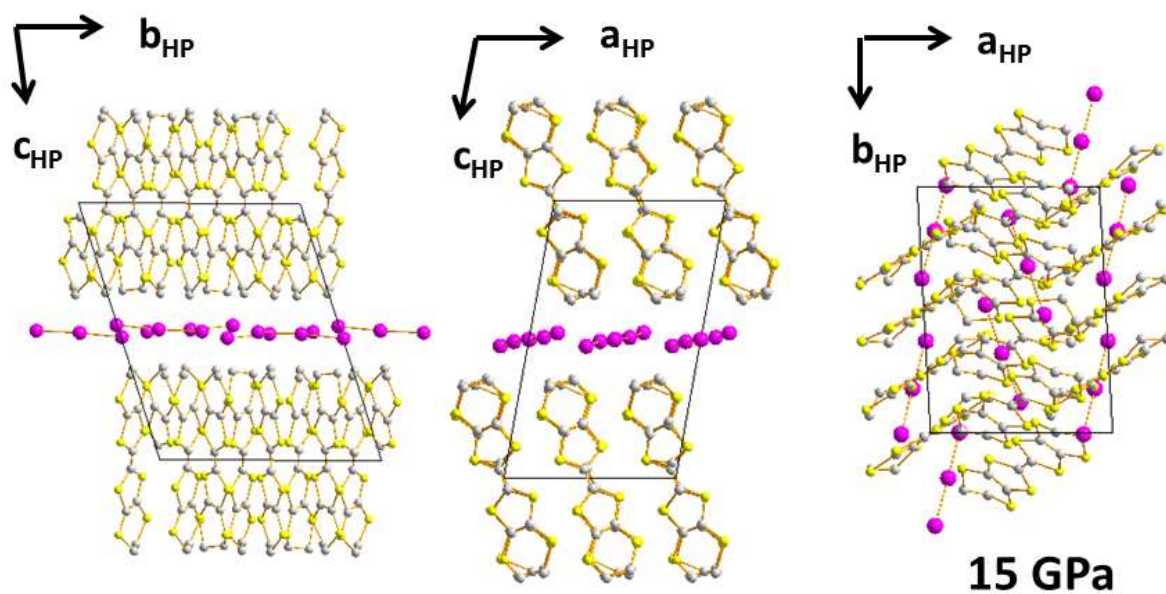


Figure IV.41 : Représentation du résultat obtenu pour le motif de α_{HP} -(BEDT-TTF)₂I₃ selon ses axes principaux, à 15 GPa.

1.5.2. Description de la structure de $\alpha_{HP}-(BEDT-TTF)_2I_3$

Les figures IV.42 et IV.44 comparent les phases α et $\alpha_{HP}-(BEDT-TTF)_2I_3$, l'axe a de la maille de $\alpha-(BEDT-TTF)_2I_3$ a été doublé pour faciliter la comparaison. La maille de la phase haute pression contient quatre unités de formule, elle possède une structure en couches, où s'alternent des couches de triiodides et des couches de BEDT-TTF, suivant l'axe cristallographique c_{HP} . Les angles α et β ont beaucoup changé au cours de la transition, ce qui signifie que les couches de cations et d'anions se sont translattées les unes par rapport aux autres dans le plan (a_{HP} , b_{HP}).

La structure de la phase $\alpha-(BEDT-TTF)_2I_3$ est composée de quatre BEDT-TTF et deux anions I_3^- . La symétrie centrale permet de compléter le motif avec un cation, deux demi cations BEDT-TTF et deux demi anions I_3^- . Il y a donc trois cations BEDT-TTF non-équivalents dans le motif de la phase α : A, B, et C, A' est équivalent à A (Figure IV.49). Dans la structure $\alpha_{HP}-(BEDT-TTF)_2I_3$, il y a huit cations qui sont représentés par cinq cations BEDT-TTF non-équivalents, trois entiers et deux demi. Deux molécules entières, A et A', occupent l'empilement décalé de type 1 sur la Figure II.2, la troisième molécule entière C, occupe un site sur deux dans l'autre empilement de type 2, et les deux demi-molécules B₁ et B₂, sont parallèles et complètent l'empilement en occupant un site sur quatre, comme représenté sur la Figure IV.49. Mise à part ces considérations sur la représentation cristallographique des cations, il n'y a pas de changements évidents entre l'arrangement des BEDT-TTF dans la structure de $\alpha_{HP}-(BEDT-TTF)_2I_3$ et la structure basse pression.

Le changement notable concerne les anions I_3^- . Sur la Figure IV.42, des groupes de trois atomes d'iode sont observables sur la structure de $\alpha-(BEDT-TTF)_2I_3$ car les anions sont parfaitement alignés, alors que sur la structure haute pression nous observons des groupes de cinq atomes. La Figure IV.44 représente, la structure de $\alpha-(BEDT-TTF)_2I_3$ sans BEDT-TTF selon l'axe c , et la structure de $\alpha_{HP}-(BEDT-TTF)_2I_3$ sans BEDT-TTF, selon l'axe c_{HP} . Cette représentation permet de voir les changements sur les anions. Les triiodides sont linéaires et symétriques dans la phase $\alpha-(BEDT-TTF)_2I_3$, tandis qu'après la transition de phase, ils subissent trois changements :

- Les triiodides ne sont plus symétriques, c'est-à-dire que les distances des deux liaisons I - I sont différentes.
- Les triiodides sont plus longs, les longueurs des deux liaisons I - I passent de 2.76 Å à 2.84 et 2.88 Å.
- Les anions ne sont plus linéaires, les deux liaisons I - I forment un angle (I1-I2-I3) de 176 °.

L'anion I_3^- est linéaire et symétrique lorsque les deux liaisons se partagent équitablement l'électron supplémentaire. L'effet de la pression est de rapprocher les atomes, par conséquent l'augmentation des distances interatomiques sous pression est un résultat tout à fait inhabituel. La perte de linéarité et de symétrie, ainsi que l'augmentation des distances I - I semblent indiquer une perte de l'ionicté du triiodide.

Enfin, la nouvelle phase α_{HP} est différente de toutes les autres phases reportées auparavant pour les systèmes composés de BEDT-TTF et d'iode rassemblées dans le Tableau II-1.

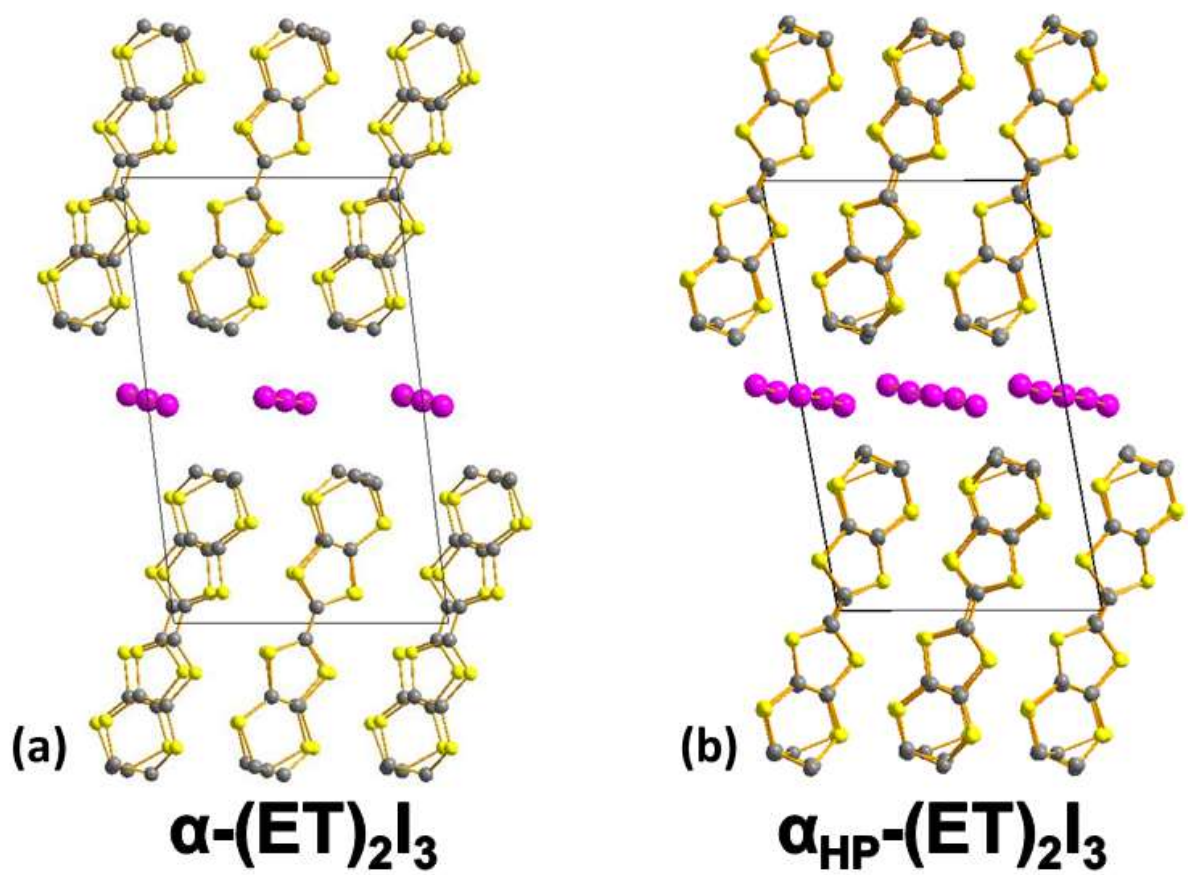


Figure IV.42 : Représentation de la structure de $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ selon l'axe a (a), et représentation de la structure de $\alpha_{\text{HP}}\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ selon l'axe b_{HP} (b).

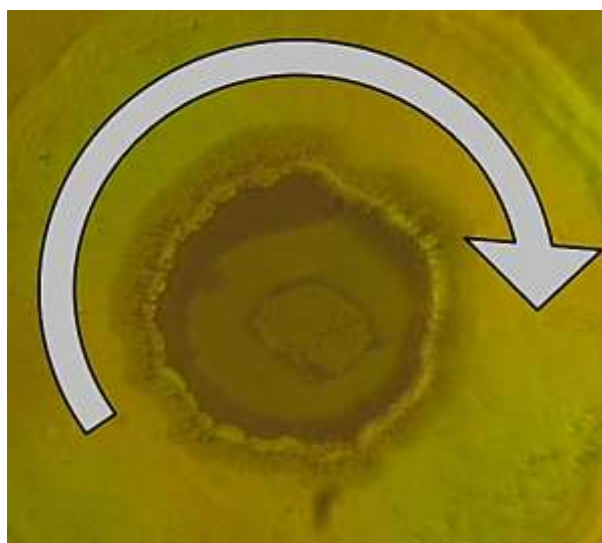


Figure IV.43 : Schéma de rotation de la cellule.

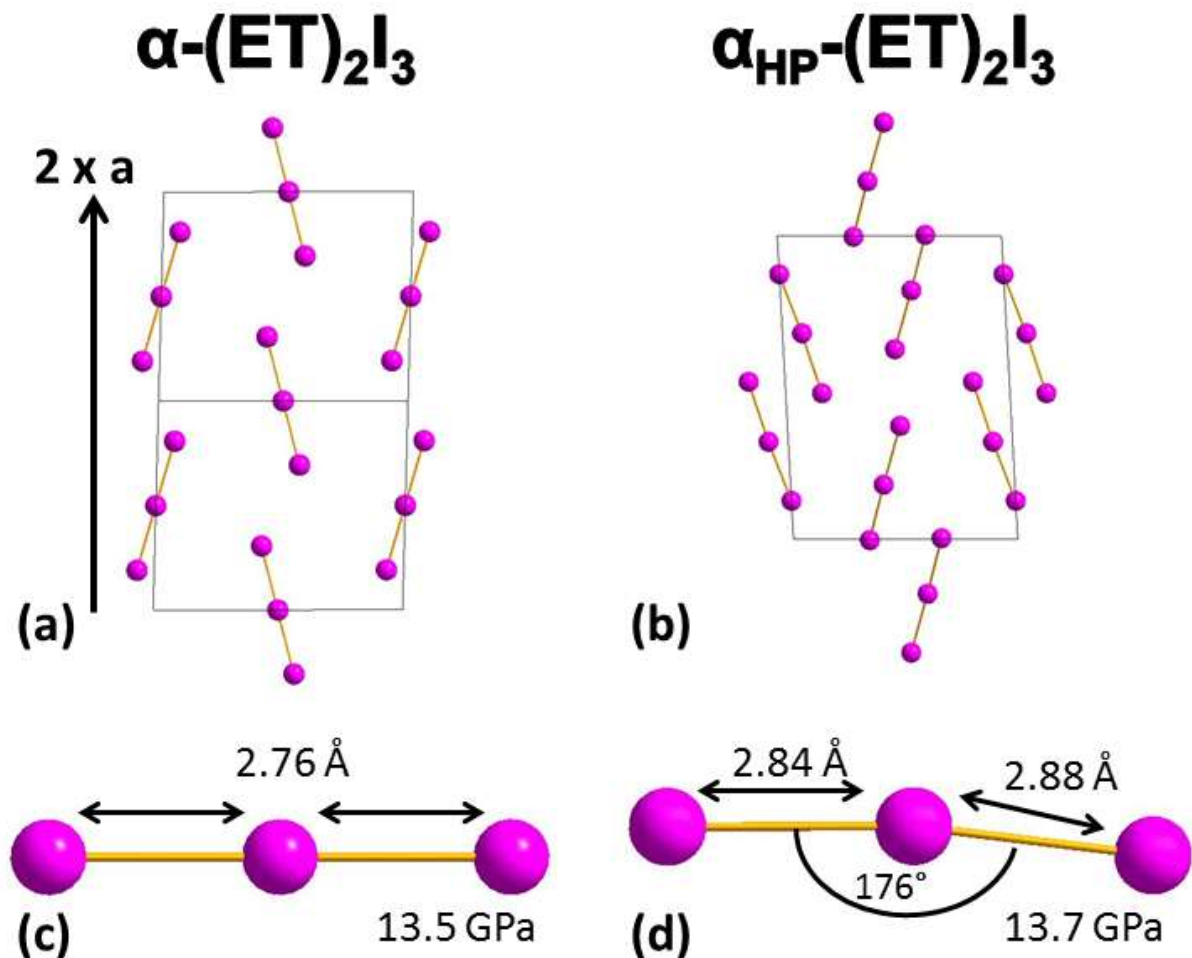


Figure IV.44 : Représentation de la position des atomes d'iode dans α -(BEDT-TTF)₂I₃ (a) et dans α_{HP} -(BEDT-TTF)₂I₃ (b). Représentation de l'anion triiodide à 13.5 GPa (c) et à 13.7 GPa (d).

1.5.3. Analyse des spectres Raman

Sur les spectres Raman du triiodide, la position de la raie du mode de vibration d'extension symétrique a été relevée en faisant varier la pression. Il est possible de déduire la longueur de la liaison I - I dans l'anion triiodide à partir du décalage du mode de vibration symétrique grâce à une loi empirique¹²³. En utilisant cette loi sur nos données, les longueurs des liaisons dans les triiodides ont été calculées et comparées aux distances déterminées par le calcul des positions atomiques. La Figure IV.45 représente la comparaison entre les distances I - I calculées par la diffraction des rayons X et les liaisons déduites à partir de la diffusion Raman. La raie Raman du mode de vibration d'extension symétrique est plus large dans la phase haute pression et une déconvolution de cette raie permet de la décomposer en deux (Figure IV.5 en insert), ainsi nous faisons l'approximation que cette raie est composée par deux modes de vibration symétriques, alors que d'après le calcul du motif, les triiodides ne sont ni linéaires, ni symétriques dans la phase haute pression. Il y a une bonne concordance entre les deux techniques. Compte tenu de l'erreur induite par les deux techniques, les distances obtenues sont identiques, il y a cependant un plus grand écart dans la phase haute pression pour la longue liaison du triiodide qui s'explique par la perte de

linéarité et de symétrie des anions. Les modes de vibration sont sûrement plus compliqués que notre approximation, et la large raie mesurée est sûrement de ce fait composée de plus de deux raies. La même loi peut s'appliquer sur les spectres obtenus pour β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ et κ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ représentés sur la Figure IV.46 et la Figure IV.47 respectivement. L'accord entre les deux techniques est assez bon pour conclure que la diffusion Raman vient confirmer le résultat obtenu par la détermination de la structure cristallographique.

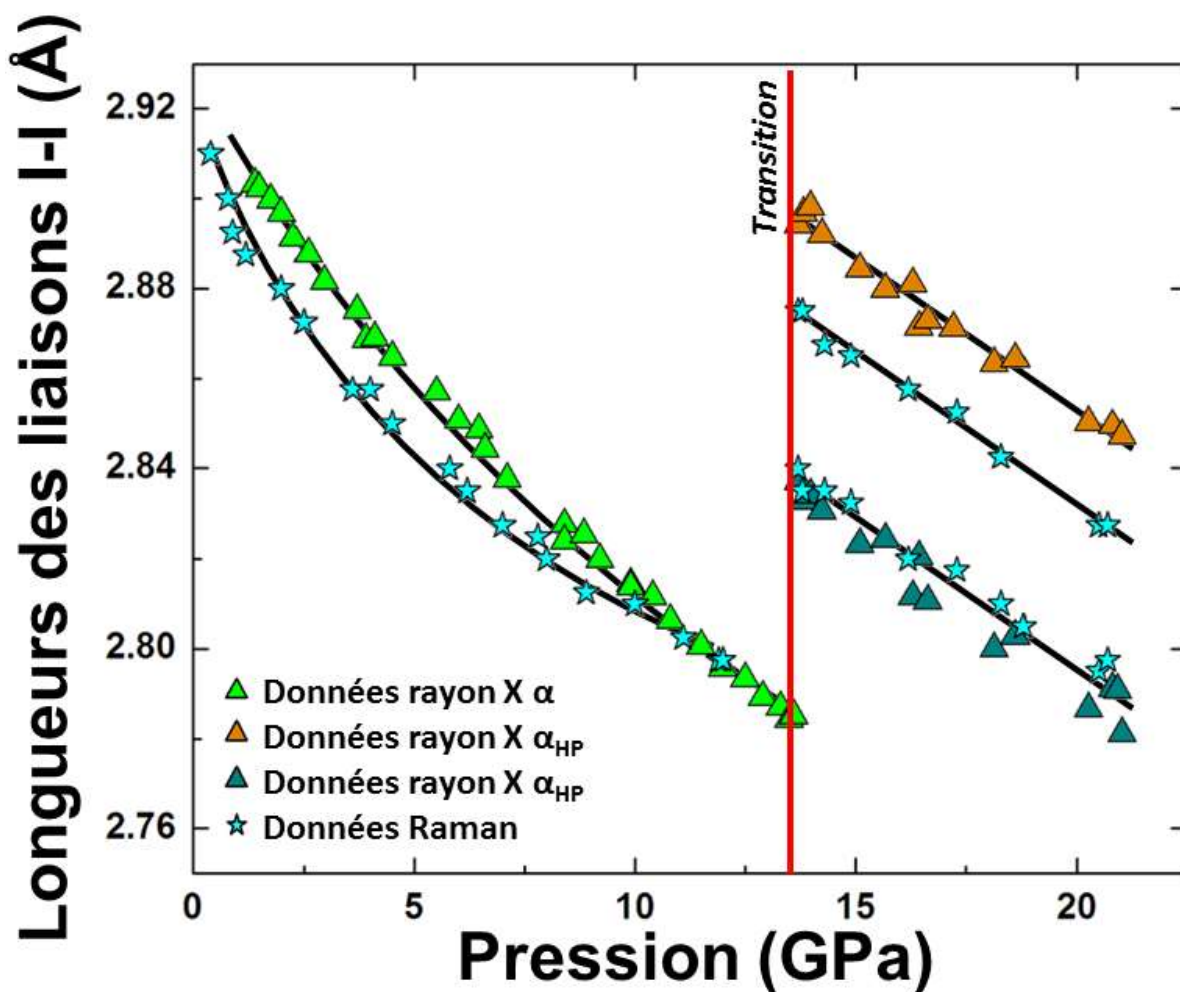


Figure IV.45 : Comparaison entre les longueurs des liaisons I - I calculées à l'aide de la diffraction des rayons X (triangles) et celles déduites par la spectroscopie Raman (étoiles) en fonction de la pression pour α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$.

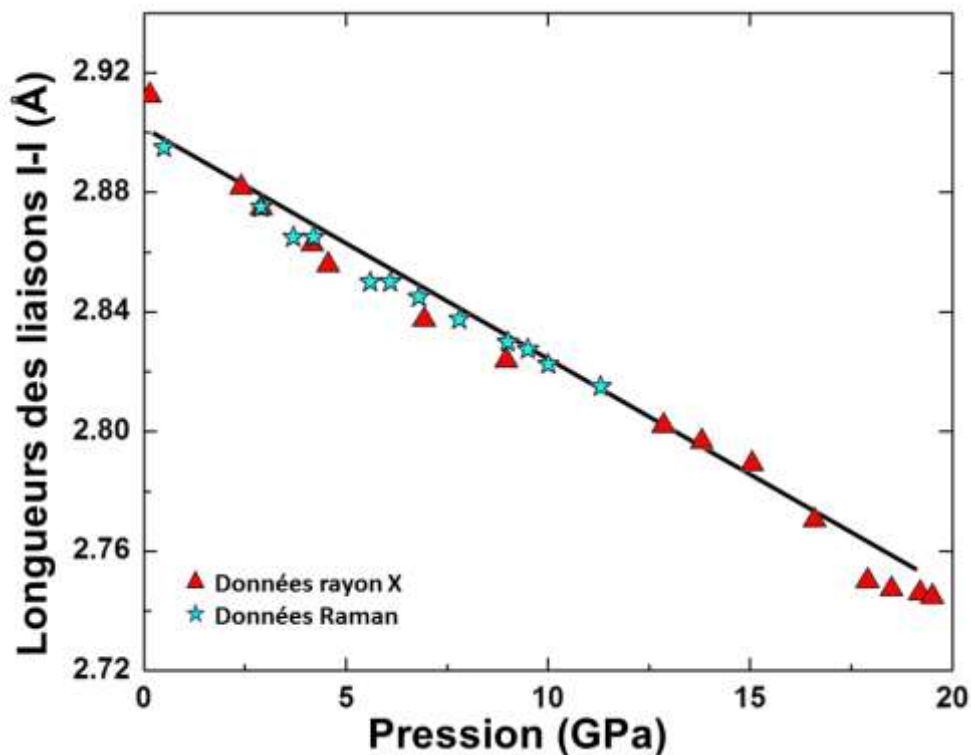


Figure IV.46 : Comparaison entre les longueurs des liaisons I - I calculées à l'aide de la diffraction des rayons X (triangles) et celles déduites par la spectroscopie Raman (étoiles) en fonction de la pression pour β -(BEDT-TTF)₂I₃.

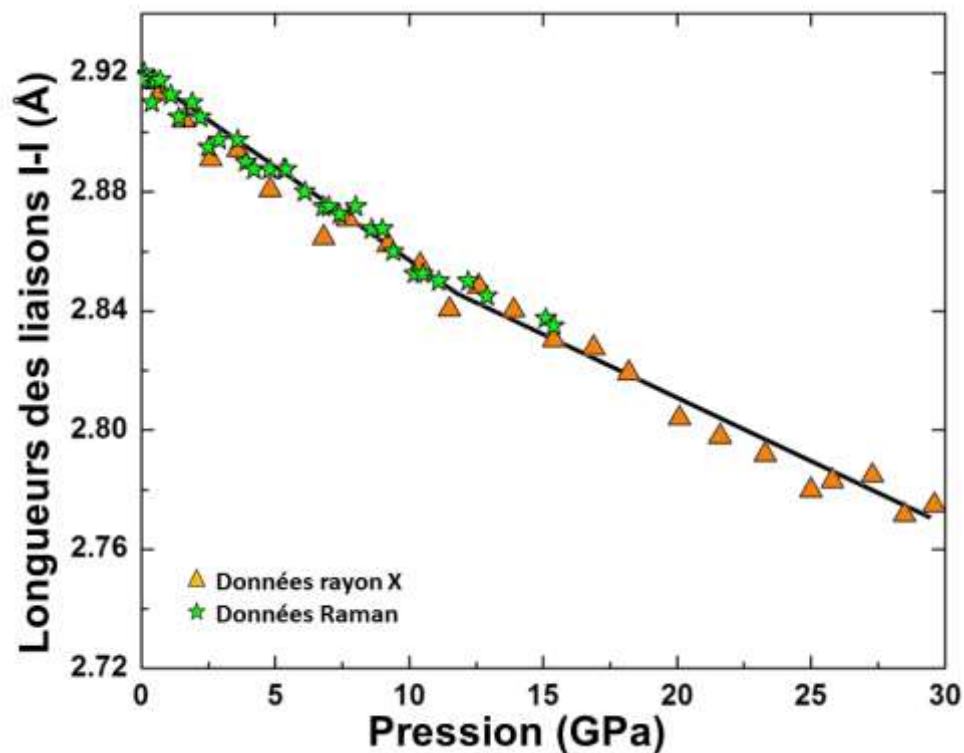


Figure IV.47 : Comparaison entre les longueurs des liaisons I - I calculées à l'aide de la diffraction des rayons X (triangles) et celles déduites par la spectroscopie Raman (étoiles) en fonction de la pression pour κ -(BEDT-TTF)₂I₃.

En ce qui concerne les spectres Raman obtenus pour les vibrations des liaisons C = C, la transition de phase est visible, il y a trois raies alors qu'à basse pression il y en avait deux. Les intensités relatives sont redistribuées. Par contre, le changement se fait dans la continuité c'est-à-dire qu'il n'y a pas de saut dans la variation des décalages Raman, contrairement à ce qui a été observé pour le triiodide. Les distances des liaisons C = C ne peuvent pas être déduites à partir du décalage Raman comme nous l'avons fait pour les liaisons I – I. Des études Raman ont montrées que lorsqu'il n'y a pas d'ordre de charge c'est-à-dire à basse pression, il y a deux raies^{49, 124}. Une raie est majoritairement composée de la contribution de la vibration de la liaison C = C centrale, et l'autre raie est majoritairement composée de la contribution de la vibration de la liaison C = C dans les hétérocycles¹¹⁷. Dans la phase isolante, en dessous de 135 K à pression ambiante, un ordre de charge apparaît. Cet ordre de charge consiste à remplacer le partage de la charge positif entre deux BEDT-TTF par la localisation de cette charge sur un seul cation, au niveau d'un hétérocycle. Cette charge vient modifier les longueurs des liaisons et entraîne l'apparition d'une troisième raie qui correspond à un nouveau mode de vibration, majoritairement composé de la contribution de la vibration d'une liaison C = C modifiée par la présence d'une charge. L'apparition d'une nouvelle raie à haute pression pourrait indiquer un nouvel ordre de charge dans la phase $\alpha_{\text{HP}}\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$.

1.5.4. Discussions sur la transition de phase $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3 \rightarrow \alpha_{\text{HP}}\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$

La transition de phase structurale $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3 \rightarrow \alpha_{\text{HP}}\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ a été observée à température ambiante et à 453 K à 13.6 GPa. La transition de phase structurale de α vers α_{HP} prend plusieurs heures à s'accomplir à température ambiante et seulement quelques minutes à 453 K. Il faut beaucoup de temps à température ambiante pour bouger des molécules de grandes tailles. L'augmentation de la température procure plus d'énergie aux molécules qui peuvent bouger plus facilement. A 453 K nous observons un domaine de pression où les phases α et α_{HP} coexistent. Ce domaine se situe entre 9 et 13.6 GPa. L'existence de ce domaine indique que la transition de phase est du premier ordre.

Il n'y a pas de différences évidentes entre les motifs de remplissage de la couche des cations BEDT-TTF avant et après la transition de phase structurale. L'axe a , qui correspond à la direction des empilements des cations est celui qui se comprime le plus dans la structure $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$. La distance moyenne entre les BEDT-TTF est estimée à partir des distances relevées entre les atomes des TTF (les carbones de la double liaison centrale, et les soufres qui y sont reliés) appartenant aux BEDT-TTF d'un même empilement. Les donneurs sont plus proches dans la phase haute pression, la distance moyenne entre les BEDT-TTF est 3.90 Å à 10.8 GPa, 3.85 Å à 12.9 GPa et 3.55 Å à 15 GPa ($\Delta d = 0.05$ Å en $\Delta p = 2.1$ GPa, soit $\Delta d = 0.25$ Å attribué à la transition), expliquant la diminution de 1 % du volume par unité de formule (V/Z) au moment de la transition. Les distances des proches contacts S ... S sont comparables avant et après la transition entre 2.8 et 3 Å.

La topologie des I_3^- est inhabituelle car dans la plupart des cas l'anion triiodide est linéaire. Cependant d'autres topologies ont été rapportées dans la littérature¹²⁵. Les géométries non-linéaires sont généralement attribuées à la taille du cation, aux liaisons hydrogène ou aux interactions inter-anioniques telles que la formation de chaîne de poly-triiodides^{126, 127}. Les

changements observés dans la disposition des anions I_3^- sont illustrés sur la Figure IV.48. À 0 GPa, les triiodides linéaires forment un angle de 164° avec l'axe a , puis 160° à 2 GPa et 156° à 12.9 GPa. Les liaisons I – I diminuent en passant de 2.93 Å à 0 GPa, à 2.78 à 12.9 GPa. À 15 GPa les triiodides non-linéaires forment un angle d'environ 162° avec l'axe b_{HP} (angle formé par b_{HP} et la liaison I - I courte) et les liaisons mesurent 2.83 et 2.88 Å. Les liaisons sont donc plus longues après la transition.

Juste avant la transition de phase, les distances intermoléculaires I \cdots I sont de 3.5 Å (la somme des rayons de van-der-Waals pour I \cdots I est 4.3 Å). La distance S \cdots I est de 3.3 Å alors que les distances des autres proches contacts S \cdots I sont d'environ 3.5 Å.

À 15 GPa, les liaisons courtes des anions se font face, avec des distances intermoléculaires I \cdots I de 3.5 Å (Figure IV.48). Les proches contacts I \cdots I en bout de triiodides mesurent entre 3.54 et 3.57 Å (3.6 Å sur la Figure IV.48). Quatre atomes de soufre, appartenant à quatre BEDT-TTF (A, A', B₁ et C sur la Figure IV.49), forment des proches contacts S \cdots I de 3.4 Å avec les quatre atomes d'iode des liaisons courtes, tandis que les autres proches contacts S \cdots I sont à plus de 3.6 Å.

La compression de α -(BEDT-TTF)₂I₃ contracte les triiodides et les rapproche entre eux créant ainsi des proches contacts intermoléculaires I \cdots I. Afin d'éloigner les anions voisins, les triiodides s'écartent de l'axe a pour augmenter les distances I \cdots I. Cela crée des déséquilibres dans la structure car le motif de remplissage de la couche des cations de type α conditionne la position des anions à 164° de l'axe a , alors qu'un angle plus faible correspond par exemple à un motif β (131° pour β -(BEDT-TTF)₂I₃). La nouvelle structure α_{HP} -(BEDT-TTF)₂I₃ permet de retrouver une valeur d'angle plus « cohérente » de 162° à 15 GPa contre 155° à 12.9 GPa, avec des distances intermoléculaires S \cdots I plus homogènes, en créant de nombreuses interactions I \cdots I qui forment des chaînes de triiodides représentées sur la Figure IV.48.

L'anion triiodide devient plus long, ce qui indique que les liaisons I – I sont moins fortes qu'à basse pression. Cela pourrait indiquer une modification de la répartition des charges entre les molécules. Le calcul des charges formelles portées par les BEDT-TTF à partir des positions atomiques¹²⁸ n'a pas donné de résultat à cause de la trop grande incertitude sur les positions des atomes de carbone. Les changements observés sur les spectres Raman ne viennent pas contredire cette hypothèse, cependant, dans l'état actuel de l'étude de cette nouvelle phase jusqu'alors inconnue, il n'est pas possible de la confirmer.

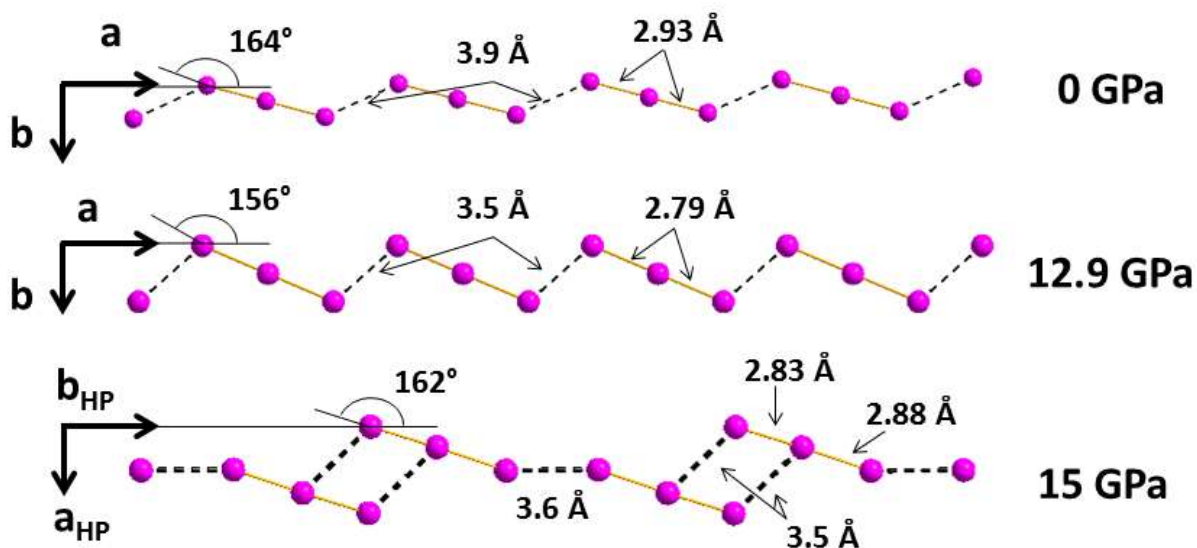


Figure IV.48 : Représentation des chaînes poly-(I₃⁻) à 0, 12.9 et 15 GPa dans α-(BEDT-TTF)₂I₃, avec la valeur de l'angle que forme I₃⁻ avec l'axe cristallographique, les distances des liaisons I – I et distances des proches contacts intermoléculaires I ... I.

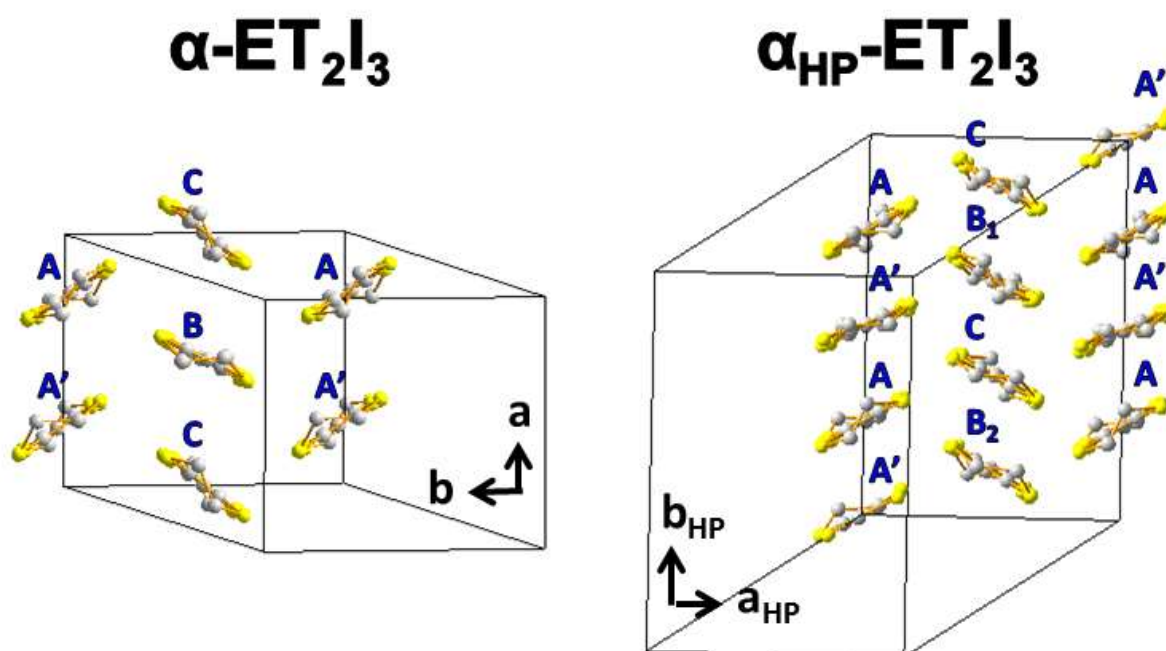


Figure IV.49 : Nomenclature des molécules BEDT-TTF utilisée dans la littérature pour α-(BEDT-TTF)₂I₃ et définie ici pour α_{HP}-(BEDT-TTF)₂I₃.

1.6. Synthèse

Les résultats de la diffraction des rayons X sous pression, et de la spectroscopie Raman des trois composés du système $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ ont été présentés. Les mailles et les équations d'état de Vinet ont été déterminées. α - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ subit une transition de phase structurale en une nouvelle structure, baptisée α_{HP} - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$, déterminée avec succès. La transition de phase est visible sur les spectres Raman. L'étude à haute température a montré que la transformation de α - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ en β - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ et κ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ à haute température est supprimée par la pression. L'étude à basse température a montré un effet d'expansion thermique, et le coefficient de dilatation thermique α a été calculé. L'étude menée sur α - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ sous différentes conditions de température et de pression, ainsi que les différentes transitions de phase structurales observées ou qui ont été rapportées dans la littérature sont représentées sur la Figure IV.50 récapitulative. Sur cette figure sont représentés les points de toutes les expériences effectuées sur α - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$. Les frontières des domaines ne sont qu'un guide pour les yeux, car nous n'avons pas mené les investigations nécessaires pour délimiter correctement et définitivement les domaines.

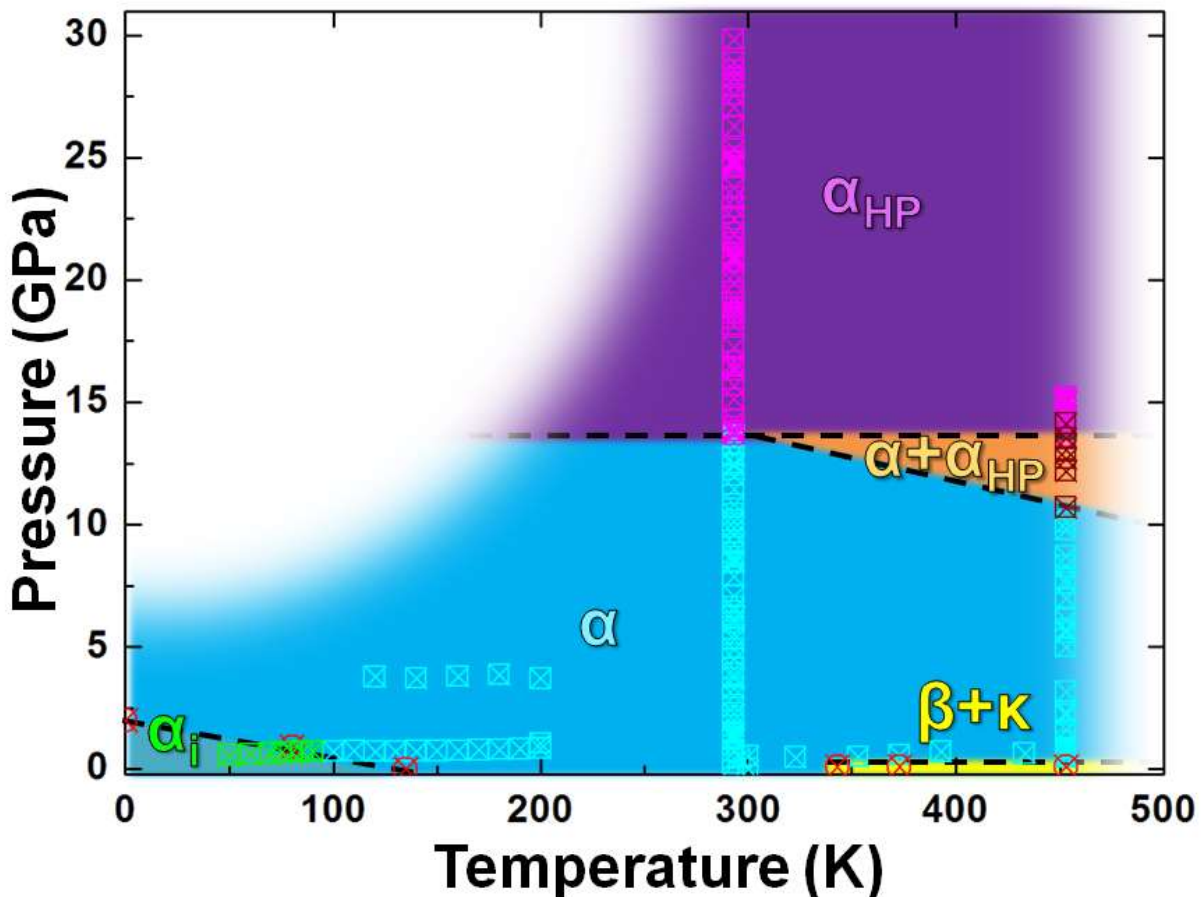


Figure IV.50 : Représentation des structures sur les domaines de température et de pression pour α - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$. Les carrés représentent les points mesurés, les cercles rouges représentent les transitions connues, rapportées dans la littérature.

2. Etude du sel radicalaire κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ sous pression $0 \leq p \leq 21$ GPa à température ambiante $T = 298$ K

2.1. Evolution de la maille et équation d'état de κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ sous pression $0 \leq p \leq 21$ GPa

La Figure IV.51 représente une reconstruction de l'espace réciproque et un agrandissement d'un pic de diffraction pour plusieurs pressions. Les pics de diffraction d'environ 6 pixels sont étroits et uniques et ne varient pas avec la pression. L'indexation des pics de diffraction indique que le cristal a une maille monoclinique quel que soit la pression, ils sont décrits par une maille de groupe d'espace $P2_1$ dont les paramètres de maille en fonction de la pression sont présentés sur la Figure IV.52. De 0 à 8.5 GPa les paramètres de la maille a , b , et c diminuent uniformément avec la pression.

A 8.5 GPa, les paramètres de maille changent presque instantanément. Une discontinuité est observée dans la variation des paramètres de maille b et c ce qui indique une transition de phase structurale. Après la transition de phase le paramètre de maille a et l'angle β gardent des valeurs identiques, le paramètre b prend une valeur plus faible, le paramètre c prend une valeur plus grande, et il n'y a pas de changement de groupe d'espace.

Cette nouvelle structure est appelée κ_{HP} -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂. De 8.5 à 21 GPa les paramètres de la maille diminuent uniformément avec la pression. Lorsque la pression diminue, le cristal subit une transition de phase structurale inverse qui lui redonne les paramètres de maille de la structure basse pression initiale. L'angle β augmente uniformément avec la pression pour se stabiliser autour de 114.5° à partir de 15 GPa, puis l'angle β varie entre 17 et 21 GPa de manière saccadée.

La Figure IV.53 représente la variation du volume en fonction de la pression modélisée par l'équation d'état de Vinet. Il n'y a pas de discontinuité dans la variation du volume de la maille en fonction de la pression. Le volume diminue uniformément avec la pression et les paramètres de l'équation d'état ont été calculés : $B_0 = 12$ (2) GPa, $B_0' = 6.2$ (5) et $V_0 = 1683$ (32) \AA^3 .

A pression ambiante les paramètres de maille sont comparés avec les paramètres publiés pour κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ rassemblés dans le Tableau IV-14. Les paramètres de maille sont identiques.

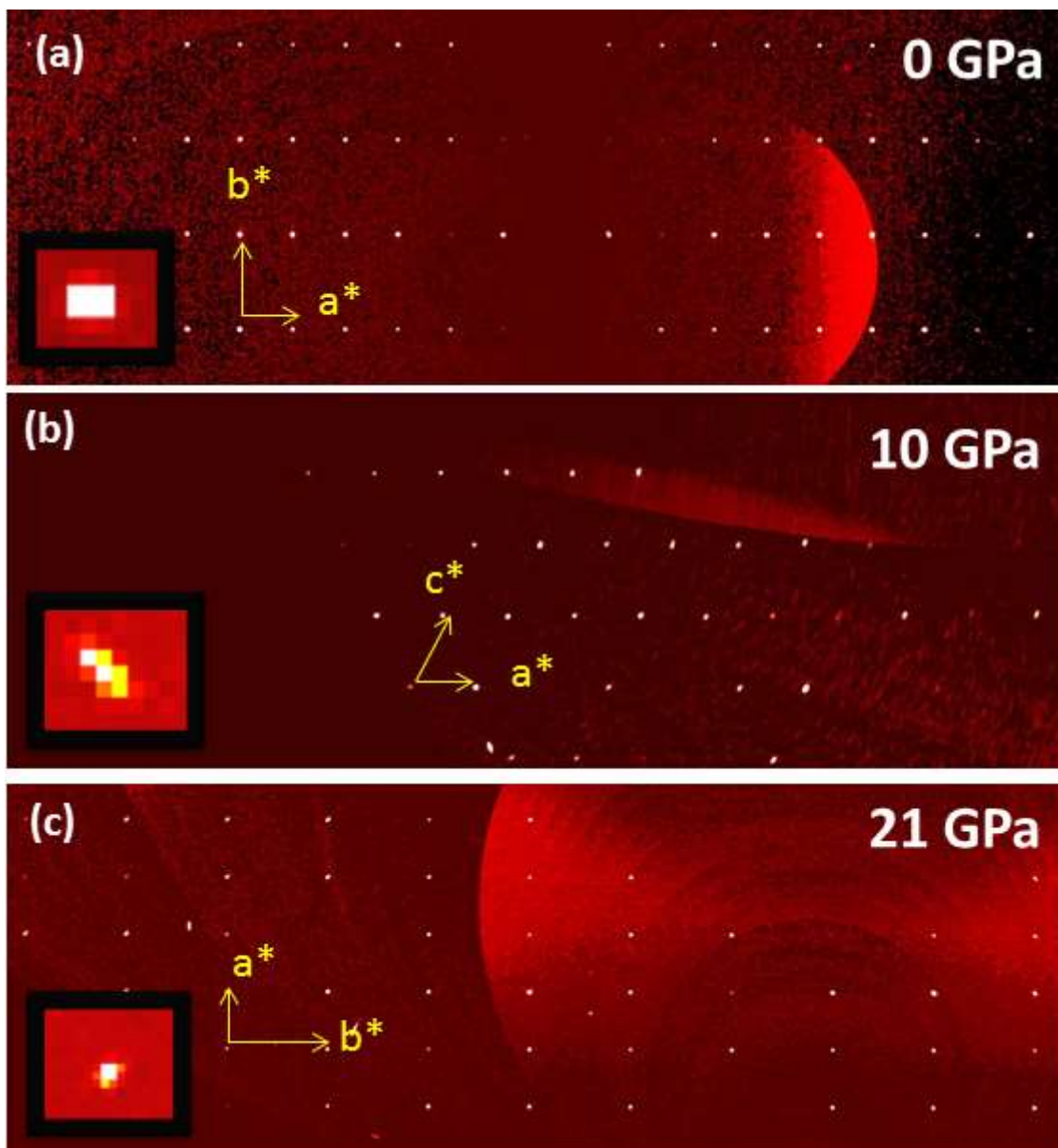


Figure IV.51 : Reconstruction du plan $(hk0)$ de l'espace réciproque (a et c) et du plan $(h0l)$ en (b) pour κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$ à 0, 10 et 21 GPa. L'encart représente un agrandissement d'un pic de diffraction.

$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	$V(\text{\AA}^3)$	Réf.
16.251 (2)	8.4513 (4)	13.128 (2)	90	110.27 (2)	90	1691.4	Ce travail
16.256 (3)	8.4564 (13)	13.143 (3)	90	110.27 (2)	90	1694.8	⁹⁶

Tableau IV-14 : Paramètres de maille de κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$ à température et pression ambiante. Les chiffres entre parenthèses représentent la déviation standard.

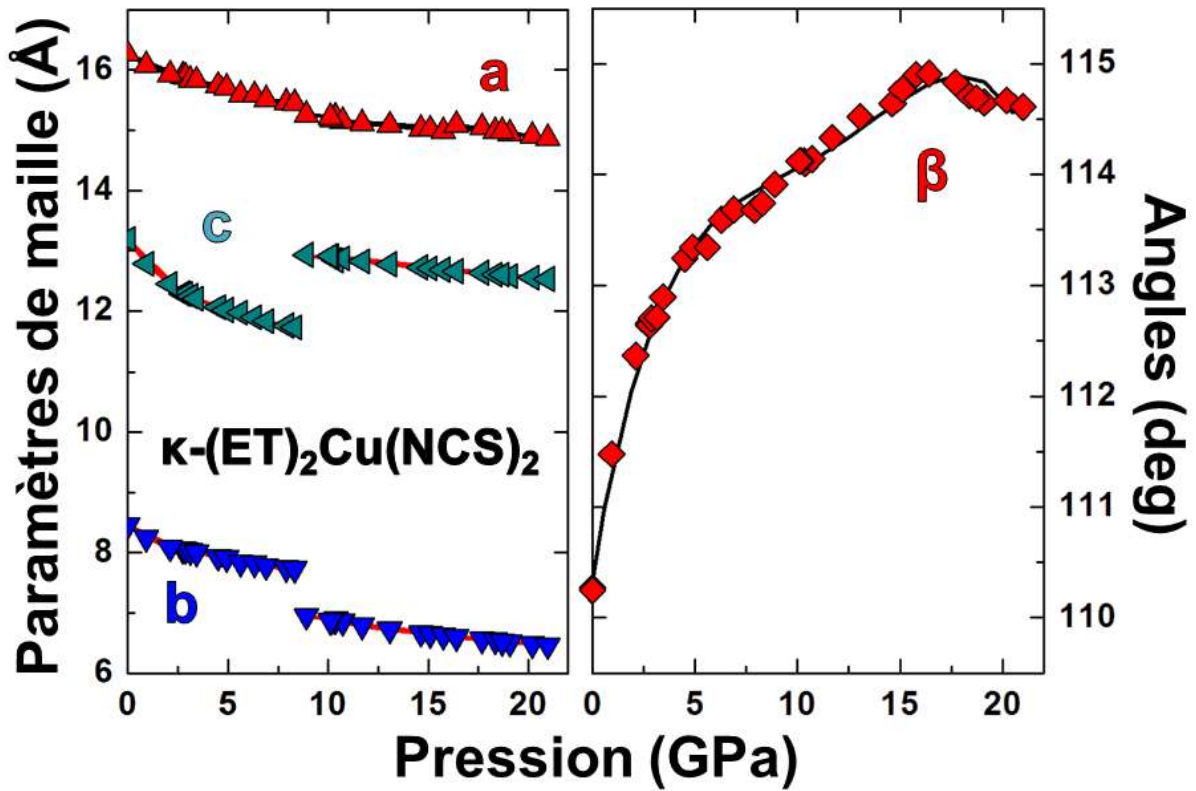


Figure IV.52 : Représentation des paramètres de maille mesurés en fonction de la pression pour κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$, les courbes sont des guides pour les yeux.

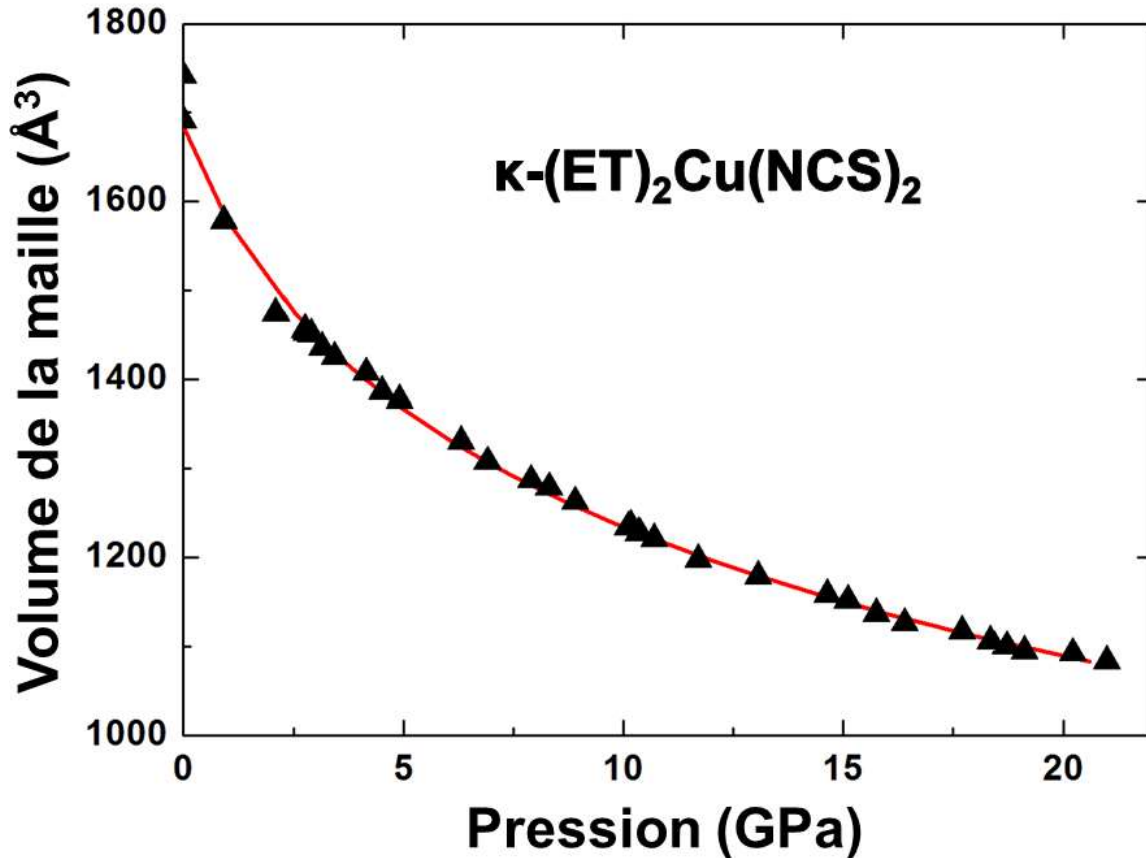


Figure IV.53 : Représentation du volume de la maille mesuré en fonction de pression pour κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$ modélisé par l'équation d'état de Vinet.

2.2. Calculs des positions atomiques de κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ sous pression $0 \leq p \leq 8.5$ GPa

Afin de suivre l'évolution de la structure cristallographique sous pression, le motif de κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ va être présenté pour trois pressions : 0, 2.8 et 5.6 GPa. Dans un premier temps nos résultats seront comparés à ceux disponibles dans la littérature, puis dans un second temps, les évolutions des distances sélectionnées seront présentées en fonction de la pression. Toutes les structures ont été renommées selon la nomenclature utilisée par Carlson en 1988⁹⁶ qui est présentée sur la Figure IV.54. Les positions des atomes d'hydrogène n'ont pas été déterminées.

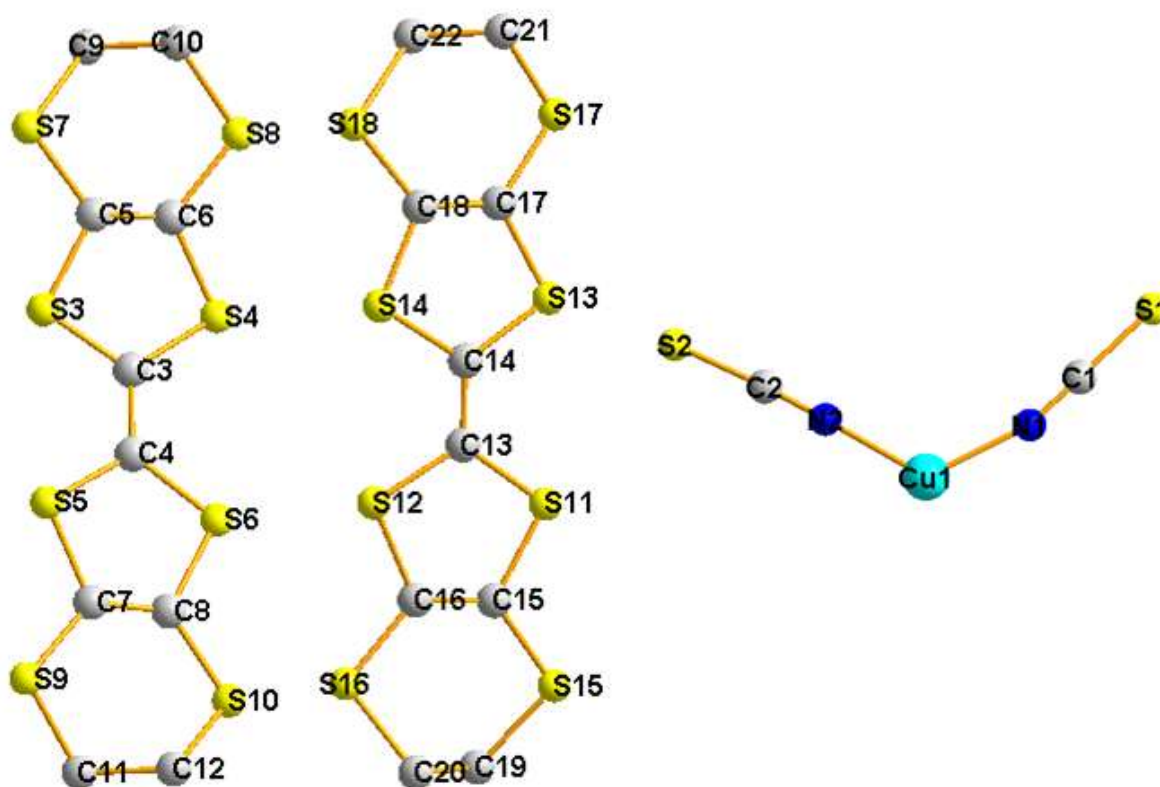


Figure IV.54 : Définition et numérotation des atomes de κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂.

La détermination de la structure cristallographique de κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ aux pressions $p = 0, 2.8$ et 5.6 GPa à partir de nos mesures, a été réalisée en modifiant la structure publiée par Carlson⁹⁶ par la méthode des moindres carrés. Le calcul à partir de ce modèle devient difficile au-dessus de $p = 2$ GPa, car le nombre de pics de diffraction mesuré n'est pas suffisant pour pouvoir calculer le motif avec les paramètres de déplacement anisotrope avec une erreur raisonnable.

Une deuxième expérience a été menée afin de compléter nos données. La première expérience consistait à mesurer la diffraction des rayons X d'un échantillon placé à plat dans la cellule haute pression. Pour mesurer un maximum de nouveaux pics, la deuxième expérience consiste à placer un échantillon sur la tranche dans la cellule haute pression comme l'illustre la Figure IV.55. La structure en couches de ce composé fait que les échantillons se détachent en parallélépipèdes de faible épaisseur. La direction de l'épaisseur étant la direction de l'empilement des couches (axe a).

Pour la deuxième expérience nous avons idéalement besoin d'un échantillon dont l'épaisseur se fait selon une autre direction que l'axe a . Trouver un échantillon qui répond à nos critères n'est pas facile. C'est un échantillon en forme d'aiguille longue de $100 \mu\text{m}$ avec une section de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ qui a été placé dans la cellule, suivant la direction intéressante, c'est-à-dire sur la tranche. Les données ont été collectées à des pressions similaires à la première expérience puis les pics de Bragg ont été indexés suivant la même maille afin de fusionner les jeux de données avec le logiciel Jana2006¹²². La fusion des jeux de données est délicate car il y a très peu de pics de Bragg en commun dans les deux expériences. En effet, les pics ne sont pas mesurés suivant la même direction, par conséquent l'échelle commune des pics a été déterminée sur une trentaine de pics seulement. Il est donc très important de bien corriger les intensités lors de l'intégration pour les deux expériences, car une erreur dans l'évaluation de l'échelle commune est catastrophique pour la détermination de la structure cristallographique.

La Figure IV.56 représente la reconstruction de l'espace réciproque pour plusieurs pressions. L'échantillon est un monocristal de bonne qualité pendant toute la mesure. Sur la reconstruction de l'espace réciproque à 14 GPa, des pics ont disparu et la soustraction du bruit de fond est défailante (dans le quart en haut à droite par exemple). Ces problèmes sont dus au fait que l'échantillon était trop proche du joint à haute pression, comme illustré sur les microphotographies de la cellule (Figure IV.55). Certaines réflexions ont été absorbées par le joint. La transition de phase structurale est observable à l'échelle macroscopique. L'échantillon paraît plus épais à 14 GPa qu'à pression ambiante, à cause de l'augmentation brutale du paramètre de maille c après la transition.

A pression ambiante, 2811 réflexions dont 1008 indépendantes ont été mesurées et une complétude de 27.1% a été atteinte. Le calcul a porté sur 388 paramètres anisotropes sans utiliser de contraintes et 1522 réflexions ont été utilisées soit un ratio de 3.92 pics par paramètre. Le résultat a été déterminé avec un facteur $R = 9.4\%$. La structure obtenue est représentée sur la Figure IV.57.

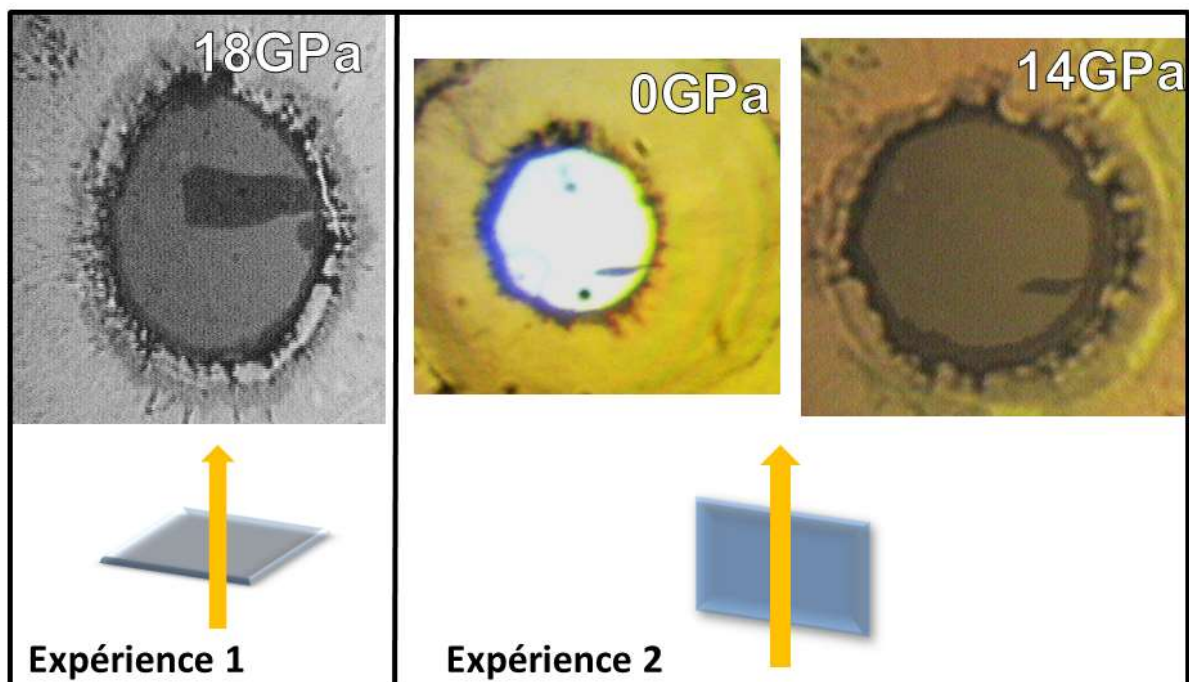


Figure IV.55 : Illustration et photographie de la cellule haute pression de la première expérience à gauche et de la deuxième expérience avec l'échantillon sur la tranche sur la droite.

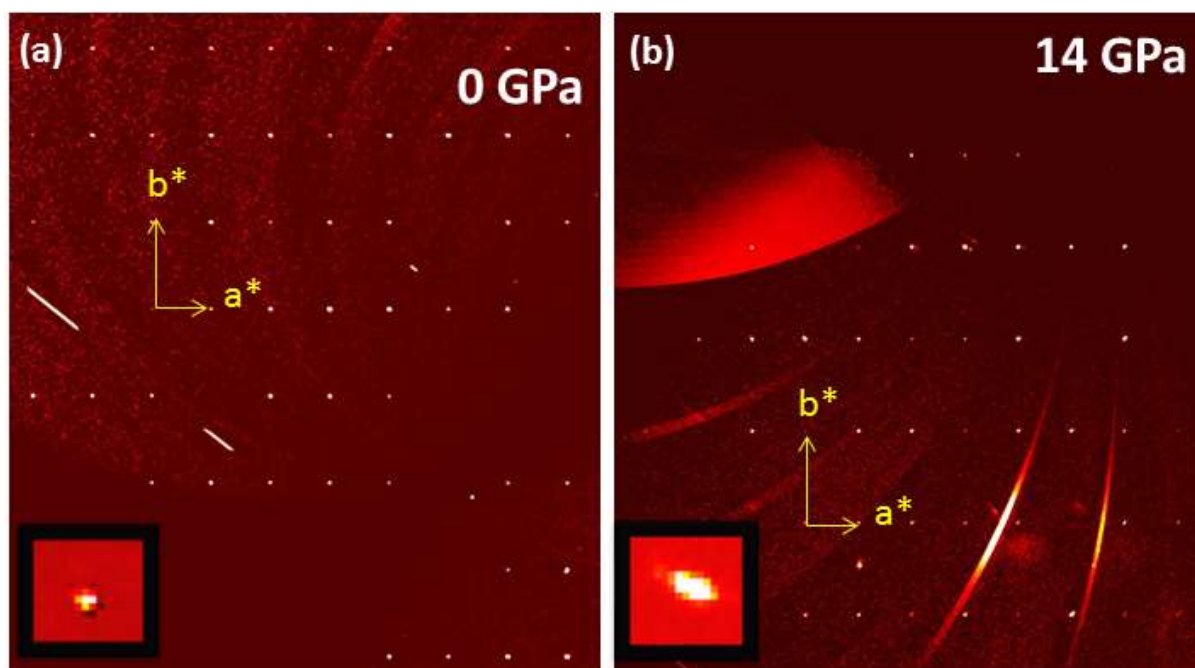


Figure IV.56 : Reconstruction du plan $(hk0)$ de l'espace réciproque pour κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$ sur la tranche à 0 et 14 GPa. L'encart représente un agrandissement d'un pic de diffraction.

A 2.8 GPa, 3891 réflexions dont 2867 indépendantes ont été mesurées et une complétude de 89.6 % a été atteinte. Le calcul a porté sur 388 paramètres sans utiliser de contraintes et 2495 réflexions ont été utilisées soit un ratio de 6.43 pics par paramètre. Le résultat, représenté sur la Figure IV.58, a été déterminé avec un facteur R = 10.6 %.

A 5.6 GPa, 3533 réflexions dont 2079 indépendantes ont été mesurées et une complétude de 70.9 % a été atteinte. Le calcul a porté sur 388 paramètres sans utiliser de contraintes et 2259 réflexions ont été utilisées soit un ratio de 5.8 pics par paramètre. Le résultat, représenté sur la Figure IV.59, a été déterminé avec un facteur R = 9 %.

Les détails des calculs des structures sont rassemblés dans le Tableau VI-23 (annexe), et les coordonnées atomiques sont rassemblées dans le Tableau VI-24 à 0 GPa, dans le Tableau VI-29 à 2.8 GPa et dans le Tableau VI-26 à 5.6 GPa (annexe).

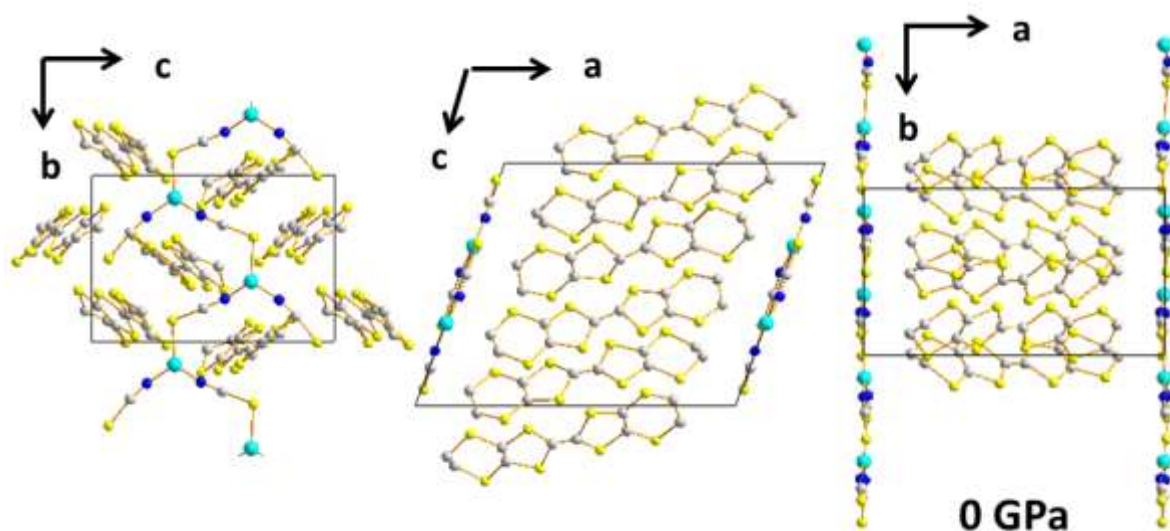


Figure IV.57 : Représentation du résultat obtenu pour le motif de κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ selon ses axes principaux, à 0 GPa.

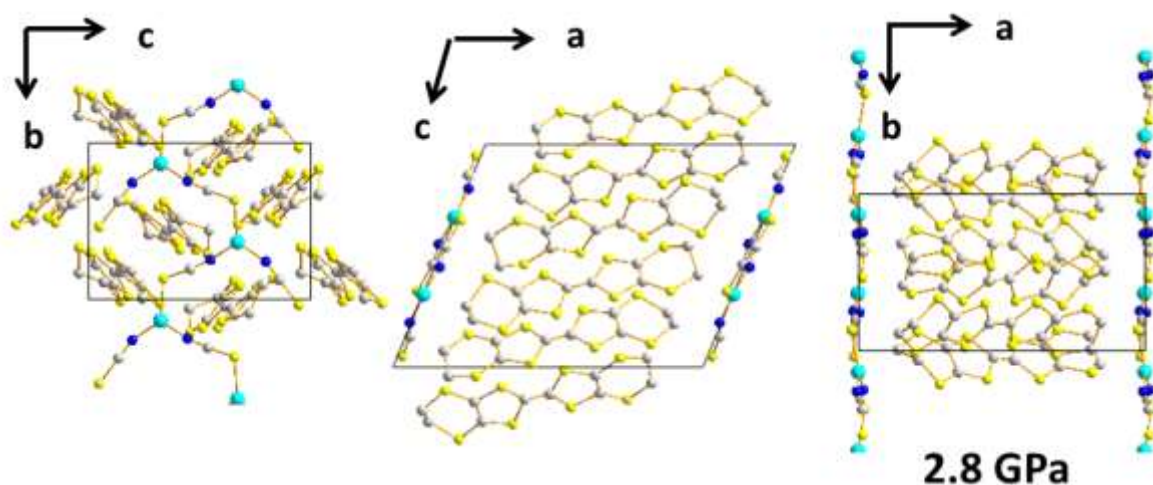


Figure IV.58 : Représentation du résultat obtenu pour le motif de κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ selon ses axes principaux, à 2.8 GPa.

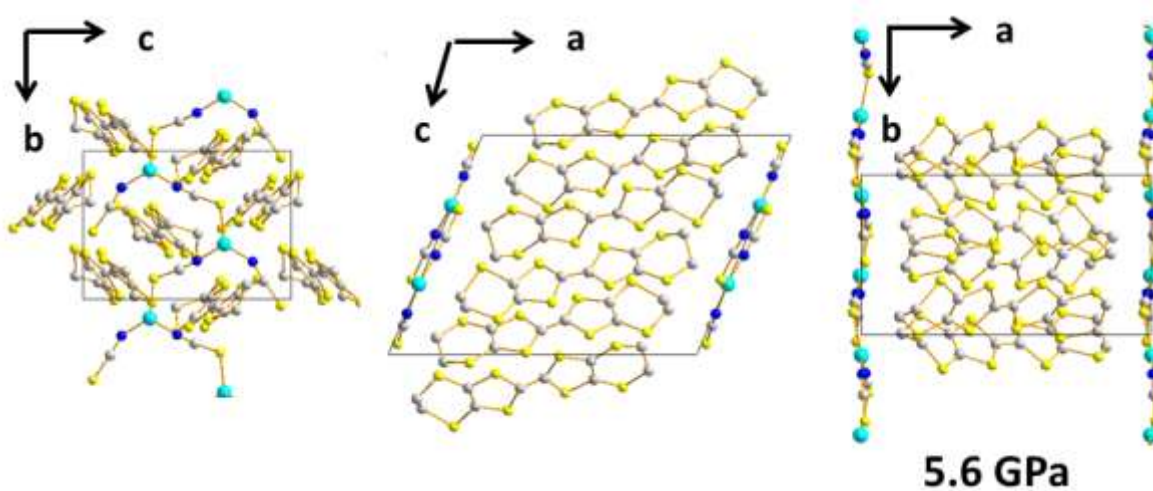


Figure IV.59 : Représentation du résultat obtenu pour le motif de κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ selon ses axes principaux, à 5.6 GPa.

2.3. Détermination de la structure cristallographique de $\kappa_{\text{HP}}\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ à haute pression $p = 13 \text{ GPa}$

A 13 GPa, l'échantillon a subi la transition de phase structurale à 8.5 GPa. La nouvelle structure ainsi révélée : $\kappa_{\text{HP}}\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu(NCS)}_2$, est observée pour la première fois ici. Dans un premier temps, nous avons cherché à la déterminer par la méthode directe. Un résultat avec 20 % d'erreur a été obtenu, ne permettant pas de déterminer entièrement la structure cristallographique. Ce résultat contient uniquement la position des molécules BEDT-TTF, et ne contient pas d'informations sur l'anion Cu(NCS)_2^- . D'après ce résultat, les molécules BEDT-TTF forment un motif de remplissage en échiquier similaire à la structure basse pression déterminée par Carlson⁹⁶.

Dans un second temps, la structure de Carlson a été utilisée comme modèle pour déterminer la structure cristallographique par la méthode des moindres carrés. 2941 réflexions dont 1803 indépendantes ont été mesurées et une complétude de 68.6 % a été atteinte. Le calcul a porté sur 388 paramètres anisotropes sans utiliser de contraintes et 2052 réflexions ont été utilisées soit un ratio de 5.3 pics par paramètre. Le résultat, représenté sur la Figure IV.60, a été déterminé avec un facteur $R = 12.1 \%$. Les détails du calcul sont disponibles dans le Tableau VI-23 et les coordonnées atomiques sont rassemblées dans le Tableau VI-27 en annexe.

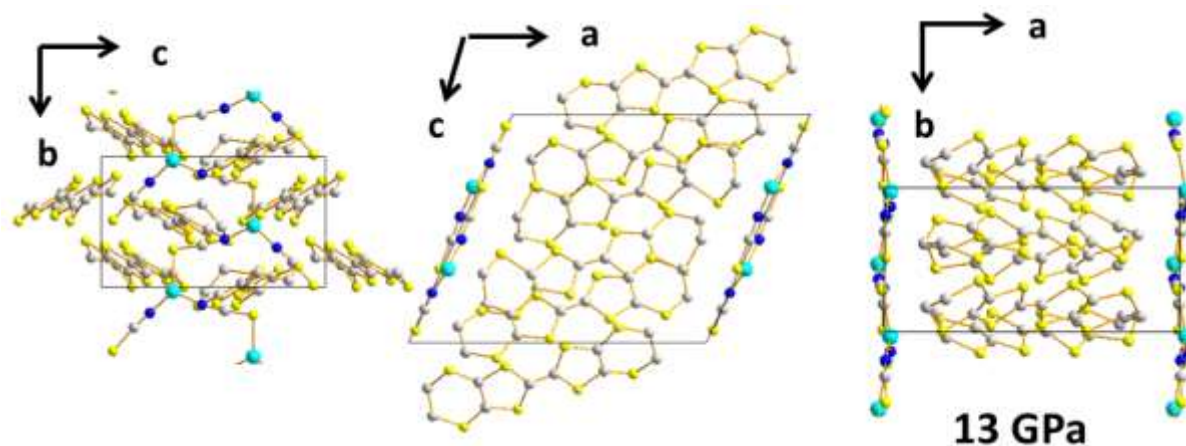


Figure IV.60 : Représentation du résultat obtenu pour le motif de $\kappa_{\text{HP}}\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ selon ses axes principaux, à 13 GPa.

2.4. Distances des liaisons, angles et discussions sur la transition de phase κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ → κ_{HP} -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂

Nous obtenons à 2.8 et 5.6 GPa des structures similaires à la structure à pression ambiante, c'est à dire des structures en couches, où les couches d'anions alternent avec les couches de cations BEDT-TTF. Les cations sont organisés en échiquier (motif de la phase κ). Les anions ont la disposition décrite plutôt pour κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂. A 13 GPa, après la transition de phase structurale qui a lieu à 8.5 GPa, κ_{HP} -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ possède une structure en couches, représentée sur la Figure IV.60, où les couches d'anions alternent avec les couches de cations BEDT-TTF.

Les distances de certaines liaisons ont été réunies dans les tableaux IV-15 et IV-16, afin de suivre l'évolution de la structure : les distances des liaisons C = C, les distances des proches contacts intermoléculaires S ... S, et S ... Cu pour les quatre structures κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ à 0, 2.8, 5.6 GPa et κ_{HP} -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ à 13 GPa. Ces distances sont représentées en fonction du volume de la maille sur la Figure IV.61. Il n'y a pas de changements notables pour les distances des liaisons C = C, l'erreur est élevée ce qui rend les changements indiscernables. Sous pression un atome de soufre se rapproche de l'atome de cuivre. La somme des rayons de van-der-Waals pour le soufre et le cuivre est de 3.2 Å. A pression ambiante, la distance Cu ... S est de 3.67 Å et diminue jusqu'à 2.71 Å à 13 GPa en montrant une dépendance linéaire avec le volume de la maille.

Les distances des proches contacts intermoléculaires S ... S qui forment le réseau de conduction ont des valeurs situées autour de la somme des rayons de van-der-Waals, c'est-à-dire 3.6 Å à pression ambiante et diminuent pour s'établir entre 2.9 et 3.3 Å à 13 GPa. Les distances des proches contacts intermoléculaires S ... S diminuent linéairement en fonction du volume de la maille pour les pressions allant de 0 à 8.5 GPa puis à 8.5 GPa, certaines distances intermoléculaires montrent des changements brutaux qui s'expliquent par le changement de la disposition des cations BEDT-TTF après la transition de phase structurale.

En effet, nous observons des différences dans le motif de remplissage des cations, et dans la disposition des anions dans la structure de κ_{HP} -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ par rapport à la structure de κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂. La couche de cations est composée de dimères de BEDT-TTF, positionnés dans un motif qui n'est pas exactement en échiquier, mais un motif en échiquier distordu, c'est-à-dire que les deux types de dimères qui font le pavage de l'échiquier forment un angle de 70 ° dans κ_{HP} -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂, cet angle est de 90 ° pour κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ (Figure IV.63).

Les variations des angles relatifs à l'anion Cu(NCS)₂⁻ en fonction de la pression sont regroupées dans le Tableau IV-17, et représentées sur la Figure IV.62 en fonction du volume de la maille. Les atomes des anions Cu(NCS)₂⁻ forment des chevrons, illustrés par la Figure IV.64 à p = 0 et 13 GPa. A pression ambiante les chevrons forment un angle (S1 Cu1 S2) de 114 °. Leur motif dans la couche d'anions de κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ consiste en un empilement des anions selon l'axe **b**, via des liaisons Cu1 – S2, formant un angle (Cu1 S2 C2) de 106 °. Dans la phase κ_{HP} -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂, à 13 GPa, les anions Cu(NCS)₂⁻ sont inclinés dans le plan (**b**, **c**) et leur empilement forme un angle (Cu1 S2 C2) de 94 °. Les chevrons sont aplatis sous l'effet de la pression et forment un angle (S1 Cu1 S2) de 123 °.

Tous ces changements traduisent l'effet de la diminution brutale du paramètre de maille b , et l'augmentation du paramètre c , après la transition de phase structurale à 8.5 GPa conduisant au changement du motif de remplissage des cations.

Atome 1	Atome 2	Distances (Å)				
		Carlson 1988 ⁹⁶	0 GPa	2.8 GPa	5.6 GPa	13 GPa
C3	= C4	1.3647(2)	1.4(2)	1.31(6)	1.31(5)	1.35(7)
C5	= C6	1.3133(2)	1.3(2)	1.40(6)	1.36(4)	1.35(7)
C7	= C8	1.3536(2)	1.4(2)	1.54(6)	1.32(5)	1.43(11)
C13	= C14	1.3533(2)	1.2(2)	1.31(6)	1.35(7)	1.37(5)
C15	= C16	1.3350(2)	1.3(2)	1.37(6)	1.25(5)	1.01(13)
C17	= C18	1.3685(2)	1.1(5)	1.40(6)	1.35(5)	1.33(10)

Tableau IV-15 : Distances des liaisons C = C déterminées à 0, 2.8, 5.6 et 13 GPa, ainsi que les distances de la structure publiée par Carlson en 1988. Les chiffres entre parenthèses représentent la déviation standard.

Atome 1	Atome 2	Distances (Å)			
		0 GPa	2.8 GPa	5.6 GPa	13 GPa
S7	... S12	3.5225(5)	3.3470(5)	3.2312(5)	2.9636(5)
S7	... S13	3.5161(8)	3.2078(7)	3.0740(7)	2.8954(6)
S9	... S18	3.5584(4)	3.3487(2)	3.2928(4)	3.2833(5)
S3	... S13	3.6184(5)	3.3871(3)	3.2345(5)	3.1297(5)
S15	... S18	3.5881(7)	3.5394(8)	3.4865(8)	3.9928(9)
S16	... Cu1	3.6744(7)	3.2354(7)	3.0494(6)	2.7260(7)

Tableau IV-16 : Distances des proches contacts intermoléculaires déterminées à 0, 2.8, 5.6 et 13 GPa. Les chiffres entre parenthèses représentent la déviation standard.

Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angles (°)			
			0 GPa	2.8 GPa	5.6 GPa	13 GPa
N1	Cu1	N2	117.4(1)	118.8(1)	122.1(1)	118.7(1)
S1	Cu1	S2	114.2(1)	111.9(1)	110.8(1)	123.2(1)
Cu1	S2	C2	105.7(1)	106.1(1)	108.2(1)	93.9(1)
Cu1	S2	Cu1	109.9(1)	113.0(1)	113.4(1)	101.1(1)

Tableau IV-17 : Angles de l'anion $\text{Cu}(\text{NCS})_2^-$ déterminés à 0, 2.8, 5.6 et 13 GPa. Les chiffres entre parenthèses représentent la déviation standard.

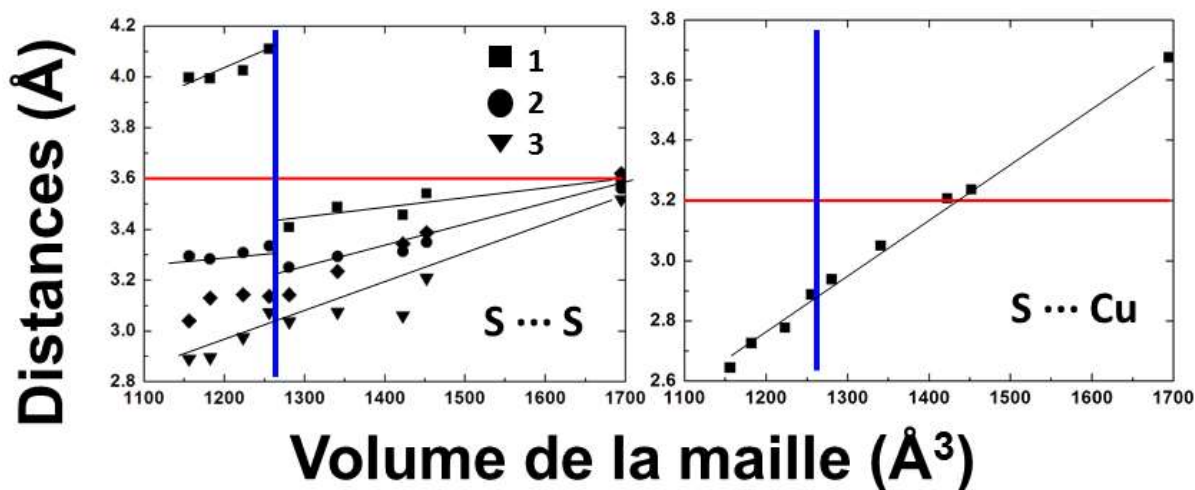


Figure IV.61 : Variation des distances des proches contacts intermoléculaires S ... S et S ... Cu, en fonction du volume de la maille. La ligne rouge horizontale indique la somme des rayons de van-der-Waals. La ligne verticale bleue indique la transition de phase structurale, les courbes sont des guides pour les yeux.

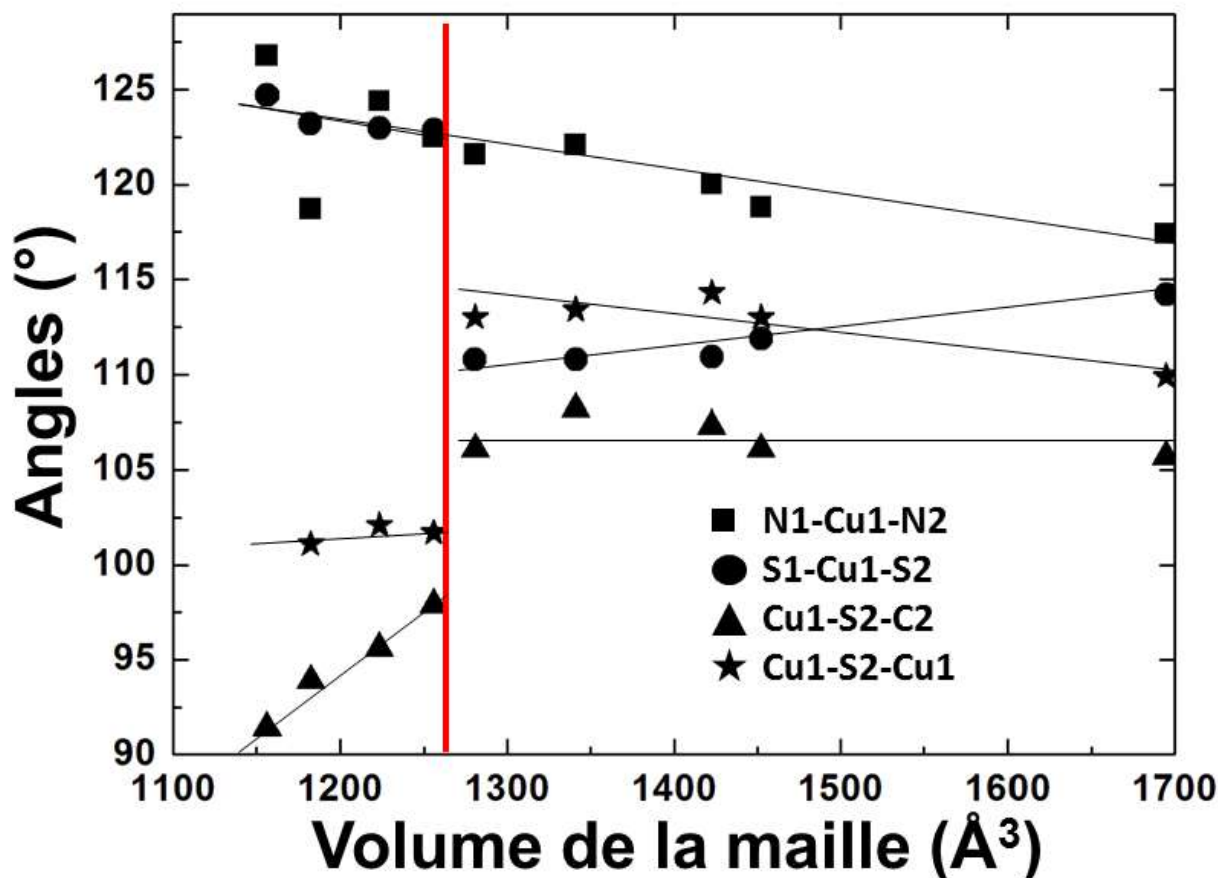


Figure IV.62 : Angles de l'anion $\text{Cu}(\text{NCS})_2^-$ en fonction du volume de la maille, la ligne rouge verticale indique la transition de phase structurale, les courbes sont des guides pour les yeux.

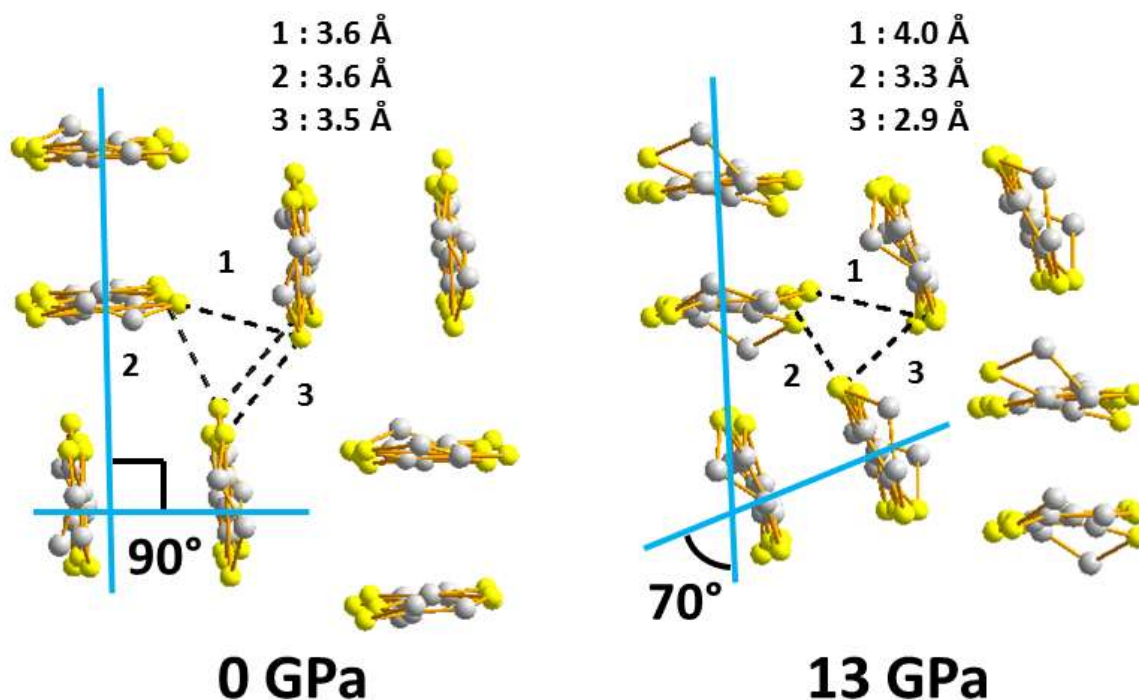


Figure IV.63 : Motif de remplissage des cations BEDT-TTF représenté selon l'axe long des molécules à 0 et 13 GPa pour κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂. Les chiffres désignent les proches contacts intermoléculaires S ... S dont les distances sont représentées sur la Figure IV.61.

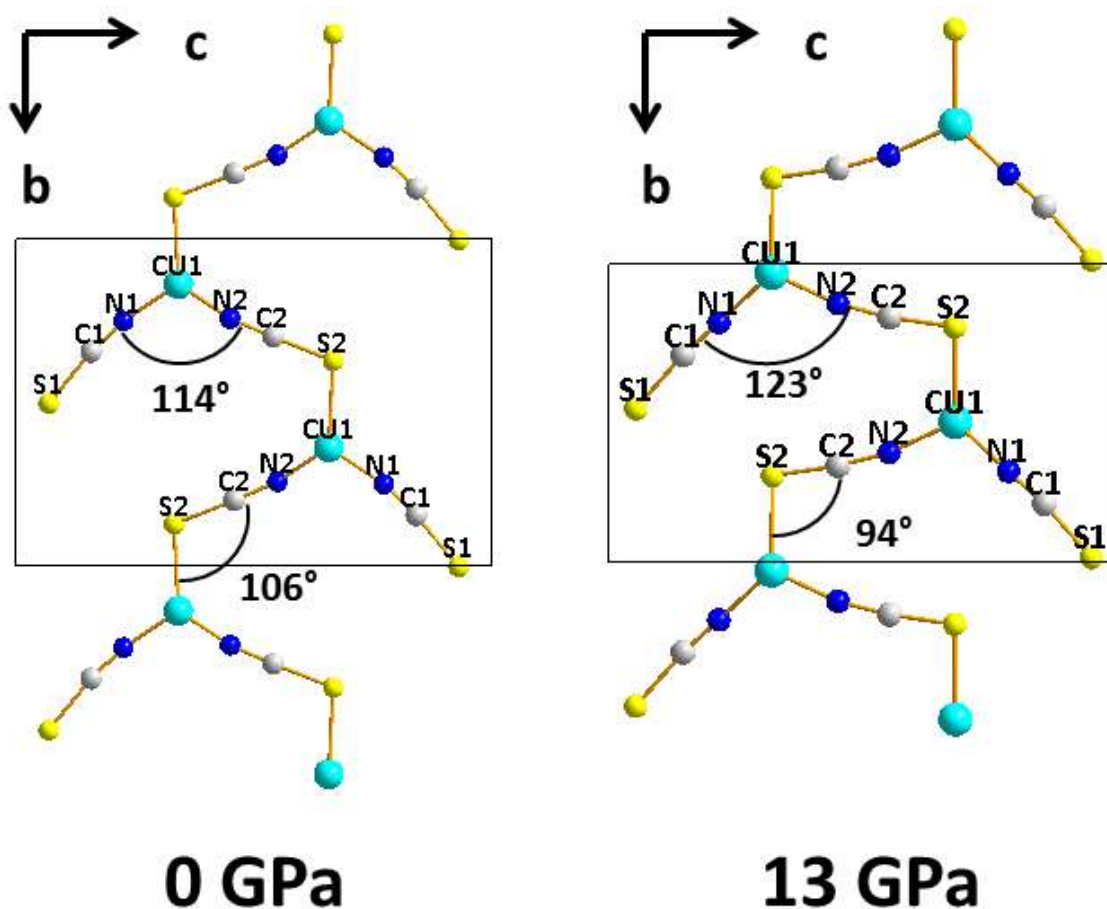


Figure IV.64 : Représentation de la disposition des anions $\text{Cu}(\text{NCS})_2^-$ à pression ambiante et à 13 GPa avec la nomenclature des atomes et les valeurs des angles S1-Cu1-S2 et Cu1-S2-C2.

3. Etude du sel radicalaire κ -(BEDT-TTF)₂ Cu[N(CN)₂]Br sous pression $0 \leq p \leq 12$ GPa à température ambiante $T = 298$ K

3.1. Evolution de la maille et équation d'état de κ -(BEDT-TTF)₂ Cu[N(CN)₂]Br sous pression $0 \leq p \leq 12$ GPa

La Figure IV.65 représente une reconstruction de l'espace réciproque et un agrandissement d'un pic de diffraction pour plusieurs pressions. Les pics de diffractions sont étroits et uniques. Leur taille d'environ 8 pixels, ne varie pas avec la pression. De plus les reconstructions de l'espace réciproque montrent que les pics se superposent parfaitement. L'échantillon reste un monocristal de bonne qualité sur l'intégralité de la mesure.

L'indexation des pics de diffraction indique que le cristal a une maille orthorhombique quel que soit la pression. Ils sont décrits par une maille de groupe d'espace $Pnma$ dont les paramètres en fonction de la pression sont représentés sur la Figure IV.66. Les paramètres de la maille a , b , et c diminuent uniformément avec la pression. Les angles restent tous égaux à 90° . Le volume a été modélisé par l'équation d'état de Vinet comme l'illustre la Figure IV.68 et les paramètres ont été calculés : $B_0 = 11.7$ (6) GPa, $B_0' = 7.3$ (2) et $V_0 = 3308$ (12) Å³.

Une seconde expérience a été faite en faisant varier la pression de 0 à 11 GPa. La comparaison des paramètres de maille calculés à partir des deux expériences est présentée sur la Figure IV.67. Deux domaines se distinguent, de 0 à 5 GPa où les paramètres de maille sont identiques, et de 5 à 12 GPa où les paramètres de maille sont différents. Cette variation des paramètres de maille, indique que les données collectées au-dessus de 5 GPa ne sont pas fiables. Nous pouvons avancer plusieurs hypothèses pour expliquer ce phénomène. La première hypothèse est que dans une des expériences, l'échantillon est trop épais et touche les deux enclumes à partir de 5 GPa en formant un pont. La seconde hypothèse est la formation d'une superstructure ou une distorsion le long de l'axe b qui est le plus difficile à déterminer. Ceci entraîne une modulation des paramètres de mailles sous pression.

La variation du volume des mailles en fonction de la pression se fait de la même façon dans les deux expériences, le volume de la maille n'est pas affecté par cette modulation des paramètres de maille.

A pression ambiante les paramètres de maille sont comparés avec les paramètres publiés pour κ -(BEDT-TTF)₂ Cu[N(CN)₂]Br rassemblés dans le Tableau IV-18. Nous mesurons une petite différence (< 1 %) sur le volume de la maille.

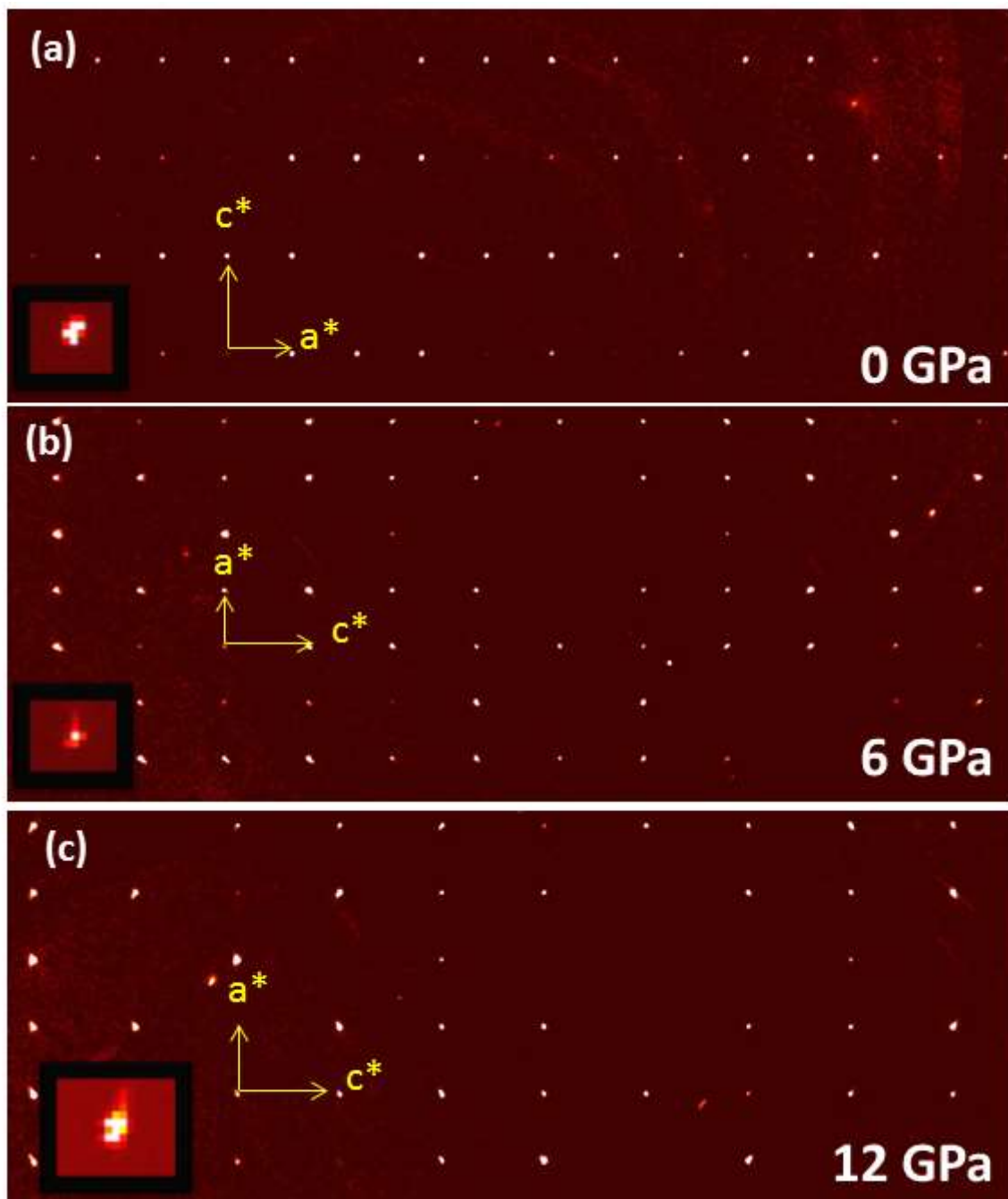


Figure IV.65 : Reconstruction du plan $(h0l)$ de l'espace réciproque pour κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br à 0, 6 et 12 GPa. L'encart représente un agrandissement d'un pic de diffraction.

$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	$V(\text{\AA}^3)$	Réf.
12.9615(2)	30.06(2)	8.5555(2)	90	90	90	3333.1	Ce travail
12.942(3)	30.016(4)	8.539(3)	90	90	90	3317.12	⁹⁴

Tableau IV-18 : Paramètres de maille de κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br à température et pression ambiantes. Les chiffres entre parenthèses représentent la déviation standard.

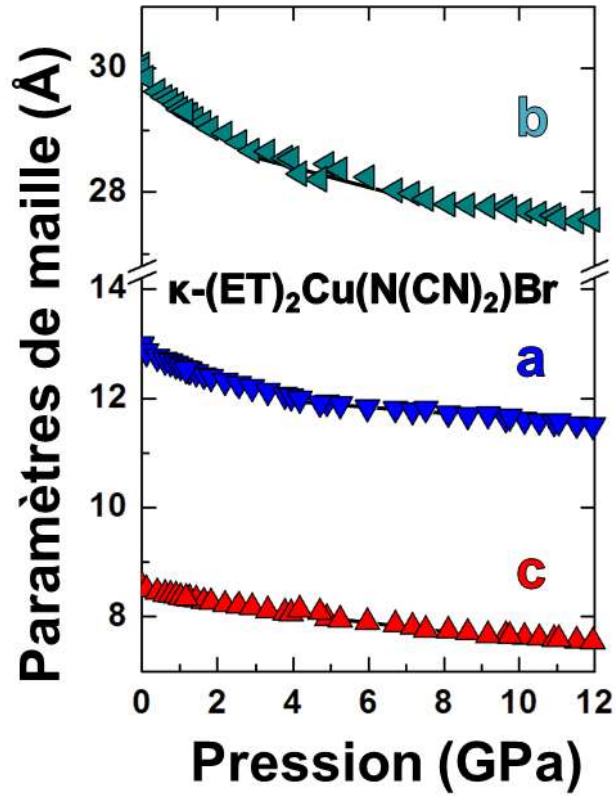


Figure IV.66 : Représentation des paramètres de maille mesurés en fonction de la pression pour κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br, les courbes sont des guides pour les yeux.

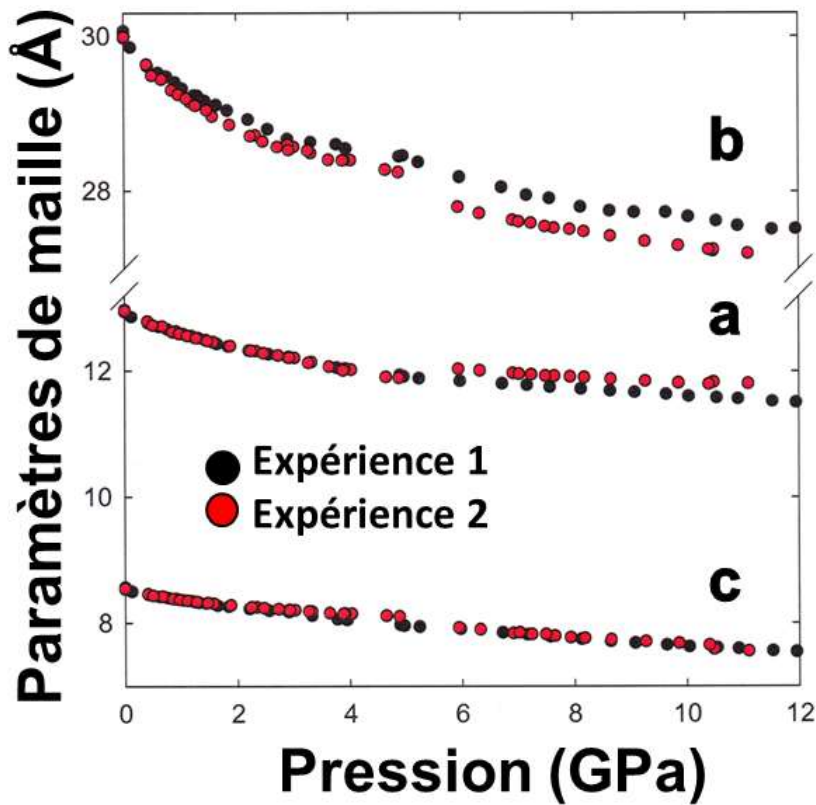


Figure IV.67 : Comparaison des paramètres de maille mesurés en fonction de la pression pour κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br avec les données collectées sur deux expériences.

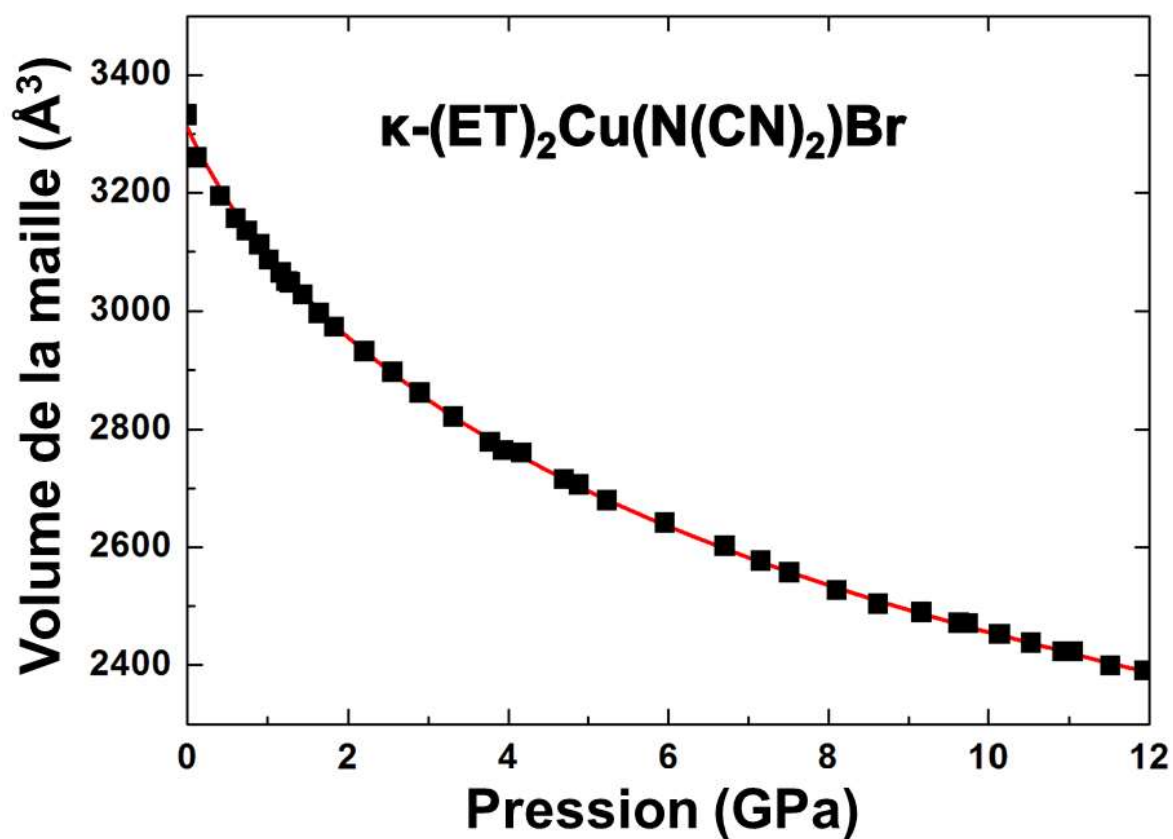


Figure IV.68 : Représentation du volume de la maille mesuré en fonction de pression pour $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$ modélisé par l'équation d'état de Vinet.

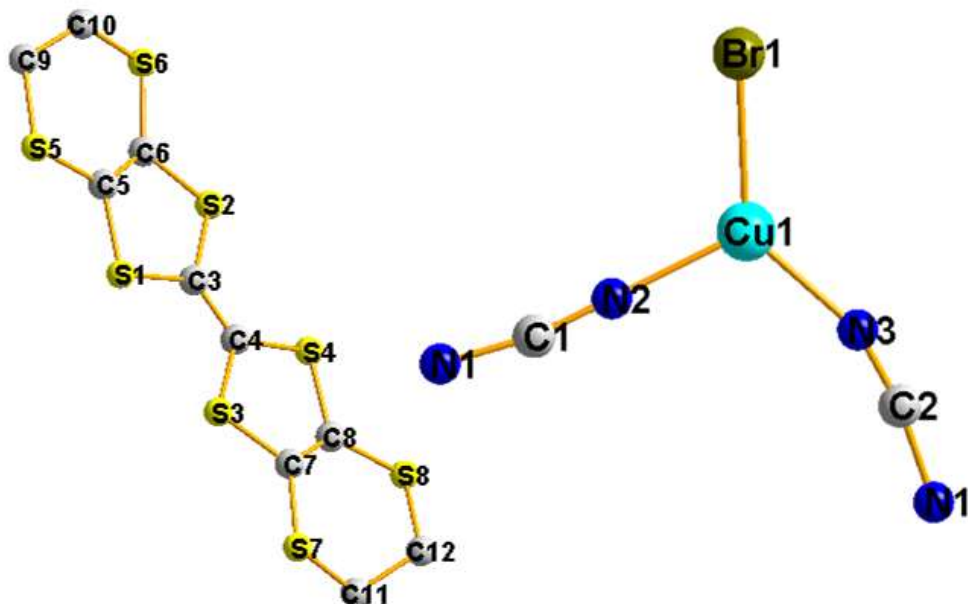


Figure IV.69 : Définition et numérotation des atomes de $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$.

3.2. Distances des liaisons et angles de κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br sous pression $0 \leq p \leq 12$ GPa

Afin de suivre l'évolution de la structure cristallographique sous pression, le motif de κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br va être présenté pour trois pressions : 0, 2.2 et 4 GPa. Dans un premier temps nos résultats seront comparés à ceux disponibles dans la littérature, puis dans un second temps, les évolutions des distances sélectionnées seront présentées en fonction de la pression. Toutes les structures ont été renommées selon la nomenclature définie par Kini en 1990⁹⁴ qui est présentée sur la Figure IV.69. Les positions des atomes d'hydrogène n'ont pas été déterminées.

3.2.1. Détermination des structures pour κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br à 0, 2.2 et 4 GPa

La détermination de la structure cristallographique de κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br aux pressions $p = 0, 2.2$ et 4 GPa, a été réalisée en modifiant la structure publiée par Kini⁹⁴ par la méthode des moindres carrés.

A pression ambiante, 5129 réflexions dont 1320 indépendantes ont été mesurées et une complétude de 34 % a été atteinte. Le calcul a porté sur 205 paramètres anisotropes sans utiliser de contraintes et 1218 réflexions ont été utilisées soit un ratio de 5.9 pics par paramètre. Le résultat a été déterminé avec un facteur $R = 7.7$ %. Pour les atomes de carbone suivants C2, C9 et C10 les paramètres de déplacement sont un peu grands. La structure obtenue est présentée sur la Figure IV.70.

A 2.2 GPa, 4999 réflexions dont 1190 indépendantes ont été mesurées et une complétude de 34.7 % a été atteinte. Le calcul a porté sur 205 paramètres sans utiliser de contraintes et 1824 réflexions ont été utilisées soit un ratio de 8.8 pics par paramètre. Le résultat a été déterminé avec un facteur $R = 5$ %. Pour les atomes C9 et C10 les paramètres de déplacements sont un peu grands. La structure obtenue est représentée sur la Figure IV.71.

A 4 GPa, 4996 réflexions dont 1104 indépendantes ont été mesurées et une complétude de 34.4 % a été atteinte. Le calcul a porté sur 205 paramètres sans utiliser de contraintes et 2213 réflexions ont été utilisées soit un ratio de 10.9 pics par paramètre. Le résultat a été déterminé avec un facteur $R = 6.4$ %. La structure obtenue est représentée sur la Figure IV.72. Pour les deux atomes C9 et C10 les paramètres de déplacements sont un peu grands.

Les détails des calculs des structures cristallographiques sont rassemblés dans le Tableau VI-29 (annexe) et les coordonnées atomiques sont rassemblées dans le Tableau VI-30 à $p = 0$ GPa, dans le Tableau VI-31 à $p = 2.2$ GPa et dans le Tableau VI-32 à $p = 4$ GPa (annexe).

3.2.2. Comparaison des structures sous pression

Sur les figures IV.70, IV.71 et IV.72, nous n'observons pas de changement spectaculaire dans le motif sous pression. Entre 0 et 4 GPa, le motif reste constitué de couches de cations et de couches d'anions alternées. La couche de cations reste formée de dimères de BEDT-TTF placés en échiquier. Les atomes constituant les anions restent confinés dans le plan (*a*, *c*). Le seul changement observé est la diminution des paramètres de maille et des molécules. Les grands paramètres de déplacement trouvés pour les atomes de carbone en périphérie de BEDT-TTF (C9 et C10) sont sûrement la conséquence d'un désordre dans le positionnement de ces atomes dans le motif. Le Tableau IV-19 et le Tableau IV-20 rassemblent les distances des liaisons C = C, les distances S ... S et S ... Cu pour les structures de κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br à 0, 2.2 et 4 GPa. Il n'y a pas de changement notable pour les distances des liaisons C = C dans les limites de l'erreur, et l'erreur sur la position des atomes de carbone est élevée. Les distances des proches contacts intermoléculaires S ... S qui forment le réseau de conduction sont proches de la somme des rayons de van-der-Waals (3.6 Å) à pression ambiante et diminuent pour s'établir entre 3.15 et 3.36 Å à 4 GPa. Un atome de soufre se rapproche de l'atome de cuivre sous l'effet de la pression. La somme des rayons de van-der-Waals du soufre et du cuivre est de 3.20 Å. A 0 GPa, la distance Cu ... S est de 3.40 Å et diminue jusqu'à 2.99 Å à 4 GPa. La Figure IV.73 représente la variation de ces distances en fonction du volume de la maille. Les distances des proches contacts S ... S et S ... Cu varient linéairement avec le volume de la maille.

Atome 1	Atome 2	Distances (Å)			
		Kini 1990 ⁹⁴	0 GPa	2.2 GPa	4 GPa
C3	= C4	1.3523(2)	1.33(7)	1.34(5)	1.30(4)
C5	= C6	1.3292(2)	1.21(3)	1.31(5)	1.39(4)
C7	= C8	1.3266(3)	1.34(3)	1.37(3)	1.38(3)

Tableau IV-19 : Distances des liaisons C = C déterminées à 0, 2.2 et 4 GPa, ainsi que les distances de la structure publiée par Kini en 1990⁹⁴. Les chiffres entre parenthèses représentent la déviation standard.

Atome 1	Atome 2	Distances (Å)		
		0 GPa	2.2 GPa	4 GPa
S5	... S2	3.6116(7)	3.2772(2)	3.1589(2)
S5	... S3	3.6025(11)	3.3909(2)	3.3036(6)
S5	... S7	3.510(1)	3.3483(4)	3.2837(5)
S1	... S8	3.5954(5)	3.416(1)	3.3694(8)
S6	... Cu	3.4040(4)	3.097(2)	2.990(2)

Tableau IV-20 : Distances des proches contacts intermoléculaires déterminées à 0, 2.2 et 4 GPa. Les chiffres entre parenthèses représentent la déviation standard.

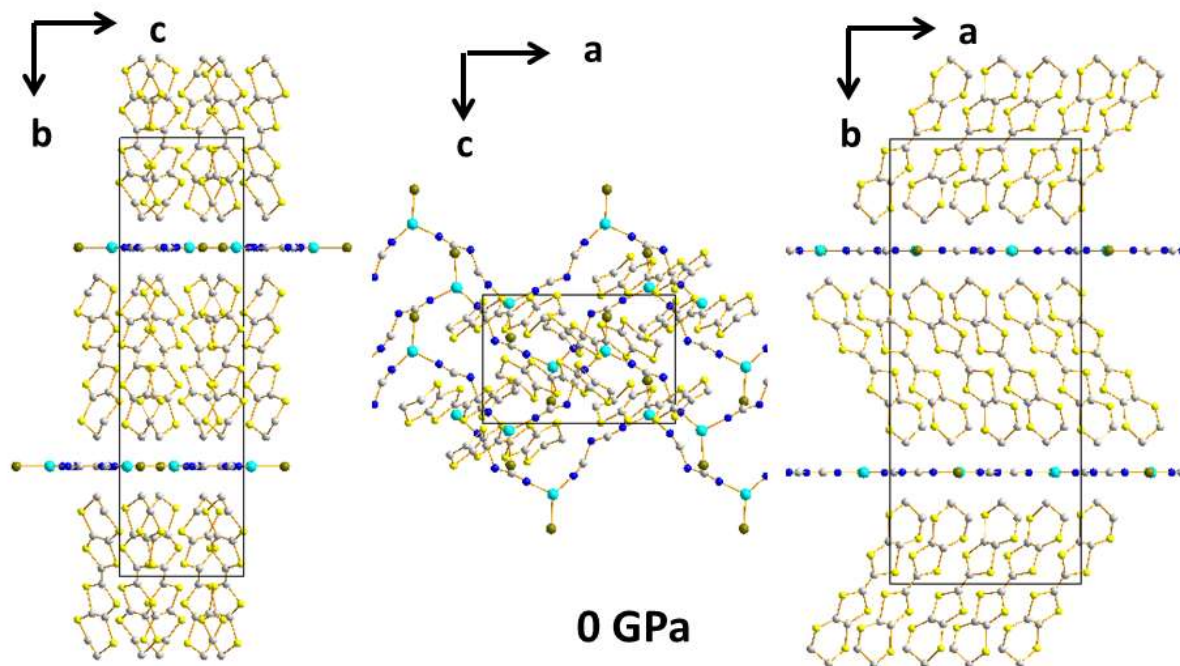


Figure IV.70 : Représentation du résultat obtenu pour le motif de κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br selon ses axes principaux, à 0 GPa.

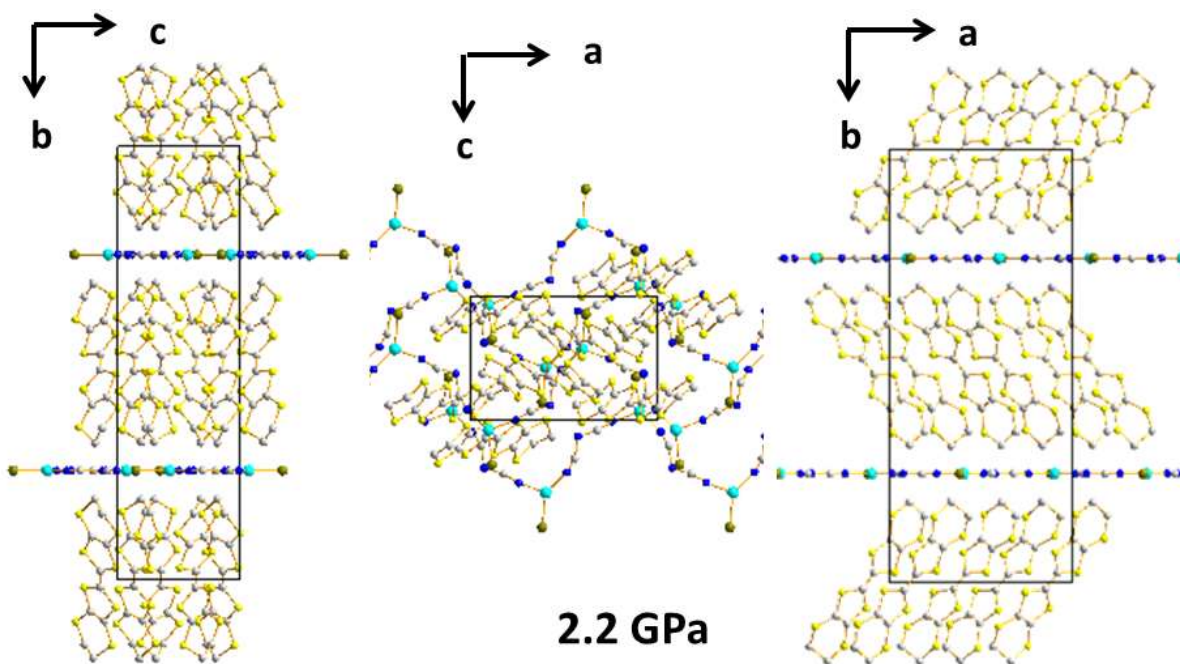


Figure IV.71 : Représentation du résultat obtenu pour le motif de κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br selon ses axes principaux, à 2.2 GPa.

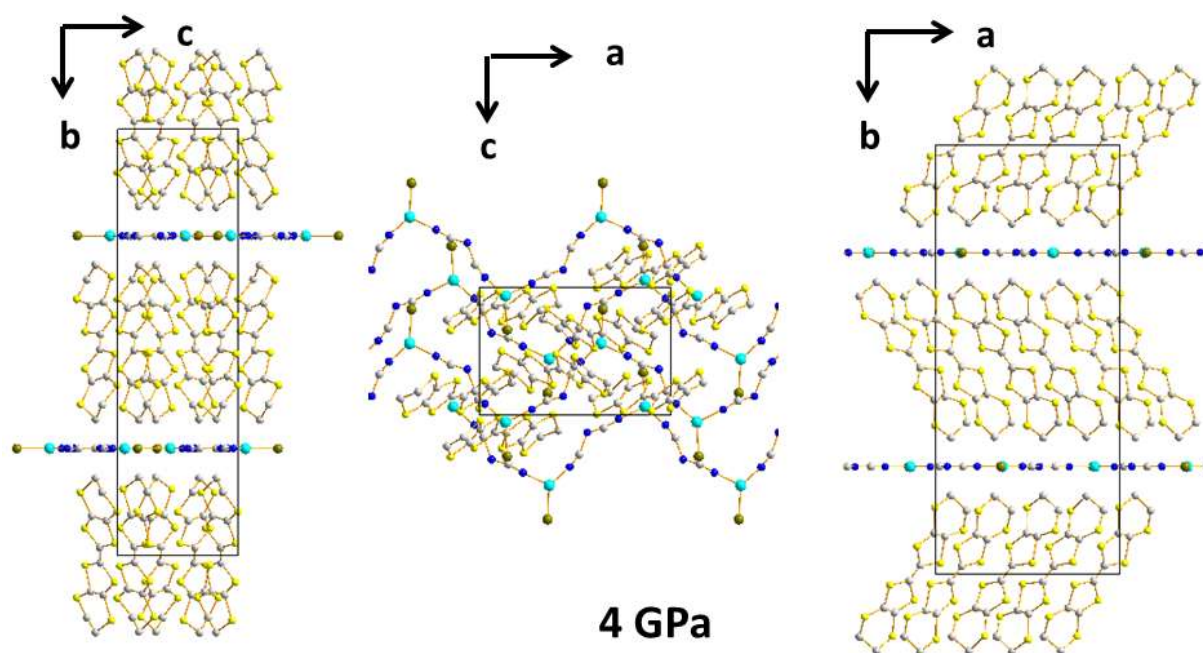


Figure IV.72 : Représentation du résultat obtenu pour le motif de κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br selon ses axes principaux, à 4 GPa.

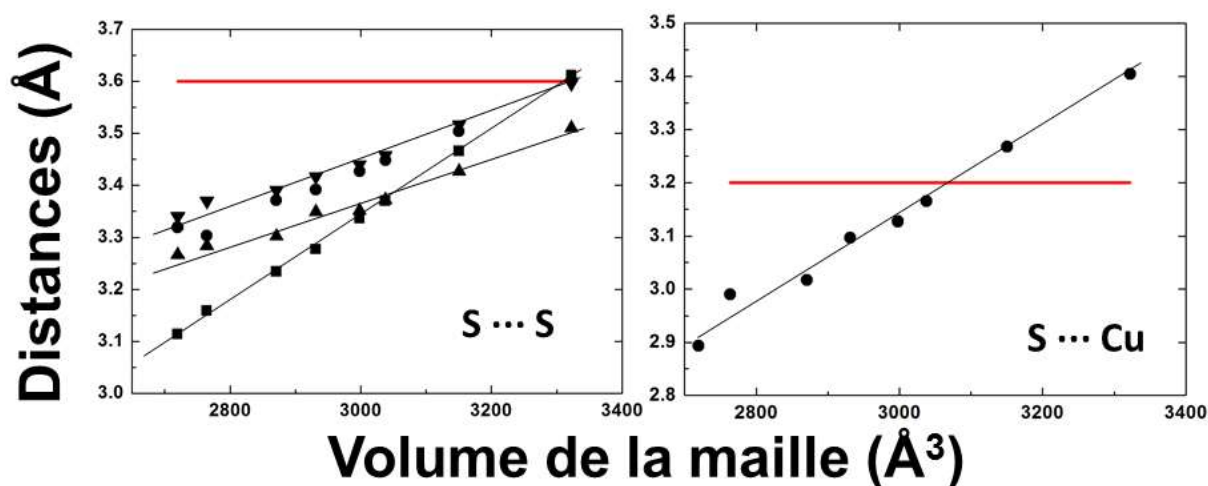


Figure IV.73 : Variation des distances des proches contacts intermoléculaires S ... S et S ... Cu, en fonction du volume de la maille. La ligne rouge indique la somme des rayons de van-der-Waals, les courbes sont des guides pour les yeux.

4. Etude du sel radicalaire α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄ sous pression $0 \leq p \leq 10$ GPa à température ambiante $T = 298$ K

4.1. Evolution de la maille et équation d'état de α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄ sous pression $0 \leq p \leq 10$ GPa

La Figure IV.74 représente une reconstruction de l'espace réciproque et un agrandissement d'un pic de diffraction pour plusieurs pressions. Sur les reconstructions du plan $(h0l)$ de l'espace réciproque l'échantillon est un monocristal à 0 GPa. Puis à partir de 2 GPa les projections des pics sont plus larges et sont triplées à 9.7 GPa. Les pics de diffraction ont une taille de 3 pixels à 0 GPa. A 3.7 GPa les pics s'élargissent et se doublent, de plus en plus jusqu'à 9.7 GPa. La Figure IV.75 représente une microphotographie de l'échantillon α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄ dans la cellule à 15 GPa. La microphotographie montre que l'échantillon s'est brisé sous l'effet de la pression.

Les paramètres de maille calculés à partir de cette expérience souffrent d'une grande erreur liée à la forme des pics de diffraction. Les pics prennent une forme allongée par conséquent il est difficile de connaître la localisation exacte des pics de diffraction, information nécessaire pour déterminer la maille. Les pics de diffraction sont décrits par une maille de groupe d'espace $P-1$ dont les paramètres en fonction de la pression sont représentés sur la Figure IV.76. Les paramètres de maille diminuent régulièrement avec l'augmentation de la pression. L'angle β reste constant autour de 90.3° , tandis que les angles α et γ diminuent entre 0 à 7 GPa, puis subissent un saut à 7 GPa, de 92° à 93.5° pour γ et de 103° à 102° pour α , qui indique une transition de phase structurale à haute pression.

Le volume de la maille n'est pas affecté par cette transition. Le volume modélisé par l'équation d'état de Vinet est représenté sur la Figure IV.77. Les paramètres suivants ont été obtenus: $B_0 = 6$ (3) GPa, $B_0' = 10$ (3) et $V_0 = 2030$ (52) \AA^3 . L'erreur est très élevée à cause de l'incertitude sur les paramètres de maille.

Les données obtenues par l'intégration des intensités sont trop mauvaises pour que le calcul du motif soit réalisable.

A pression ambiante Les paramètres de maille ont été comparés avec les paramètres publiés pour α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄ (Tableau IV-21). Les paramètres de maille sont légèrement différents (< 1 %).

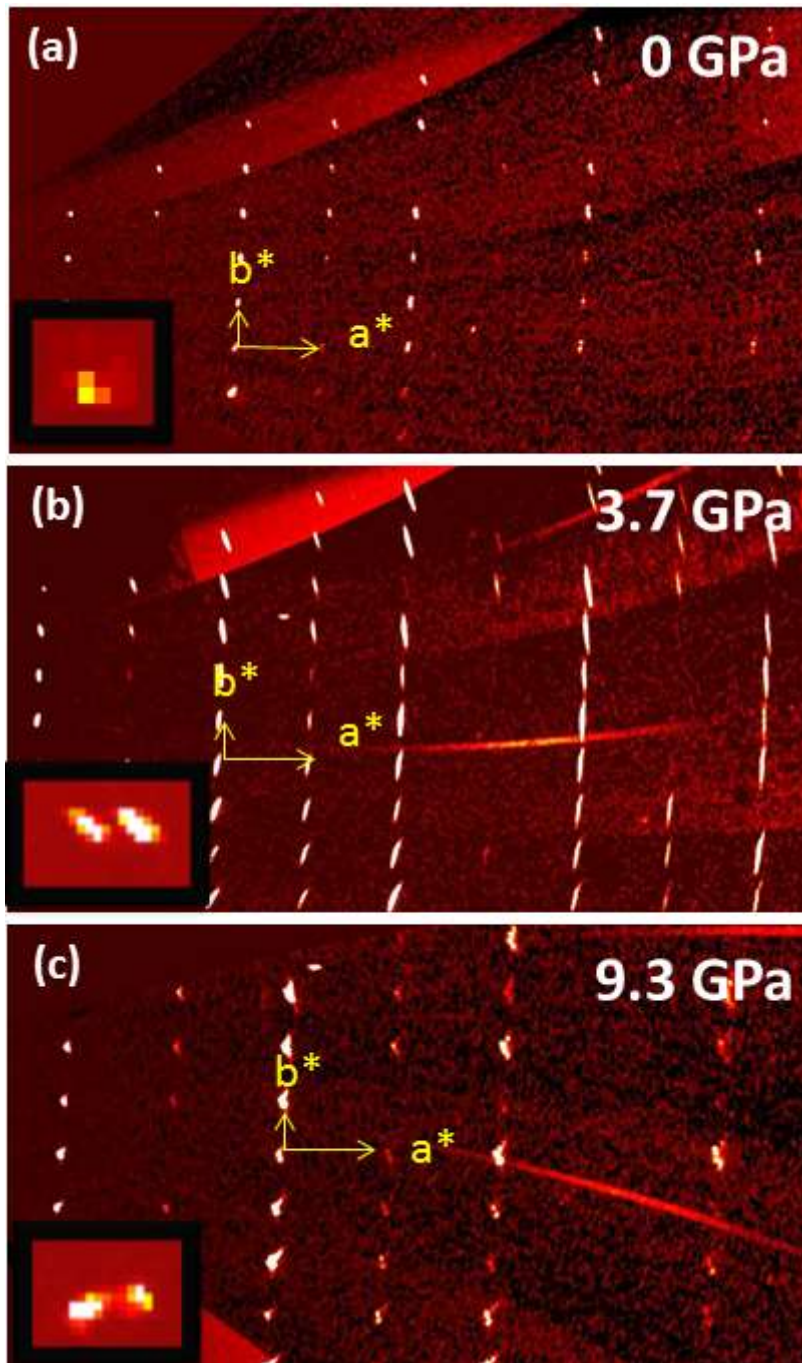


Figure IV.74 : Reconstruction du plan $(hk0)$ de l'espace réciproque pour α -(BEDT-TTF) $_2$ KHg(SCN) $_4$ à 0, 3.7 et 9.3 GPa. L'encart représente un agrandissement d'un pic de diffraction.

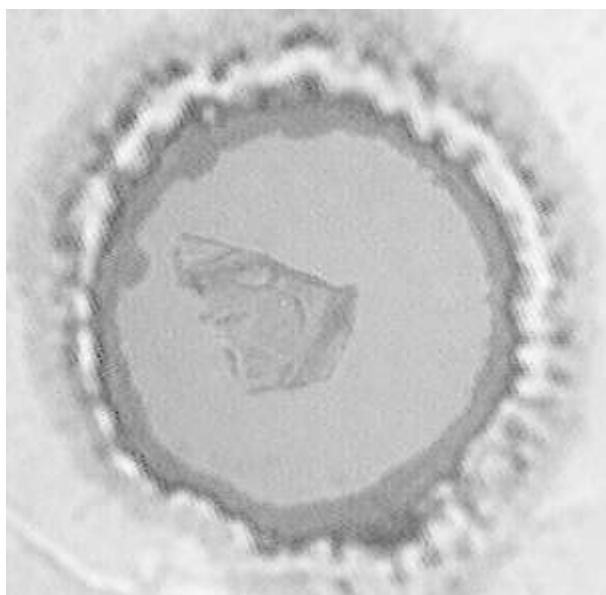


Figure IV.75 : Microphotographie de α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄ dans la cellule haute pression à 15 GPa.

$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	$V(\text{\AA}^3)$	Réf.
10.08834 (6)	20.7953 (2)	9.98505 (2)	103.7792 (6)	90.370 (2)	93.272 (2)	2030.7 (5)	Ce travail
10.082 (10)	20.565 (4)	9.933 (2)	103.70 (2)	90.91 (4)	93.06 (4)	1997.16	⁷⁴

Tableau IV-21 : Paramètres de maille de α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄ à température et pression ambiantes. Les chiffres entre parenthèses représentent la déviation standard.

Atome 1	Atome 2	Distances (\AA)	
		Mori 1990 ⁷⁴	0 GPa
C3	= C4	1.3564(9)	1.6(1)
C5	= C6	1.3592(5)	1.3(1)
C7	= C8	1.3470(8)	1.4(1)
C13	= C14	1.3180(8)	1.2(1)
C15	= C15	1.3680(5)	1.3(1)
C18	= C19	1.2994(8)	1.2(1)
C20	= C20	1.3666(5)	1.3(1)

Tableau IV-22 : Distances des liaisons C = C déterminées à pression ambiante, et distances de la structure publiée par Mori en 1990⁷⁴. Les chiffres entre parenthèses représentent la déviation standard.

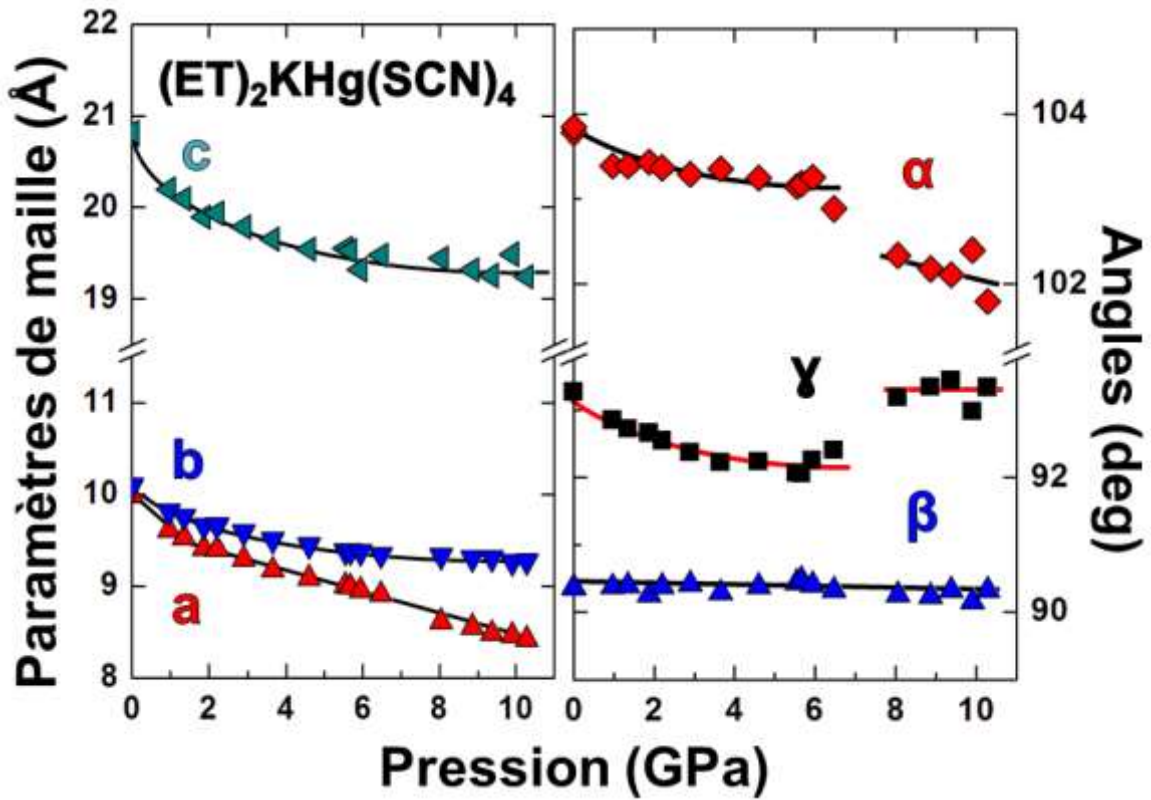


Figure IV.76 : Représentation des paramètres de maille mesurés en fonction de la pression pour α -(BEDT-TTF) $_2\text{KHg}(\text{SCN})_4$, les courbes sont des guides pour les yeux.

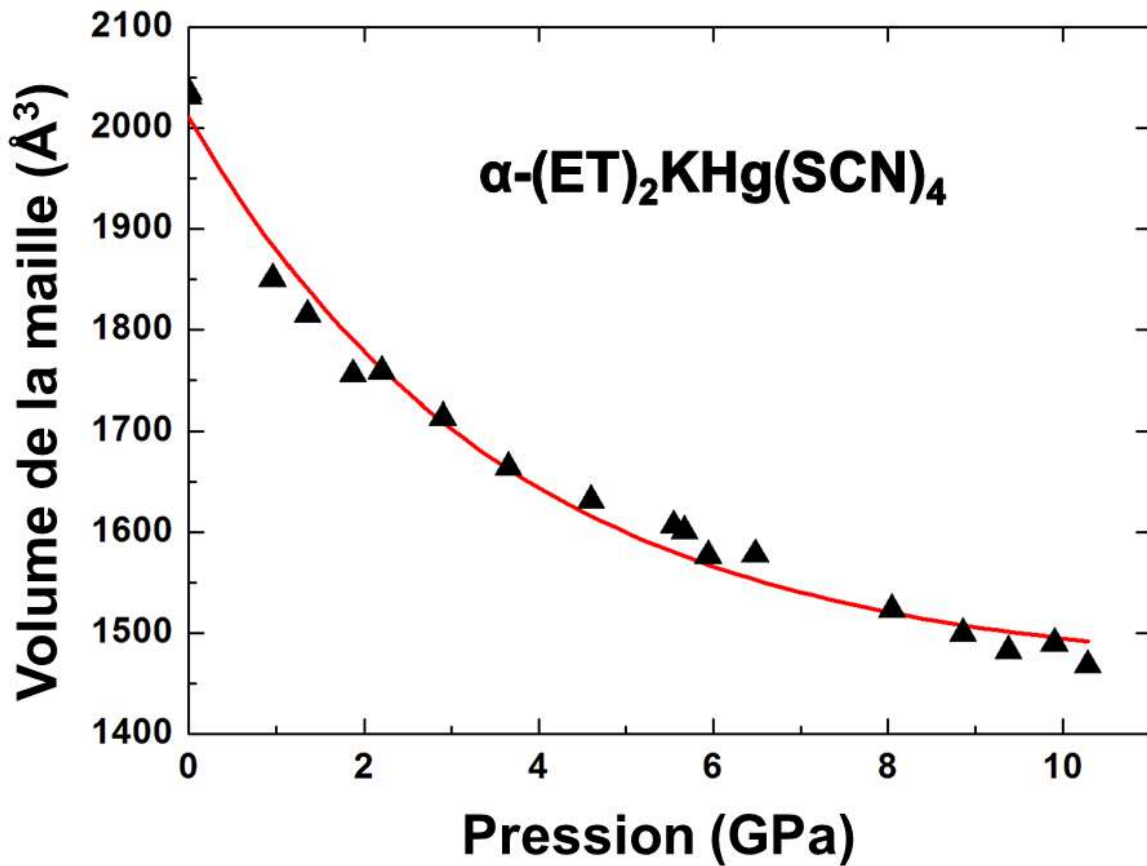


Figure IV.77 : Représentation du volume de la maille mesuré en fonction de pression pour α -(BEDT-TTF) $_2\text{KHg}(\text{SCN})_4$ modélisé par l'équation d'état de Vinet.

4.2. Distances des liaisons et angles de α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄ à pression ambiante

Nos données ne permettent pas la détermination des changements sous haute pression. La structure cristallographique de α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄ a été déterminée à pression ambiante. La détermination de la structure a été réalisée en modifiant la structure de Mori par la méthode des moindres carrés. 3194 réflexions dont 2064 indépendantes ont été mesurées et une complétude de 25.1 % a été atteinte. Le calcul a porté sur 452 paramètres anisotropes sans utiliser de contraintes et 2381 réflexions ont été utilisées, soit un ratio de 5.3 pics par paramètre. Le résultat a été déterminé avec un facteur R = 7.5 %. Les détails du calcul de la structure cristallographique sont rassemblés dans le Tableau VI-34 et les coordonnées atomiques sont rassemblés dans le Tableau VI-35 en annexe. Nous obtenons la structure représenté sur la Figure IV.78 avec les deux sortes d'empilements des cations BEDT-TTF et la disposition des anions caractéristiques de la structure de α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄ telle qu'elle a été décrite plus tôt. Les distances calculées des liaisons C = C sont rassemblées dans le Tableau IV-22. Les valeurs sont similaires à celles publiées par Mori⁷⁴, mise à part la distance de 1.6 Å qui est aberrante. L'incertitude sur la position des atomes de carbone est élevée.

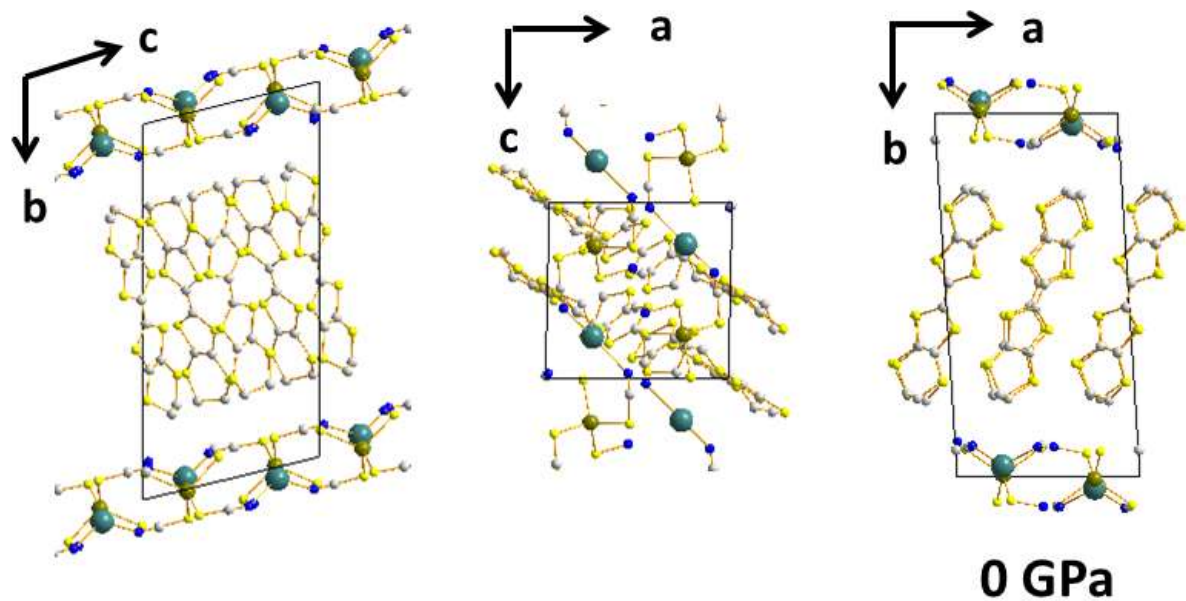


Figure IV.78 : Représentation du résultat obtenu pour le motif de α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄ selon ses axes principaux, à 0 GPa.

V) Conclusions générales

Ce travail a permis de mettre au point une procédure permettant de déterminer avec précision les positions atomiques des mailles comprenant une cinquantaine d'atomes sous pression hydrostatique (0 à 30 GPa) en utilisant le rayonnement synchrotron, un détecteur de grande surface, une cellule à enclumes de diamant et un ensemble de logiciels (Crysalis, Sir2011, Jana2006, et Crystals). Le protocole expérimental utilisé pour mesurer, fusionner et traiter les données afin d'obtenir ces résultats sur des échantillons présentant des difficultés fait désormais partie des techniques standards disponibles sur ID09A.

Il a été possible de déterminer pour la première fois d'une façon systématique la variation des paramètres de maille de six métaux synthétiques (α -(BEDT-TTF)₂I₃, β -(BEDT-TTF)₂I₃, κ -(BEDT-TTF)₂I₃, α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄, κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ et κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br) jusqu'à des pressions hydrostatiques élevées ($0 \leq p \leq 32$; Figure V.1). Ces données ont permis de déterminer les paramètres d'équations d'état de Vinet P(V) pour tous ces composés, notamment leurs modules isothermes de compression B₀. Les valeurs de B₀ sont comprises entre 10 et 12 GPa, valeurs faibles pour des solides, mais qui illustrent la grande compressibilité des cristaux moléculaires. Le sel κ -(BEDT-TTF)₂I₃ a montré une structure stable jusqu'à des pressions dépassant 30 GPa, ce qui est extraordinaire pour un cristal moléculaire.

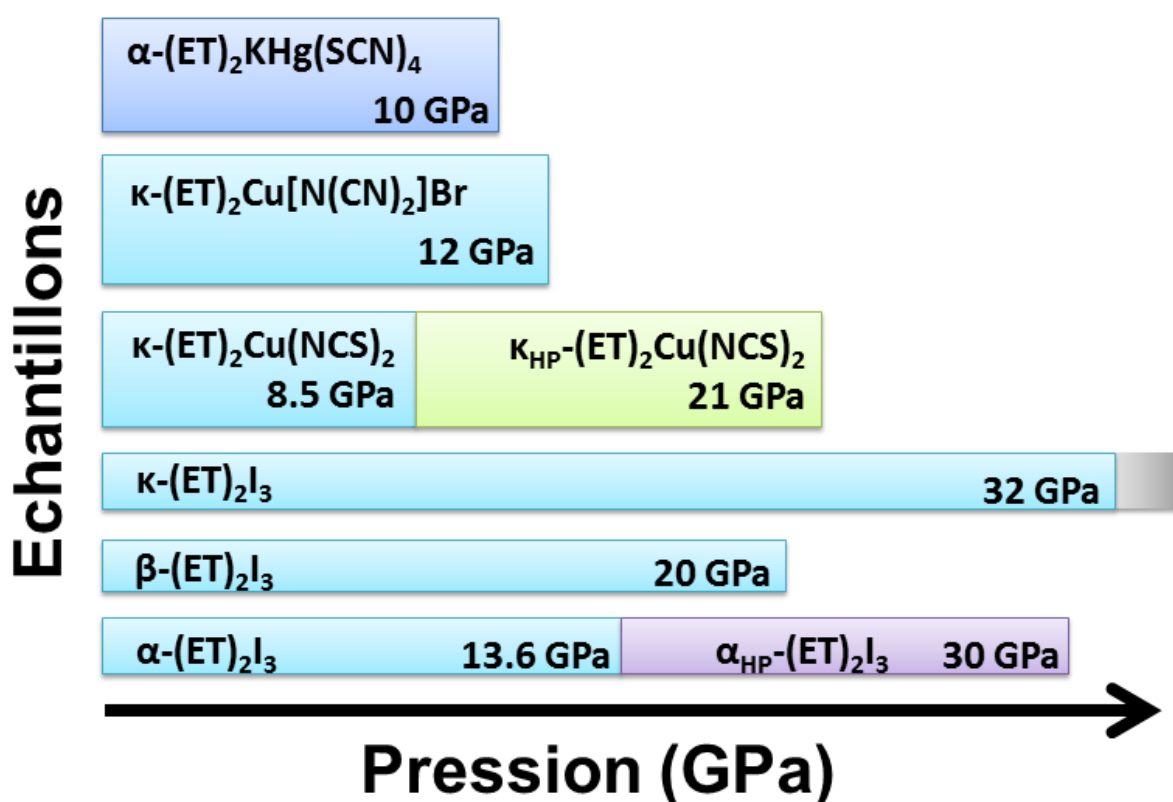


Figure V.1 : Tableau récapitulatif des pressions explorées pour chaque sel radicalaire étudié. Le changement de couleur indique une transition de phase structurale.

L'étude structurale sous haute pression hydrostatique a permis d'obtenir de nombreux résultats intéressants :

- α -(BEDT-TTF)₂I₃ subit une transition de phase structurale *réversible* à 13.6 GPa vers une superstructure α_{HP} -(BEDT-TTF)₂I₃.
- L'étude à basse température ($50 \leq T \leq 300$ K à 0.5 GPa) de α -(BEDT-TTF)₂I₃ n'a pas permis de confirmer le changement de groupe d'espace de $P-1$ à $P1$ qui accompagne la transition M-I.
- La transformation thermique de α -(BEDT-TTF)₂I₃ en β -(BEDT-TTF)₂I₃ et κ -(BEDT-TTF)₂I₃ est inhibée effectivement sous pression ($p \approx 0.6$ GPa).
- κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ subit une transition de phase structurale *réversible* à 8.5 GPa vers une nouvelle structure κ_{HP} -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂.

La très haute qualité des données de diffraction X a permis de déterminer la position des atomes sous pression pour la première fois, à partir des positions connues à pression ambiante :

- Jusqu'à 13 GPa pour α -(BEDT-TTF)₂I₃
- Jusqu'à 20 GPa pour β -(BEDT-TTF)₂I₃
- Jusqu'à 32 GPa pour κ -(BEDT-TTF)₂I₃
- Jusqu'à 13 GPa pour κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂
- Jusqu'à 4 GPa pour κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br

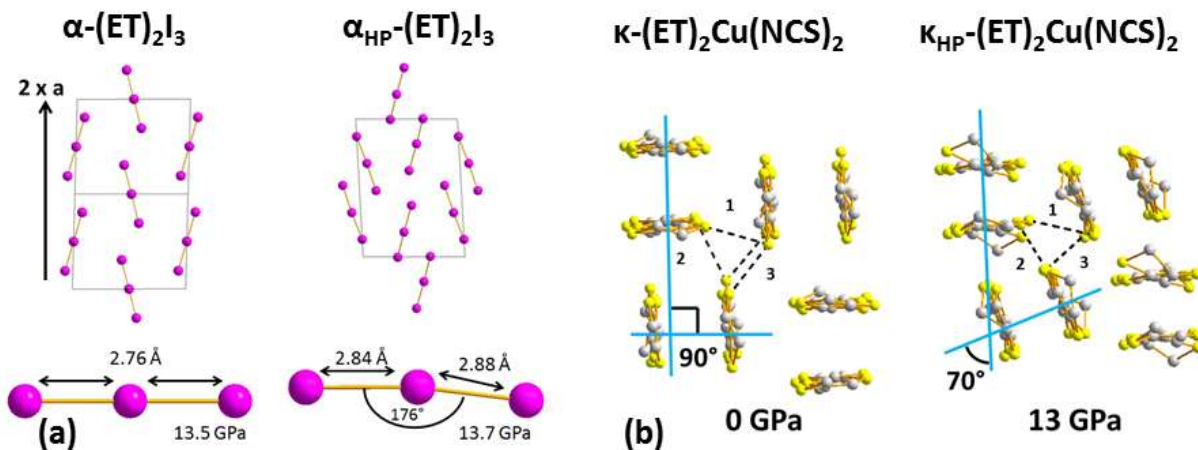


Figure V.2 : représentation des principaux changements structuraux observés dans les transitions de phase structurales α -(BEDT-TTF)₂I₃ \rightarrow α_{HP} -(BEDT-TTF)₂I₃ (a), et κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ \rightarrow κ_{HP} -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ (b).

Nous avons donc démontré que la ligne de lumière ID09A permet tout à fait de déterminer la structure (avec $R < 7\%$) sous pression de cristaux de grande maille (contenant environ 50 atomes), composée d'atomes légers. En fusionnant les données collectées pendant plusieurs mesures, et en changeant l'orientation du cristal il a été possible de déterminer les positions atomiques sous pression, par méthode directe de deux structures originales : α_{HP} -(BEDT-TTF)₂I₃ et κ_{HP} -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂. α_{HP} -(BEDT-TTF)₂I₃ se forme à partir du doublement de

l'axe a de la maille de α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$, et par la perte de la linéarité et de la symétrie des anions I $_3^-$. La transition de phase structurale à 8.5 GPa de κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$ en κ_{HP} -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$ provoque une diminution brutale du paramètre de maille b accompagnée par le changement du motif de remplissage des cations BEDT-TTF (voir Figure V.2). Ce motif de remplissage n'a jamais été observé.

Les spectres Raman de α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$, β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ et κ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ pour des pressions allant de 0 à 20 GPa ont été mesurés et corroborent les résultats obtenus par diffraction des rayons X.

Perspectives

Les coordonnées atomiques calculées sous pression, permettront d'établir les structures de bandes de ces composés. De nombreuses études théoriques, par exemple sur l'état de zéro-gap semi-conducteur décrit à 2 GPa pour α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ ¹²⁹, mais aussi à pression plus élevée⁶⁶, vont pouvoir être complétées par ces données expérimentales. Ces calculs associés à une étude du transport électrique sous pression devraient permettre d'apporter des éléments de réponse pour la compréhension de la relation structure – propriétés dans ces solides, et aider à la conception rationnelle de nouveaux supraconducteurs organiques avec des T_{SC} plus élevées.

La découverte d'un nouveau motif de remplissage en échiquier, dérivé du motif de type κ , procure un nouvel exemple de réseau triangulaire d'interactions *interpiles*, qu'il serait intéressant d'étudier pour améliorer la compréhension des mécanismes de conduction dans les sels de type κ .

VI) Annexes

1. α -(BEDT-TTF)₂I₃ à température ambiante

	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	$V(\text{Å}^3)$	$P(\text{GPa})$
α -(ET) ₂ I ₃	9.1843 (19)	10.8018 (2)	17.389 (3)	96.88 (5)	97.859 (5)	90.826 (16)	1695.7 (3)	0
	9.183 (2)	10.8011 (2)	17.414 (3)	96.97 (5)	97.96 (5)	90.817 (16)	1697.1 (3)	0
	9.183 (2)	10.8008 (2)	17.406 (3)	96.984 (5)	97.967 (5)	90.826 (16)	1696.1 (3)	0
	9.069 (2)	10.7011 (2)	17.338 (3)	96.87 (5)	97.826 (5)	90.798 (16)	1654.2 (3)	0.199
	8.9798 (19)	10.6237 (2)	17.271 (3)	96.812 (5)	97.771 (5)	90.778 (16)	1620.2 (3)	0.421
	8.8759 (19)	10.5361 (2)	17.215 (3)	96.719 (5)	97.705 (5)	90.747 (16)	1583.7 (3)	0.74
	8.7845 (2)	10.4605 (2)	17.172 (3)	96.688 (5)	97.626 (5)	90.714 (16)	1552.7 (3)	1.212
	8.7805 (2)	10.4576 (2)	17.162 (3)	96.684 (5)	97.607 (5)	90.711 (16)	1550.7 (3)	1.244
	8.7764 (2)	10.4545 (2)	17.157 (3)	96.678 (5)	97.607 (5)	90.709 (16)	1549.1 (3)	1.252
	8.7747 (2)	10.4532 (2)	17.156 (3)	96.677 (5)	97.602 (5)	90.709 (16)	1548.5 (3)	1.287
	8.73941 (17)	10.425 (2)	17.121 (3)	96.66 (5)	97.58 (5)	90.7033 (16)	1535.1 (3)	1.406
	8.73712 (17)	10.4241 (2)	17.126 (3)	96.677 (5)	97.566 (5)	90.7018 (15)	1535.1 (3)	1.417
	8.72178 (15)	10.41191 (19)	17.113 (3)	96.675 (5)	97.55 (5)	90.6958 (14)	1529.5 (3)	1.505
	8.66557 (16)	10.36771 (19)	17.077 (3)	96.663 (5)	97.483 (5)	90.6735 (15)	1510.3 (3)	1.761
	8.61857 (16)	10.33164 (19)	17.047 (3)	96.653 (5)	97.456 (5)	90.6532 (15)	1494.4 (3)	1.99
	8.56825 (17)	10.2938 (19)	17.012 (3)	96.649 (5)	97.405 (5)	90.6338 (16)	1477.4 (3)	2.266
	8.51175 (17)	10.251 (2)	16.981 (3)	96.639 (5)	97.36 (5)	90.608 (16)	1459.1 (3)	2.59
	8.45226 (17)	10.2068 (2)	16.945 (3)	96.632 (5)	97.335 (5)	90.5796 (16)	1439.7 (3)	2.97
	8.40067 (16)	10.1682 (2)	16.928 (3)	96.636 (6)	97.297 (6)	90.5527 (16)	1424.2 (3)	3.31
	8.34658 (15)	10.1284 (2)	16.871 (3)	96.635 (5)	97.269 (5)	90.5326 (16)	1404.8 (3)	3.72
	8.33044 (14)	10.11668 (19)	16.861 (3)	96.615 (5)	97.299 (5)	90.5268 (15)	1399.6 (3)	3.87
	8.29702 (13)	10.09239 (19)	16.837 (3)	96.614 (5)	97.256 (5)	90.5128 (16)	1388.8 (3)	4.13
	8.25708 (14)	10.06299 (18)	16.811 (3)	96.616 (5)	97.244 (5)	90.4957 (15)	1376.0	4.51
	8.21704 (14)	10.0336 (18)	16.789 (3)	96.608 (5)	97.234 (5)	90.4761 (15)	1363.6 (3)	4.91
	8.17579 (13)	10.0035 (17)	16.763 (3)	96.595 (5)	97.23 (5)	90.4614 (15)	1350.7 (3)	5.308
	8.15696 (14)	9.98929 (17)	16.745 (3)	96.608 (5)	97.214 (5)	90.4541 (15)	1344.2 (3)	5.495
	8.11245 (14)	9.95607 (17)	16.714 (3)	96.604 (5)	97.193 (5)	90.4349 (15)	1330.1 (3)	6.001
	8.10119 (13)	9.94748 (16)	16.709 (3)	96.589 (5)	97.201 (5)	90.4317 (15)	1326.7 (3)	6.21
	8.08143 (14)	9.93249 (17)	16.687 (3)	96.598 (5)	97.178 (5)	90.425 (15)	1319.8 (2)	6.46
	8.06406 (13)	9.91959 (16)	16.683 (3)	96.574 (5)	97.192 (5)	90.4117 (15)	1314.9 (3)	6.625
	8.03238 (13)	9.89555 (16)	16.654 (3)	96.578 (5)	97.16 (5)	90.3975 (15)	1304.4 (3)	7.086
	7.96959 (12)	9.8465 (16)	16.614 (3)	96.574 (5)	97.134 (5)	90.366 (15)	1284.8 (3)	7.889
	7.93265 (9)	9.82188 (2)	16.594 (3)	96.576 (5)	97.115 (4)	90.3623 (15)	1274.2 (3)	8.44
	7.93241 (10)	9.8212 (2)	16.595 (3)	96.564 (5)	97.119 (4)	90.3609 (15)	1274.1 (2)	8.43
	7.9258 (10)	9.8159 (19)	16.59 (3)	96.565 (5)	97.108 (4)	90.358 (15)	1272.0 (2)	8.52
	7.91438 (14)	9.80814 (15)	16.579 (3)	96.571 (5)	97.111 (4)	90.3533 (15)	1268.3 (2)	8.67
	7.90168 (14)	9.79916 (14)	16.557 (3)	96.588 (5)	97.073 (5)	90.3704 (15)	1263.5 (2)	8.85
	7.87855 (13)	9.78177 (13)	16.542 (3)	96.581 (5)	97.067 (5)	90.3596 (15)	1256.5 (2)	9.19
	7.85037 (3)	9.7599 (13)	16.52 (3)	96.587 (5)	97.055 (5)	90.3476 (15)	1247.6 (2)	9.63
	7.83704 (14)	9.74935 (13)	16.508 (3)	96.578 (5)	97.052 (5)	90.3397 (15)	1243.2 (2)	9.89
	7.837 (3)	9.74932 (15)	16.51 (7)	96.588 (4)	97.057 (10)	90.341 (2)	1243.3 (5)	9.897
	7.83577 (13)	9.74848 (13)	16.511 (3)	96.588 (4)	97.044 (5)	90.3383 (15)	1243.1 (2)	9.886
	7.8351 (14)	9.74834 (14)	16.589 (3)	96.598 (9)	97.034 (11)	90.338 (2)	1242.4 (5)	9.884
	7.81793 (14)	9.73548 (13)	16.498 (3)	96.588 (5)	97.031 (5)	90.3321 (14)	1237.7 (2)	10.15
	7.80155 (15)	9.72289 (18)	16.485 (3)	96.589 (5)	97.015 (5)	90.3257 (13)	1232.6 (2)	10.44
	7.78053 (13)	9.70637 (14)	16.467 (3)	96.587 (5)	96.999 (5)	90.3159 (13)	1225.9 (2)	10.84
	7.74985 (14)	9.6823 (13)	16.442 (3)	96.583 (5)	96.995 (5)	90.3065 (13)	1216.2 (2)	11.46
7.72403 (13)	9.66213 (13)	16.418 (3)	96.575 (4)	96.982 (5)	90.2988 (13)	1207.9 (2)	12	
7.69771 (12)	9.64008 (13)	16.392 (3)	96.579 (4)	96.978 (5)	90.2925 (12)	1199.21 (2)	12.53	
7.69976 (13)	9.64152 (12)	16.397 (3)	96.57 (4)	96.981 (5)	90.2901 (13)	1200.0 (2)	12.43	
7.67723 (14)	9.62383 (14)	16.375 (3)	96.574 (4)	96.975 (5)	90.2832 (14)	1192.7 (2)	12.88	
7.65617 (13)	9.60738 (15)	16.358 (3)	96.572 (5)	96.968 (5)	90.2746 (14)	1186.2 (2)	13.3	
7.6439 (15)	9.60003 (15)	16.351 (3)	96.569 (5)	96.948 (5)	90.2687 (15)	1183.0 (2)	13.54	
7.64465 (15)	9.59876 (16)	16.357 (3)	96.572 (5)	96.961 (5)	90.2644 (16)	1183.3 (2)	13.664	
10.1113 (2)	14.1429 (3)	17.4281 (2)	107.724 (5)	99.669 (4)	89.968 (2)	2336.8 (3)	13.715	
10.1041 (2)	14.1313 (3)	17.422 (2)	107.725 (5)	99.668 (4)	89.970 (2)	2332.4 (3)	13.831	
10.0966 (2)	14.1199 (3)	17.414 (2)	107.714 (5)	99.659 (4)	89.970 (2)	2327.9 (3)	13.98	
10.0853 (2)	14.1016 (3)	17.403 (2)	107.706 (5)	99.645 (4)	89.971 (2)	2321.1 (3)	14.24	

10.0511 (2)	14.0463 (3)	17.365 (2)	107.691 (5)	99.628 (4)	89.974 (2)	2299.4 (3)	15.1
10.0235 (2)	14.0044 (3)	17.336 (2)	107.657 (5)	99.591 (4)	89.976 (2)	2283.1 (3)	15.68
9.9965 (2)	13.9638 (3)	17.309 (2)	107.618 (5)	99.536 (4)	89.981 (2)	2267.8 (3)	16.299
9.9911 (2)	13.9561 (3)	17.300 (2)	107.620 (5)	99.523 (4)	89.975 (2)	2264.2 (3)	16.44
9.9835 (2)	13.9435 (3)	17.292 (2)	107.615 (5)	99.526 (4)	89.977 (2)	2259.4 (3)	16.64
9.9605 (2)	13.9081 (3)	17.266 (2)	107.609 (5)	99.510 (4)	89.975 (2)	2245.3 (3)	17.22
9.9237 (2)	13.8538 (3)	17.226 (2)	107.560 (5)	99.449 (4)	89.973 (2)	2224.2 (3)	18.156
9.9146 (2)	13.8398 (3)	17.218 (2)	107.551 (5)	99.441 (4)	89.975 (2)	2219.0 (3)	18.4
9.9064 (3)	13.8271 (4)	17.203 (2)	107.550 (5)	99.434 (5)	89.975 (2)	2213.4 (3)	18.62
9.8980 (3)	13.8141 (4)	17.195 (2)	107.536 (5)	99.424 (5)	89.975 (2)	2208.6 (3)	18.84
9.8897 (3)	13.8016 (4)	17.182 (2)	107.543 (5)	99.415 (5)	89.977 (2)	2203.1 (3)	19.07
9.8815 (3)	13.7893 (4)	17.171 (2)	107.540 (5)	99.405 (5)	89.980 (2)	2198.0 (3)	19.29
9.8618 (3)	13.7597 (4)	17.160 (2)	107.506 (5)	99.375 (5)	89.981 (2)	2188.1 (3)	19.86
9.8491 (3)	13.7386 (4)	17.150 (2)	107.495 (5)	99.365 (5)	89.985 (2)	2180.9 (3)	20.27
9.8322 (3)	13.7132 (4)	17.123 (2)	107.467 (5)	99.340 (5)	89.995 (2)	2170.2 (3)	20.804
9.8282 (3)	13.7076 (4)	17.120 (2)	107.468 (5)	99.332 (5)	89.996 (2)	2168.0 (3)	20.93
9.8247 (3)	13.7019 (4)	17.116 (2)	107.472 (5)	99.335 (5)	89.998 (2)	2165.7 (3)	21.03
9.8131 (3)	13.6897 (4)	17.102 (2)	107.454 (5)	99.317 (5)	89.999 (2)	2159.9 (3)	21.33
9.8071 (3)	13.6754 (4)	17.095 (2)	107.452 (5)	99.312 (5)	90.001 (2)	2155.5 (3)	21.51
9.7958 (3)	13.6600 (4)	17.080 (2)	107.455 (5)	99.311 (5)	90.001 (2)	2148.7 (3)	21.9
9.7782 (3)	13.6357 (4)	17.063 (2)	107.445 (5)	99.297 (5)	90.003 (2)	2139.1 (3)	22.48
9.7612 (3)	13.6105 (4)	17.050 (2)	107.428 (5)	99.279 (5)	90.002 (2)	2130.1 (3)	22.97
9.7467 (3)	13.5890 (4)	17.037 (2)	107.413 (5)	99.256 (5)	90.006 (2)	2122.3 (3)	23.38
9.7334 (3)	13.5698 (4)	17.020 (2)	107.408 (5)	99.236 (5)	90.006 (2)	2114.4 (3)	23.76
9.7053 (3)	13.5281 (4)	16.984 (2)	107.377 (5)	99.203 (5)	90.008 (2)	2098.0 (3)	24.646
9.7027 (3)	13.5236 (4)	16.980 (2)	107.369 (5)	99.195 (5)	90.014 (2)	2096.4 (3)	24.77
9.6996 (3)	13.5187 (4)	16.978 (2)	107.370 (5)	99.188 (5)	90.016 (2)	2094.7 (3)	24.87
9.6958 (3)	13.5137 (4)	16.976 (2)	107.366 (5)	99.185 (5)	90.018 (2)	2092.9 (3)	24.99
9.6854 (3)	13.4980 (4)	16.970 (2)	107.370 (5)	99.186 (5)	90.018 (2)	2087.5 (3)	25.35
9.6593 (3)	13.4636 (4)	16.945 (2)	107.368 (5)	99.170 (5)	90.015 (2)	2073.6 (3)	26.28
9.6375 (3)	13.4311 (4)	16.919 (2)	107.344 (5)	99.155 (5)	90.010 (2)	2061.2 (3)	27.07
9.62349 (3)	13.4080 (4)	16.897 (2)	107.320 (5)	99.129 (5)	89.999 (2)	2052.4 (3)	27.58
9.61279 (3)	13.3910 (4)	16.877 (2)	107.311 (5)	99.122 (5)	89.992 (2)	2045.3 (3)	27.96
9.60228 (3)	13.3745 (4)	16.870 (2)	107.302 (5)	99.111 (5)	90.000 (2)	2039.9 (3)	28.27
9.5953 (3)	13.3642 (4)	16.862 (2)	107.292 (5)	99.101 (5)	89.999 (2)	2036.0 (3)	28.56
9.58529 (3)	13.3494 (4)	16.852 (2)	107.269 (5)	99.096 (5)	89.995 (2)	2030.7 (3)	28.89
9.56305 (3)	13.3152 (4)	16.831 (2)	107.249 (5)	99.052 (5)	90.002 (2)	2018.8 (3)	29.843
10.0901 (3)	14.1061 (4)	17.401 (2)	107.699 (5)	99.650 (5)	89.961 (2)	2322.7 (3)	14.248

Tableau VI-1 : paramètres de maille calculés pour α -(BEDT-TTF)₂I₃ sous pression à température ambiante, les chiffres entre parenthèse désignent la déviation standard.

Formule	C20 I3 S16	C20 I3 S16	C20 I3 S16	C20 I3 S16
Maille	Triclinique	Triclinique	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i>	9.180(2) Å	8.6223(12) Å	7.6770(17) Å	10.085(1) Å
<i>b</i>	10.798(4) Å	10.3364(1) Å	9.6238(2) Å	14.103(1) Å
<i>c</i>	17.403(5) Å	17.056(4) Å	16.376(5) Å	17.395(1) Å
α	96.95(2) °	96.640(1) °	96.7250(5) °	107.63(1) °
β	97.94(2) °	97.443(5) °	96.951(5) °	99.78(1) °
γ	90.82(2) °	90.655(2) °	90.271(5) °	89.97(1) °
<i>V</i>	1695.2(9) Å ³	1496.6(4) Å ³	1192.5(5) Å ³	2320.2(3) Å ³
<i>Z</i>	2	2	2	4
Longueur d'onde	0.414641 Å	0.41446 Å	0.414900 Å	0.414010 Å
Température	293 K	293 K	293 K	293 K
Pression	0 GPa	2 GPa	12.9 GPa	15 GPa
Réflexions mesurées	3079	2273	2060	8693
Réflexions indépendantes	1731	1466	1302	4523
θ_{\max}	18.82°	17.8 °	17.7°	18.53°
<i>h</i> _{max}	14	12	9	15
<i>k</i> _{max}	16	15	12	21
<i>l</i> _{max}	9	9	8	14
Nombre de pics indépendants	6940	6117	4886	9528
Complétude	24.94 %	23.97 %	24.25 %	47.47 %
Réflexions utilisées	1946	2189	1825	5201
Raffinement	F ²	F ²	F ²	F ²
Nombre de paramètres	356	356	356	704
R	0.050	0.071	0.067	0.071
R _w	0.137	0.160	0.148	0.148
GooF	0.740	0.960	2.388	1.234
<i>I</i> / σ limite	3.00	3.00	3.00	3.00

Tableau VI-2 : Détails de l'analyse de la structure du cristal de α -(BEDT-TTF)₂I₃ sous pression à température ambiante.

Atomes	x/a	y/b	z/c	U(eq) (Å ²)	Occ.
I(3)	1	0.5	0.5	0.0435	0.5
I(4)	1.30677(12)	0.57111(13)	0.4937(2)	0.0555	1
I(1)	0.5	1	0.5	0.0377	0.5
I(2)	0.80866(11)	0.93153(14)	0.5115(2)	0.0564	1
S(3)	1.1129(4)	1.0581(3)	-0.1120(8)	0.0328	1
C(8)	1.223(2)	0.996(2)	-0.037(5)	0.0328	1
S(12)	1.2989(5)	0.8534(4)	-0.0657(11)	0.0413	1
C(4)	1.2249(17)	0.8441(15)	-0.165(3)	0.0223	1
C(1)	1.1398(16)	0.9373(12)	-0.192(3)	0.0212	1
S(7)	1.0574(4)	0.9568(3)	-0.2812(8)	0.0354	1
C(8)	1.1669(15)	0.8533(15)	-0.340(3)	0.0276	1
C(18)	1.1763(19)	0.7205(14)	-0.317(3)	0.0522	1
S(9)	1.2780(4)	0.7111(3)	-0.2218(8)	0.0471	1
C(6)	1.244(3)	1.052(2)	0.041(6)	0.0712	1
S(4)	1.1692(5)	1.1914(4)	0.0668(10)	0.0289	1
C(5)	1.2392(18)	1.1945(15)	0.170(3)	0.0247	1
S(8)	1.1897(4)	1.3235(4)	0.2267(7)	0.0318	1
C(20)	1.2528(17)	1.2857(14)	0.323(3)	0.0385	1
C(15)	1.4045(15)	1.2274(12)	0.328(3)	0.0352	1
S(2)	1.4041(4)	1.0719(3)	0.2795(8)	0.0366	1
C(3)	1.3234(16)	1.0995(14)	0.192(3)	0.0218	1
S(10)	1.3559(4)	0.9853(3)	0.1103(8)	0.0394	1
S(16)	1.4148(7)	1.3229(5)	-0.0675(12)	0.0341	1
C(7)	1.426(2)	1.325(2)	-0.163(4)	0.0325	1
S(6)	1.3552(5)	1.1885(4)	-0.2241(8)	0.034	1
C(17)	1.4204(15)	1.2065(14)	-0.311(3)	0.0358	1
C(19)	1.4000(16)	1.3363(15)	-0.339(4)	0.1301	1
S(13)	1.5160(6)	1.4549(5)	-0.2797(10)	0.0441	1
C(9)	1.4874(19)	1.4261(17)	-0.192(4)	0.026	1
S(14)	1.5520(5)	1.5457(4)	-0.1128(9)	0.041	1
C(12)	1.492(2)	1.4714(11)	-0.024(5)	0.099	1
S(15)	1.1168(6)	0.6648(5)	0.0672(10)	0.0373	1
C(10)	1.010(3)	0.5261(15)	0.040(6)	0.0221	1
S(5)	0.9231(4)	0.4729(4)	0.1110(8)	0.0433	1
C(2)	1.0009(19)	0.5856(16)	0.187(4)	0.0745	1
C(14)	1.0927(16)	0.6747(15)	0.168(4)	0.047	1
S(11)	1.1817(4)	0.8041(4)	0.2247(8)	0.0449	1
C(16)	1.1690(17)	0.7667(16)	0.317(4)	0.0923	1
C(11)	1.0121(15)	0.7222(11)	0.335(2)	0.0213	1
S(1)	0.9639(6)	0.5679(4)	0.2796(9)	0.0454	1

Tableau VI-3 : Coordonnées atomiques calculées pour α -(BEDT-TTF)₂I₃ à pression et température ambiante.

Atomes	x/a	y/b	z/c	U(eq) (Å ²)	Occ.
I(1)	1.5	0	0.5	0.027	0.5
I(2)	1.81839(9)	-0.08971(11)	0.51336(18)	0.0384	1
I(3)	2	-0.5	0.5	0.0266	0.5
I(4)	2.31516(10)	-0.40932(11)	0.4907(2)	0.0388	1
S(2)	1.4047(4)	0.0732(4)	0.2841(8)	0.0208	1
C(15)	1.4063(12)	0.2366(10)	0.339(2)	0.0084	1
C(20)	1.2448(12)	0.2988(12)	0.331(3)	-0.0366	1
S(8)	1.1808(4)	0.3347(3)	0.2274(7)	0.0331	1
C(5)	1.2297(13)	0.1949(15)	0.161(3)	0.0548	1
C(3)	1.3261(17)	0.0994(12)	0.194(3)	-0.0098	1
S(10)	1.3645(4)	-0.0167(3)	0.1108(7)	0.0035	1
C(6)	1.249(2)	0.0540(14)	0.047(4)	-0.0376	1
S(4)	1.1629(4)	0.1986(4)	0.0686(8)	0.0238	1
C(8)	1.2229(15)	-0.0056(16)	-0.035(4)	0.0497	1
S(3)	1.1037(4)	0.0566(3)	-0.1163(7)	0.0152	1
C(1)	1.1381(14)	-0.0696(12)	-0.191(3)	0.0036	1
S(7)	1.0530(4)	-0.0473(3)	-0.2851(8)	0.0225	1
C(13)	1.1744(14)	-0.1514(13)	-0.345(3)	0.0469	1
C(19)	1.1830(16)	-0.2895(13)	-0.318(3)	-0.0453	1
S(9)	1.2863(4)	-0.3027(3)	-0.2231(7)	0.0296	1
C(4)	1.2261(15)	-0.1668(14)	-0.172(3)	0.0239	1
S(12)	1.3039(4)	-0.1561(4)	-0.0655(8)	0.0235	1
S(11)	1.8120(4)	-0.8166(3)	0.7729(7)	0.0218	1
C(14)	1.9035(15)	-0.6821(12)	0.828(3)	0.042	1
S(15)	1.8760(4)	-0.6721(3)	0.9317(8)	0.0269	1
C(10)	1.995(3)	-0.5306(12)	0.964(4)	0.0424	1
S(5)	2.0877(3)	-0.4739(3)	0.8887(6)	0.0093	1
C(2)	2.0004(16)	-0.5902(12)	0.809(3)	-0.004	1
S(1)	2.0377(4)	-0.5701(3)	0.7156(7)	0.0198	1
C(11)	1.9870(12)	-0.7304(10)	0.661(2)	0.0413	1
C(16)	1.8263(13)	-0.7828(15)	0.674(3)	0.02	1
S(6)	1.6509(4)	-0.1778(3)	0.2255(7)	0.0276	1
C(7)	1.5707(19)	-0.3186(16)	0.160(4)	0.0282	1
S(16)	1.5890(6)	-0.3156(4)	0.0679(10)	0.03	1
C(12)	1.507(3)	-0.4718(12)	0.039(4)	0.0375	1
S(14)	1.4395(4)	-0.5465(3)	0.1142(7)	0.0188	1
C(9)	1.5063(14)	-0.4226(11)	0.191(3)	0.0779	1
S(13)	1.4743(4)	-0.4521(3)	0.2847(7)	0.0332	1
C(19)	1.6021(12)	-0.3304(11)	0.352(2)	0.0482	1
C(17)	1.5882(13)	-0.1948(11)	0.322(2)	-0.0189	1

Tableau VI-4 : Coordonnées atomiques calculées pour α -(BEDT-TTF)₂I₃ à 2 GPa et température ambiante.

Atomes	x/a	y/b	z/c	U(eq) (Å ²)	Occ.
I(3)	1	0.5	0.5	0.0123	0.5
I(4)	1.32666(16)	0.6149(2)	0.4878(3)	0.0342	1
I(1)	1.5	0	0.5	0.0109	0.5
I(2)	1.16653(14)	0.11502(17)	0.4839(3)	0.0198	1
S(13)	0.4651(5)	0.5551(5)	0.2931(10)	0.0142	1
C(9)	0.4964(18)	0.5834(19)	0.196(3)	0.0099	1
S(14)	0.4219(5)	0.4545(5)	0.1163(9)	0.0149	1
C(12)	0.504(2)	0.5332(16)	0.036(4)	0.0143	1
S(16)	0.6011(5)	0.6960(5)	0.0679(10)	0.0137	1
C(7)	0.5792(19)	0.6958(18)	0.175(4)	0.0117	1
S(6)	0.6709(5)	0.8403(5)	0.2298(9)	0.0103	1
C(17)	0.6091(17)	0.8200(19)	0.329(3)	0.0099	1
C(19)	0.6111(18)	0.6811(19)	0.359(3)	0.0138	1
S(10)	0.3860(5)	-0.0225(5)	0.1135(9)	0.0078	1
C(3)	0.3384(19)	0.1062(19)	0.190(4)	0.0175	1
S(2)	0.4103(5)	0.0779(5)	0.2941(10)	0.0109	1
C(15)	0.4075(16)	0.2475(17)	0.344(3)	0.0116	1
C(20)	0.2354(19)	0.3206(19)	0.337(3)	0.0129	1
S(8)	0.1707(5)	0.3522(5)	0.2312(9)	0.012	1
C(5)	0.2319(19)	0.2077(18)	0.167(4)	0.0108	1
S(4)	0.1542(5)	0.2056(5)	0.0662(10)	0.0086	1
C(6)	0.2524(18)	0.051(2)	0.037(4)	0.0103	1
C(8)	0.2243(19)	-0.017(2)	-0.037(4)	0.015	1
S(3)	0.0906(5)	0.0514(5)	-0.1170(9)	0.0095	1
C(1)	0.1295(18)	-0.0803(18)	-0.193(4)	0.0187	1
S(7)	0.0426(5)	-0.0567(5)	-0.2942(9)	0.0066	1
C(13)	0.1873(18)	-0.1657(18)	-0.352(3)	0.0148	1
C(18)	0.197(2)	-0.309(2)	-0.324(4)	0.0099	1
S(9)	0.3033(5)	-0.3273(5)	-0.2276(9)	0.0077	1
C(4)	0.2330(19)	-0.1835(19)	-0.176(4)	0.0114	1
S(12)	0.3174(5)	-0.1768(5)	-0.0649(10)	0.0132	1
S(15)	1.1340(5)	0.6856(5)	0.0673(10)	0.0074	1
C(14)	1.0994(19)	0.6948(18)	0.170(4)	0.0106	1
S(11)	1.2001(5)	0.8382(5)	0.2307(9)	0.0076	1
C(16)	1.1884(17)	0.8039(18)	0.330(3)	0.0119	1
C(11)	1.0145(18)	0.7447(18)	0.355(3)	0.0136	1
S(1)	0.9616(6)	0.5775(5)	0.2922(11)	0.0168	1
C(2)	0.9906(19)	0.5977(18)	0.193(3)	0.0116	1
S(5)	0.8990(5)	0.4740(5)	0.1140(9)	0.0076	1
C(10)	1.0055(19)	0.5347(17)	0.044(4)	0.0128	1

Tableau VI-5 : Coordonnées atomiques calculées pour α -(BEDT-TTF)₂I₃ à 12.9 GPa et température ambiante.

2. α -(BEDT-TTF)₂I₃ à haute température

	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	$V(\text{Å}^3)$	P(GPa)	T(K)
α -(ET) ₂ I ₃	8.9697 (2)	10.61734 (11)	17.291 (4)	96.771 (5)	97.721 (6)	90.776 (2)	1619.7 (4)	0.48	296
	8.9585 (3)	10.6055 (6)	17.260 (4)	96.954 (11)	97.680 (8)	90.756 (4)	1612.4 (4)	0.48	323
	8.9575 (3)	10.6053 (6)	17.254 (4)	96.963 (11)	97.663 (8)	90.737 (4)	1611.8 (4)	0.50	353
	8.9540 (3)	10.6018 (6)	17.246 (4)	96.970 (11)	97.664 (8)	90.722 (4)	1609.8 (4)	0.57	373
	8.9433 (3)	10.5340 (6)	17.238 (4)	96.979 (11)	97.653 (8)	90.710 (4)	1606.0 (4)	0.70	393
	8.9267 (3)	10.5792 (6)	17.229 (4)	96.950 (11)	97.644 (8)	90.695 (4)	1600.1 (4)	0.72	393
	8.9160 (3)	10.5662 (6)	17.109 (4)	96.977 (11)	97.704 (8)	90.675 (4)	1584.8 (4)	0.63	433
	8.8872 (3)	10.5463 (6)	17.192 (4)	96.940 (11)	97.593 (8)	90.667 (4)	1584.9 (4)	0.68	453
	8.8809 (4)	10.5421 (6)	17.193 (4)	96.944 (11)	97.595 (8)	90.663 (4)	1583.3 (4)	0.70	453
	8.7865 (3)	10.4676 (6)	17.131 (4)	96.898 (11)	97.517 (8)	90.641 (4)	1550.1 (4)	1.10	453
	8.7604 (3)	10.4473 (6)	17.118 (4)	96.881 (11)	97.530 (8)	90.630 (4)	1541.4 (4)	1.60	453
	8.5700 (3)	10.3004 (6)	17.010 (4)	96.824 (11)	97.413 (8)	90.580 (4)	1477.9 (4)	2.34	453
	8.4619 (3)	10.2186 (6)	16.938 (4)	96.807 (11)	97.302 (8)	90.541 (4)	1442.0 (4)	3.15	453
	8.3389 (3)	10.1269 (6)	16.846 (4)	96.787 (11)	97.231 (8)	90.492 (4)	1401.0 (4)	5.00	453
	8.1827 (3)	10.0109 (5)	16.745 (4)	96.761 (10)	97.154 (8)	90.432 (4)	1351.2 (4)	5.60	453
	8.1180 (3)	9.9626 (5)	16.708 (4)	96.744 (10)	97.102 (8)	90.410 (4)	1331.3 (3)	6.10	453
	8.0444 (3)	9.9072 (5)	16.647 (4)	96.743 (10)	97.063 (8)	90.381 (4)	1307.3 (3)	7.00	453
	7.9773 (3)	9.8560 (5)	16.596 (4)	96.723 (10)	97.036 (8)	90.361 (4)	1285.8 (3)	7.60	453
	7.9279 (3)	9.8174 (5)	16.542 (4)	96.723 (10)	97.039 (8)	90.340 (4)	1268.8 (3)	8.30	453
	7.8571 (3)	9.7620 (5)	16.495 (4)	96.716 (10)	96.985 (8)	90.309 (4)	1246.9 (3)	9.80	453
	7.8293 (3)	9.7399 (5)	16.471 (4)	96.720 (10)	96.960 (8)	90.298 (4)	1238.0 (3)	10.10	453
	7.7552 (3)	9.6790 (5)	16.399 (3)	96.701 (10)	96.949 (7)	90.281 (4)	1213.3 (2)	10.10	453
	7.7278 (2)	9.6573 (5)	16.377 (3)	96.693 (10)	96.927 (6)	90.268 (4)	1204.8 (2)	12.20	453
	7.7077 (6)	9.5933 (3)	16.359 (3)	96.720 (7)	96.922 (13)	90.259	1192.3 (3)	13.07	453
	9.5913 (3)	15.4122 (11)	17.222 (2)	109.454 (10)	96.479 (5)	89.761 (4)	2383.6 (3)	13.07	453
	10.0881 (6)	14.1940 (11)	17.4514 (19)	107.873 (10)	99.882 (5)	90.022 (4)	2339.2 (3)	13.62	453
	10.0797 (6)	14.1144 (6)	17.3662 (19)	107.839 (6)	99.755 (9)	90.015 (5)	2314.3 (3)	14.20	453
	10.0599 (6)	14.0706 (6)	17.3312 (19)	107.823 (6)	99.756 (9)	90.004 (5)	2298.2 (3)	14.69	453
	10.058 (6)	14.0587 (6)	17.342 (2)	107.727 (6)	99.664 (9)	90.010 (5)	2299.2 (3)	15.00	453
	10.0579 (6)	14.0563 (6)	17.3557 (19)	107.741 (6)	99.659 (9)	90.005 (5)	2300.4 (3)	15.03	453
	10.0596 (6)	14.0564 (6)	17.3498 (19)	107.791 (6)	99.602 (9)	90.018 (5)	2299.8 (3)	14.93	453
	10.0579 (2)	14.0568 (6)	17.3769 (19)	107.761 (6)	99.638 (9)	90.011 (5)	2303.2 (3)	14.94	453
	10.0592 (3)	14.0559 (6)	17.3541 (19)	107.654 (6)	99.563 (9)	90.014 (5)	2302.3 (3)	15.14	453
	10.0583 (3)	14.0553 (6)	17.3411 (19)	107.666 (6)	99.619 (9)	90.007 (5)	2299.7 (3)	15.14	453
	10.0579 (3)	14.0544 (6)	17.3737 (19)	107.665 (6)	99.535 (5)	90.014 (3)	2304.4 (3)	15.18	453
	10.0656 (3)	14.0652 (6)	17.401 (3)	107.715 (7)	99.645 (5)	90.023 (3)	2310.1 (4)	14.47	453
	10.0819 (3)	14.0880 (6)	17.418 (3)	107.683 (7)	99.627 (5)	90.055 (3)	2320.4 (4)	14.13	453
	7.0443 (3)	10.0826 (5)	16.689 (4)	100.200 (7)	95.991 (5)	89.943 (3)	1160.1 (3)	14.13	453
	10.1167 (3)	14.1419 (6)	17.454 (3)	107.708 (7)	99.680 (5)	90.042 (3)	2341.1 (4)	13.55	453
	7.0713 (3)	10.1166 (3)	16.725 (4)	100.247 (7)	96.008 (5)	89.962 (3)	1170.7 (3)	13.55	453
	10.1683 (3)	14.2315 (6)	17.480 (3)	107.796 (7)	99.782 (5)	89.992 (3)	2369.9 (4)	12.70	453
	7.1161 (3)	10.1688 (3)	16.738 (4)	100.319 (7)	96.032 (5)	90.003 (3)	1184.8 (3)	12.70	453
	10.243 (3)	14.3736 (6)	17.580 (3)	107.877 (7)	99.869 (5)	89.978 (3)	2423.1 (4)	10.70	453
	7.1865 (3)	10.2434 (3)	16.828 (4)	100.362 (7)	96.060 (5)	90.018 (3)	1211.5 (3)	10.70	453
	7.9116 (3)	9.8097 (3)	16.538 (4)	96.564 (7)	97.526 (5)	90.296 (3)	1263.9 (3)	8.70	453
7.9813 (3)	9.8636 (3)	16.609 (4)	96.665 (7)	97.118 (5)	90.347 (3)	1288.4 (3)	7.76	453	
8.1364 (3)	9.9799 (3)	16.720 (4)	96.664 (7)	97.205 (8)	90.406 (3)	1337.5 (3)	5.72	453	
8.5584 (3)	10.2944 (3)	16.998 (4)	96.696 (7)	97.446 (8)	90.566 (3)	1474.4 (3)	2.22	453	
8.8955 (3)	10.5544 (3)	17.191 (4)	96.817 (8)	97.619 (8)	90.667 (3)	1587.8 (4)	0.86	453	
9.0162 (3)	10.6469 (3)	17.265 (4)	96.953 (8)	97.710 (8)	90.697 (3)	1629.6 (4)	0.55	453	
9.0466 (3)	10.6695 (3)	17.277 (4)	96.968 (8)	97.734 (8)	90.699 (3)	1639.6 (4)	0.48	453	
6.594 (3)	9.134 (3)	15.308 (11)	92.74 (5)	95.87 (5)	109.87 (4)	859.2 (8)	0	453	

Tableau VI-6 : Paramètres de maille calculés pour α -(BEDT-TTF)₂I₃ sous pression et haute température, les chiffres entre parenthèse désignent la déviation standard.

Atomes	x/a	y/b	z/c	U(eq) (Å ²)	Occ.
I(1)	0.50216(19)	0.12603(18)	0.4991(4)	0.0188	1
I(2)	0.4158(2)	0.32434(18)	0.5073(4)	0.0255	1
I(3)	0.3404(2)	0.52145(18)	0.5248(4)	0.0259	1
I(4)	0.9154(2)	0.18066(18)	0.5074(4)	0.0256	1
I(5)	1.00168(19)	0.37350(19)	0.5003(4)	0.0293	1
I(6)	0.8399(2)	-0.00364(18)	0.5235(4)	0.0247	1
S(7)	0.9679(7)	0.7362(7)	1.1165(14)	0.0134	1
C(8)	1.031(4)	0.762(3)	1.036(8)	0.0187	1
S(9)	1.1892(9)	0.8225(9)	1.0633(18)	-0.0155	1
C(10)	1.202(3)	0.843(3)	1.167(6)	-0.0996	1
C(11)	1.101(3)	0.800(3)	1.195(7)	-0.012	1
S(12)	1.0900(7)	0.8100(7)	1.2931(15)	0.0111	1
C(13)	1.263(3)	0.831(2)	1.332(5)	0.0027	1
C(14)	1.337(4)	0.927(4)	1.339(7)	0.1154	1
S(15)	1.3457(7)	0.9053(6)	1.2235(12)	0.0064	1
C(16)	0.964(3)	0.744(3)	0.977(7)	0.007	1
S(17)	0.8096(7)	0.6728(7)	0.9340(15)	-0.0039	1
C(18)	0.794(2)	0.663(3)	0.824(5)	-0.0216	1
S(19)	0.6579(7)	0.6009(6)	0.7658(13)	0.0109	1
C(20)	0.677(3)	0.619(3)	0.683(8)	0.0676	1
C(21)	0.813(3)	0.618(3)	0.649(6)	0.0796	1
S(22)	0.9241(8)	0.7068(8)	0.7162(15)	0.0055	1
C(23)	0.903(4)	0.703(4)	0.805(7)	0.065	1
S(24)	1.0334(6)	0.7663(6)	0.8885(13)	0.0049	1
S(25)	0.5357(7)	0.7682(6)	0.8819(13)	0.0153	1
C(26)	0.404(3)	0.772(3)	0.793(6)	-0.02	1
S(27)	0.4202(8)	0.7055(7)	0.7044(15)	0.0261	1
C(28)	0.299(3)	0.752(2)	0.644(5)	-0.0281	1
C(29)	0.166(3)	0.770(3)	0.665(7)	0.0443	1
S(30)	0.1636(7)	0.8582(7)	0.7714(13)	0.0056	1
C(31)	0.308(3)	0.837(3)	0.834(7)	0.0338	1
S(32)	0.3139(8)	0.8952(7)	0.9327(17)	0.0019	1
C(33)	0.474(3)	0.857(3)	0.966(6)	0.0044	1
C(34)	0.545(3)	0.887(3)	1.031(6)	0.0098	1
S(35)	0.6954(7)	0.8465(7)	1.0656(15)	-0.0048	1
C(36)	0.709(3)	0.919(3)	1.178(6)	-0.0343	1
S(37)	0.8469(7)	0.9034(7)	1.2350(14)	0.0158	1
C(38)	0.828(3)	0.986(3)	1.325(5)	-0.0508	1
C(39)	0.691(3)	1.006(4)	1.351(7)	0.0748	1
S(40)	0.5777(7)	1.0443(7)	1.2826(15)	0.0059	1
C(41)	0.599(3)	0.975(3)	1.194(6)	0.0369	1
S(42)	0.4672(7)	0.9698(7)	1.1079(14)	0.0164	1

S(43)	0.9643(6)	0.9867(6)	1.1142(13)	0.0085	1
C(44)	1.097(2)	1.052(2)	1.197(5)	-0.0864	1
S(45)	1.0810(7)	1.0521(7)	1.2915(14)	0.0119	1
C(46)	1.208(3)	1.148(3)	1.361(6)	0.0863	1
C(47)	1.336(4)	1.144(4)	1.331(7)	0.11	1
S(48)	1.3391(7)	1.1544(7)	1.2280(13)	0.0066	1
C(49)	1.198(3)	1.086(3)	1.158(6)	-0.0045	1
S(50)	1.1924(9)	1.0719(9)	1.0653(19)	-0.0209	1
C(51)	1.028(2)	1.0113(19)	1.052(3)	0.0209	1
S(52)	0.5334(7)	0.5299(6)	0.8873(13)	-0.0064	1
C(53)	0.468(3)	0.612(3)	0.972(7)	-0.0565	1
S(54)	0.3037(8)	0.6485(8)	0.9368(18)	0	1
C(55)	0.297(3)	0.589(3)	0.834(6)	-0.1346	1
C(56)	0.399(3)	0.531(3)	0.810(7)	0.0126	1
S(57)	0.4100(8)	0.4673(7)	0.7106(16)	0.0196	1
C(58)	0.234(3)	0.455(3)	0.665(5)	0.0315	1
C(59)	0.170(4)	0.544(4)	0.653(13)	0.7241	1
S(60)	0.1513(7)	0.6112(7)	0.7760(13)	0.0078	1
C(61)	0.533(4)	0.642(4)	1.047(8)	0.1045	1
S(62)	0.6881(7)	0.6052(7)	1.0681(16)	0.024	1
C(63)	0.699(3)	0.675(3)	1.174(6)	-0.1254	1
S(64)	0.8511(7)	0.6718(7)	1.2332(14)	0.0138	1
C(65)	0.836(3)	0.746(3)	1.321(6)	0.0195	1
C(66)	0.705(2)	0.761(2)	1.360(5)	0.016	1
S(67)	0.5680(7)	0.7940(7)	1.2913(15)	0.0177	1
C(68)	0.586(4)	0.724(3)	1.186(7)	0.0845	1
S(69)	0.4564(7)	0.7240(7)	1.1177(14)	0.0024	1
S(70)	1.0423(6)	0.5095(6)	0.8849(13)	0.0205	1
C(71)	0.911(3)	0.455(3)	0.815(7)	0.0158	1
S(72)	0.9308(7)	0.4495(7)	0.7091(14)	-0.0013	1
C(73)	0.799(3)	0.369(2)	0.643(5)	0.0006	1
C(74)	0.661(3)	0.375(3)	0.669(5)	-0.0273	1
S(75)	0.6477(7)	0.3727(7)	0.7687(14)	0.0114	1
C(76)	0.794(3)	0.420(3)	0.821(6)	-0.0943	1
S(77)	0.8075(7)	0.4296(8)	0.9292(15)	0.0196	1
C(78)	0.969(3)	0.487(4)	0.958(8)	-0.0992	1

Tableau VI-7 : Coordonnées atomiques calculées pour $\alpha_{\text{HP}}\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ à 15 GPa.

3. α -(BEDT-TTF)₂I₃ à basse température

	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	$V(\text{Å}^3)$	P(GPa)	T(K)
α -(ET) ₂ I ₃	9.1797	10.798	17.405	96.951	97.934	90.8229	1695.3	0	293
	8.93418	10.584	17.243	96.749	97.705	90.777	1603.8	0.53	293
	8.8435	10.4969	17.202	96.587	97.649	90.8373	1571.5	0.84	200
	8.84982	10.5028	17.205	96.595	97.647	90.8414	1573.7	0.82	200
	8.84849	10.5009	17.205	96.588	97.647	90.8475	1573.3	0.81	190
	8.84985	10.5011	17.202	96.582	97.644	90.8586	1573.2	0.79	180
	8.85135	10.5012	17.206	96.566	97.65	90.8731	1573.9	0.78	170
	8.8529	10.5006	17.207	96.55	97.656	90.8874	1574.2	0.76	160
	8.85415	10.5016	17.208	96.556	97.654	90.8987	1574.7	0.74	150
	8.85611	10.502	17.21	96.537	97.66	90.9134	1575.3	0.73	140
	8.85649	10.5016	17.213	96.53	97.658	90.9262	1575.5	0.71	130
	8.85436	10.499	17.214	96.518	97.651	90.9383	1575	0.71	120
	8.84447	10.49	17.207	96.512	97.655	90.941	1571.2	0.74	110
	8.84674	10.491	17.209	96.499	97.658	90.9561	1571.9	0.72	100
	8.84498	10.488	17.21	96.477	97.656	90.9707	1571.3	0.7	90
	8.84349	10.4875	17.211	96.484	97.653	90.974	1571.1	0.71	85
	8.8427	10.4866	17.213	96.482	97.655	90.9788	1571	0.69	80
	8.84391	10.4874	17.214	96.477	97.654	90.9851	1571.4	0.68	75
	8.84517	10.4883	17.212	96.476	97.654	90.9898	1571.6	0.65	70
	8.84688	10.4976	17.216	96.47	97.641	91.0402	1573.7	0.6	60
8.85079	10.5043	17.221	96.466	97.632	91.0619	1575.9	0.55	50	
8.80148	10.466	17.177	96.569	97.604	90.8182	1557.4	1.04	200	
8.35009	10.1234	16.872	96.529	97.326	90.5903	1404.9	3.7	200	
8.33365	10.1098	16.865	96.527	97.321	90.5911	1399.8	3.86	180	
8.34096	10.1132	16.871	96.518	97.325	90.6098	1401.9	3.78	160	
8.34719	10.1167	16.873	96.505	97.332	90.6241	1403.6	3.72	140	
8.33351	10.1062	16.868	96.49	97.335	90.6267	1399.5	3.77	120	

Tableau VI-8 : Paramètres de maille calculés pour α -(BEDT-TTF)₂I₃ sous pression et basse température.

Formule	C20 I3 S16	C20 I3 S16
Maille	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> 1	<i>P</i> -1
<i>a</i>	8.8508(4) Å	
<i>b</i>	10.5044(6) Å	
<i>c</i>	17.2197(7) Å	
α	96.467(3) °	
β	97.6344(12) °	
γ	91.061(3) °	
<i>V</i>	1575.75(13) Å ³	
<i>Z</i>	2	
Longueur d'onde	0.414641 Å	
Température	50 K	
Pression	0.55 GPa	
Réflexions mesurées	2492	
Réflexions indépendantes	1684	
θ_{\max}	18.88°	
<i>h</i> _{max}	11	
<i>k</i> _{max}	13	
<i>l</i> _{max}	10	
Nombre de pics indépendants	6434	
Complétude	26.2 %	
Réflexions utilisées	2492	2492
Raffinement	F ²	F ²
Nombre de paramètres	313	355
R	0.049	0.045
R _w	0.110	0.104
GooF	0.995	0.952
<i>I</i> / σ limite	3.00	3.00

Tableau VI-9 : Détails de l'analyse de la structure du cristal de α -(BEDT-TTF)₂I₃ à 0.5 GPa et 50 K.

Atomes	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U(eq) (Å ²)	Occ.
I(1)	1	0.5	0.5	0.0082	0.5
I(2)	0.68733(11)	0.41677(8)	0.50793(17)	0.0095	1
I(3)	0.5	0	0.5	0.0058	0.5
I(4)	0.18663(10)	0.08336(7)	0.48706(17)	0.0102	1
S(5)	0.8952(4)	-0.0601(3)	0.1147(7)	0.0082	1
C(6)	0.7828(17)	0.0058(15)	0.037(4)	0.0022	1
S(7)	0.6994(4)	0.1492(3)	0.0674(7)	0.0045	1
C(8)	0.7795(16)	0.1594(11)	0.164(3)	0.0307	1
C(9)	0.8667(15)	0.0621(10)	0.187(3)	0.0086	1
S(10)	0.9497(4)	0.0440(3)	0.2839(7)	0.0037	1
C(11)	0.8303(15)	0.1438(11)	0.345(3)	0.0228	1
C(12)	0.8232(16)	0.2813(11)	0.317(3)	0.0074	1
S(13)	0.7207(4)	0.2947(3)	0.2212(6)	0.0131	1
C(14)	0.7598(17)	-0.0500(16)	-0.032(4)	0.0031	1
S(15)	0.8377(4)	-0.1978(3)	-0.0682(7)	0.0026	1
C(16)	0.7680(16)	-0.1984(11)	-0.167(3)	0.0399	1
S(17)	0.8168(4)	-0.3311(3)	-0.2278(7)	0.004	1
C(18)	0.7495(17)	-0.2942(12)	-0.327(3)	0.0155	1
C(19)	0.5926(14)	-0.2339(10)	-0.332(2)	0.0017	1
S(20)	0.5963(4)	-0.0723(3)	-0.2819(7)	0.0064	1
C(21)	0.6786(15)	-0.0985(10)	-0.186(3)	0.0022	1
S(22)	0.6410(4)	0.0136(3)	-0.1099(7)	0.0038	1
S(23)	0.5882(5)	-0.3187(3)	0.0673(8)	0.0193	1
C(24)	0.5052(19)	-0.4725(12)	0.034(5)	0.0251	1
S(25)	0.4432(4)	-0.5471(3)	0.1127(7)	0.0031	1
C(26)	0.5037(17)	-0.4256(11)	0.182(3)	0.0024	1
C(27)	0.5721(17)	-0.3190(13)	0.165(3)	0.0269	1
S(28)	0.6475(4)	-0.1802(3)	0.2252(6)	0.0077	1
C(29)	0.5822(15)	-0.1991(10)	0.319(3)	0.026	1
C(30)	0.6043(15)	-0.3324(11)	0.346(3)	0.0196	1
S(31)	0.4761(4)	-0.4540(3)	0.2830(7)	0.012	1
S(32)	1.1247(5)	-0.3318(3)	0.0686(8)	0.0052	1
C(33)	1.0056(17)	-0.4728(11)	0.040(4)	0.0017	1
S(34)	0.9144(4)	-0.5268(3)	0.1102(7)	0.0038	1
C(35)	1.0023(15)	-0.4139(10)	0.187(3)	0.0011	1
C(36)	1.0919(18)	-0.3226(11)	0.164(3)	0.0109	1
S(37)	1.1862(4)	-0.1896(3)	0.2248(7)	0.0142	1
C(38)	1.1697(16)	-0.2268(11)	0.324(3)	0.0201	1
C(39)	1.0122(14)	-0.2737(10)	0.339(2)	0.0002	1
S(40)	0.9611(4)	-0.4329(3)	0.2818(7)	0.0039	1

Tableau VI-10 : Coordonnées atomiques calculées pour α -(BEDT-TTF)₂I₃ à 0.5 GPa et 50 K, avec le groupe d'espace *P*-1, les chiffres entre parenthèse désignent la déviation standard.

Atomes	x/a	y/b	z/c	U(iso) (Å ²)	Occ.
I(1)	0.8090(5)	-0.0826(4)	0.0142(8)	0.0114(8)	1
I(2)	0.4940(6)	-0.0007(5)	0.0010(10)	0.0076(3)	1
I(3)	0.1823(5)	0.0841(4)	-0.0116(8)	0.0117(8)	1
I(4)	0.6852(5)	0.4124(4)	0.0091(8)	0.0119(8)	1
I(5)	0.9960(6)	0.4984(5)	0.0016(10)	0.0083(3)	1
I(6)	1.3105(5)	0.5789(4)	-0.0065(7)	0.0107(7)	1
S(7)	0.5867(13)	-0.0753(10)	0.222(2)	0.003(2)	1
C(8)	0.660(4)	-0.098(3)	0.323(6)	0.002(7)	1
S(9)	0.6392(16)	0.0119(11)	0.390(2)	0.005(3)	1
C(10)	0.750(3)	-0.060(3)	0.463(7)	0.000(6)	1
S(11)	0.8364(17)	-0.1979(13)	0.431(3)	0.008(3)	1
C(12)	0.775(6)	-0.202(4)	0.340(9)	0.009(10)	1
S(13)	0.8064(14)	-0.3363(11)	0.272(2)	0.006(2)	1
C(14)	0.760(6)	-0.301(4)	0.187(9)	0.016(10)	1
C(15)	0.583(5)	-0.238(4)	0.163(10)	0.005(10)	1
C(16)	0.768(4)	0.000(3)	0.540(7)	0.000(7)	1
S(17)	0.8879(15)	-0.0611(11)	0.618(2)	0.002(2)	1
C(18)	0.865(6)	0.056(5)	0.693(10)	0.011(11)	1
S(19)	0.9407(16)	0.0418(13)	0.789(3)	0.010(3)	1
C(20)	0.839(5)	0.143(4)	0.862(9)	0.015(11)	1
C(21)	0.830(5)	0.285(4)	0.826(8)	0.008(10)	1
S(22)	0.7152(17)	0.2928(12)	0.720(3)	0.006(3)	1
C(23)	0.775(4)	0.156(4)	0.677(7)	0.000(7)	1
S(24)	0.7012(13)	0.1495(9)	0.573(2)	0.000(2)	1
S(25)	0.8082(15)	0.1888(11)	0.276(3)	0.003(2)	1
C(26)	0.911(4)	0.319(3)	0.338(6)	0.000(7)	1
S(27)	0.8680(15)	0.3338(11)	0.436(2)	0.006(2)	1
C(28)	1.005(5)	0.475(5)	0.498(10)	0.014(10)	1
C(29)	1.009(4)	0.532(4)	0.556(7)	0.000(7)	1
S(30)	1.1174(16)	0.6705(12)	0.573(3)	0.009(3)	1
C(31)	1.101(5)	0.671(3)	0.664(7)	0.003(8)	1
S(32)	1.1803(16)	0.8093(13)	0.724(3)	0.008(3)	1
C(33)	1.169(4)	0.782(3)	0.825(6)	0.002(8)	1
C(34)	1.006(4)	0.730(4)	0.834(7)	0.000(8)	1
S(35)	0.9510(14)	0.5653(10)	0.784(2)	0.004(2)	1
C(36)	0.995(4)	0.578(4)	0.693(6)	0.000(8)	1
S(37)	0.9064(15)	0.4745(11)	0.612(2)	0.004(2)	1
C(38)	0.994(4)	0.406(4)	0.321(6)	0.000(8)	1
S(39)	1.0776(16)	0.5276(12)	0.390(2)	0.007(3)	1
S(40)	1.0290(14)	0.4309(11)	0.222(2)	0.006(2)	1
C(41)	0.983(4)	0.279(4)	0.160(7)	0.000(8)	1
C(42)	0.829(4)	0.233(3)	0.181(6)	0.000(7)	1
S(43)	0.3030(14)	-0.1493(11)	0.439(2)	0.009(3)	1
C(44)	0.217(6)	-0.162(5)	0.356(9)	0.015(11)	1

S(45)	0.2744(17)	-0.2973(12)	0.278(3)	0.006(3)	1
C(46)	0.181(4)	-0.280(3)	0.194(7)	0.000(8)	1
C(47)	0.173(4)	-0.146(3)	0.167(7)	0.000(7)	1
S(48)	0.0429(13)	-0.0466(11)	0.219(2)	0.000(2)	1
C(49)	0.125(5)	-0.070(4)	0.310(8)	0.000(8)	1
S(50)	0.0974(16)	0.0589(12)	0.390(3)	0.008(3)	1
C(51)	0.201(4)	-0.012(4)	0.463(8)	0.006(8)	1
C(52)	0.222(5)	0.036(5)	0.532(9)	0.017(11)	1
S(53)	0.3576(17)	-0.0151(12)	0.610(3)	0.007(3)	1
C(54)	0.307(4)	0.097(3)	0.690(6)	0.000(7)	1
S(55)	0.3945(13)	0.0692(10)	0.786(2)	0.004(2)	1
C(56)	0.400(5)	0.230(4)	0.833(10)	0.005(10)	1
C(57)	0.253(4)	0.290(3)	0.836(6)	0.000(6)	1
S(58)	0.1733(12)	0.3263(10)	0.728(2)	0.004(2)	1
C(59)	0.234(5)	0.194(3)	0.671(7)	0.000(8)	1
S(60)	0.1601(14)	0.1974(11)	0.567(2)	0.002(2)	1
S(61)	0.3466(15)	0.1767(12)	0.268(3)	0.008(3)	1
C(62)	0.427(5)	0.317(3)	0.333(7)	0.000(7)	1
S(63)	0.4085(16)	0.3169(13)	0.443(3)	0.007(3)	1
C(64)	0.484(4)	0.466(4)	0.449(8)	0.003(9)	1
S(65)	0.5491(15)	0.5438(12)	0.385(3)	0.005(3)	1
C(66)	0.486(5)	0.423(4)	0.317(8)	0.000(8)	1
S(67)	0.5223(17)	0.4535(13)	0.222(3)	0.008(3)	1
C(68)	0.384(5)	0.333(3)	0.170(7)	0.007(9)	1
C(69)	0.421(4)	0.200(3)	0.188(6)	0.000(7)	1
C(70)	0.493(5)	0.521(4)	0.519(10)	0.003(8)	1
S(71)	0.5838(16)	0.6795(14)	0.576(3)	0.006(3)	1
C(72)	0.582(8)	0.679(5)	0.663(12)	0.025(14)	1
S(73)	0.6415(14)	0.8169(10)	0.720(2)	0.002(2)	1
C(74)	0.594(6)	0.802(4)	0.828(9)	0.022(12)	1
C(75)	0.593(4)	0.666(3)	0.856(6)	0.000(7)	1
S(76)	0.4752(16)	0.5454(13)	0.789(3)	0.006(3)	1
C(77)	0.489(5)	0.570(4)	0.677(10)	0.008(10)	1
S(78)	0.4351(15)	0.4500(12)	0.611(3)	0.006(3)	1

Tableau VI-11 : Coordonnées atomiques calculées pour α -(BEDT-TTF)₂I₃ à 0.5 GPa et 50 K, avec le groupe d'espace *P1*, les chiffres entre parenthèse désignent la déviation standard.

4. β -(BEDT-TTF)₂I₃ à température ambiante

	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	$V(\text{Å}^3)$	$P(\text{GPa})$
	6.61144 (13)	9.1080 (9)	15.255 (4)	94.2129 (18)	95.320 (3)	109.8458 (14)	855.0 (3)	0
	6.5012 (5)	8.9950 (9)	15.082 (6)	94.1719 (19)	96.2837 (15)	110.382 (8)	815.9 (3)	0.33
	6.4835 (5)	8.9792 (8)	15.062 (6)	94.1668 (18)	96.4032 (15)	110.482 (8)	810.4 (3)	0.43
	6.4649 (4)	8.9607 (8)	15.024 (5)	94.1722 (17)	96.4915 (13)	110.573 (7)	803.6 (3)	0.54
	6.4450 (5)	8.9402 (3)	15.012 (5)	94.1789 (17)	96.5869 (14)	110.677 (8)	797.9 (5)	0.66
	6.3986 (4)	8.8870 (8)	14.971 (7)	94.218 (6)	96.8271 (12)	110.891 (3)	783.5 (3)	0.97
	6.3735 (8)	8.8584 (7)	14.977 (5)	94.2726 (16)	96.9201 (12)	110.999 (7)	777.3 (2)	1.15
	6.3491 (4)	8.8269 (6)	14.939 (4)	94.3748 (14)	96.9851 (10)	111.074 (7)	768.9 (2)	1.32
	6.3271 (4)	8.7955 (6)	14.916 (4)	94.4392 (12)	97.079 (9)	111.148 (6)	761.61 (17)	1.52
	6.3058 (3)	8.7635 (5)	14.889 (3)	94.5024 (12)	97.170 (9)	111.202 (5)	754.31 (18)	1.73
	6.2654 (3)	8.6925 (3)	14.792 (3)	94.7468 (12)	97.3298 (10)	111.331 (5)	737.0 (5)	2.41
	6.2137 (3)	8.6130 (3)	14.672 (8)	94.876 (6)	97.5142 (14)	111.439 (3)	717.1 (2)	2.9
	6.14299 (14)	8.49895 (11)	14.586 (4)	95.212 (8)	97.6855 (12)	111.583 (4)	693.6 (3)	4.17
	6.1240 (3)	8.4683 (7)	14.566 (5)	95.245 (2)	97.7644 (10)	111.626 (9)	687.58 (17)	4.55
	6.0740 (5)	8.3839 (8)	14.442 (3)	95.4434 (13)	97.9264 (10)	111.742 (7)	668.07 (18)	5.58
	6.0378 (4)	8.32652 (10)	14.440 (3)	95.598 (15)	98.0511 (11)	111.814 (7)	658.46 (19)	6.37
	6.0192 (3)	8.29515 (10)	14.379 (5)	95.7434 (19)	98.0646 (15)	111.848 (8)	650.7 (3)	6.93
	6.0010 (3)	8.2669 (8)	14.377 (6)	95.807 (2)	98.1294 (11)	111.889 (8)	645.94 (18)	7.45
	5.9849 (3)	8.2407 (7)	14.383 (3)	95.8077 (15)	98.1822 (12)	111.933 (7)	642.09 (19)	7.95
β -(ET) ₂ I ₃	5.9684 (3)	8.21280 (11)	14.329 (4)	95.971 (15)	98.2047 (11)	111.987 (7)	635.0 (3)	8.5
	5.9539 (3)	8.1875 (8)	14.241 (7)	96.180 (2)	98.1835 (12)	112.009 (9)	627.2 (2)	8.97
	5.9275 (4)	8.1426 (6)	14.217 (5)	96.2131 (17)	98.2489 (12)	112.116 (7)	619.23 (15)	9.79
	5.9240 (3)	8.13583 (10)	14.200 (3)	96.2338 (12)	98.2733 (17)	112.093 (7)	617.6 (18)	9.87
	5.9137 (4)	8.11961 (10)	14.196 (4)	96.2253 (17)	98.3196 (16)	112.110 (8)	614.93 (18)	10.27
	5.8850 (3)	8.07024 (11)	14.149 (4)	96.4629 (18)	98.3449 (17)	112.192 (8)	605.26 (18)	11.42
	5.8823 (4)	8.0659 (7)	14.119 (4)	96.5512 (18)	98.3149 (19)	112.228 (9)	603.1 (3)	11.49
	5.8698 (4)	8.0445 (7)	14.134 (6)	96.6294 (19)	98.419 (2)	112.260 (8)	600.2 (3)	12.05
	5.8522 (5)	8.0135 (7)	14.110 (6)	96.6658 (16)	98.5047 (13)	112.301 (8)	594.7 (3)	12.85
	5.8439 (5)	7.9993 (9)	14.070 (6)	96.6232 (15)	98.475 (14)	112.272 (8)	591.4 (4)	13.15
	5.8308 (5)	7.9809 (9)	14.010 (8)	96.6559 (16)	98.4482 (14)	112.3366 (11)	585.9 (3)	13.7
	5.8286 (7)	7.9763 (9)	14.108 (7)	96.538 (2)	98.6021 (16)	112.3698 (11)	589.19 (18)	13.8
	5.8201 (7)	7.9600 (8)	14.029 (4)	96.638 (2)	98.5695 (16)	112.383 (9)	583.6 (2)	14.18
	5.7966 (5)	7.9134 (9)	13.938 (4)	96.6571 (16)	98.5568 (12)	112.428 (9)	573.9 (2)	15.05
	5.7964 (5)	7.90983 (10)	13.947 (4)	96.6624 (16)	98.6018 (13)	112.487 (9)	573.6 (2)	15.24
	5.7922 (5)	7.9033 (8)	13.937 (5)	96.6924 (16)	98.6176 (11)	112.5281 (11)	572.01 (16)	15.5
	5.7712 (6)	7.8835 (8)	13.857 (3)	96.8419 (19)	98.7564 (12)	112.7176 (10)	563.74 (13)	16.6
	5.7560 (7)	7.8614 (9)	13.841 (3)	96.8966 (14)	98.824 (14)	112.774 (8)	559.48 (16)	17.36
	5.7444 (5)	7.8444 (8)	13.814 (3)	96.9381 (13)	98.8723 (16)	112.8158 (10)	555.69 (14)	17.9
	5.7332 (4)	7.8353 (8)	13.761 (4)	97.0531 (16)	98.8068 (13)	112.894 (8)	551.37 (14)	18.5
	5.7199 (4)	7.8128 (8)	13.734 (4)	97.0942 (14)	98.8666 (14)	112.877 (8)	547.28 (16)	19.2
	5.7163 (4)	7.8110 (7)	13.749 (4)	97.0414 (14)	98.9135 (14)	112.967 (9)	546.99 (13)	19.5

Tableau VI-12 : paramètres de maille calculés pour β -(BEDT-TTF)₂I₃ sous pression à température ambiante, les chiffres entre parenthèse désignent la déviation standard.

Formule	C20 I3 S16	C20 I3 S16	C20 I3 S16
Maille	Triclinique	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i>	6.6152(10) Å	6.6328(10) Å	5.7138(10) Å
<i>b</i>	9.1114(10) Å	8.4809(10) Å	7.8100(10) Å
<i>c</i>	15.282(2) Å	14.590(2) Å	13.740(2) Å
α	94.140(10) °	95.104(10) °	96.970(10) °
β	95.573(10) °	97.745(10) °	98.867(10) °
γ	109.836(10) °	111.631(10) °	112.983(10) °
<i>V</i>	856.9(2) Å ³	691.01(18) Å ³	546.49(15) Å ³
<i>Z</i>	1	1	1
Longueur d'onde	0.414410 Å	0.414310 Å	0.414310 Å
Température	293 K	293 K	293 K
Pression	0 GPa	4.5 GPa	19.5 GPa
Réflexions mesurées	785	897	679
Réflexions indépendantes	595	593	463
θ_{\max}	15.67 °	15.54 °	15.52 °
<i>h</i> _{max}	7	6	5
<i>k</i> _{max}	10	10	9
<i>l</i> _{max}	8	9	9
Nombre de pics indépendants	3505	2840	2239
Complétude	16.98 %	20.49 %	20.68 %
Réflexions utilisées	436	740	477
Raffinement	<i>F</i> ²	<i>F</i> ²	<i>F</i> ²
Nombre de paramètres	78	178	78
<i>R</i>	0.093	0.086	0.075
<i>R</i> _w	0.184	0.221	0.170
GooF	1.658	1.033	1.905
<i>I</i> / σ limite	3.00	3.00	3.00

Tableau VI-13 : Détails de l'analyse de la structure du cristal de β -(BEDT-TTF)₂I₃ sous pression à température ambiante.

Atomes	x/a	y/b	z/c	U(iso) (Å ²)	Occ.
I(1)	0	1	0	0.077(2)	0.5
I(2)	-0.4017(8)	0.7466(4)	0.0147(11)	0.0900(19)	1
S(1)	0.465(3)	0.7404(16)	0.450(3)	0.065(5)	1
C(1)	0.222(7)	0.747(4)	0.495(8)	0.008(11)	1
S(2)	0.099(3)	0.8545(15)	0.431(4)	0.068(5)	1
C(4)	0.287(8)	0.900(4)	0.365(10)	0.035(13)	1
C(3)	0.451(8)	0.846(5)	0.382(9)	0.035(14)	1
S(5)	0.640(3)	0.8662(14)	0.292(3)	0.064(5)	1
C(7)	0.636(9)	1.022(5)	0.230(12)	0.063(18)	1
C(8)	0.412(13)	1.033(7)	0.203(16)	0.11(3)	1
S(6)	0.212(3)	1.0062(16)	0.270(4)	0.071(5)	1
C(2)	0.148(8)	0.664(4)	0.540(9)	0.017(12)	1
S(3)	0.276(2)	0.5676(14)	0.618(3)	0.056(4)	1
C(5)	0.112(7)	0.551(4)	0.712(9)	0.026(13)	1
S(7)	0.199(3)	0.4594(16)	0.794(4)	0.071(5)	1
C(6)	-0.053(7)	0.600(4)	0.689(9)	0.025(13)	1
S(4)	-0.077(2)	0.6877(14)	0.602(3)	0.056(5)	1
S(8)	-0.231(3)	0.6059(16)	0.771(4)	0.072(5)	1
C(10)	-0.15(2)	0.504(12)	0.84(3)	0.17(4)	1
C(9)	0.04(4)	0.462(17)	0.92(5)	0.28(8)	1

Tableau VI-14 : Coordonnées atomiques calculées pour β -(BEDT-TTF)₂I₃ à pression et température ambiante.

Atomes	x/a	y/b	z/c	U(eq) (Å ²)	Occ.
I(1)	1	0	1	0.0658	0.5
I(2)	1.4523(5)	0.2468(4)	0.9794(7)	0.0802	1
S(1)	1.4858(15)	-0.2503(14)	1.451(2)	0.0841	1
C(1)	1.243(6)	-0.244(6)	1.496(8)	0.0183	1
S(2)	1.0906(18)	-0.1337(16)	1.431(2)	0.094	1
C(4)	1.261(8)	-0.096(6)	1.341(10)	-0.0544	1
C(3)	1.451(7)	-0.153(6)	1.367(9)	-0.0775	1
S(5)	1.6458(18)	-0.1405(16)	1.281(2)	0.1019	1
C(7)	1.667(5)	0.068(5)	1.259(8)	0.0241	1
S(6)	1.1963(16)	0.0203(16)	1.262(2)	0.0507	1
C(8)	1.421(8)	0.043(6)	1.171(10)	-0.229	1
C(2)	1.152(6)	-0.320(6)	1.570(8)	0.0264	1
S(3)	1.2912(16)	-0.4399(15)	1.624(2)	0.064	1
C(5)	1.109(6)	-0.478(5)	1.713(8)	-0.086	1
S(7)	1.2010(16)	-0.5610(14)	1.804(2)	0.0568	1
C(9)	0.966(7)	-0.594(5)	1.882(9)	-0.0983	1
C(10)	0.900(6)	-0.443(6)	1.882(11)	0.1185	1
S(8)	0.7415(17)	-0.4086(16)	1.775(2)	0.0001	1
C(6)	0.930(7)	-0.413(6)	1.691(10)	0.0281	1
S(4)	0.8907(17)	-0.3257(17)	1.597(2)	0.0735	1

Tableau VI-15 : Coordonnées atomiques calculées pour β -(BEDT-TTF)₂I₃ à 4.5 GPa et température ambiante.

Atomes	x/a	y/b	z/c	U(iso) (Å ²)	Occ.
I(1)	0	0	0	0.0291(14)	0.5
I(2)	0.4725(5)	0.2520(6)	0.9772(7)	0.0315(11)	1
S(1)	0.495(2)	0.237(2)	0.548(3)	0.027(3)	1
C(1)	0.760(6)	0.235(5)	0.505(7)	0.003(8)	1
S(2)	0.920(2)	0.125(2)	0.570(3)	0.028(3)	1
C(4)	0.735(8)	0.079(8)	0.660(10)	0.027(12)	1
C(3)	0.533(7)	0.129(7)	0.657(9)	0.017(11)	1
S(5)	0.3411(19)	0.1317(19)	0.721(3)	0.023(3)	1
C(7)	0.306(7)	-0.069(8)	0.785(10)	0.026(12)	1
C(8)	0.571(7)	-0.074(8)	0.808(10)	0.022(11)	1
S(6)	0.808(2)	-0.033(2)	0.750(3)	0.025(3)	1
C(2)	0.891(9)	0.349(9)	0.427(12)	0.045(16)	1
S(3)	0.6945(19)	0.441(2)	0.373(3)	0.029(3)	1
C(5)	0.895(7)	0.477(7)	0.270(10)	0.016(10)	1
S(7)	0.797(2)	0.571(2)	0.184(3)	0.023(3)	1
C(9)	1.035(9)	0.608(9)	0.131(11)	0.040(15)	1
C(10)	1.103(10)	0.454(11)	0.162(14)	0.06(2)	1
S(8)	1.293(2)	0.427(2)	0.225(3)	0.026(3)	1
C(6)	1.104(11)	0.432(12)	0.290(15)	0.06(2)	1
S(4)	1.1350(18)	0.3315(18)	0.410(2)	0.020(3)	1

Tableau VI-16 : Coordonnées atomiques calculées pour β -(BEDT-TTF)₂I₃ à 19.5 GPa et température ambiante.

5. κ -(BEDT-TTF)₂I₃ à température ambiante

	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	$V(\text{Å}^3)$	P(GPa)
κ -(ET) ₂ I ₃	16.433 (3)	8.4934 (5)	12.900 (9)	90	108.79 (4)	90	1704.6 (4)	0
	16.226 (2)	8.3032 (4)	12.543 (7)	90	109.24 (3)	90	1595.4 (3)	0.716
	16.0323 (18)	8.1324 (3)	12.286 (6)	90	109.65 (3)	90	1508.6 (3)	1.65
	15.946 (19)	8.0431 (3)	12.073 (6)	90	109.82 (3)	90	1456.7 (2)	2.63
	15.872 (2)	7.9628 (3)	11.840 (6)	90	109.9 (3)	90	1407.1 (2)	3.64
	15.799 (2)	7.8892 (4)	11.612 (7)	90	110.06 (4)	90	1359.5 (2)	4.83
	15.6879 (18)	7.7989 (3)	11.390 (4)	90	110.31 (3)	90	1306.9 (2)	6.8
	15.6324 (19)	7.7562 (3)	11.276 (5)	90	110.47 (3)	90	1280.9 (2)	7.75
	15.554 (2)	7.702 (4)	11.154 (6)	90	110.66 (3)	90	1250.4 (2)	9.2
	15.497 (2)	7.6709 (4)	11.046 (5)	90	110.91 (3)	90	1226.61 (19)	10.4
	15.445 (4)	7.6405 (6)	10.968 (8)	90	111.28 (5)	90	1206.1 (2)	11.52
	15.392 (2)	7.6087 (4)	10.926 (5)	90	111.21 (4)	90	1192.87 (19)	12.6
	15.333 (2)	7.5769 (4)	10.817 (5)	90	111.49 (3)	90	1169.31 (15)	13.95
	15.2555 (11)	7.5321 (2)	10.712 (2)	90	111.577 (16)	90	1144.74 (14)	15.4
	15.193 (2)	7.4974 (3)	10.679 (5)	90	111.81 (3)	90	1129.37 (15)	16.97
	15.144 (2)	7.4671 (3)	10.617 (4)	90	111.96 (3)	90	1113.48 (15)	18.25
	15.079 (2)	7.4368 (3)	10.538 (5)	90	112.16 (3)	90	1094.41 (14)	20.1
	15.008 (2)	7.4009 (4)	10.480 (5)	90	112.28 (4)	90	1077.16 (17)	21.65
	14.957 (3)	7.3778 (4)	10.417 (6)	90	112.47 (4)	90	1062.2 (2)	23.3
	14.89 (3)	7.3452 (4)	10.365 (6)	90	112.56 (4)	90	1047.0 (2)	25
	14.874 (3)	7.3381 (4)	10.328 (7)	90	112.67 (5)	90	1040.2 (2)	25.85
	14.824 (3)	7.3126 (4)	10.277 (7)	90	112.77 (5)	90	1027.2 (3)	27.3
	14.798 (3)	7.2964 (4)	10.232 (7)	90	112.88 (5)	90	1017.9 (3)	28.5
	14.762 (4)	7.2784 (4)	10.201 (7)	90	112.96 (6)	90	1009.1 (3)	29.65
	14.712 (4)	7.2651 (5)	10.154 (8)	90	113.04 (6)	90	998.7 (3)	30.9
	14.693 (6)	7.2517 (6)	10.121 (11)	90	113.13 (9)	90	991.7 (3)	32.05
	14.659 (7)	7.2278 (8)	10.07 (2)	90	113.26 (10)	90	980.3 (4)	33.37
	14.621 (12)	7.1844 (17)	10.05 (2)	90	113.1 (2)	90	969.3 (5)	34.5
14.507 (13)	7.0927 (18)	10.09 (3)	90	112.7 (2)	90	957.8 (6)	35.9	
14.494 (12)	7.057 (2)	10.02 (2)	90	112.8 (2)	90	945.2 (5)	37.06	
14.403 (12)	7.006 (2)	9.96 (2)	90	112.5 (2)	90	928.6 (5)	38.2	

Tableau VI-17 : Paramètres de maille calculés pour κ -(BEDT-TTF)₂I₃ sous pression à température ambiante, les chiffres entre parenthèse désignent la déviation standard.

Formule	C20 I3 S16	C20 I3 S16	C20 I3 S16
Maille	monoclinique	monoclinique	monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a	16.4205(9) Å	15.7990(9) Å	14.712(4) Å
b	8.489(3) Å	7.889(3) Å	7.2651(5) Å
c	12.871(3) Å	11.612(3) Å	10.154(8) Å
α	90°	90°	90°
β	108.488(9) °	110.060(9) °	113.04(9) °
γ	90°	90°	90°
V	1701.5(7) Å ³	1359.5(6) Å ³	998.7(3) Å ³
Z	2	2	2
Longueur d'onde	0.414470 Å	0.414590 Å	0.414590 Å
Température	293 K	293 K	293 K
Pression	0 GPa	4.8 GPa	30.9 GPa
Réflexions mesurées	1931	1652	1210
Réflexions indépendantes	1319	642	497
θ_{\max}	15.47°	15.39°	15.34°
h_{\max}	19	17	14
k_{\max}	8	7	7
l_{\max}	8	8	7
Nombre de pics indépendants	6981	5533	2186
Complétude	18.89 %	19.88 %	22.74 %
Réflexions utilisées	1153	1466	671
Raffinement	F^2	F^2	F^2
Nombre de paramètres	178	178	178
R	0.034	0.039	0.053
R_w	0.090	0.099	0.112
Goof	0.948	1.032	2.870
I/σ limite	3.00	3.00	3.00

Tableau VI-18: Détails de l'analyse de la structure du cristal de κ -(BEDT-TTF)₂I₃ sous pression à température ambiante.

Atomes	x/a	y/b	z/c	U(eq) (Å ²)	Occ.
I(1)	0	0	0	0.0727	0.5
I(2)	-0.00105(6)	-0.27557(9)	-0.1389(2)	0.0852	1
S(1)	0.37751(17)	0.0187(2)	0.3450(5)	0.0416	1
C(1)	0.4654(7)	0.1405(8)	0.399(2)	0.0372	1
S(2)	0.45736(18)	0.2649(2)	0.5048(6)	0.0506	1
C(4)	0.3494(7)	0.2174(10)	0.487(2)	0.0555	1
C(3)	0.3137(6)	0.1054(8)	0.414(2)	0.0417	1
S(5)	0.20768(19)	0.0412(3)	0.3741(6)	0.0784	1
C(7)	0.1556(12)	0.1816(19)	0.432(4)	0.0553	1
C(8)	0.2054(12)	0.2296(19)	0.547(4)	0.1273	1
S(6)	0.3061(2)	0.3291(2)	0.5701(6)	0.0584	1
C(2)	0.5372(7)	0.1389(8)	0.370(2)	0.0348	1
S(3)	0.55239(18)	0.0159(2)	0.2702(6)	0.0443	1
C(5)	0.6532(7)	0.0931(9)	0.277(2)	0.0217	1
S(7)	0.7010(2)	0.0010(2)	0.1907(6)	0.0576	1
C(9)	0.7943(12)	0.1258(14)	0.208(3)	0.0821	1
C(10)	0.8391(9)	0.1787(13)	0.315(3)	0.0516	1
S(8)	0.78148(18)	0.3092(2)	0.3777(5)	0.0495	1
C(6)	0.6837(7)	0.2079(9)	0.348(2)	0.0539	1
S(4)	0.62129(17)	0.2694(2)	0.4288(5)	0.0451	1

Tableau VI-19 : Coordonnées atomiques calculées pour κ -(BEDT-TTF)₂I₃ à pression et température ambiante.

Atomes	x/a	y/b	z/c	U(eq) (Å ²)	Occ.
I(1)	0	0	0	0.0424	0.5
I(2)	-0.00697(7)	-0.29319(8)	-0.1549(2)	0.0413	1
S(1)	-0.6267(2)	0.5106(2)	-0.1601(7)	0.0144	1
C(1)	-0.5359(9)	0.3713(9)	-0.105(3)	0.0387	1
S(2)	-0.5428(2)	0.2314(2)	0.0090(7)	0.0171	1
C(4)	-0.6513(9)	0.2931(10)	0.002(3)	-0.0176	1
C(3)	-0.6906(9)	0.4121(10)	-0.079(3)	0.0142	1
S(5)	-0.8047(2)	0.4705(3)	-0.1350(7)	0.0285	1
C(8)	-0.8073(12)	0.2353(15)	0.038(4)	0.0116	1
S(6)	-0.6938(3)	0.1700(2)	0.0873(8)	0.0187	1
C(2)	-0.4636(7)	0.3705(9)	-0.138(2)	-0.0177	1
S(3)	-0.4446(2)	0.5027(2)	-0.2454(7)	0.0189	1
C(5)	-0.3379(9)	0.4233(12)	-0.229(3)	0.034	1
S(7)	-0.2802(3)	0.5280(3)	-0.3058(9)	0.0488	1
C(9)	-0.1914(13)	0.3823(15)	-0.296(4)	0.0302	1
C(10)	-0.1463(13)	0.3175(15)	-0.182(4)	0.0193	1
S(8)	-0.2067(2)	0.1847(2)	-0.1083(7)	0.0154	1
C(6)	-0.3076(10)	0.2955(11)	-0.146(3)	0.041	1
S(4)	-0.3805(2)	0.2184(2)	-0.0752(6)	0.0151	1
C(7)	-0.8453(18)	0.347(3)	-0.044(6)	-0.0663	1

Tableau VI-20: Coordonnées atomiques calculées pour κ -(BEDT-TTF)₂I₃ à 4.8 GPa et température ambiante.

Atomes	x/a	y/b	z/c	U(eq) (Å ²)	Occ.
I(1)	0	0	0	0.0494	0.5
I(2)	-0.0170(2)	-0.3078(2)	-0.1739(6)	0.0504	1
S(1)	-0.3682(9)	0.0522(7)	-0.340(3)	0.0436	1
S(2)	-0.4586(7)	-0.2707(8)	-0.509(2)	0.0315	1
C(2)	-0.530(3)	-0.116(3)	-0.336(9)	0.0617	1
C(5)	-0.675(4)	-0.051(4)	-0.276(11)	0.007	1
C(10)	-0.865(6)	-0.191(4)	-0.292(15)	0.0504	1
S(8)	-0.8075(7)	-0.3171(7)	-0.409(2)	0.0392	1
C(3)	-0.301(3)	-0.067(3)	-0.409(10)	0.0296	1
S(5)	-0.1799(8)	-0.0227(8)	-0.347(2)	0.0513	1
S(6)	-0.3092(8)	-0.3305(8)	-0.611(3)	0.0462	1
S(3)	-0.5554(8)	0.0251(8)	-0.230(2)	0.0326	1
C(6)	-0.702(3)	-0.192(4)	-0.361(9)	-0.0648	1
S(4)	-0.6192(7)	-0.2944(7)	-0.423(2)	0.0287	1
S(7)	-0.7382(9)	0.0666(8)	-0.196(3)	0.06	1
C(8)	-0.181(3)	-0.302(3)	-0.532(9)	-0.1058	1
C(7)	-0.141(4)	-0.110(4)	-0.468(11)	-0.0044	1
C(9)	-0.816(3)	-0.112(3)	-0.188(8)	-0.0002	1
C(1)	-0.458(3)	-0.111(3)	-0.387(7)	0.0169	1
C(4)	-0.344(5)	-0.198(5)	-0.498(17)	0.2382	1

Tableau VI-21 : Coordonnées atomiques calculées pour κ -(BEDT-TTF)₂I₃ à 30.9 GPa et température ambiante.

6. κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ à température ambiante

	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	$V(\text{Å}^3)$	$P(\text{GPa})$
κ -(ET) ₂ Cu(NCS) ₂	16.261 (2)	8.4492 (4)	13.198 (2)	90	110.27 (2)	90	1703.8 (2)	0
	15.885 (2)	8.0483 (4)	12.296 (2)	90	112.64 (2)	90	1451.3 (2)	2.745
	15.897 (2)	8.0545 (4)	12.286 (2)	90	112.65 (2)	90	1451.4 (2)	2.751
	15.892 (2)	8.0515 (4)	12.289 (2)	90	112.64 (2)	90	1450.6 (2)	2.78
	15.879 (2)	8.0427 (4)	12.284 (2)	90	112.7 (1)	90	1447 (1)	2.885
	15.833 (2)	8.0205 (4)	12.248 (2)	90	112.71 (2)	90	1435.1 (2)	3.14
	15.821 (2)	7.9984 (4)	12.204 (2)	90	112.89 (2)	90	1422.7 (2)	3.43
	15.733 (2)	7.9284 (4)	12.059 (2)	90	113.24 (2)	90	1382.2 (2)	4.5
	15.698 (2)	7.9049 (4)	12.016 (2)	90	113.34 (2)	90	1369 (1)	4.9
	15.583 (2)	7.8313 (4)	11.969 (2)	90	113.34 (2)	90	1341.2 (2)	5.6
	15.578 (2)	7.8156 (4)	11.895 (2)	90	113.59 (2)	90	1327.2 (2)	6.3
	15.51 (1)	7.7726 (4)	11.829 (2)	90	113.68 (2)	90	1306 (1)	6.9
	15.457 (2)	7.7373 (4)	11.759 (2)	90	113.68 (2)	90	1288 (1)	7.9
	15.439 (2)	7.7276 (4)	11.727 (2)	90	113.74 (2)	90	1280.8 (2)	8.3
	15.252 (2)	6.949 (1)	12.93 (1)	90	113.91 (2)	90	1256 (1)	8.9
	15.217 (2)	6.88053 (9)	12.848 (2)	90	114.12 (2)	90	1228.3 (2)	10.33
	15.21 (1)	6.8894 (9)	12.835 (2)	90	114.1 (1)	90	1227.6 (2)	10.38
	15.145 (2)	6.8491 (4)	12.871 (2)	90	114.14 (2)	90	1223.4 (2)	10.7
	15.108 (2)	6.7858 (4)	12.821 (2)	90	114.33 (2)	90	1202.7 (2)	11.7
	15.076 (2)	6.7217 (4)	12.775 (2)	90	114.52 (2)	90	1182.1 (2)	13.07
	15.017 (2)	6.666 (1)	12.726 (2)	90	114.64 (2)	90	1162.3 (2)	14.63
	15.009 (2)	6.6503 (4)	12.708 (2)	90	114.77 (2)	90	1156.2 (2)	15.1
	14.981 (2)	6.6201 (4)	12.686 (2)	90	114.9 (1)	90	1146.2 (2)	15.75
	15.081 (2)	6.598 (4)	12.662 (2)	90	114.91 (2)	90	1138.1 (2)	16.4
	15.038 (2)	6.5528 (4)	12.634 (2)	90	114.83 (2)	90	1124.4 (2)	17.7
	14.979 (2)	6.5418 (4)	12.599 (2)	90	114.71 (2)	90	1117.5 (2)	18.35
	14.943 (2)	6.5087 (4)	12.573 (2)	90	114.65 (2)	90	1107.2 (2)	19.1
	14.905 (2)	6.4812 (4)	12.552 (2)	90	114.67 (2)	90	1098 (1)	20.2
	14.86 (2)	6.4589 (4)	12.532 (2)	90	114.61 (2)	90	1089.68 (12)	20.98
	14.976 (2)	6.5189 (4)	12.598 (2)	90	114.69 (2)	90	1112.2 (2)	18.7
15.173 (2)	6.8719 (4)	12.91 (1)	90	114.12 (2)	90	1232.7 (2)	10.17	
15.209 (2)	6.8697 (4)	12.907 (2)	90	114.12 (2)	90	1233.1 (2)	10.1	
15.914 (2)	8.0823 (4)	12.451 (2)	90	112.363 (9)	90	1484 (1)	2.1	
16.075 (2)	8.2483 (4)	12.787 (2)	90	111.479 (9)	90	1580.5 (2)	0.925	
16.261 (2)	8.4493 (4)	13.198 (2)	90	110.25 (2)	90	1703.8 (2)	0	

Tableau VI-22 : Paramètres de maille calculés pour κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ sous pression à température ambiante.

Formule	C22 S18 Cu N2	C22 S18 Cu N2	C22 S18 Cu N2	C22 S18 Cu N2
Maille	monoclinique	monoclinique	monoclinique	monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1$	$P2_1$	$P2_1$	$P2_1$
a	16.256(3) Å	15.881(3) Å	15.583(3) Å	15.122(3) Å
b	8.4564(13) Å	8.0463(13) Å	7.8313(13) Å	6.7463(13) Å
c	13.143(3) Å	12.312(3) Å	11.969(3) Å	12.738(3) Å
α	90°	90°	90°	90°
β	110.276(14) °	112.616(14) °	113.34(2)°	114.535(14) °
γ	90°	90°	90°	90°
V	1694.8(6) Å ³	1452.3(5) Å ³	1341.1(5) Å ³	1182.1(4) Å ³
Z	2	2	2	2
Longueur d'onde	0.415760 Å	0.415760 Å et 0.414915 Å	0.415760 Å et 0.414915 Å	0.415760 Å et 0.414915 Å
Température	293 K	293 K	293 K	293 K
Pression	0 GPa	2.8 GPa	5.6 GPa	13 GPa
Réflexions mesurées	2811	3891	3533	2941
Réflexions indépendantes	1008	2867	2079	1803
θ_{\max}	18.98°	19.18°	19.17°	18.98°
h_{\max}	19	25	19	18
k_{\max}	11	12	12	10
l_{\max}	9	19	18	19
Nombre de pics indépendants	3715	3200	2930	2627
Complétude	27.1 %	89.6 %	70.9 %	68.6 %
Réflexions utilisées	1522	2495	2259	2052
Raffinement	F^2	F^2	F^2	F^2
Nombre de paramètres	388	388	388	388
R	0.094	0.106	0.090	0.121
R_w	0.278	0.222	0.176	0.24
GooF	2.330	1.562	1.372	1.986
I/σ limite	3.00	3.00	3.00	3.00

Tableau VI-23 : Détails de l'analyse de la structure du cristal de κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ sous pression à température ambiante.

Atomes	x/a	y/b	z/c	U(eq) (Å ²)	Occ.
Cu(1)	-0.0010(8)	0.3612(16)	0.342(2)	0.0589	1
S(1)	0.010(2)	0.626(3)	0.333(6)	0.0899	1
C(1)	0.009(10)	0.699(11)	0.46(3)	0.1626	1
N(4)	0.013(6)	0.756(8)	0.549(16)	0.031	1
N(5)	0.002(7)	0.249(11)	0.227(19)	0.0558	1
C(2)	-0.004(6)	0.154(9)	0.159(17)	0.05	1
S(2)	-0.007(2)	-0.004(3)	0.070(7)	0.0755	1
S(3)	0.4568(16)	0.572(2)	0.760(5)	0.0367	1
C(3)	0.462(4)	0.450(7)	0.653(12)	0.0171	1
S(4)	0.3700(14)	0.335(2)	0.590(4)	0.0245	1
C(6)	0.311(5)	0.425(7)	0.660(15)	0.0178	1
C(5)	0.348(5)	0.536(7)	0.738(13)	0.0143	1
S(7)	0.3059(19)	0.638(2)	0.827(5)	0.049	1
C(9)	0.197(7)	0.547(17)	0.78(3)	0.0777	1
C(10)	0.154(8)	0.49(4)	0.70(3)	0.1756	1
S(8)	0.1962(16)	0.366(3)	0.612(5)	0.0642	1
C(4)	0.530(6)	0.450(8)	0.606(17)	0.0298	1
S(5)	0.6236(15)	0.581(2)	0.691(4)	0.0353	1
C(7)	0.685(4)	0.520(6)	0.612(11)	0.0106	1
S(9)	0.7894(15)	0.616(3)	0.651(5)	0.0569	1
C(11)	0.843(11)	0.508(14)	0.58(3)	0.0443	1
C(12)	0.799(15)	0.453(15)	0.48(5)	0.4495	1
S(10)	0.700(3)	0.312(3)	0.453(7)	0.0774	1
C(8)	0.652(9)	0.399(10)	0.53(2)	0.057	1
S(6)	0.5484(16)	0.330(3)	0.523(5)	0.0565	1
S(11)	0.4434(15)	0.288(2)	-0.028(4)	0.0437	1
C(13)	0.457(6)	0.167(6)	-0.135(16)	0.0399	1
S(12)	0.3725(15)	0.033(2)	-0.179(4)	0.0256	1
C(16)	0.309(4)	0.099(7)	-0.100(13)	0.0157	1
C(15)	0.344(4)	0.213(6)	-0.026(13)	0.0136	1
S(15)	0.295(2)	0.306(3)	0.054(6)	0.0648	1
C(19)	0.201(5)	0.184(8)	0.027(16)	0.0226	1
C(20)	0.153(5)	0.127(8)	-0.064(16)	0.0181	1
S(16)	0.2089(16)	-0.007(3)	-0.140(4)	0.0603	1
C(14)	0.529(8)	0.163(9)	-0.15(2)	0.1581	1
S(13)	0.6208(16)	0.287(3)	-0.093(5)	0.0356	1
C(17)	0.681(6)	0.195(9)	-0.169(18)	0.0927	1
S(17)	0.7950(16)	0.267(3)	-0.114(5)	0.0779	1
C(21)	0.842(9)	0.18(3)	-0.21(2)	0.1878	1
C(22)	0.808(7)	0.041(11)	-0.24(2)	0.2728	1
S(18)	0.6950(19)	-0.021(3)	-0.308(5)	0.0571	1
C(18)	0.651(5)	0.095(6)	-0.227(15)	0.0156	1
S(14)	0.5383(16)	0.041(2)	-0.256(5)	0.0566	1

Tableau VI-24 : Coordonnées atomiques calculées pour κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ à pression et température ambiante.

Atomes	x/a	y/b	z/c	U(eq) (Å ²)	Occ.
Cu(1)	-0.0007(5)	0.3666(8)	0.3268(6)	0.0595	1
S(1)	0.0236(10)	0.6354(11)	0.3401(11)	0.0621	1
C(1)	0.008(11)	0.696(8)	0.460(9)	0.2286	1
N(4)	0.017(7)	0.754(5)	0.552(6)	0.1547	1
N(5)	0.0050(18)	0.244(3)	0.199(2)	0.0185	1
C(2)	-0.014(11)	0.128(6)	0.138(9)	0.274	1
S(2)	-0.0152(9)	-0.0332(14)	0.0501(14)	0.0579	1
S(3)	0.4566(9)	0.5768(12)	0.7617(11)	0.0458	1
C(3)	0.456(2)	0.444(4)	0.646(3)	0.0191	1
S(4)	0.3649(7)	0.3199(11)	0.5856(9)	0.032	1
C(6)	0.298(3)	0.405(4)	0.659(4)	0.0476	1
C(5)	0.3457(19)	0.530(4)	0.739(3)	0.0122	1
S(7)	0.3056(7)	0.6346(12)	0.8337(11)	0.0378	1
C(9)	0.1941(19)	0.597(4)	0.785(3)	0.0153	1
C(10)	0.1567(19)	0.417(3)	0.727(3)	0.0139	1
S(8)	0.1853(8)	0.3641(15)	0.6002(13)	0.0459	1
C(4)	0.528(3)	0.459(6)	0.619(4)	0.0491	1
S(5)	0.6195(7)	0.5908(10)	0.6842(10)	0.0279	1
C(7)	0.689(2)	0.521(3)	0.614(4)	0.02	1
S(9)	0.7939(7)	0.6232(11)	0.6586(10)	0.0316	1
C(11)	0.861(3)	0.509(5)	0.585(3)	0.0417	1
C(12)	0.790(3)	0.444(4)	0.455(5)	0.0403	1
S(10)	0.7142(10)	0.2917(12)	0.4609(13)	0.0567	1
C(8)	0.651(3)	0.368(6)	0.535(5)	0.0576	1
S(6)	0.5485(7)	0.3200(11)	0.5140(10)	0.0303	1
S(11)	0.5562(8)	0.8018(10)	0.0144(10)	0.0353	1
C(13)	0.5422(19)	0.675(2)	0.121(3)	0.0059	1
S(12)	0.6272(8)	0.5256(10)	0.1800(10)	0.0378	1
C(16)	0.703(3)	0.597(4)	0.117(4)	0.0303	1
C(15)	0.664(3)	0.723(3)	0.037(4)	0.028	1
S(15)	0.7205(9)	0.8325(11)	-0.0408(13)	0.0514	1
C(19)	0.808(5)	0.671(5)	-0.041(5)	0.0757	1
C(20)	0.856(3)	0.612(4)	0.072(4)	0.0256	1
S(16)	0.8011(7)	0.4925(12)	0.1473(10)	0.0387	1
C(14)	0.469(2)	0.678(3)	0.146(3)	0.0129	1
S(13)	0.3761(7)	0.8051(11)	0.0887(10)	0.0346	1
C(17)	0.310(3)	0.705(3)	0.156(4)	0.0304	1
S(17)	0.1995(8)	0.7687(13)	0.1045(15)	0.0494	1
C(21)	0.152(3)	0.682(5)	0.195(4)	0.0436	1
C(22)	0.187(4)	0.511(6)	0.244(5)	0.0778	1
S(18)	0.3096(8)	0.4791(12)	0.3244(10)	0.0398	1
C(18)	0.361(4)	0.590(4)	0.244(4)	0.0585	1
S(14)	0.4636(7)	0.5388(10)	0.2559(10)	0.0281	1

Tableau VI-25 : Coordonnées atomiques calculées pour κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ à 2.8 GPa et température ambiante.

Atomes	x/a	y/b	z/c	U(eq) (Å ²)	Occ.
Cu(1)	-0.0201(6)	0.4703(9)	0.3202(8)	0.0394	1
S(2)	0.0085(10)	0.7899(15)	0.3217(13)	0.0172	1
C(3)	0.012(4)	0.823(6)	0.449(6)	0.0245	1
N(4)	0.020(5)	0.867(7)	0.550(8)	0.0414	1
S(5)	-0.1963(10)	0.5059(15)	0.1374(15)	0.0209	1
C(6)	-0.301(3)	0.626(4)	0.124(4)	-0.0083	1
S(7)	-0.3591(15)	0.5479(16)	0.2052(19)	0.0209	1
C(8)	-0.462(4)	0.686(5)	0.138(4)	-0.0082	1
S(9)	-0.4708(11)	0.8129(14)	0.0161(16)	0.014	1
C(10)	-0.354(4)	0.737(5)	0.031(5)	0.0049	1
S(11)	-0.3194(15)	0.8537(18)	-0.068(2)	0.0242	1
C(12)	-0.207(5)	0.729(5)	-0.043(8)	0.0316	1
C(13)	-0.143(5)	0.673(6)	0.071(6)	0.0184	1
C(14)	-0.531(7)	0.690(6)	0.180(10)	0.0137	1
S(15)	-0.6390(10)	0.8271(12)	0.1035(14)	0.017	1
C(16)	-0.703(4)	0.722(5)	0.173(4)	0.0101	1
S(17)	-0.8207(12)	0.7766(15)	0.1211(17)	0.0295	1
C(18)	-0.866(7)	0.611(8)	0.200(7)	0.0303	1
C(19)	-0.807(4)	0.612(6)	0.321(5)	-0.0027	1
S(20)	-0.6852(10)	0.5072(15)	0.3681(14)	0.0121	1
C(21)	-0.641(5)	0.610(7)	0.284(7)	0.0255	1
S(22)	-0.5299(10)	0.5545(12)	0.2915(11)	-0.0038	1
N(23)	-0.002(4)	0.304(5)	0.217(6)	0.0331	1
C(24)	-0.003(7)	0.195(8)	0.146(9)	0.0628	1
S(25)	-0.0044(11)	0.0143(16)	0.0541(15)	0.024	1
S(26)	0.4693(12)	0.6331(15)	0.7903(15)	0.0336	1
C(27)	0.453(3)	0.508(5)	0.662(4)	-0.0137	1
S(28)	0.3560(10)	0.3643(14)	0.6016(12)	0.0071	1
C(29)	0.309(7)	0.479(9)	0.701(13)	0.0431	1
C(30)	0.349(4)	0.577(5)	0.763(4)	-0.0031	1
S(31)	0.3205(14)	0.6616(16)	0.8784(19)	0.0267	1
C(32)	0.203(8)	0.554(9)	0.835(14)	0.0856	1
C(33)	0.145(4)	0.612(6)	0.698(5)	0.0151	1
S(34)	0.1737(14)	0.441(2)	0.612(2)	0.0322	1
C(35)	0.531(5)	0.514(6)	0.632(7)	0.0124	1
S(36)	0.6355(10)	0.6344(14)	0.7089(12)	0.0073	1
C(37)	0.691(5)	0.531(7)	0.625(7)	0.0423	1
S(38)	0.8160(11)	0.6007(16)	0.6852(15)	0.0233	1
C(39)	0.825(4)	0.636(6)	0.549(4)	0.0296	1
C(40)	0.790(4)	0.463(8)	0.463(5)	0.0071	1
S(41)	0.6756(10)	0.3558(15)	0.4321(12)	0.0094	1
C(42)	0.637(5)	0.442(6)	0.525(6)	0.0184	1
S(43)	0.5253(11)	0.3722(14)	0.5147(14)	0.0063	1

Tableau VI-26 : Coordonnées atomiques calculées pour κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ à 5.6 GPa et température ambiante.

Atomes	x/a	y/b	z/c	U(eq) (Å ²)	Occ.
Cu(1)	-0.0201(6)	0.4703(9)	0.3202(8)	0.0394	1
S(2)	0.0085(10)	0.7899(15)	0.3217(13)	0.0172	1
C(2)	0.012(4)	0.823(6)	0.449(6)	0.0245	1
N(2)	0.020(5)	0.867(7)	0.550(8)	0.0414	1
S(16)	-0.1963(10)	0.5059(15)	0.1374(15)	0.0209	1
C(16)	-0.301(3)	0.626(4)	0.124(4)	-0.0083	1
S(12)	-0.3591(15)	0.5479(16)	0.2052(19)	0.0209	1
C(13)	-0.462(4)	0.686(5)	0.138(4)	-0.0082	1
S(11)	-0.4708(11)	0.8129(14)	0.0161(16)	0.014	1
C(15)	-0.354(4)	0.737(5)	0.031(5)	0.0049	1
S(15)	-0.3194(15)	0.8537(18)	-0.068(2)	0.0242	1
C(19)	-0.207(5)	0.729(5)	-0.043(8)	0.0316	1
C(20)	-0.143(5)	0.673(6)	0.071(6)	0.0184	1
C(14)	-0.531(7)	0.690(6)	0.180(10)	0.0137	1
S(13)	-0.6390(10)	0.8271(12)	0.1035(14)	0.017	1
C(17)	-0.703(4)	0.722(5)	0.173(4)	0.0101	1
S(17)	-0.8207(12)	0.7766(15)	0.1211(17)	0.0295	1
C(21)	-0.866(7)	0.611(8)	0.200(7)	0.0303	1
C(22)	-0.807(4)	0.612(6)	0.321(5)	-0.0027	1
S(18)	-0.6852(10)	0.5072(15)	0.3681(14)	0.0121	1
C(18)	-0.641(5)	0.610(7)	0.284(7)	0.0255	1
S(14)	-0.5299(10)	0.5545(12)	0.2915(11)	-0.0038	1
N(1)	-0.002(4)	0.304(5)	0.217(6)	0.0331	1
C(1)	-0.003(7)	0.195(8)	0.146(9)	0.0628	1
S(1)	-0.0044(11)	0.0143(16)	0.0541(15)	0.024	1
S(3)	0.4693(12)	0.6331(15)	0.7903(15)	0.0336	1
C(3)	0.453(3)	0.508(5)	0.662(4)	-0.0137	1
S(4)	0.3560(10)	0.3643(14)	0.6016(12)	0.0071	1
C(6)	0.309(7)	0.479(9)	0.701(13)	0.0431	1
C(5)	0.349(4)	0.577(5)	0.763(4)	-0.0031	1
S(7)	0.3205(14)	0.6616(16)	0.8784(19)	0.0267	1
C(9)	0.203(8)	0.554(9)	0.835(14)	0.0856	1
C(10)	0.145(4)	0.612(6)	0.698(5)	0.0151	1
S(8)	0.1737(14)	0.441(2)	0.612(2)	0.0322	1
C(4)	0.531(5)	0.514(6)	0.632(7)	0.0124	1
S(5)	0.6355(10)	0.6344(14)	0.7089(12)	0.0073	1
C(7)	0.691(5)	0.531(7)	0.625(7)	0.0423	1
S(9)	0.8160(11)	0.6007(16)	0.6852(15)	0.0233	1
C(11)	0.825(4)	0.636(6)	0.549(4)	0.0296	1
C(12)	0.790(4)	0.463(8)	0.463(5)	0.0071	1
S(10)	0.6756(10)	0.3558(15)	0.4321(12)	0.0094	1
C(8)	0.637(5)	0.442(6)	0.525(6)	0.0184	1
S(6)	0.5253(11)	0.3722(14)	0.5147(14)	0.0063	1

Tableau VI-27 : Coordonnées atomiques calculées pour κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ à 13 GPa et température ambiante.

7. κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br à température ambiante

	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	$V(\text{Å}^3)$	P(GPa)
κ -(ET) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br	12.9634 (2)	30.021 (2)	8.5576 (2)	90	90	90	3330.3 (5)	0
	12.9615 (2)	30.06 (2)	8.5555 (2)	90	90	90	3333.1 (5)	0
	12.9754 (2)	29.99 (2)	8.566 (2)	90	90	90	3333.1 (5)	0
	12.8542 (2)	29.849 (2)	8.495 (2)	90	90	90	3259.4 (5)	0.121
	12.7574 (2)	29.63 (2)	8.4481 (2)	90	90	90	3193.7 (5)	0.412
	12.6946 (2)	29.54 (2)	8.4156 (2)	90	90	90	3155.9 (5)	0.609
	12.6606 (2)	29.486 (9)	8.3983 (2)	90	90	90	3135.2 (5)	0.752
	12.6256 (2)	29.416 (9)	8.3786 (2)	90	90	90	3111.8 (5)	0.907
	12.5852 (2)	29.34 (2)	8.3588 (2)	90	90	90	3086.1 (5)	1.025
	12.523 (1)	29.249 (8)	8.3251 (2)	90	90	90	3049.3 (5)	1.248
	12.5166 (2)	29.247 (8)	8.3228 (2)	90	90	90	3046.8 (5)	1.28
	12.4838 (2)	29.182 (7)	8.3092 (2)	90	90	90	3027.1 (5)	1.435
	12.4284 (2)	29.125 (7)	8.2744 (2)	90	90	90	2995.1 (5)	1.64
	12.3912 (2)	29.032 (8)	8.261 (1)	90	90	90	2971.8 (5)	1.83
	12.3194 (2)	28.944 (7)	8.2195 (2)	90	90	90	2930.9 (5)	2.205
	12.2662 (2)	28.803 (2)	8.1947 (2)	90	90	90	2895.2 (5)	2.56
	12.2108 (2)	28.67 (2)	8.172 (1)	90	90	90	2861.1 (5)	2.9
	12.1333 (2)	28.66 (2)	8.1119 (2)	90	90	90	2821 (1)	3.32
	12.0644 (2)	28.55 (2)	8.0659 (2)	90	90	90	2778.3 (5)	3.78
	12.0337 (2)	28.54 (2)	8.0499 (2)	90	90	90	2764.2 (5)	3.945
	11.9295 (2)	28.46 (2)	7.9682 (2)	90	90	90	2705.5 (5)	4.89
	11.8913 (2)	28.37 (2)	7.9402 (2)	90	90	90	2679 (1)	5.24
	11.8375 (2)	28.24 (2)	7.8992 (2)	90	90	90	2640.9 (5)	5.964
	11.815 (1)	28.03 (2)	7.8549 (2)	90	90	90	2601.6 (5)	6.71
	11.7819 (2)	27.98 (2)	7.8161 (2)	90	90	90	2576.5 (5)	7.16
	11.7291 (2)	27.8 (1)	7.7462 (2)	90	90	90	2526 (1)	8.11
	11.691 (1)	27.79 (2)	7.7066 (2)	90	90	90	2503.4 (5)	8.63
	11.6345 (2)	27.76 (2)	7.6514 (2)	90	90	90	2470.9 (5)	9.635
	11.6098 (2)	27.7 (1)	7.6253 (2)	90	90	90	2451.9 (5)	10.14
	11.5862 (2)	27.65 (2)	7.6074 (2)	90	90	90	2437 (1)	10.53
	11.5564 (2)	27.63 (2)	7.5864 (2)	90	90	90	2422.4 (5)	10.92
	11.527 (2)	27.53 (2)	7.557 (1)	90	90	90	2398.5 (5)	11.52
	11.5074 (2)	27.55 (2)	7.5393 (2)	90	90	90	2390 (1)	11.95
	11.5802 (2)	27.58 (2)	7.5833 (2)	90	90	90	2422.3 (5)	11.05
11.6631 (2)	27.72 (2)	7.6389 (2)	90	90	90	2469.8 (5)	9.75	
11.7093 (2)	27.77 (2)	7.6535 (2)	90	90	90	2489.1 (5)	9.17	
11.8168 (2)	27.89 (2)	7.7576 (2)	90	90	90	2556.3 (5)	7.52	
11.9174 (2)	28.21 (2)	8.0743 (2)	90	90	90	2714.8 (5)	4.7	
11.9979 (2)	28.3 (1)	8.1252 (2)	90	90	90	2759.3 (5)	4.17	
12.5396 (2)	29.31 (2)	8.3375 (2)	90	90	90	3063.8 (5)	1.17	
12.523 (2)	29.249 (9)	8.3251 (2)	90	90	90	3049.3 (5)	1.248	
12.5166 (2)	29.247 (9)	8.3228 (2)	90	90	90	3046.8 (5)	1.28	

Tableau VI-28 : Paramètres de maille calculés pour κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br sous pression à température ambiante.

Formule	C22 S16 Br Cu N3	C22 S16 Br Cu N3	C22 S16 Br Cu N3
Maille	Orthorhombique	Orthorhombique	Orthorhombique
Groupe d'espace	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
<i>a</i>	12.949(3) Å	12.320(1) Å	12.0190(6) Å
<i>b</i>	30.019(10) Å	28.71(2) Å	28.39(2) Å
<i>c</i>	8.5465(10) Å	8.2490(3) Å	8.1459(10) Å
α	90°	90°	90°
β	90°	90°	90°
γ	90°	90°	90°
<i>V</i>	3322.2(14) Å ³	2917.8(4) Å ³	2779.7(19) Å ³
<i>Z</i>	4	4	4
Longueur d'onde	0.415640 Å	0.414920 Å	0.414910 Å
Température	293 K	293 K	293 K
Pression	0 GPa	2.2 GPa	4 GPa
Réflexions mesurées	5129	4999	4996
Réflexions indépendantes	1320	1190	1104
θ_{\max}	19.11°	19.56°	19.63°
<i>h</i> _{max}	19	19	19
<i>k</i> _{max}	11	11	11
<i>l</i> _{max}	12	13	13
Nombre de pics indépendants	3880	3430	3212
Complétude	34.02 %	34.69 %	34.37 %
Réflexions utilisées	1218	1824	2213
Raffinement	F ²	F ²	F ²
Nombre de paramètres	205	205	205
R	0.077	0.050	0.064
R _w	0.149	0.114	0.121
Goof	1.301	1.02	0.920
<i>I</i> / σ limite	3.00	2.00	2.00

Tableau VI-29 : Détails de l'analyse de la structure du cristal de κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br sous pression à température ambiante.

Atomes	x/a	y/b	z/c	U(eq) (Å ²)	Occ.
Br	0.6448(3)	0.75	0.1692(3)	0.0872	1
Cu	0.6355(3)	0.75	0.4391(4)	0.0818	1
N(1)	0.7732(18)	0.75	0.539(3)	0.0999	1
C(1)	0.851(3)	0.75	0.607(3)	0.0518	1
N(2)	0.936(2)	0.75	0.643(3)	0.223	1
C(2)	0.978(2)	0.75	0.817(5)	0.2005	1
N(3)	1.028(2)	0.75	0.917(3)	0.0524	1
S(1)	0.5269(3)	0.4756(6)	0.7647(6)	0.0682	1
C(3)	0.4170(16)	0.481(2)	0.639(2)	0.0415	1
S(2)	0.3997(3)	0.4361(4)	0.5240(5)	0.0339	1
C(6)	0.4942(13)	0.4060(19)	0.614(2)	0.0472	1
C(5)	0.5526(19)	0.413(3)	0.721(2)	0.0449	1
S(5)	0.6505(4)	0.3993(5)	0.8354(6)	0.0475	1
C(9)	0.668(3)	0.353(4)	0.752(4)	0.6469	1
C(10)	0.584(2)	0.318(3)	0.680(4)	0.3775	1
S(6)	0.4974(5)	0.3457(7)	0.5485(6)	0.0803	1
C(4)	0.3581(14)	0.5172(18)	0.6434(18)	0.0316	1
S(3)	0.3839(3)	0.5627(5)	0.7688(5)	0.0365	1
C(7)	0.2781(11)	0.5917(17)	0.7120(19)	0.086	1
S(7)	0.2673(4)	0.6466(5)	0.8048(5)	0.0549	1
C(11)	0.1807(15)	0.6808(17)	0.6783(19)	0.0749	1
C(12)	0.0880(15)	0.6476(19)	0.626(2)	0.049	1
S(8)	0.1151(3)	0.6012(5)	0.5004(6)	0.0719	1
C(8)	0.2204(12)	0.5802(18)	0.588(2)	0.0363	1
S(4)	0.2536(3)	0.5267(5)	0.5200(5)	0.0622	1

Tableau VI-30 : Coordonnées atomiques calculées pour κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br à pression et température ambiante.

Atomes	x/a	y/b	z/c	U(eq) (Å ²)	Occ.
Br(1)	0.61427(11)	0.75	0.15021(13)	0.0501	1
Cu(2)	0.59322(12)	0.75	0.42685(16)	0.0547	1
N(3)	0.7367(8)	0.75	0.5206(10)	0.06	1
C(1)	0.8214(9)	0.75	0.5780(11)	0.0377	1
N(5)	0.9194(8)	0.75	0.6305(11)	0.0506	1
C(2)	0.9460(9)	0.75	0.7847(13)	0.0404	1
N(7)	0.9817(8)	0.75	0.9096(11)	0.0515	1
S(1)	0.53105(16)	0.47916(12)	0.7700(2)	0.0378	1
C(3)	0.4197(6)	0.4804(5)	0.6353(7)	0.032	1
S(2)	0.40812(14)	0.43272(12)	0.5121(2)	0.035	1
C(6)	0.5117(6)	0.4002(5)	0.6088(8)	0.0384	1
C(5)	0.5678(6)	0.4228(4)	0.7241(7)	0.0336	1
S(5)	0.67311(17)	0.40108(14)	0.8412(2)	0.0444	1
C(9)	0.6941(10)	0.3459(6)	0.7633(12)	0.078	1
C(10)	0.6200(10)	0.3176(7)	0.6840(17)	0.108	1
S(6)	0.5225(2)	0.34404(15)	0.5400(2)	0.0522	1
C(4)	0.3543(6)	0.5175(4)	0.6385(7)	0.0264	1
S(3)	0.37526(16)	0.56242(12)	0.7745(2)	0.0325	1
C(7)	0.2672(6)	0.5968(4)	0.7090(7)	0.0301	1
S(7)	0.25249(17)	0.64918(13)	0.8124(2)	0.0375	1
C(11)	0.1621(7)	0.6812(5)	0.6798(9)	0.043	1
C(12)	0.0659(6)	0.6521(5)	0.6263(9)	0.04	1
S(8)	0.09525(17)	0.60410(14)	0.4935(3)	0.049	1
C(8)	0.2070(5)	0.5780(5)	0.5873(8)	0.031	1
S(4)	0.24236(14)	0.52496(12)	0.5102(2)	0.0328	1

Tableau VI-31 : Coordonnées atomiques calculées pour κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br à 2.2 GPa et température ambiante.

Atomes	x/a	y/b	z/c	U(eq) (Å ²)	Occ.
Br(1)	0.60602(13)	0.75	0.14501(16)	0.053	1
Cu(2)	0.58069(13)	0.75	0.4207(2)	0.0603	1
N(3)	0.7280(8)	0.75	0.5115(12)	0.0598	1
C(1)	0.8122(9)	0.75	0.5717(13)	0.0367	1
N(5)	0.9132(8)	0.75	0.6288(15)	0.0495	1
C(2)	0.9346(9)	0.75	0.7834(18)	0.0468	1
N(7)	0.9680(9)	0.75	0.9136(16)	0.0619	1
S(1)	0.53194(15)	0.47938(12)	0.7702(2)	0.0322	1
C(3)	0.4196(6)	0.4797(4)	0.6340(9)	0.0271	1
S(2)	0.40929(14)	0.43238(11)	0.5055(2)	0.0278	1
C(6)	0.5146(6)	0.3992(5)	0.6038(9)	0.0393	1
C(5)	0.5714(5)	0.4227(4)	0.7208(9)	0.0292	1
S(5)	0.67955(16)	0.40106(12)	0.8409(3)	0.0384	1
C(9)	0.6897(11)	0.3411(7)	0.7751(13)	0.1011	1
C(10)	0.6334(9)	0.3198(7)	0.669(2)	0.12	1
S(6)	0.52627(19)	0.34231(14)	0.5367(3)	0.0513	1
C(4)	0.3507(6)	0.5179(4)	0.6347(9)	0.0245	1
S(3)	0.37227(15)	0.56218(11)	0.7772(2)	0.0266	1
C(7)	0.2638(6)	0.5979(4)	0.7084(9)	0.0284	1
S(7)	0.25009(16)	0.65056(11)	0.8144(2)	0.0298	1
C(11)	0.1554(7)	0.6835(5)	0.6822(11)	0.0385	1
C(12)	0.0570(6)	0.6540(4)	0.6268(10)	0.0315	1
S(8)	0.09006(17)	0.60689(14)	0.4878(3)	0.0493	1
C(8)	0.2031(5)	0.5797(4)	0.5844(9)	0.0274	1
S(4)	0.23745(14)	0.52542(11)	0.5049(2)	0.0278	1

Tableau VI-32 : Coordonnées atomiques calculées pour κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br à 4 GPa et température ambiante.

8. α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄ à température ambiante

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)	P(GPa)
$(\text{ET})_2\text{KHg}(\text{SCN})_4$	10.08834 (6)	20.79539 (16)	9.98505 (2)	103.7792 (6)	90.3705 (12)	93.2724 (12)	2030.7 (5)	0
	10.09573 (6)	20.8232 (16)	9.98975 (2)	103.8437 (6)	90.3557 (12)	93.2777 (12)	2035.3 (5)	0
	9.81229 (6)	20.19868 (16)	9.60744 (2)	103.3893 (6)	90.3742 (12)	92.8553 (12)	1849.7 (5)	0.96
	9.75557 (6)	20.09438 (16)	9.52716 (2)	103.3894 (6)	90.3908 (12)	92.7245 (12)	1814.5 (5)	1.35
	9.6572 (6)	19.89243 (16)	9.40642 (2)	103.4321 (6)	90.2544 (12)	92.6601 (12)	1755.4 (5)	1.87
	9.65868 (6)	19.93933 (16)	9.39502 (2)	103.3654 (6)	90.376 (12)	92.5474 (12)	1758.3 (5)	2.2
	9.58586 (6)	19.78394 (16)	9.2908 (2)	103.2916 (6)	90.4171 (12)	92.3738 (12)	1713.1 (5)	2.9
	9.4991 (6)	19.6502 (16)	9.17044 (2)	103.3515 (6)	90.284 (2)	92.2258 (12)	1664.0 (5)	3.65
	9.44581 (6)	19.54475 (16)	9.08444 (2)	103.246 (6)	90.3767 (12)	92.2359 (12)	1631.1 (5)	4.6
	9.37995 (6)	19.5544 (16)	8.9987 (2)	103.1489 (6)	90.4346 (12)	92.0662 (12)	1606.1 (5)	5.55
	9.37438 (6)	19.52672 (16)	8.9882 (2)	103.1766 (6)	90.4857 (12)	92.0625 (12)	1600.7 (5)	5.67
	9.36949 (6)	19.32416 (16)	8.95218 (2)	103.2551 (6)	90.4034 (12)	92.2541 (12)	1576.2 (5)	5.94
	9.33875 (6)	19.47694 (16)	8.90388 (2)	102.8844 (6)	90.3249 (12)	92.4073 (12)	1577.3 (5)	6.48
	9.32717 (6)	19.44147 (16)	8.60887 (2)	102.3371 (6)	90.2522 (12)	93.1872 (12)	1522.6 (5)	8.05
	9.3034 (6)	19.32054 (16)	8.54689 (2)	102.1802 (6)	90.2344 (12)	93.3469 (12)	1499.0 (5)	8.86
	9.29951 (6)	19.25747 (16)	8.48007 (2)	102.1132 (6)	90.3272 (12)	93.4389 (12)	1482.1 (5)	9.37
9.26123 (6)	19.49121 (16)	8.45848 (2)	102.4009 (6)	90.1553 (12)	92.9859 (12)	1489.1 (5)	9.9	
9.27078 (6)	19.24555 (16)	8.41761 (2)	101.8004 (6)	90.324 (2)	93.3396 (12)	1467.6 (5)	10.28	

Tableau VI-33 : Paramètres de maille calculés pour α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄ sous pression à température ambiante.

Formule	C ₂₄ S ₂₀ Hg ₁ K ₁ N ₄
Maille	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1
<i>a</i>	10.088(10) Å
<i>b</i>	20.663(4) Å
<i>c</i>	9.950(2) Å
α	103.57(2) °
β	90.45(4) °
γ	93.40(4) °
<i>V</i>	2012(2) Å ³
<i>Z</i>	2
Longueur d'onde	0.415560 Å
Température	293 K
Pression	0 GPa
Réflexions mesurées	3194
Réflexions indépendantes	2064
θ_{\max}	19.00°
h_{\max}	6
k_{\max}	31
l_{\max}	15
Nombre de pics indépendants	8229
Complétude	25.08 %
Réflexions utilisées	2381
Raffinement	F ²
Nombre de paramètres	452
R	0.075
R _w	0.267
GooF	1.936
I/ σ limite	3.00

Tableau VI-34 : Détails de l'analyse de la structure du cristal de α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄ sous pression à température ambiante.

Atomes	x/a	y/b	z/c	$U(eq) (\text{\AA}^2)$	Occ.
Hg	0.7487(6)	0.99407(10)	0.75109(17)	0.0436	1
S(22)	0.946(4)	0.9231(6)	0.6849(10)	0.0817	1
C(23)	0.929(13)	0.919(2)	0.513(4)	0.0588	1
N(4)	0.909(12)	0.915(2)	0.398(4)	0.0755	1
S(25)	0.535(3)	0.9205(7)	0.7430(10)	0.0681	1
C(26)	0.539(15)	0.918(3)	0.912(6)	0.0462	1
N(7)	0.549(15)	0.917(3)	1.028(5)	0.0696	1
S(28)	0.717(7)	1.0647(11)	0.5719(19)	0.1161	1
N(9)	0.54(5)	1.082(4)	0.627(10)	1.286	1
C(30)	0.48(2)	1.088(5)	0.596(5)	0.0605	1
S(21)	0.792(5)	1.0695(9)	0.9915(12)	0.1247	1
K	0.251(3)	1.0304(6)	0.7631(9)	0.0637	1
S(1)	0.809(4)	0.6913(6)	0.7290(11)	0.0862	1
C(1)	0.774(13)	0.775(2)	0.812(4)	0.1097	1
C(2)	0.715(13)	0.7771(19)	0.966(4)	0.0888	1
S(2)	0.556(3)	0.7354(6)	0.9614(12)	0.0416	1
C(4)	0.579(13)	0.6550(19)	0.862(4)	0.0996	1
C(3)	0.699(13)	0.640(2)	0.772(4)	0.0987	1
S(3)	0.687(3)	0.5563(5)	0.6822(10)	0.0474	1
C(5)	0.545(13)	0.531(2)	0.757(4)	0.098	1
S(4)	0.472(3)	0.5914(5)	0.8851(11)	0.0697	1
C(6)	0.486(12)	0.466(2)	0.719(4)	0.0407	1
S(5)	0.552(3)	0.4039(6)	0.5915(11)	0.0579	1
C(8)	0.438(13)	0.343(2)	0.609(4)	0.0595	1
S(7)	0.454(3)	0.2621(6)	0.5058(11)	0.0376	1
C(10)	0.306(11)	0.2150(18)	0.533(4)	0.03	1
C(9)	0.261(13)	0.227(2)	0.691(4)	0.0724	1
S(8)	0.207(3)	0.3094(6)	0.7580(10)	0.0623	1
C(7)	0.328(12)	0.3585(19)	0.707(4)	0.0384	1
S(6)	0.343(4)	0.4423(6)	0.8015(11)	0.0871	1
S(9)	0.048(4)	0.7380(6)	0.5107(13)	0.0702	1
C(11)	0.190(15)	0.785(3)	0.575(5)	0.0515	1
C(12)	0.242(12)	0.7747(19)	0.721(4)	0.0343	1
S(10)	0.294(4)	0.6916(6)	0.7185(12)	0.0643	1
C(14)	0.163(12)	0.641(2)	0.619(4)	0.0265	1
C(13)	0.084(13)	0.657(3)	0.535(4)	0.0348	1
S(11)	-0.035(3)	0.5940(6)	0.4438(11)	0.049	1
C(15)	0.020(12)	0.534(2)	0.513(4)	0.0316	1
S(12)	0.167(4)	0.5574(6)	0.6259(12)	0.0784	1
S(13)	0.044(4)	0.7394(6)	1.0209(11)	0.0603	1
C(16)	0.14(3)	0.790(2)	1.164(8)	0.1126	1
C(17)	0.25(3)	0.769(2)	1.190(9)	0.1035	1
S(14)	0.313(4)	0.6883(6)	1.1929(13)	0.0665	1

C(19)	0.172(12)	0.640(2)	1.102(4)	0.0468	1
C(18)	0.078(13)	0.658(2)	1.032(4)	0.0825	1
S(15)	-0.046(3)	0.5954(6)	0.9562(11)	0.0691	1
C(20)	0.019(12)	0.533(2)	1.014(4)	0.043	1
S(16)	0.175(4)	0.5563(6)	1.1133(12)	0.0454	1
N(49)	1.014(17)	1.098(2)	0.972(9)	0.2024	1
C(50)	1.00(2)	1.073(3)	0.986(10)	0.1501	1

Tableau VI-35 : Coordonnées atomiques calculées pour α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄ à pression et température ambiante.

VII) Références

- 1 D. D. Eley, *Nature* **162**, 819 (1948).
- 2 H. Akamatu, H. Inokuchi, and Y. Matsunaga, *Nature* **173**, 168 (1954).
- 3 L. R. Melby, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, R. E. Benson, and W. E. Mochel,
4 *Journal of the American Chemical Society* **84**, 3374 (1962).
- 5 P. M. Grant, R. L. Greene, G. C. Wrighton, and G. Castro, *Physical Review Letters* **31**,
6 1311 (1973).
- 7 M. J. Cohen, L. B. Coleman, A. F. Garito, and A. J. Heeger, *Physical Review B* **10**, 1298
8 (1974).
- 9 D. O. Cowan, J. A. Forkkort, and R. M. Metzger, in *Lower-dimensional systems and*
10 *molecular electronics*, edited by R. M. Metzger (Plenum press, New York, 1991).
- 11 H. B. Brom, Y. Tomkiewicz, E. M. Engler, and T. D. Schultz, *Bulletin of the American*
12 *Physical Society* **24**, 232 (1979).
- 13 A. Andrieux, P. M. Chaikin, C. Duroure, D. Jerome, C. Weyl, K. Bechgaard, and J. R.
14 Andersen, *Journal De Physique* **40**, 1199 (1979).
- 15 D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault, and K. Bechgaard, *Journal De Physique Lettres* **41**,
16 L95 (1980).
- 17 K. Bechgaard, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **79**, 1 (1982).
- 18 R. Brusetti, M. Ribault, D. Jerome, and K. Bechgaard, *Journal De Physique* **43**, 801
19 (1982).
- 20 K. Bechgaard, K. Carneiro, M. Olsen, F. B. Rasmussen, and C. S. Jacobsen, *Physical*
21 *Review Letters* **46**, 852 (1981).
- 22 A. Lebed, *The physics of organic superconductors and conductors* (Springer Verlag,
23 2008).
- 24 H. Mori, *Journal of the Physical Society of Japan* **75**, 051003 (2006).
- 25 H. Kobayashi, A. Kobayashi, G. Saito, T. Enoki, and H. Inokuchi, *Journal of the*
26 *American Chemical Society* **105**, 297 (1983).
- 27 G. W. Crabtree, K. D. Carlson, L. N. Hall, P. T. Copps, H. H. Wang, T. J. Emge, M. A.
28 Beno, and J. M. Williams, *Physical Review B* **30**, 2958 (1984).
- 29 R. P. Shibaeva and E. B. Yagubskii, *Chemical Reviews* **104**, 5347 (2004).
- 30 J. M. Williams, A. J. Schultz, U. Geiser, K. D. Carlson, A. M. Kini, H. H. Wang, W. K.
31 Kwok, M. H. Whangbo, and J. E. Schirber, *Science* **252**, 1501 (1991).
- 32 K. Kajita, T. Ojio, H. Fujii, Y. Nishio, H. Kobayashi, A. Kobayashi, and R. Kato, *Journal*
33 *of the Physical Society of Japan* **61**, 23 (1992).
- 34 G. O. Baram, L. I. Buravov, L. S. Degtyarev, M. E. Kozlov, V. N. Laukhin, E. E. Laukhina,
35 V. G. Onishchenko, K. I. Pokhodnya, M. K. Sheinkman, R. P. Shibaeva and E. B.
36 Yagubskii, *Jetp Letters* **44**, 376 (1986).
- 37 H. Müller, A. N. Fitch, M. Lorenzen, S. O. Svensson, S. Wanka, and J. Wosnitza,
38 *Advanced Materials* **11**, 541 (1999).
- 39 U. Geiser, A. J. Schultz, H. H. Wang, D. M. Watkins, D. L. Stupka, J. M. Williams, J. E.
40 Schirber, D. L. Overmyer, D. Jung, J. J. Novoa, and M. H. Whangbo, *Physica C* **174**, 475
41 (1991).
- 42 J. M. Williams, A. M. Kini, H. H. Wang, K. D. Carlson, U. Geiser, L. K. Montgomery, G. J.
43 Pyrka, D. M. Watkins, J. M. Kammers, S. J. Boryschuk, A. V. S. Crouch, W. K. Kwok, J. E.
44 Schirber, D. L. Overmyer, D. Jung and M. H. Whangbo, *Inorganic Chemistry* **29**, 3272
45 (1990).

24 D. Jerome, *Solid State Sciences* **10**, 1692 (2008).
25 M. Merlini and M. Hanfland, *High Pressure Research* **1**, (2013).
26 H. M. Rietveld, *Journal of Applied Crystallography* **2**, 65 (1969).
27 T. Ogata, (http://supercon.nims.go.jp/supercon_guest/organic_menu) National
Institute for Materials Science (2011)
28 K. Bender, I. Hennig, D. Schweitzer, K. Dietz, H. Endres, and H. J. Keller, *Molecular
Crystals and Liquid Crystals* **108**, 359 (1984).
29 R. P. Shibaeva, V. F. Kaminskii, and E. B. Yagubskii, *Molecular Crystals and Liquid
Crystals* **119**, 361 (1985).
30 P. C. W. Leung, T. J. Emge, A. J. Schultz, M. A. Beno, K. D. Carlson, H. H. Wang, M. A.
Firestone, and J. M. Williams, *Solid State Communications* **57**, 93 (1986).
31 T. Kakiuchi, Y. Wakabayashi, H. Sawa, T. Takahashi, and T. Nakamura, *Journal of the
Physical Society of Japan* **76**, 113702 (2007).
32 I. Tamura, H. Kobayashi, and A. Kobayashi, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*
63, 1255 (2002).
33 R. Kondo, S. Kagoshima, N. Tajima, and R. Kato, *Journal of the Physical Society of
Japan* **78**, 114714 (2009).
34 T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, H. Kobayashi, G. Saito, and H. Inokuchi, *Chemistry
Letters* **6**, 957 (1984).
35 E. B. Yagubskii, I. F. Shchegolev, V. N. Laukhin, P. A. Kononovich, M. V. Karatsovnik, A.
V. Zvarykina, and L. I. Buravov, *Jetp Letters* **39**, 12 (1984).
36 A. J. Schultz, H. H. Wang, J. M. Williams, and A. Filhol, *Journal of the American
Chemical Society* **108**, 7853 (1986).
37 V. N. Molchanov, R. P. Shibaeva, V. N. Kachinskii, E. B. Yagubskii, V. I. Simonov, and B.
K. Vainstein, *Doklady Akademii Nauk Sssr* **286**, 637 (1986).
38 D. Madsen, M. Burghammer, S. Fiedler, and H. Muller, *Acta Crystallographica Section
B-Structural Science* **55**, 601 (1999).
39 M. A. Beno, U. Geiser, K. L. Kostka, H. H. Wang, K. S. Webb, M. A. Firestone, K. D.
Carlson, L. Nunez, M. H. Whangbo and J. M. Williams, *Inorganic Chemistry* **26**, 1912
(1987).
40 R. P. Shibaeva, R. M. Lobkovskaja, E. B. Yagubskii, and E. E. Kostjuchenko,
Kristallografiya **31**, 1110 (1986).
41 H. Kobayashi, R. Kato, A. Kobayashi, Y. Nishio, K. Kajita, and W. Sasaki, *Chemistry
Letters* **5**, 789 (1986).
42 A. Kobayashi, R. Kato, H. Kobayashi, S. Moriyama, Y. Nishio, K. Kajita, and W. Sasaki,
Chemistry Letters **12**, 2017 (1986).
43 A. Kobayashi, R. Kato, H. Kobayashi, S. Moriyama, Y. Nishio, K. Kajita, and W. Sasaki,
Chemistry Letters **3**, 459 (1987).
44 H. Kobayashi, K. Kawano, T. Naito, and A. Kobayashi, *Journal of Materials Chemistry*
5, 1681 (1995).
45 W. X. Qian, X. H. Wang, Y. L. Zhu, D. B. Zhu, L. Li, B. H. Ma, H. M. Duan, and D. L.
Zhang, *Synthetic Metals* **27**, A277 (1988).
46 H. Kino and H. Fukuyama, *Journal of the Physical Society of Japan* **64**, 1877 (1995).
47 H. Seo, *Journal of the Physical Society of Japan* **69**, 805 (2000).
48 Y. Takano, K. Hiraki, H. M. Yamamoto, T. Nakamura, and T. Takahashi, *Journal of
Physics and Chemistry of Solids* **62**, 393 (2001).
49 R. Wojciechowski, K. Yamamoto, K. Yakushi, M. Inokuchi, and A. Kawamoto, *Physical
Review B* **67**, 224105 (2003).

50 Y. Yue, K. Yamamoto, M. Uruichi, C. Nakano, K. Yakushi, S. Yamada, T. Hiejima, and A.
Kawamoto, *Physical Review B* **82**, 075134 (2010).

51 T. Ivek, B. Korin-Hamzic, O. Milat, S. Tomic, C. Clauss, N. Drichko, D. Schweitzer, and
M. Dressel, *Physical Review B* **83**, 165128 (2011).

52 T. Mishima, T. Ojira, K. Kajita, Y. Nishio, and Y. Iye, *Synthetic Metals* **70**, 771 (1995).

53 Y. Nogami, S. Kagoshima, T. Sugano, and G. Saito, *Synthetic Metals* **16**, 367 (1986).

54 P. Alemany, J.-P. Pouget, and E. Canadell, *Physical Review B* **85**, 195118 (2012).

55 N. Tajima, M. Tamura, Y. Nishio, K. Kajita, and Y. Iye, *Journal of the Physical Society of
Japan* **69**, 543 (2000).

56 T. Ojira, K. Kajita, Y. Nishio, H. Kobayashi, A. Kobayashi, R. Kato, and Y. Iye, *Synthetic
Metals* **56**, 2268 (1993).

57 N. H. Shon and T. Ando, *Journal of the Physical Society of Japan* **67**, 2421 (1998).

58 K. Ziegler, *Physical Review Letters* **80**, 3113 (1998).

59 K. Nomura and A. H. MacDonald, *Physical Review Letters* **98**, 076602 (2007).

60 T. Osada, *Journal of the Physical Society of Japan* **77**, 084711 (2008).

61 A. Kobayashi, S. Katayama, K. Noguchi, and Y. Suzumura, *Journal of the Physical
Society of Japan* **73**, 3135 (2004).

62 H. Kino and T. Miyazaki, *Journal of the Physical Society of Japan* **75**, 034704 (2006).

63 M. O. Goerbig, J. N. Fuchs, G. Montambaux, and F. Piechon, *Physical Review B* **78**,
045415 (2008).

64 K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva,
S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature* **438**, 197 (2005).

65 Y. B. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, *Nature* **438**, 201 (2005).

66 T. Himura, T. Morinari, and T. Tohyama, *Journal of Physics-Condensed Matter* **23**,
464202 (2011).

67 H. H. Wang, K. D. Carlson, U. Geiser, W. K. Kwok, M. D. Vashon, J. E. Thompson, N. F.
Larsen, G. D. McCabe, R. S. Hulscher and J. M. Williams, *Physica C* **166**, 57 (1990).

68 T. Sasaki and N. Toyota, *Physical Review B* **49**, 10120 (1994).

69 J. Caulfield, S. J. Blundell, M. Dejongh, P. T. J. Hendriks, J. Singleton, M. Doporto, F. L.
Pratt, A. House, J. Perenboom, W. Hayes, M. Kurmoo and P. Day, *Physical Review B*
51, 8325 (1995).

70 M. V. Kartsovnik, A. E. Kovalev, and N. D. Kushch, *Journal De Physique I* **3**, 1187
(1993).

71 D. Andres, M. V. Kartsovnik, W. Biberacher, H. Weiss, E. Balthes, H. Muller, and N.
Kushch, *Physical Review B* **64**, 161104 (2001).

72 D. Andres, M. V. Kartsovnik, W. Biberacher, K. Neumaier, E. Schuberth, and H. Muller,
Physical Review B **72**, 174513 (2005).

73 D. Andres, M. V. Kartsovnik, W. Biberacher, K. Neumaier, and H. Muller, *Journal De
Physique Iv* **12**, 87 (2002).

74 H. Mori, S. Tanaka, M. Oshima, G. Saito, T. Mori, Y. Maruyama, and H. Inokuchi,
Bulletin of the Chemical Society of Japan **63**, 2183 (1990).

75 J. M. Williams, H. H. Wang, M. A. Beno, T. J. Emge, L. M. Sowa, P. T. Copps, F.
Behrooz, L. N. Hall, K. D. Carlson and G. W. Crabtree, *Inorganic Chemistry* **23**, 3839
(1984).

76 H. H. Wang, M. A. Beno, U. Geiser, M. A. Firestone, K. S. Webb, L. Nunez, G. W.
Crabtree, K. D. Carlson, J. M. Williams, L. J. Azevedo, J. F. Kwak and J. E. Schirber,
Inorganic Chemistry **24**, 2465 (1985).

77 V. F. Kaminskii, T. G. Prokhorova, R. P. Shibaeva, and E. B. Yagubskii, *Jetp Letters* **39**,
17 (1984).

78 T. J. Emge, P. C. W. Leung, M. A. Beno, A. J. Schultz, H. H. Wang, L. M. Sowa, and J. M.
Williams, *Physical Review B* **30**, 6780 (1984).

79 P. C. W. Leung, T. J. Emge, M. A. Beno, H. H. Wang, J. M. Williams, V. Petricek, and P.
Coppens, *Journal of the American Chemical Society* **106**, 7644 (1984).

80 V. N. Laukhin, E. E. Kostyuchenko, Y. V. Sushko, I. F. Shchegolev, and E. B. Yagubskii,
Jetp Letters **41**, 81 (1985).

81 K. Murata, M. Tokumoto, H. Anzai, H. Bando, G. Saito, K. Kajimura, and T. Ishiguro,
Journal of the Physical Society of Japan **54**, 1236 (1985).

82 A. J. Schultz, M. A. Beno, H. H. Wang, and J. M. Williams, *Physical Review B* **33**, 7823
(1986).

83 K. Kanoda, K. Akiba, T. Takahashi, and G. Saito, *Physical Review B* **42**, 6700 (1990).

84 H. Muller, D. Madsen, A. N. Fitch, S. Wanka, and J. Wosnitza, *Journal De Physique Iv*
10, 147 (2000).

85 H. Kobayashi, R. Kato, A. Kobayashi, S. Moriyama, Y. Nishio, K. Kajita, and W. Sasaki,
Synthetic Metals **27**, A283 (1988).

86 H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, K. Nozawa, T. Sugano, M. Kinoshita, S. Sato, K.
Oshima, A. Kawamoto and J. Tanaka, *Chemistry Letters* **1**, 55 (1988).

87 I. D. Parker, R. H. Friend, M. Kurmoo, P. Day, C. Lenoir, and P. Batail, *Journal of*
Physics-Condensed Matter **1**, 4479 (1989).

88 H. Fujii, K. Kajita, K. Kawada, Y. Nishio, H. Kobayashi, A. Kobayashi, and R. Kato,
Synthetic Metals **56**, 2939 (1993).

89 W. Kang, D. Jerome, C. Lenoir, and P. Batail, *Journal of Physics-Condensed Matter* **2**,
1665 (1990).

90 M. Tokumoto, K. Murata, N. Kinoshita, K. Yamaji, H. Anzai, Y. Tanaka, Y. Hayakawa, K.
Nagasaka, and Y. Sugawara, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **181**, 295 (1990).

91 J. E. Schirber, E. L. Venturini, A. M. Kini, H. H. Wang, J. R. Whitworth, and J. M.
Williams, *Physica C* **152**, 157 (1988).

92 J. Caulfield, W. Lubczynski, F. L. Pratt, J. Singleton, D. Y. K. Ko, W. Hayes, M. Kurmoo,
and P. Day, *Journal of Physics-Condensed Matter* **6**, 2911 (1994).

93 H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, S. Sato, A. Kawamoto, J. Tanaka, T. Mori, Y.
Maruyama, and H. Inokuchi, *Chemistry Letters* **3**, 463 (1988).

94 A. M. Kini, U. Geiser, H. H. Wang, K. D. Carlson, J. M. Williams, W. K. Kwok, K. G.
Vandervoort, J. E. Thompson, D. L. Stupka, D. Jung and M. H. Whangbo, *Inorganic*
Chemistry **29**, 2555 (1990).

95 J. E. Schirber, D. L. Overmyer, J. M. Williams, A. M. Kini, and H. H. Wang, *Physica C*
170, 231 (1990).

96 K. D. Carlson, U. Geiser, A. M. Kini, H. H. Wang, L. K. Montgomery, W. K. Kwok, M. A.
Beno, J. M. Williams, C. S. Cariss, G. W. Crabtree, M. H. Whangbo and M.
Evain, *Inorganic Chemistry* **27**, 965 (1988).

97 H. Muller and Y. Ueba, *Synthesis-Stuttgart* **9**, 853 (1993).

98 R. LeToullec, J. P. Pinceaux, and P. Loubeyre, *High Pressure Research* **1**, 77 (1988).

99 Almax-easyLab, (<http://www.almax-easylab.com/TypelaBoehlerAlmaxdesign02.aspx>
2012) (2013).

100 R. Boehler and K. De Hantsetters, *High Pressure Research* **24**, 391 (2004).

101 R. A. Forman, S. Block, J. D. Barnett, and Piermari.Gj, *Science* **176**, 284 (1972).

102 H. K. Mao, J. Xu, and P. M. Bell, *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets* **91**, 4673 (1986).

103 F. Datchi, R. LeToulec, and P. Loubeyre, *Journal of Applied Physics* **81**, 3333 (1997).

104 J. Baruchel, J. L. Hodeau, M. S. Lehmann, J. R. Regnard, and C. Schlenker, *Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies* (EDP Science - Springer-Verlag, 1993).

105 ESRF, (<http://www.esrf.eu/Accelerators/Performance/Parameters> 2013) (2008).

106 (Oxford Diffraction, Poland, 2008), p. CCD camera data reduction user interface.

107 H. Schenk, *Direct methods of solving crystal structures* (Springer, 1991).

108 M. C. Burla, et al., *Journal of Applied Crystallography* **45**, 357 (2012).

109 A. L. Patterson, *Physical Review* **46**, 0372 (1934).

110 P. W. Betteridge, J. R. Carruthers, R. I. Cooper, K. Prout, and D. J. Watkin, *Journal of Applied Crystallography* **36**, 1487 (2003).

111 A. J. Blake, J. M. Cole, J. S. O. Evans, P. Main, S. Parsons, D. J. Watkin, and W. Clegg, *Crystal Structure Analysis: Principles and Practice* (Oxford University Press, 2009).

112 B. A. Weinstein and G. J. Piermarini, *Physical Review B* **12**, 1172 (1975).

113 J. R. Ferraro, N. Kazuo, and C. W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy second edition* (Elsevier Science, USA, 2003).

114 C. Kittel, *Physique de l'état solide 8e edition* (Dunod, 2007).

115 H. T. Diep, *Physique de la matière condensée* (Dunod, 2003).

116 A. O.L., *Equations of State of Solids for Geophysics and Ceramic Science* (Oxford University Press, Oxford, 1995).

117 J. E. Eldridge, C. C. Homes, J. M. Williams, A. M. Kini, and H. H. Wang, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **51**, 947 (1995).

118 S. Katayama, A. Kobayashi, and Y. Suzumura, *Journal of the Physical Society of Japan* **75**, 054705 (2006).

119 N. Tajima, A. Ebina-Tajima, M. Tamura, Y. Nishio, and K. Kajita, *Journal of the Physical Society of Japan* **71**, 1832 (2002).

120 H. Muller, S. O. Svensson, A. N. Fitch, M. Lorenzen, S. Wanka, and J. Wosnitza, *Synthetic Metals* **102**, 1685 (1999).

121 N. Tajima, S. Sugawara, M. Tamura, Y. Nish, and K. Kajita, *Journal of the Physical Society of Japan* **75**, 051010 (2006).

122 V. Petricek, M. Dusek, and L. Palatinus, in *The crystallographic computing system* (Institute of Physics, Praha, Czech Republic, 2006).

123 F. Demartin, P. Deplano, F. A. Devillanova, F. Isaia, V. Lippolis, and G. Verani, *Inorganic Chemistry* **32**, 3694 (1993).

124 R. Wojciechowski, K. Yamamoto, K. Yakushi, and A. Kawamoto, *Synthetic Metals* **135**, 587 (2003).

125 P. H. Svensson and L. Kloo, *Chemical Reviews* **103**, 1649 (2003).

126 M. C. Aragoni, M. Arca, F. Demartin, F. A. Devillanova, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis, S. Rizzato, and G. Verani, *Inorganica Chimica Acta* **357**, 3803 (2004).

127 K. N. Robertson, P. K. Bakshi, T. S. Cameron, and O. Knop, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **623**, 104 (1997).

128 P. Guionneau, C. J. Kepert, G. Bravic, D. Chasseau, M. R. Truter, M. Kurmoo, and P. Day, *Synthetic Metals* **86**, 1973 (1997).

129 A. Kobayashi, S. Katayama, and Y. Suzumura, *Science and Technology of Advanced Materials* **10**, 024309 (2009).