



**Faculté des Sciences
Département de chimie**

Thèse de Doctorat en Sciences

Spécialité chimie

GACEMI Aïssa

Thème :

**Ingénierie de nouveaux matériaux pour
l'optique non linéaire quadratique.
Les halogénothiocyanates.**

Soutenu publiquement 14 juin 2006

Devant le jury composé de :

DIBI Ammar	Professeur	Université de Batna	Président
IBANEZ Alain	Directeur de recherche	CNRS Grenoble	Examineur
BENFARHI Said	Maître de conférences	Université de Batna	Examineur
DADAMOUSA Belkhir	Maître de conférences	Université de Ouargla	Examineur
MOSSET Alain	Professeur	Université de Grenoble	Examineur
BENBERTAL Djamel	Professeur	Université de Laghouat	Rapporteur

Je dédie ce travail à la mémoire de mes chers parents

A toute ma famille

REMERCIEMENTS

*Je tiens sincèrement à remercier mes directeurs de thèse, **M. Alain Mosset** Professeur à l'université Joseph Fourier Grenoble (France), et **M. Djamal Benbertal** Professeur à l'université Amar Thelidji Laghouat (Algérie), d'avoir accepté de diriger mes travaux de recherche de thèse, pour leurs conseils, leur patience, leur disponibilité et leur sympathie tout au long de la thèse.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à **M. Ammar DIBI** Professeur à l'université de Batna (Algérie), qui m'a fait l'honneur de présider le jury de thèse de doctorat, et pour l'intérêt et le soutien chaleureux dont il a toujours fait preuve.*

*Je voudrais exprimer ma gratitude à **M. Alain Ibanez** Directeur de recherche CNRS Grenoble, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour avoir participé à mon jury de thèse.*

*Je suis très reconnaissant à **M. Benfarhi Said** Maître de conférences à l'université de Batna (Algérie), et à **M. Dadamoussa Belkhir** Maître de conférences à l'université de Ouargla (Algérie), d'avoir eu la gentillesse d'accepter de juger ce travail et de participer au jury.*

J'adresse aussi mes remerciements les plus sincères à Mme Isabelle Gautier-Luneau, Professeur à l'université de Joseph Fourier de Grenoble, et à Mme Muriel Bagieu-Beucher Maître de conférences en retraite et ex-chercheur au laboratoire de cristallographie de Grenoble pour leur précieuse aide dans la résolution structurale sur monocristal des différents composés préparés lors de cette thèse.

*Cette thèse s'est déroulée au **laboratoire de cristallographie CNRS Grenoble** et au **laboratoire de sciences fondamentales de Laghouat**. J'adresse mes sincères remerciements à tous les membres de ces deux laboratoires pour l'aide qu'ils m'ont apporté tout au long de ce travail. En particulier mes chers amis Bachir bentría, Mohamed Taouti et Djamal Guibaj qui m'ont accompagné durant la réalisation de cette thèse.*

Ce travail a été mené dans le cadre d'un accord programme CMEP (Comité Mixte d'Evaluation et de Prospection de la coopération interuniversitaire Franco-Algérienne). Je

-

tiens à remercier le CMEP pour avoir financier les stages de recherches effectués au sein du laboratoire de cristallographie CNRS Grenoble.

Je termine par un grand remerciement à ma femme, à mes enfants pour leur soutien constant et leur patience qu'ils m'ont témoigné.

ملخص :

إن الهدف من هذه الدراسة هو البحث عن بنيات جديدة لها خصائص في مجال البصريات غير الخطية والتي لها تطبيقات خصوصا في الأجهزة البصرية المتكاملة كمحولات التردد والمكثفات الكهرو-بصرية . كل هذه الأجهزة تستعمل كواجهة بين الدارات الالكترونية والفتونية .

سمح المسح البيبليوغرافي المنجز خلال هذا العمل من اختيار عائلة الثيوسينات المعدنية وذلك لإمكانية تحضيرها عند درجات حرارة غير عالية، وأنها أيضا لا تحتوي على جزيئات عضوية التي تحد من استقرار المواد حراريا وتفككها تحت أشعة ليزر .

تم خلال هذا البحث اصطناع عدد من المركبات الجديدة والتي تم تحديد بنياتها وخصائصها بواسطة الطرائق الفيزيائية المختلفة المستعملة في هذا المجال، من بين هذه المركبات:

$PbCl(SCN)$, $K_2HgBr_2(SCN)_2$, $NH_4[HgCl_2(SCN)]$, $NH_4[HgCl(SCN)_2]$, $Hg_2FeCl_3(SCN)_4$, $Hg_3FeCl_2(SCN)_6$, $Hg_4FeCl_4(SCN)_6$.

إن اصطناع مركبات ثنائية المعدن خاصة منها النظام حديد-زئبق سيضيف لموضوع البحث أهمية كبيرة مما سيفتح مجالا أوسع في التطلع إلى إمكانية اصطناع مركبات أخرى. بينت دراسة المركب $Hg_3FeCl_2(SCN)_6$ سهولة الحصول على بلورات من الحجم الكبير، مما يؤهل هذه المركبات للاستعمال في المجال البصري.

Résumé :

La présente étude a porté sur la recherche de nouvelles structures non centrosymétriques. Les propriétés visées en optique non linéaire (ONL) concernent plus particulièrement des applications en optique intégrée, domaine qui aura besoin au cours des prochaines années de nouveaux dispositifs comme des convertisseurs de fréquences optiques, des modulateurs électro-optiques assurant l'interface entre la microélectronique et la photonique.

L'étude bibliographique réalisée durant ce travail a conduit à choisir la famille des thiocyanates, matériaux susceptibles d'être préparés à basse température, et qui répondent parfaitement aux objectifs fixés initialement trouver des petits ligands minéraux asymétriques c'est à dire ne possédant pas d'entités organiques, car cette dernière stratégie est remise en cause du fait de la faible stabilité thermique, et donc de la faible stabilité sous irradiation laser de ces composés.

L'étude réalisée a débouché sur l'obtention de plusieurs phases nouvelles et bien cristallisées à savoir : $PbCl(SCN)$, $K_2HgBr_2(SCN)_2$, $NH_4[HgCl_2(SCN)]$, $NH_4[HgCl(SCN)_2]$, $Hg_2FeCl_3(SCN)_4$, $Hg_3FeCl_2(SCN)_6$ et $Hg_4FeCl_4(SCN)_6$. Chaque nouveau composé préparé est d'abord caractérisé par son diagramme de diffraction des rayons X sur poudre et son analyse chimique qualitative (ou pseudo qualitative) par EDAX. Si nécessaire, sa structure cristalline est ensuite déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal. Sa stabilité thermique est ensuite évaluée.

La préparation de thiocyanates bimétalliques apporte une grande ouverture à ce sujet. Le système le plus intéressant est le système mercure - fer . Le composé $Hg_3FeCl_2(SCN)_6$ semble cristalliser très facilement sous forme de cristaux millimétriques, sans précautions particulières à partir de la solution aqueuse. Il paraît donc être un bon candidat pour des études de cristallogenèse

Les résultats obtenus dans le cadre de ce large travail de synthèse ouvrent un vaste champ d'investigation vers d'autres complexes halogénés bimétalliques contenant un métal et un ion métallique potentiellement luminescent.

Mots clés : **Thiocyanates métalliques , Optique non linéaire , complexes de coordination ; Rayons X , Stabilité thermique**

Abstract

The aim of the present work is the search of new noncentrosymmetric structures materials for nonlinear optics (NLO). The targeted nonlinear optical (NLO) properties concern particularly applications in the field of integrated optics that require enhanced new devices such as switchers, optical frequency converters and electro-optical modulators as interface between microelectronic and photonic systems.

The literature survey conducted during this work led us to choose the thiocyanates family, materials which can be prepared at low temperature and which obey perfectly to the initially fixed objectives i.e. the use of small non-organic ligands.

The present study led to many new well crystallised phases which are: $PbCl(SCN)$, $K_2HgBr_2(SCN)_2$, $NH_4[HgCl_2(SCN)]$, $NH_4[HgCl(SCN)_2]$, $Hg_2FeCl_3(SCN)_4$, $Hg_3FeCl_2(SCN)_6$ et $Hg_4FeCl_4(SCN)_6$. Every new material has been characterized by powder X-ray diffraction and EDAX chemical analysis. If necessary, the crystallographic structure is then determined by means of single crystal X-ray diffraction. Thermal stability of all these compounds has also been studied .

The preparation of bimetallic thiocyanates provides a big opening in this field. The most important system is mercury-iron thiocyanates. The compound $Hg_3FeCl_2(SCN)_6$ crystallises very easily into millimetric single crystals from aqueous solution without any particular precautions. It is hence a good candidate for crystal growth.

The achieved results during this large work of synthesis and characterisation opens a wide field of investigation towards new bimetallic-halogen complexes containing one potentially luminescent metal ion.

Key words: **Metallic thiocyanates, Nonlinear optics, coordination chemistry, X-ray diffraction, thermal stability.**

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Depuis sa découverte au début des années 60, le LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) a permis de mettre en évidence une multitude de nouveaux modes d'interaction entre la matière et les ondes lumineuses, donnant ainsi naissance à de nouveaux domaines de l'optique : l'optique quantique, l'optique non linéaire, les télécommunications optiques. L'invention du laser a bouleversé de nombreux secteurs de la recherche et de l'industrie, dans les domaines de la physique, de la chimie et de la biologie.

La recherche de nouveaux cristaux est un domaine en pleine effervescence et reste une des sources d'innovation pour le développement des systèmes optiques et électroniques. Ces cristaux sont utilisés en effet dans la plupart des systèmes optique, électronique ou électro-optique dans les technologies de pointe. Enfin, des cristaux à propriétés non linéaires sont développés pour la réalisation de nouveaux convertisseurs de fréquence par doublage de fréquence ou accord de phase.

Le besoin en convertisseurs de fréquence travaillant entre 0,2 et 12 μ m conduit, depuis de nombreuses années, à de nombreuses recherches en ingénierie de cristaux efficaces en optique non linéaire (ONL). Ces cristaux permettent de générer des longueurs d'onde bien précises dans les fenêtres de transparence atmosphériques à partir de lasers commerciaux. Comme le montre la figure 1:

- ◆ la bande I (0,2 – 1,7 μ m) couvre le domaine UV – visible et le début de l'infra-rouge, à l'exception des bandes d'absorption de l'eau
- ◆ la bande II (3 - 5 μ m) couvre le proche infra-rouge
- ◆ la bande III (8 – 12 μ m) couvre l'infra-rouge plus lointain.

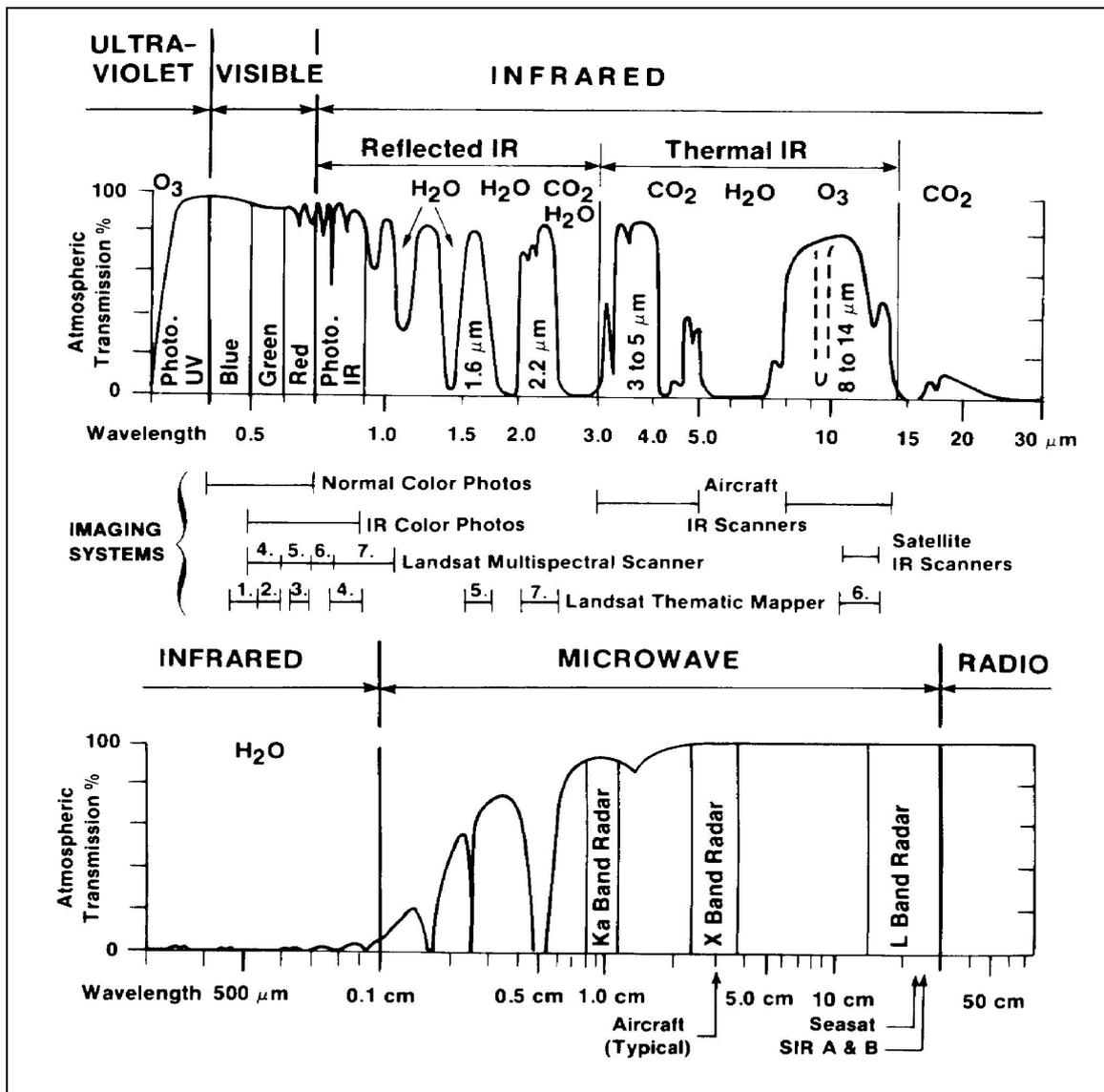


Figure 1 : Fenêtres de transparence de l'atmosphère [1]

Des applications existent sur l'ensemble du spectre, tout spécialement dans la bande I à 1,5 μm , longueur d'onde qui correspond aux applications liées aux télécommunications [2] [3]. Le tableau 1 donne quelques exemples de matériaux commerciaux avec leur domaine de transmission et des exemples d'applications [4].

Tableau 1: matériaux ONL commercialisés.

Matériau	Domaine de transmission μm	Applications
LiB₃O₅ (LBO)	0,16 – 3,3	Génération d'harmoniques de lasers haute puissance et OPO pompé par un laser Nd:YAG dans le domaine 295 - 3000 nm
β – BaB₂O₄ (BBO)	0,19 – 3,3	Génération d'harmoniques de lasers état solide et à colorant dans le domaine 200-532 nm OPO pompé par un laser Nd:YAG dans le domaine 295 - 3000 nm
KTiO(PO₄) (KTP)	0,38 – 4,4	Génération d'harmoniques dans les domaines UV et VIS
LiNbO₃	0,4 – 4,5	SHG et OPO pompé par un laser Nd:YAG
LiIO₃	0,3 – 6,0	Deuxième et troisième harmoniques du laser Nd:YAG, mélange de fréquences dans le domaine 3 - 5 μm
AgGaS₂	0,53 - 12	Génération d'harmoniques et mélange de fréquences dans le domaine 3 - 9 μm
AgGaSe₂	0,73 - 18	SHG de lasers CO ₂ , OPO dans le domaine 3 - 12 μm
GaSe	0,65 - 18	SHG de lasers CO et CO ₂ , DFM dans le domaine 7 - 16 μm
CdSe	0,75 - 25	Mélange de fréquences avec émission à longueur d'onde variable jusqu'à 25 μm

(SHG : Second Harmonic Generation ; OPO : Optical Parametric Oscillators)

Dans cette liste, le niobate de lithium LiNbO₃ est certainement le plus utilisé industriellement en raison de la grande variété d'applications possibles. Ce matériau possède de remarquables propriétés ferroélectriques, électro-optiques, piézoélectriques et non linéaires. C'est un des matériaux électro-optiques les mieux caractérisés et les techniques de cristallogénèse permettent de préparer de gros monocristaux de très grande qualité (figure 2).



Figure 2 : monocristaux de LiNbO₃.

Les applications qui utilisent le très fort coefficient non linéaire de LiNbO₃ sont les OPOs et le mélange de fréquences pour générer des longueurs d'onde réglables dans l'infrarouge. LiNbO₃ est particulièrement efficace en génération de seconde harmonique de diodes lasers basse puissance dans le domaine 1,3 à 1,55µm.

Les oscillateurs paramétriques optiques (OPOs) (figure 3) sont des dispositifs optiques pompés par un laser pour produire deux longueurs d'onde, appelées signal et « idler », différentes de celle du laser de pompage. Les OPOs peuvent être employés pour modifier la longueur d'onde de lasers à fréquence fixe de façon à obtenir une longueur d'onde spécifique ou à produire une longueur d'onde réglable. Du fait du développement rapide de la technologie des lasers de pompage et des cristaux ONL, les OPOs représentent certainement le futur des sources de lumière cohérente.



Figure 3 : OPO basé sur un cristal de β – BaB₂O₄ et pompé par un laser Nd:YAG

Un autre type d'applications est basé sur l'effet Pockels. Cet effet électronique induit une variation linéaire de l'indice de réfraction par application d'un champ électrique et la réponse est beaucoup plus rapide que celle des dispositifs basés sur des variations acoustiques. Les cellules de Pockels comportent des composants utilisant des cristaux spécifiques (KDP, LiNbO₃, etc.). Ils agissent comme des interrupteurs de lumière ultra-rapides et permettent la génération d'impulsions courtes. Le choix de meilleurs cristaux pour les cellules de Pockels est déterminé par la longueur d'onde opérationnelle et des conditions spécifiques telles que le seuil de dommage, la puissance moyenne, le taux de répétition....

L'une des applications les plus intéressantes des matériaux ONL se situe dans le domaine de l'environnement. Plus particulièrement la qualité de l'air est un des problèmes majeurs rencontrés à l'heure actuelle dans les villes en terme de santé publique. Pour lutter plus efficacement contre la pollution atmosphérique il est important de mieux la quantifier. Les matériaux ONL peuvent être utilisés dans des systèmes comme le LIDAR (Light Detection And Ranging) ou DIAL (Differential Absorption LIDAR) pour la détection, à distance et *in situ*, d'aérosols ou d'agents chimiques.

Plusieurs gaz toxiques et/ou à effets de serre sont optiquement actifs (absorbants) dans la gamme de longueur d'onde 3-5 μ m comme le montre la figure 4 [3]. Ils offrent ainsi des « signatures » uniques de leur présence.

Puisque l'atmosphère terrestre est particulièrement transparente dans cette région du spectre lumineux, elle offre la possibilité d'effectuer la détection à distance de ces gaz. D'autant plus que cette région du spectre électromagnétique se trouve dans la gamme de longueurs d'ondes à danger minimal pour l'œil humain [5].

Les systèmes de détections mentionnés plus haut doivent utiliser des sources laser couvrant la gamme de longueurs d'ondes 3-5 μ m et être accordables d'une façon très précise sur les longueurs d'onde d'absorption des gaz à détecter. Ces sources sont construites autour d'un oscillateur paramétrique optique OPO utilisant un cristal ONL. Dans le système DIAL, le faisceau laser, réglé sur la raie d'absorption du gaz à détecter, subit une réduction d'intensité si le gaz en question est présent sur son chemin aller-retour. La source laser est ensuite réglée sur une autre longueur d'onde très proche où le signal laser est très peu absorbé. La différence entre les deux intensités est ensuite utilisée pour déduire la concentration du gaz étudié. Cette technique a récemment permis la détection de concentrations de l'ordre de 0,02ppm de gaz comme CH₄ ou C₂H₆ [6].

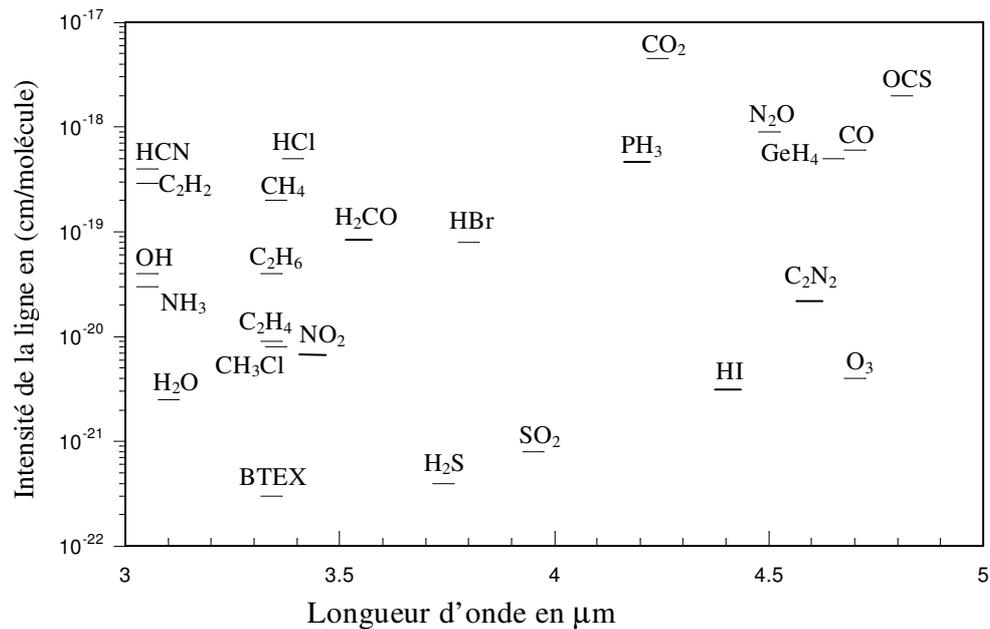


Figure 4: Position et intensité des lignes spectroscopiques des principaux gaz toxiques et polluants présents dans l'atmosphère dans la gamme IR 3-5 μm

Ces quelques exemples d'applications montrent l'intérêt, et la nécessité, de mettre au point de nouveaux matériaux ONL afin de compléter la panoplie déjà existante. En particulier, les matériaux transparents dans les fenêtres II et III sont très peu nombreux. Les matériaux déjà produits ou à l'étude sont souvent des composés difficiles à préparer à l'état de monocristaux de qualité, comme AgGaSe_2 et ZnGeP_2 , ou des composés peu stables chimiquement, comme CsGeCl_3 . Ce travail de thèse se situe donc dans ce cadre et porte sur l'étude des thiocyanates et, plus particulièrement, des halogénothiocyanates.

La thèse s'articule autour de cinq chapitres et organisée de la façon suivante :

Dans le premier chapitre, nous présentons un rappel général sur l'optique non linéaire dans les matériaux. Dans le cadre de ce travail, nous avons réalisé un état de l'art sur les principales familles de matériaux déjà étudiés, voire commercialisés, pour l'ONL.

Le second chapitre est consacré à l'étude et la description de la structure du chlorothiocyanate de plomb anhydre, $\text{PbCl}(\text{SCN})$, ainsi qu'à l'étude thermique de ce matériau.

Le troisième chapitre expose l'étude et la description de la structure de $\text{K}_2\text{HgBr}_2(\text{SCN})_2$, ainsi que son étude thermique.

Dans le quatrième chapitre, les structures des cristaux $\text{NH}_4[\text{HgCl}_2(\text{SCN})]$ et $\text{NH}_4[\text{HgCl}(\text{SCN})_2]$ sont décrites. Suivies des études thermiques des deux matériaux.

Le dernier chapitre porte sur les résultats obtenus dans la préparation et l'étude structurale d'halogéno thiocyanates bimétalliques $\text{Hg}_2\text{FeCl}_3(\text{SCN})_4$ et $\text{Hg}_3\text{FeCl}_2(\text{SCN})_6$.

Références bibliographiques

- [1] http://www.unige.ch/ses/geo/cours/td/cours/html/Chap2_cours_td03.html
- [2] G.D. Boyd, E. Buehler, F.G. Storz, J.H. Wernick, IEEE J. Quantum Electronics, vol 8, 419, 1972.
- [3] W. Chen, G. Mouret, D. Boucher, F.K. Tittel, Appl. Phys. B, 72, 873, 2001.
- [4] V.G. Dmitriev, G.G. Gurzadyan, D.N. Nikogosyan, Handbook of Nonlinear Optical Crystals, Springer Series in Optical Sciences, Vol. 64 (1991) Ed. A.E Siegman, Springer Verlag.
- [5] Shan D., Spuler, S. M. Spuler, Appl. Opt. 43(9), 3915, 2004.
- [6] A. J. Sedlacek I., K. W. Fischer E., Proceedings SPIE, 3757, 142, 1999.

Sommaire

Chapitre I

Matériaux pour l'optique non linéaire

I.1.	Introduction	14
I-2.	Généralités sur l'optique non linéaire quadratique.	14
I-2.1.	• Interaction matière-rayonnement	14
I-2.2	• Exemples de phénomènes optiques non-linéaires	16
I-2.3	• Efficacité non linéaire quadratique	17
I-3	Tenseur susceptibilité électrique du second ordre $\chi^{(2)}$ et tenseur d	18
I-4-	Les conditions nécessaires pour l'activité optique quadratique	20
I-5.	Matériaux pour l'optique non linéaire	21
I-5-1.	• Historique	21
I-5-2	• Des matériaux pour l'optique non linéaire quadratique	23
	• Les niobates	24
	• Les phosphates	25
	• Les borates	27
	• Les iodates	27
I-6.	But du présent travail	29
I-6-1.	• Les iodates	30
I-6-2.	• Les thiocyanates	32

Chapitre II

Etude du chlorothiocyanate de plomb PbCl(SCN)

II-1.	Introduction	48
II-2	Préparation et caractérisation sur poudre	49
II-3	Analyse thermique différentielle (DSC)	50
II-4	Détermination de la structure de PbCl(SCN)	52
II-5	Description de la structure de PbCl(SCN)	55
II-5-1	• Environnement du plomb	55
II-5-2	• Géométrie et environnement du groupe thiocyanate	57
II-5-3	• Structure cristalline de PbCl(SCN)	58
II-6	Conclusion	60

Chapitre III

Etude du bromothiocyanate de potassium et de mercure $K_2HgBr_2(SCN)_2$

III-1	Introduction	63
III-2	Préparation et caractérisation sur poudre	64
III-3	Analyse thermique différentielle	65
III-4	Détermination de la structure de $K_2HgBr_2(SCN)_2$	67
III-5	Description de la structure de $K_2HgBr_2(SCN)_2$	71
III-5-1	• Environnement du mercure	71
III-5-2	• Description moléculaire de la structure	71
III-5-3	• Coordination des anions thiocyanate et bromure	72
III-5-4	• Environnement des cations potassium	73
III-5-5	• Structure cristalline de $K_2HgBr_2(SCN)_2$	75
III-6	Conclusion	76

Chapitre IV : Synthèses et caractérisations des chlorothiocyanates de mercure et d'ammonium : $NH_4 [HgCl_2 (SCN)]$ et $NH_4 [Hg Cl (SCN)_2]$

IV.1	Introduction	79
IV-2	Préparations et caractérisations	80
IV-2-1.	• $NH_4 [HgCl_2 (SCN)]$	80
IV-2-2	• $NH_4 [HgCl (SCN)_2]$	81
IV-3	Etude de la structure cristalline	83
IV-3-1	• Enregistrement et affinements des données	83
IV-3-2	• Description de la structure de $NH_4[HgCl_2(SCN)]$ (composé 1)	88
IV-3-3	• Description de la structure de $NH_4[HgCl(SCN)_2]$ (composé 2)	90
IV-4	Commentaires sur les propriétés ONL du composé 1	91
IV-5	Etude thermique par DSC	92
IV-5-1	• $NH_4 [HgCl_2 (SCN)]$	92
IV-5-2	• $NH_4 [Hg Cl (SCN)_2]$	95
IV-6	Conclusion	97

Chapitre V : Etude des thiocyanates de fer et de mercure
Caractérisation structurale de $\text{Hg}_3 \text{Fe Cl}_2 (\text{SCN})_6$ et $\text{Hg}_2 \text{Fe Cl}_3 (\text{SCN})_4$

V.1	Introduction	101
V-2	Préparations et caractérisations	101
V-2-1	Essais avec l'ion Fe^{3+}	101
V-2-2	Essais avec les autres ions	106
V.3	Etudes structurales sur monocristal	107
V-3-1	Enregistrement et affinements des données	107
V-3-2	Description de la structure de $\text{Hg}_3 \text{Fe Cl}_2 (\text{SCN})_6$ (composé 2)	112
V-4	Commentaires sur les propriétés ONL	116
V-5	Etude thermique par DSC	117
V-6	Conclusion	121
	Conclusion générale	125
	Annexes : techniques de caractérisation	129

Chapitre I

Matériaux pour l'optique non linéaire

I.1. Introduction

Le phénomène de Génération de Seconde Harmonique (GSH) fut observé pour la première fois en 1961 par Franken et al. dans un cristal non centrosymétrique de quartz [1], quelques années à peine après l'invention du laser (1959). Abordée initialement exclusivement en laboratoire, l'optique non linéaire est devenue par la suite une technique favorisant la recherche dans des domaines aussi variés que l'optoélectronique, la microscopie optique ou électronique en transmission.

L'avènement des lasers a permis l'obtention de sources lumineuses de très forte intensité. En effet, les sources lumineuses classiques disposent d'un champ électrique de l'ordre de 10^3 V/cm alors que le champ électrique d'un faisceau laser peut atteindre 10^7 V/cm à 10^{10} V/cm. Sous l'effet de champs si intenses, les interactions rayonnement-matière ne sont plus linéaires. La génération de deuxième harmonique résulte de la partie de la réponse variant de manière quadratique. Elle correspond à un processus selon lequel un milieu matériel, soumis à un champ électromagnétique de fréquence ω , subit une polarisation qui à son tour engendre une onde à la fréquence 2ω .



Figure I-1 : Conversion de fréquence par un cristal non-linéaire.

Alternative au laser Argon à 488 nm.

I-2. Généralités sur l'optique non linéaire quadratique.

I-2.1. Interaction matière-rayonnement

L'ensemble des phénomènes résultant d'une interaction rayonnement - matière ayant une réponse diélectrique non linéaire en fonction de l'excitation est regroupé sous l'appellation : Optique Non Linéaire.

Lorsqu'un matériau est soumis à l'action d'une onde électromagnétique, il est le siège d'une polarisation induite qui détermine entièrement la réponse à l'excitation du rayonnement.

Pour de faibles intensités, la polarisation induite est directement proportionnelle à l'amplitude du champ électrique extérieur. La réponse optique du matériau est considérée comme linéaire. Dans un milieu linéaire, la polarisation macroscopique induite par une onde optique s'exprime de façon linéaire en fonction du champ électrique sous la forme :

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \varepsilon_0 \cdot \chi^{(1)} \cdot \vec{E} \quad \text{(I-1)}$$

\vec{P}_0 : polarisation spontanée du matériau

$\chi^{(1)}$: tenseur de susceptibilité diélectrique linéaire d'ordre 1, sans dimension.

ε_0 : $\approx 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ représente la permittivité diélectrique du vide.

\vec{P} : polarisation linéaire, l'unité associée à \vec{P} est le Coulomb par mètre carré [C.m^{-2}].

Ainsi la susceptibilité diélectrique linéaire $\chi^{(1)}$ ne permet pas de coupler les ondes traversant le milieu. Les ondes électromagnétiques traversent le milieu sans changement de fréquence et sans influence mutuelle. C'est le domaine de l'optique linéaire. L'indice de réfraction du milieu n , généralement un tenseur d'ordre deux, est lié à la susceptibilité électrique linéaire par $n = \sqrt{1 + \chi^{(1)}} = \sqrt{\varepsilon_r}$ où ε_r est la permittivité relative du milieu.

En présence d'une onde plus intense, un signal non linéaire, qui n'est plus négligeable, se superpose amenant ainsi une distorsion du signal. Après excitation par un champ \vec{E} de fréquence ω , une réponse non linéaire oscillant à ω mais aussi à $2\omega, 3\omega \dots$ va alors apparaître. Il s'agit d'un phénomène de génération d'harmoniques.

La polarisation \vec{P} doit alors être développée en fonction des puissances croissantes du champ électrique \vec{E} :

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \varepsilon_0 \cdot \chi^{(1)} \vec{E} + \varepsilon_0 \cdot \chi^{(2)} \vec{E} \otimes \vec{E} + \varepsilon_0 \cdot \chi^{(3)} \vec{E} \otimes \vec{E} \otimes \vec{E} + \dots = \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots \quad \text{(I-2)}$$

$$\vec{P} = \vec{P}^L + \vec{P}^{NL}$$

- $\chi^{(n)}$: susceptibilité électrique d'ordre n (tenseur de rang n+1).
- Le terme $\epsilon_0 \chi^{(2)} E^2$ est appelé polarisabilité quadratique.
- Le terme $\epsilon_0 \chi^{(3)} E^3$ est appelé polarisabilité d'ordre 3...etc.

Dans le système d'unités internationales SI, les susceptibilités d'ordre deux et trois s'expriment en $(m.V^{-1})$ et $(m^2.V^{-2})$, respectivement.

I-2.2. Exemples de phénomènes optiques non-linéaires

Les effets optiques non-linéaires sont liés à des interactions entre photons de fréquences identiques ou différentes, pour produire de nouveaux photons dont la fréquence est une combinaison des fréquences incidentes. On appelle « interaction paramétrique » l'interaction entre deux ondes provoquée par la non-linéarité d'un milieu, sans que ce milieu lui-même absorbe ou fournisse de l'énergie.

Les principaux phénomènes d'optique non linéaire quadratique sont :

- génération de second harmonique $\omega + \omega \Rightarrow 2\omega$:

Dans un milieu transparent doué d'une polarisation non linéaire P , une interaction paramétrique peut donc avoir lieu sans échange d'énergie avec le milieu. Le cas le plus simple est la production d'harmoniques du faisceau incident aboutissant au doublement de fréquence. Le terme $\vec{E} \otimes \vec{E}$ de l'équation (I-2), montre que, pour un rayon incident $E_\omega = A \cdot \cos \omega \cdot t$, la polarisation non-linéaire du second ordre est $P_2 = \chi^{(2)} A^2 \cos^2 \omega t$ soit $P_2 = \frac{1}{2} \chi^{(2)} A^2 (1 + \cos 2\omega t)$. Le terme $\frac{1}{2} \chi^{(2)} A^2$ correspond à la rectification optique, et le terme $\frac{1}{2} \chi^{(2)} A^2 \cos 2\omega t$ donne naissance à une onde lumineuse $E_{2\omega}$. Le rayon laser incident de fréquence ω se combine à lui même pour donner un rayon émergent de fréquence double.

Des doubleurs de fréquence peuvent en particulier transformer un rayon infra-rouge en un rayon visible.

Pour une interaction de somme de fréquence $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$, la polarisation quadratique s'écrit :

$$\vec{P}_{w_3}^{(2)} = \epsilon_0 \cdot \chi^{(2)}(w_3) \cdot \vec{E}_{w_1} \otimes \vec{E}_{w_2} \quad (\text{I-3})$$

- rectification optique $\omega - \omega \Rightarrow 0$
si $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ alors $\vec{P}_{w_3}^{(2)}$ a une composante statique ($\omega_2 = 0$) qui produit un champ électrique continu dans le matériau.
- somme, différence et mélange de fréquences $\omega \pm \omega \Rightarrow \omega_3$:
les deux composantes de la polarisation quadratique vont rayonner des ondes de pulsation somme et différence.
- oscillation et amplification paramétriques $-\omega_1 + \omega_2 \Rightarrow \omega_3$:
un faible signal optique (ω_1) se couple avec un faisceau pompe intense (ω_2) et produit une onde appelée l'idler (ω_3). Cet idler va à son tour se combiner avec la pompe pour amplifier le signal ($\omega_2 - \omega_3 = \omega_1$).
- effet Pockels (effet électro-optique linéaire) $0 + \omega \Rightarrow \omega$:
l'application d'un champ continu à un matériau ($\omega_1 = 0$) affecte ses propriétés optiques en modifiant sa polarisation.

Tout d'abord, il est important de noter que Friedrich Pockels a découvert l'effet qui porte son nom en 1893 [2]. Pourtant son application dans les télécommunications n'a vu le jour que très récemment. F. Pockels a remarqué qu'en appliquant un champ électrique intense dans un cristal l'indice de réfraction de ce dernier variait linéairement en fonction du champ E appliqué. Pockels a fait sa découverte avec un cristal de quartz mais les cristaux utilisés aujourd'hui sont des cristaux de niobate de lithium, beaucoup plus performants que ceux de quartz.

L'effet électro-optique ou *effet* Pockels est un effet du second ordre, représenté par $\chi^{(2)} E_\omega \cdot E_0$. Il donne lieu à une variation de l'indice de réfraction du matériau proportionnelle au champ électrique. Un matériau présentant un fort indice non-linéaire de second ordre est par conséquent susceptible d'être intégré dans un dispositif optique actif en tant que modulateur ou commutateur optique.

I-2.3. Efficacité non linéaire quadratique

La GSH permet le doublage de la fréquence de l'onde incidente ω se propageant dans le milieu non-linéaire considéré. Il est intéressant de noter que la GSH ne peut avoir lieu

que dans des matériaux non centrosymétriques. Seuls les cristaux non centrosymétriques présentent un tenseur $\chi^{(2)}$ non nul.

Lors de la première observation de génération de second harmonique réalisée par Franken et ses collaborateurs [1], le rendement de conversion du faisceau incident (694,3 nm) en un rayonnement de second harmonique (~ 347.1 nm) était très faible soit de l'ordre de 10^{-8} .

L'efficacité d'un matériau en génération de seconde harmonique dépend de l'amplitude de l'onde de polarisation quadratique macroscopique $\vec{P}_{2\omega}$ que l'on peut y créer. Cela correspond, au niveau microscopique, à la possibilité d'induire des dipôles importants ayant de plus une force d'oscillateur élevée. Or ces deux propriétés tendent à s'exclure. Ainsi, les électrons mis en jeu dans les liaisons covalentes présentent des forces d'oscillateur élevées mais des polarisabilités faibles. En revanche, les électrons π présents, par exemple, dans les cycles aromatiques sont facilement polarisables mais présentent des forces d'oscillateur plus réduites. De plus, il faut que la disposition de ces dipôles microscopiques conduise à une contribution constructive au niveau macroscopique.

I-3. Tenseur susceptibilité électrique du second ordre $\chi^{(2)}$ et tenseur d .

L'efficacité macroscopique est représentée dans l'équation (I-3) par le tenseur de susceptibilité électrique quadratique $\chi^{(2)}$. On utilise plus généralement le tenseur [d] défini par :

$$\chi^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega) = 2 \cdot d_{ijk}(-2\omega, \omega, \omega) \quad \text{(I-4)}$$

Comme l'ensemble des tenseurs exprimant les propriétés optiques d'un matériau, $\chi^{(2)}$ et [d] peuvent être représentés dans le repère formé par les axes diélectriques x, y et z. Ces axes sont définis comme le repère dans lequel le tenseur de susceptibilité électrique linéaire $\chi^{(1)}$ est diagonal :

$$\chi^{(1)} = \begin{bmatrix} \chi_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{33} \end{bmatrix} \quad \text{(I-5)}$$

On peut ainsi définir les trois indices de réfraction principaux par :

$$n_x = \sqrt{1 + \chi_{11}^{(1)}} ; n_y = \sqrt{1 + \chi_{22}^{(1)}} ; n_z = \sqrt{1 + \chi_{33}^{(1)}} \quad (\text{I-6})$$

Dans l'équation (I-3), le produit tensoriel $\vec{E}_1 \otimes \vec{E}_2$ est un vecteur à six composantes et le tenseur $\chi^{(2)}$ est de rang 3 constitué de 27 éléments $\chi_{ijk}^{(2)}$ suivant les axes $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ d'un repère cartésien. Dans le domaine de fréquences hors résonance, Kleinmann a démontré que le tenseur $\chi^{(2)}$ est symétrique par rapport aux permutations des trois indices ijk [3]. Ainsi $\chi_{xxy}^{(2)} = \chi_{xyx}^{(2)}$ et $\chi_{xxz}^{(2)} = \chi_{zxx}^{(2)}$ etc.

Les composantes de la polarisation à 2ω suivant les trois axes d'un repère cartésien $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ s'expriment alors sous la forme d'une matrice 3×6 :

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \frac{\epsilon_0}{2} \begin{bmatrix} \chi_{xxx} & \chi_{xyy} & \chi_{xzz} & \chi_{xyz} & \chi_{xxz} & \chi_{xxy} \\ \chi_{yxx} & \chi_{yyy} & \chi_{yzz} & \chi_{yyz} & \chi_{yxz} & \chi_{yyx} \\ \chi_{zxx} & \chi_{zyy} & \chi_{zzz} & \chi_{zyz} & \chi_{zxz} & \chi_{zxy} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_y E_z \\ 2E_x E_z \\ 2E_x E_y \end{bmatrix} \quad (\text{I-7})$$

Suivant la symétrie du milieu considéré, certaines composantes du tenseur peuvent s'annuler. Dans le cas particulier des matériaux centrosymétriques, tous les termes dans le tenseur de susceptibilité d'ordre deux sont nuls.

Certains auteurs utilisent la notation d_{iL} au lieu des composantes du tenseur d'ordre deux et la relation qui la lie à la précédente est : $\chi_{ijk}^{(2)} = 2d_{iL}$ [4].

Dans cette notation contractée, la correspondance $(jk) \rightarrow L$ est :

$$xx=1 \quad yy=2 \quad zz=3 \quad yz=zy=4 \quad xz=zx=5 \quad xy=yx=6$$

D'où la transformation de l'équation (I.7) :

$$\begin{bmatrix} P_x(2\omega) \\ P_y(2\omega) \\ P_z(2\omega) \end{bmatrix} = \epsilon_0 \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix} \quad (\text{I-8})$$

Les conditions de Kleinmann conduisent à la réduction du nombre d'éléments du tenseur d de 18 à 10, parce que : [4]

$$d_{21} = d_{16}; \quad d_{24} = d_{32}; \quad d_{31} = d_{15};$$

$$d_{13} = d_{35}; \quad d_{12} = d_{26}; \quad d_{23} = d_{34};$$

$$d_{14} = d_{36} = d_{25}.$$

La symétrie cristalline du matériau réduit considérablement le nombre d'éléments non nuls du tenseur d . Parmi les 32 classes cristallines, 21 sont non-centrosymétriques. Leurs tenseurs d , et en particulier les éléments non nuls, sont répertoriés dans les livres d'optique non linéaire [4] [5].

I-4- Les conditions nécessaires pour l'activité optique quadratique :

Les résultats encourageants d'utilisation de cristaux à propriétés non linéaires ont déclenché le développement de nombreux cristaux. Les cristaux candidats à ce type d'applications doivent avoir les propriétés suivantes :

1. Non- linéarité adéquate et suffisante
2. Transparence optique dans le domaine d'application
3. Biréfringence (élevée) suffisante pour l'accord de phase
4. Coefficients électro-optiques élevés
5. Bonne qualité cristallographique
6. Stabilité thermique des propriétés optiques
7. Résistance suffisante aux dommages optiques
8. Cristallogénèse aisée, bonne tenue mécanique des cristaux

I-5. Matériaux pour l'optique non linéaire

I-5-1. Historique

En 1961 Franken et al. [1] mettaient en évidence le phénomène de doublement de fréquence (ou génération de deuxième harmonique) dans un cristal de quartz. L'optique non linéaire s'est alors rapidement développée avec caractérisation d'autres cristaux minéraux non centrosymétriques comme, par exemple, KH_2PO_4 , LiNbO_3 et KTiOPO_4 . Leur grande stabilité (thermique, chimique et mécanique), leur fenêtre de transparence étendue en longueurs d'onde ainsi que des cristallogénèses bien maîtrisées conduisent à des échantillons de très bonne qualité optique.

Cependant, leurs coefficients non linéaires quadratiques sont nettement inférieurs à ceux de certains cristaux organiques moléculaires mis en évidence dans les années 80. Les cristaux organiques utilisés sont constitués de molécules dites conjuguées à transfert de charges. Ce sont des molécules qui laissent la possibilité aux charges partielles de se déplacer le long des doubles liaisons. Ces chromophores dipolaires sont constitués d'un ensemble d'électrons π délocalisés (cycles aromatiques, doubles liaisons éthyléniques...) relié à un groupement électro-donneur (D) et à un groupement électro-accepteur (A) (molécules "push-pull" figure I-2).

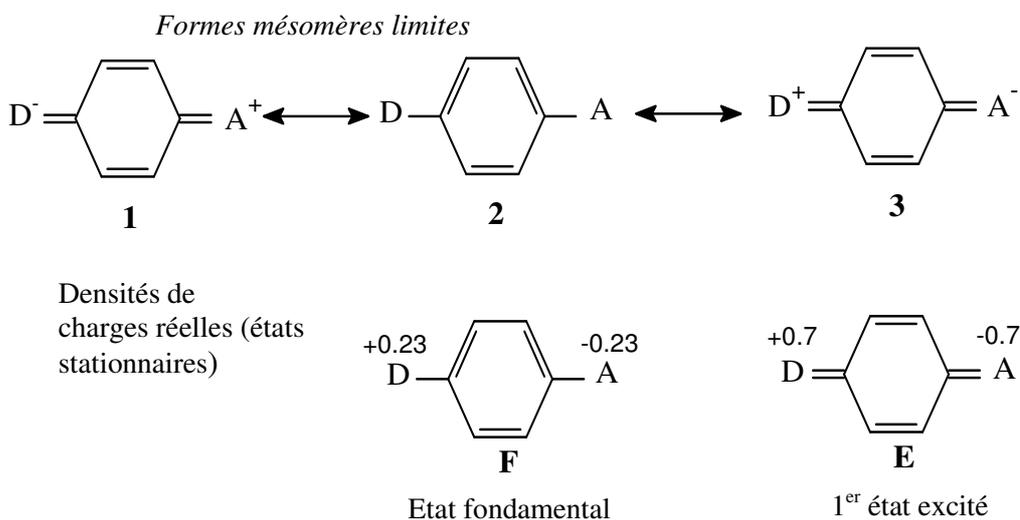


Figure I-2 représentation schématique d'une molécule du type "pousser- tirer"

L'activité de ces molécules s'est trouvée améliorée par des systèmes délocalisés plus longs. Lorsque ces molécules interagissent avec le champ électromagnétique incident, la

mobilité des électrons est favorisée dans le sens $\mathbf{D} \rightarrow \mathbf{A}$ et atténuée dans le sens inverse (diode moléculaire).

Les coefficients non linéaires de certains matériaux sont présentés dans le tableau (I-1). Les cristaux organiques ont ainsi suscité l'intérêt de nombreuses équipes de recherche [6], [7]. Cependant, aucun dispositif optique basé sur des cristaux organiques n'a jusqu'à présent été utilisé au niveau industriel. Ceci est dû à leurs stabilités (thermique, chimique, photochimique et mécanique) insuffisantes. Par ailleurs, la vibration de la liaison C-H limite le domaine de transparence dans l'infrarouge vers $2\mu\text{m}$.

Tableau I-1 : comparaison de quelques propriétés optiques de cristaux minéraux et de cristaux organiques. [8]

Matériaux	Coefficients $ d_{ij} $ (pm/V)	Domaine de transparence (nm)	Seuil de dommage (GW/cm ²)	Références
LiNbO ₃	$d_{15}=5,4$ $d_{22}=2,8$	400-5000	0,1 (1064 nm, 12ns)	[9]
KTiOPO ₄	$d_{11}=1,4$ $d_{24}=2,65$ $d_{33}=10,7$	350-4500	0,16 (1064 nm, 12ns)	[6] [10] [11]
β -BaB ₂ O ₄ (BBO)	$d_{11}=1,7$	190-3000	10 (1064 nm)	[12] [13]
Urée	$d_{36}=0,96$	210-1400	5 (1064 nm)	[14]
MNA	$d_{11}=251$ $d_{12}=38$	480-2000	0,2 (1064 nm)	[15]
NNP	$d_{21}=82,5$ $d_{22}=30,6$	480-2000	0,05 (1064 nm)	[16] [7]
MAP	$d_{21}=16,8$ $d_{22}=18,4$ $d_{23}=3,7$	500-2500	3 (1064 nm)	[17]
POM	$d_{14}=d_{25}=d_{36}=9,63$	500-1700	2 (1064 nm) 0,15 (532 nm)	[18]
MMONS	$d_{24}=71$ $d_{33}=184$	510-2100		[19]
MNBA	$d_{11}=452$	500-2000		[20]

Abréviations utilisées

MNA :	2-méthyl-4-nitroaniline.
NNP :	N-(4-nitrophényl)-L-prolinol.
MAP:	méthyl-2-(2-4-dinitrophényl)aminopropanoate.
POM:	3-méthyl-4-nitropyridine-N-oxyde.
MMONS :	3-méthyl-4-méthoxy-4'-nitrostilbène.
MNBA:	N-(4'-nitrobenzylidène)-3-acétamino-4méthoxyalinine.

L'ingénierie cristalline de nouveaux matériaux hybrides, développée dès le début des années 90 au Laboratoire de Cristallographie du CNRS à Grenoble, est une alternative qui tend à cumuler les avantages des cristaux minéraux (stabilité, transparence) et organiques (hyperpolarisabilité élevée). Les matériaux hybrides organo-minéraux contiennent des entités moléculaires organiques dérivées des nitroanilines ou nitropyridines très efficaces en ONL qui sont accrochées solidement dans des matrices hôtes minérales. Ces matériaux ont fait l'objet d'étude structurale et de tests d'efficacité ONL, mais leurs faibles stabilités thermiques mettent un frein à leurs utilisations. [21] [22] [23] [24] [25] [26] [27] [28] 29]. Quelques aspects de cette recherche sont développés au paragraphe I-6.

I-5-2. Des matériaux pour l'optique non linéaire quadratique.

Depuis Franken, de nombreux matériaux non linéaires ont été synthétisés et largement explorés dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Il s'agit essentiellement de cristaux minéraux : oxydes et sels inorganiques. En particulier des monocristaux de niobates et de tantalates qui possèdent d'excellents coefficients électrooptiques.

Dans le cas des cristaux minéraux, les électrons de valence qui interviennent dans les processus ONL sont mis en jeu dans des liaisons iono-covalentes. Ces électrons fortement impliqués dans les liaisons chimiques sont peu polarisables. Ils ne limitent donc pas la fenêtre de transparence mais sont responsables des faibles coefficients d_{ij} du tenseur de susceptibilité quadratique obtenus pour les cristaux minéraux (tableau I-1).

Les propriétés physiques de ces matériaux permettent d'avoir un large domaine d'application dans les systèmes optiques utilisés pour la modulation, la déflexion et la

conversion de fréquence des sources lasers ainsi que pour le stockage holographique des informations.

Par contre ces matériaux ont de nombreux inconvénients : le coût d'élaboration, la fragilité et surtout la difficulté de développer ces matériaux sous forme de couche mince et de guide d'onde en vue de l'application recherchée. Le cristal actuellement le plus largement utilisé dans les dispositifs électro-optiques est le niobate de lithium (LiNbO_3). Passons rapidement en revue les grandes familles de composés étudiés et, pour certains, commercialisés.

- **Les niobates**

Dans la famille des niobates une série de cristaux présente d'excellentes propriétés ; il s'agit en particulier de LiNbO_3 , $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN) et $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN).

LiNbO_3 a fait l'objet d'intenses recherches depuis une quarantaine d'années. Ce matériau a été synthétisé par Fedulov et al [30], ainsi que Ballman et al en 1965 [31]. LiNbO_3 présente un large domaine de transparence pour des longueurs d'onde comprises entre 0,4 et $4\mu\text{m}$ [32]. Ses coefficients électrooptique et optique non linéaire sont très élevés et varient avec la composition en lithium. A la température ambiante, le niobate de lithium possède une structure ferroélectrique de symétrie rhomboédrique appartenant au groupe d'espace $R3c$ [33].

Bien que ce composé possède des coefficients d_{ijk} élevés, les premiers résultats expérimentaux ont montré qu'il souffre de deux défauts majeurs limitant son utilisation pratique : faible résistance à l'endommagement optique (inférieur à $100\text{MW}/\text{cm}^2$) et mauvaise homogénéité des paramètres optiques [34] [35]. Afin de remédier à ces défauts intrinsèques du matériau introduits dans la structure au cours de l'obtention du cristal à partir du liquide, plusieurs études ont été entreprises. Dans un premier temps en compensant les pertes de lithium par l'ajout de cations 2+ ou 3+ comme Mg^{2+} [36] [37] ou Sc^{3+} [38], qui vont occuper les sites de lithium vacants et ainsi stabiliser la périodicité de l'empilement des cations. Les ions Nb^{5+} se replacent alors dans leurs propres sites et les lacunes sont ajustées de façon à conserver l'électro-neutralité. Du point de vue des propriétés optiques, il a été montré que l'addition d'un dopant tel que MgO limitait de manière significative les effets indésirables [39].

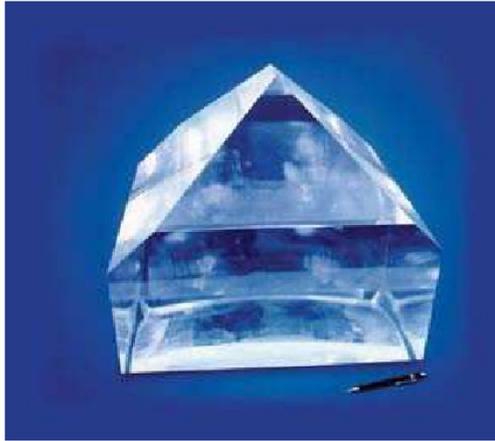
Les coefficients d'optique non linéaire de $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ sont deux fois supérieurs à ceux du LiNbO_3 et 20 fois supérieurs à ceux de KH_2PO_4 [40]. L'obtention de seconde harmonique peut être réalisée à la température ambiante ainsi qu'à des températures élevées. Le niobate de baryum et de sodium possédant des coefficients non linéaires très élevés (de l'ordre de -13 pm/V pour le d_{31} [4]), des effets de génération du second harmonique par accord de phase ont été observés aux alentours de 1060 nm. Ces deux caractéristiques extrêmement intéressantes font du BNN dopé Nd^{3+} un excellent candidat pour devenir un matériau laser auto-doubleur de fréquence.

La série des niobates de strontium baryum de composition $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ est connue pour x variant de 0,2 à 0,8 [41]. Ce matériau possédant de très bonnes propriétés électro-optiques et non linéaires, son utilisation en tant que matrice laser semble donc être un excellent moyen d'obtenir un laser tout solide doublé en fréquence. Le doublage ayant déjà été observé par accord de phase et par quasi-accord de phase dans le SBN périodiquement polarisé, ce type de matériau permettrait en effet d'obtenir une émission laser dans le visible sans pour autant ajouter un autre matériau doubleur de fréquences. Dans cette optique [42], la spectroscopie et les propriétés laser de l'ion Nd^{3+} dans une matrice SBN ont été étudiées.

- **Les phosphates**

1. **Le KDP (KH_2PO_4).**

Le KDP est un cristal très utilisé bien que ses non-linéarités ne soient pas très fortes. Le KDP possède un seuil de dommage supérieur à 5 GW/cm^2 à 1064 nm avec $t=10 \text{ ns}$ et $f=10 \text{ Hz}$. Il est facile de produire des cristaux de grandes dimensions, comme le prouve le cristal de 300kg de la figure I-3. Ce cristal est par exemple utilisé dans le projet de laser Méga-Joule. Le cristal de KDP y est utilisé comme cristal doubleur ou tripleur de fréquence. A l'entrée de la chaîne, la source laser produit une impulsion à la fréquence ω . Les ondes utilisées dans le laser Méga-Joule ne sont pas particulièrement courtes puisque qu'elles sont de l'ordre de la nanoseconde.

Figure I-3 : monocristal de KDP (KH_2PO_4).

2. *KTP (KTiOPO4)*

La découverte et la caractérisation cristallographique de KTiOPO_4 (KTP) a été réalisée au Laboratoire de Cristallographie CNRS de Grenoble par Tordjman, Masse et Guitel [43]. Cette étude a montré que la structure du KTP est formée de deux types de polyèdres TiO_6 et PO_4 remplissant l'espace sans vide interstitiel. En effet, il n'existe qu'un seul site interstitiel occupé par l'atome du potassium. Les octaèdres TiO_6 sont extrêmement distordus et des calculs théoriques détaillés ont montré que ce sont ces derniers qui sont les responsables majeurs de l'activité optique du KTP [44] [45]. Le KTP possède un haut seuil de dommage ($3 \text{ GW}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 1064 nm, 10 Hz, 3 ns) et des propriétés thermiques relativement bonnes. Le domaine de transmission total du KTP s'étend de 350 nm à 4,5 μm . En fait, la transmission est supérieure à 90% entre 700 nm et 2,7 μm . Mais après 3 μm , elle chute et ne permet pas de générer efficacement des longueurs d'onde au-dessus de cette valeur. Ce cristal est mécaniquement robuste, chimiquement inerte et n'est pas hygroscopique. Il peut donc être utilisé en atmosphère ambiante et ne nécessite pas de protection particulière. Parmi les cristaux susceptibles de produire de l'infrarouge moyen de façon efficace, on trouve KTiOPO_4 (KTP) et son isomorphe KTiAsO_4 (KTA) qui sont utilisés dans les techniques lidar (LIght Detection And Ranging) de mesure des aérosols [46].

Ce cristal a des propriétés physiques et mécaniques proches de celles du KTP, notamment un seuil de dommage ($10 \text{ GW}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 1064 nm, 10 Hz, 10 ns) comparable. Il est aussi chimiquement stable et non hygroscopique et peut donc être utilisé sans problème en atmosphère ambiante. Le domaine de transmission du KTA dans l'infrarouge est un des

grands avantages de ce cristal par rapport au KTP. Ce domaine de transmission s'étend à plus de 5 μm alors que celui du KTP s'arrête à 4,5 μm .

▪ Les borates

De très nombreux borates ont été étudiés. De nombreux cristaux de cette famille sont connus pour leurs propriétés optiques non linéaires, on peut citer les borates anhydres: β -BaB₂O₄ (BBO) [12], LiB₃O₅ (LBO) [47], BiB₃O₆ (BiBO) [48], CsLiB₆O₁₀ (CLBO) [49], La₂CaB₁₀O₁₉ (LCB) [50], TiB₃O₅ (TBO), CsB₃O₅(CBO), Na₃[B₆O₉(VO₄)] dont la structure non centro-symétrique peut être génératrice de propriétés en optique non linéaire. Il existe également des borates hydratés comme Li(H₂O)₄B(OH)₄.2H₂O, Li₃B₅O₈(OH)₂, Li(H₂O)B₂O₃(OH), Li(H₂O)₃B₅O₆(OH)₄ etc...

Certains d'entre eux (métaborate de césium lithium (CLBO), tétraborate de lithium (LTB) et métaborate de baryum (BBO)) se distinguent par leur transparence spectrale très large, en particulier pour les basses longueurs d'onde. Ils présentent un domaine de transparence qui s'étend de 3,5 μm dans l'IR jusqu'à des longueurs d'onde de 0,17 μm dans l'UV. De plus ils offrent un excellent seuil d'endommagement optique (BBO: 10GW/cm² pour des impulsions de 0,1ns, CLBO: 26 GW/cm² pour des impulsions de 1,1ns, 10Hz ; LTB: 40 GW/cm² pour des impulsions de 10ns, 10Hz).. Une large biréfringence leur permet de proposer une plage d'accordabilité suffisante pour réaliser des sources UV par doublage successif de la radiation d'un laser classique YAG : Nd.

Les cristaux de borates de calcium-lanthane ont pour application la génération de seconde harmonique [51]. Si l'on tient compte du critère de stabilité chimique, le CLBO présente l'inconvénient majeur d'être notablement hygroscopique ce qui risque de limiter son utilisation. L'utilisation de BBO pour l'UV semble être confrontée à des problèmes de vieillissement prématuré similaires en apparence à ceux du KTP. Les origines de ces absorptions dans l'UV ne sont pas encore bien connues mais une étude des impuretés présentes dans β -BBO a été effectuée [52].

▪ Les iodates

Parmi tous les iodates connus, α -LiIO₃ est le seul matériau activement étudié et utilisé. La possibilité de synthèse, en solution aqueuse à basse température, a permis la synthèse de monocristaux volumineux (plusieurs cm³) de bonne qualité et une

caractérisation optique complète. Il cristallise dans le groupe spatial $P6_3$, et possède les caractéristiques physiques remarquables suivantes :

- Un domaine de transparence assez large du proche UV $0,3 \mu\text{m}$ jusqu'à l'IR moyen $6,0\mu\text{m}$.
- Une large biréfringence dans le domaine de transparence. En effet $\Delta n = n_o - n_e$ varie entre $0,175$ à $0,347\mu\text{m}$ et $0,099$ à $5,5\mu\text{m}$.
- Un coefficient non-linéaire élevé $d_{31}(1,064\mu\text{m}) = -7,11 \text{ pm/V}$, dix fois supérieur à celui du KDP. L'autre coefficient est $d_{33}(1,064\mu\text{m}) = -7,02 \text{ pm/V}$.
- Un faible coefficient d'absorption linéaire α ($1,064 \mu\text{m}$) compris entre $0,03$ et $0,08 \text{ cm}^{-1}$.
- Une bonne résistance à l'endommagement optique (50MW/cm^2) jusqu'à 20 GW/cm^2 à $1,064 \mu\text{m}$ avec couche antiréfléchissante .
- Une biréfringence très peu sensible à la température.

LiIO_3 est particulièrement utile dans la GSH moyenne et basse puissances du laser Nd : YAG et dans la génération de rayonnement laser ultraviolet.

Bien que LiIO_3 possède un coefficient non linéaire élevé et accordable sur tout son domaine de transparence, son faible angle d'accord de phase dans le proche infra rouge ($\theta = 19^\circ$ pour $\lambda > 2 \mu\text{m}$) réduit sensiblement son d_{eff} . Ceci le rend pratiquement inutilisable dans le domaine du proche infrarouge.

L'iodate de lithium présente aussi les inconvénients suivants :

- Grande hygroscopicité
- Faible stabilité thermique : il est stable jusqu'à 227°C seulement, température à laquelle il se transforme pour donner la phase $\gamma\text{-Li}(\text{IO}_3)$ [53].
- Insertion de protons. En effet, les études menées sur ce matériau ont montré qu'il est particulièrement difficile d'obtenir LiIO_3 pur et que les synthèses, en particulier en milieu acide, conduisent souvent à la solution solide $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x(\text{IO}_3)$ [54] [55].

LiIO_3 peut exister sous plusieurs formes cristallines dont au moins trois sont parfaitement connues : α et β sont les phases stables à température ambiante et γ est une phase intermédiaire métastable, apparaissant dans certaines conditions autour de 247°C lors de la séquence de transitions $\alpha \Leftrightarrow \gamma \Rightarrow \beta$ [53] [56] [57].

Deux autres iodates sont connus et bien caractérisés. Il s'agit de HIO_3 et $\text{K}_2\text{H}(\text{IO}_3)_2\text{Cl}$. HIO_3 cristallise dans le groupe d'espace $\text{P}2_12_12_1$ [58], il est biaxe et possède un seul coefficient non linéaire : $d_{14}=6,0\text{pm/V}$ [59] [60]. $\text{K}_2\text{H}(\text{IO}_3)_2\text{Cl}$ cristallise dans le groupe d'espace $\text{Pca}2_1$ [61]. Il est aussi biaxe et possède trois coefficients non linéaires dont le plus grand est $5,40\text{pm/V}$ [62]. Ces deux matériaux n'ont pas trouvé d'application, en particulier du fait de leur bande de transparence beaucoup plus étroite que celle de LiIO_3 .

I-6. But du présent travail

Le présent travail s'inscrit dans le cadre d'un programme de collaboration entre le groupe « Matériaux pour l'optique » du Laboratoire de Cristallographie CNRS Grenoble et l'équipe « Physico-chimie des matériaux » du Laboratoire de Sciences Fondamentales de Laghouat. Il vise la recherche, la préparation et la caractérisation de nouveaux matériaux pour l'ONL quadratique. Pour cela, plusieurs caractéristiques doivent être améliorées par rapport aux matériaux existants. Les matériaux recherchés doivent présenter non seulement de bonnes propriétés optiques mais aussi de bonnes stabilités chimique, mécanique et thermique. Par ailleurs, il est souhaitable que le domaine de transparence de ces composés soit plus étendu vers l'infrarouge afin de prendre en compte des fenêtres de l'atmosphère. Enfin il est aussi souhaitable de renforcer les non-linéarités afin d'augmenter le rendement des dispositifs.

Le groupe de Grenoble a développé, ces dernières années, une stratégie d'ingénierie cristalline qui a pour objet la conception de nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire. Le travail, dans un premier temps, a porté sur la fonctionnalisation de matrices hôtes minérales de phosphates $(\text{H}_2\text{PO}_4^-)_n$ et arsenates $(\text{H}_2\text{AsO}_4^-)_n$ par des molécules organiques à fort transfert de charge telles que le 2-amino-5-nitropyridine (2A5NP) ou le 4-nitropyridine-5-oxyde (NPO) [25] [26] [27]. En particulier, des cristaux organo-minéraux non centrosymétriques ont été développés avec le cation 2-amino-5-nitropyridinium (2A5NP⁺), comme le chlorure de 2-amino-5-nitropyridinium (A5NPCL) [63] et le dihydrogénophosphate de 2-amino-5-nitropyridinium (2A5NPDP), [64]. La démarche est basée sur une systématique de synthèse de composés cristallisés et l'étude fine de leurs structures afin de définir des règles précisant les conditions d'obtention de structures non centrosymétriques favorables aux effets non linéaires. Ces matériaux organo-minéraux ont tendance à combiner les avantages des matériaux organiques : bonne

activité optique et facilité de mise en oeuvre, et des matériaux minéraux : bonnes stabilités mécanique et thermique. Leur croissance cristalline en solution est parfaitement maîtrisée et conduit à des cristaux massifs (plusieurs cm^3) permettant des caractérisations cristallographique et optique complètes [65]. Ces matériaux ont des coefficients non linéaires élevés ($d_{33} = 12 \text{ pm/V}$ pour 2A5NPDP) [66] grâce aux molécules organiques à transfert de charge. Signalons enfin que plusieurs cristaux présentant d'excellentes propriétés en optique non linéaire ont fait l'objet de trois brevets CNRS-France Télécom.

Bien que les propriétés chimique, mécanique et thermique de ces matériaux hybrides soient nettement supérieures à celles de leurs homologues organiques elles ne sont pas suffisantes pour envisager des utilisations haute puissance. Mais, surtout, le domaine de transparence de ces matériaux reste assez étroit, il s'étend de $0,4 \mu\text{m}$ dans l'UV jusqu'à $1,6 \mu\text{m}$ dans l'IR. C'est pourquoi il a été envisagé de poursuivre ce travail sur des composés minéraux.

L'un des principaux problèmes dans la recherche des matériaux pour l'ONL quadratique est de prévoir quel composé aura une structure acentrique sachant que la probabilité d'acentricité dans les matériaux inorganiques n'est que de l'ordre de 20% [58]. Il existe néanmoins une méthode pour augmenter les chances d'obtenir un cristal non centrosymétrique c'est de partir de « briques non centrosymétriques » :

- Cations à environnements asymétriques tels que le titane dans le KTP.
- Ligands chimiquement asymétriques.
- Ligands à coordination asymétrique.

Dans cette perspective, les deux équipes ont développé une stratégie qui consiste à utiliser des petits ligands asymétriques comme SCN^- et IO_3^- et/ou des cations métalliques possédant des paires d'électrons non liants comme Sn(II), Pb(II), Sb(III) et Bi(III).

I-6-1. Les iodates

Dans la première partie du programme de collaboration Grenoble-Laghouat, les ligands IO_3^- ont été sélectionnés. Ces chromophores offrent la possibilité d'accéder à des structures non-centrosymétriques

Les anions IO_3^- sont des petits ligands très asymétriques, à paire d'électrons non liants sur l'iode, susceptibles de donner des structures non-centrosymétriques de forte activité optique en GSH. Plus généralement, il a été suggéré que les entités asymétriques

du type XO_3^{-n} présentant des paires d'électrons non liants sur X permettent d'obtenir des classes de matériaux dont le taux d'acentricité augmente jusqu'à 30 voire 40% [67].

Bentria a étudié dans sa thèse un grand nombre d'iodates [68]. $Bi(IO_3)_3$ cristallise dans le système cristallin monoclinique, groupe spatial centrosymétrique $P2_1/n$, malgré des coordinations très dissymétriques de l'atome de bismuth et des groupes iodate et malgré la présence de doublets électroniques libres sur les atomes de bismuth et d'iode. L'iodate de mercure anhydre, $Hg(IO_3)_2$, cristallise dans le système cristallin monoclinique, groupe spatial $P2_1$ non centrosymétrique. Son activité ONL est comparable à celle de l'iodate de lithium, le seul iodate commercial. De plus, sa stabilité thermique et sa tenue sous irradiation laser sont nettement meilleures que celles de $LiIO_3$. Ce composé est donc a priori un excellent candidat pour des applications ONL en infrarouge vu son grand domaine de transparence jusqu'au 12 μm . Toutefois, il est nécessaire de trouver des conditions adéquates de cristallogenèse afin de faire croître des cristaux centimétriques pour une étude complète de ses propriétés optiques, en particulier des conditions d'accord de phase. Les premiers essais de cristallogenèse effectués, conduisant à des monocristaux millimétriques, sont très encourageants.

L'iodate de cadmium anhydre $Cd(IO_3)_2$ est connu depuis 1838, année de parution de l'article de Rammelsberg [69] sur sa synthèse par mélange à chaud de solutions concentrées d'iodate de sodium et de nitrate de cadmium. La structure d'un iodate de cadmium anhydre est publiée en 1978 [70]. Le composé étudié cristallise dans le groupe non-centrosymétrique ($P2_12_12_1$) ; la cristallogenèse en est étudiée mais aucune propriété optique n'est mentionnée.

B.Bentria a donc débuté une étude systématique sur les conditions de préparation de l'iodate de cadmium afin d'essayer de préparer des cristaux assez gros pour les études optiques et de vérifier l'éventualité d'un polymorphisme.

Il apparaît que la chimie du cadmium est très compliquée. En effet, cinq variétés polymorphes ont été préparées et caractérisées pour l'iodate anhydre. Le phénomène de polymorphisme a déjà été signalé fréquemment dans la chimie des iodates mais il s'agit la plupart du temps d'un polymorphisme en fonction de la température.

Le composé α - $Cd(IO_3)_2$ a une maille monoclinique caractérisée par les paramètres suivants: $a=10,630\text{\AA}$, $b=9,907\text{\AA}$, $c=5,251\text{\AA}$, $\beta=90,96\text{\AA}$ et n'est pas actif en GSH. La phase β - $Cd(IO_3)_2$ est une phase centrosymétrique. Le diagramme de diffraction sur poudre de

β -Cd(IO₃)₂ est parfaitement indexé par la maille monoclinique de paramètres: $a=5,773\text{Å}$, $b=18,910\text{Å}$, $c=5,210\text{Å}$, $\beta=89,87^\circ$. La phase γ -Cd(IO₃)₂ est non-centrosymétrique, avec une maille monoclinique, ($a=14,522\text{Å}$, $b=5,315\text{Å}$, $c=13,451\text{Å}$, $\beta=91,57^\circ$). L'activité optique est visuellement inférieure à celle de LiIO₃. Par ailleurs, ce composé est stable jusqu'à 380°C puis il se transforme irréversiblement vers la variété ϵ -Cd(IO₃)₂ qui cristallise dans un groupe spatial orthorhombique non centrosymétrique Pca2₁. Le polymorphe δ -Cd(IO₃)₂ est déjà connu et la structure cristalline a été publiée par H. Bach [70]. Le test laser en génération de seconde harmonique est bien entendu positif puisque ce composé cristallise dans le groupe acentrique P2₁2₁2₁ ; il montre que ce composé a une activité optique nettement inférieure à celle de LiIO₃ [68].

Les résultats des études sur les iodates de cadmium anhydres montrent une situation qui n'a pas d'équivalent dans toute la chimie des iodates métalliques. Pour l'instant, il s'agit du système le mieux caractérisé et les essais de cristallogénèse se poursuivent pour obtenir des monocristaux des variétés α , β et γ . En particulier, il serait très intéressant d'obtenir des monocristaux de la variété γ qui donne un signal GSH.

Le test d'activité optique permet de classer ces matériaux, selon leurs activités optiques en GSH, comme suit :



I-6-2. Les thiocyanates

Dans la deuxième partie qui fait l'objet de cette thèse, on a sélectionné pour l'ingénierie cristalline le chromophore SCN⁻.

Pourquoi les thiocyanates ? Les thiocyanates rentrent parfaitement dans l'objectif des chercheurs qui souhaitent trouver des ligands asymétriques ne comportant pas de liaison carbone – hydrogène. En effet, de très nombreuses molécules organiques comportent des liaisons C-H qui vibrent à 1,6 micron. Ces molécules restent donc opaques dans le proche infrarouge. Cette opacité est un obstacle dans le domaine des télécommunications car la fenêtre de transparence utilisée se situe dans ce domaine (1,5 micron).

L'anion thiocyanate fait partie des pseudohalogénures. Ce terme a été introduit en 1925 par L. Birckenbach [71] [72] [73] et désigne un certain nombre d'anions présentant des similitudes de propriétés avec les halogènes [74] :

- les pseudohalogénures X^- forment des sels peu solubles avec Ag(I), Hg(I) et Pb(II)
- ils forment des composés HX acides en solution aqueuse
- comme avec les halogènes, il existe un très grand nombre de pseudohalogénures de métaux ou métalloïdes
- à l'aide d'oxydants convenables, les anions pseudohalogénures X^- peuvent être convertis en pseudohalogènes X_2 .

Sans que cette liste soit exhaustive, on peut citer parmi les anions pseudohalogénures : les cyanures (CN^-), les fulminates (CNO^-), les cyanates (NCO^-), les thiocyanates (NCS^-), la dicyanamide ($N(CN)_2^-$). Du point de vue structural, l'intérêt de ces anions est leur très grande versatilité de coordination.

SCN^- est un ligand ambidentate très souple quant à son mode de coordination avec deux atomes donneurs. Il peut se coordonner soit par l'atome de soufre soit par l'atome d'azote ou par les deux. Les structures de résonance sont :



L'importance relative des structures de résonance est : $\mathbf{A} > \mathbf{B} \gg \mathbf{C}$. Les modes de coordination du ligand SCN^- peuvent être classés en terminal ou pontant comme décrit dans le tableau I.2 [75].

Tableau I.2 : modes de coordination du ligand SCN^- .

Type	Mode de coordination	Exemple	Référence
Ia	S—coordination $\begin{array}{c} \text{S} - \text{C} \equiv \text{N} \\ / \\ \text{M} \end{array}$ (thiocyanate)	$[\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_2)(\text{SCN})]$	[76]
Ib	N—coordination $\text{S} = \text{C} = \text{N} - \text{M}$ (isothiocyanate)	$[\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O})]$	[77]
IIa	$\text{M} - \text{SCN} - \text{M}$	$\text{Hg}_3\text{CdCl}_2(\text{SCN})_6$	[78]
IIb	$\begin{array}{c} \text{M} \backslash \\ \text{SCN} \\ \text{M} / \end{array}$	$\text{CsHg}(\text{SCN})_3$	[79]
IIc	$\begin{array}{c} \text{M} \\ / \\ \text{SCN} \backslash \\ \text{M} \end{array}$	$\text{Cu}(\text{NCS})(\text{en})_2(\text{ClO}_4)$	[80]

Type	Mode de coordination	Exemple	Référence
IIIa		$\text{Cd}(\text{SCN})_2$	[81]
IIIb		$\text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	[82]
IIIc			
IIIId			
IVa		$\text{Pb}(\text{SCN})_2$	[83]
IVb		$\text{Cu}(\text{SCN})$	[84]
IVc		$\text{K}_2\text{Br}_2\text{Hg}(\text{SCN})_2$	[85]
Va		$\text{BaCl}(\text{SCN})$	[86]
Vb		$\text{Cs}[\text{Ag}_4\text{Zn}_2(\text{SCN})_9]$	[87]
VI			

Il y a deux types de coordination terminale : coordination par l'atome de soufre (type Ia, tableau I.2) dans les complexes appelés thiocyanates ou par l'atome d'azote (type Ib, tableau I.2) dans les complexes appelés isothiocyanates. Sur la base des structures de résonance, il y a potentiellement treize modes multidentates pontants, depuis les modes bidentates jusqu'au mode hexadentate (types II à VI, tableau I.2). Cependant tous ces modes n'ont pas été observés. Les deux modes terminaux et le mode pontant IIa représentent 90% des situations observées. Les modes pontants les plus courants sont les bidentates (IIa à IIc) et tridentates (IIIa et IIIb).

Les modes de coordination du ligand thiocyanate s'expliquent bien en termes d'acides et bases durs et mous. Suivant ce concept, l'atome de soufre étant une base molle aura une préférence pour l'acide (cation) mou et l'atome d'azote étant une base plus dure se coordonnera préférentiellement à l'acide (cation) dur. Toutefois, l'application de ce concept a des limites. Par exemple, Zn(II) est classé par Pearson comme acide frontière alors qu'il montre une très nette préférence pour une coordination par l'azote. Le mode pontant IIa est observé pour les thiocyanates de Cd(II) et Hg(II) alors que ces deux métaux sont classés acides mous et devraient donc se coordonner uniquement au soufre.

La combinaison d'une coordinence variable (de 2 à 9) autour du métal, de la nature ambidentate du ligand et du très grand nombre de schémas de coordination pontants conduit à une variété extrême de complexes, clusters et polymères.

La recherche bibliographique fait effectivement ressortir que la chimie connue très anciennement des thiocyanates est très vaste. Cette étude bibliographique fait aussi ressortir la pauvreté globale des données structurales et optiques sur les thiocyanates bimétalliques. Les tableaux I-3 et I-4 regroupent l'essentiel sur les thiocyanates bimétalliques.

Tableau I-3 : Principaux thiocyanates bimétalliques de mercure

Composé	Groupe Spatial	Paramètres de maille en Å	Propriétés optiques
$\text{CdHg}(\text{SCN})_4$	$\bar{I}4$ (82)	a=11.49 c=4.25 V=561.09	Oui
$\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$	$\bar{I}4$ (82)	a=11,0912 c=4,4414 V=546,36	Oui
$\text{FeHg}(\text{SCN})_4$	$\bar{I}4$ (82)	a=11.244 c=4.289 V=542.25	Oui
$\text{MnHg}(\text{SCN})_4$	$\bar{I}4$ (82)	a=11,324 c=4,27 V=547.55	Oui
$\text{CoHg}(\text{SCN})_4$	$\bar{I}4$ (82)	a=11,109 c=4,379 V= 540.5	Oui
$\text{Hg}_3\text{CdCl}_2(\text{SCN})_6$	R3c (161)	a=11.2066, b=11.2066 c=59.920 V=6517.1	Oui
$\text{Hg}_4\text{CdBr}_4(\text{SCN})_6$	Fmm2 (42)	a=22.322, b=18.464 c=6.3678 V=2624.5	Oui
$\text{CuHg}(\text{SCN})_4$	Pben (60)	a=9.03, b=7.68 c=15.15 V=1050.66	Non
$\text{MgHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	C2/c (15)	a=13,351, b= 5.316 c=18,670 V=1324,1	Non
$\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	C2/c (15)	a=13.23, b=5.27 c= 18.35 V=1277.76	Non
$\text{SrHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Pcca (54)	a=10.476, b= 8.15 c=8.991 V=1427.14	Non
$\text{CaHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	P2₁/c (14)	a=9.469, b=22.781 c=6.587 V= 1418.1	Non
$\text{K}_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$	C2/c (15)	a=11.04, b=9.22 c=13.18	Non
$\text{KHg}(\text{SCN})_3$	P2₁/m (11)	a=11.081, b=4.07 c=10.915	Non
HgClSCN	Pnma (62)	a=10.4018, b=4.1843 c=10.2021 V=444.0	Non

Tableau I-4 : principaux thiocyanates bimétalliques ne comportant pas de mercure

Composé	Groupe Spatial	Paramètres de maille en Å	Propriétés optiques
ZnCd(SCN) ₄	$I\bar{4}$ (82)	a=11,135 c=4,3670 V=542,6	Oui
Ba[Co(SCN) ₄].7H ₂ O	$I\bar{4}$ (82)	a=18,950 c=19,883 V=3721	Oui
Na ₄ Mg(SCN) ₆	$P\bar{3}1c$ (163)	a=8,638 c=13,993	Oui
Cs ₃ Sr[Cu ₂ (SCN) ₇]	$I\bar{4}2m$ (121)	a=10,863 c=10,361	Oui
PbZn(SCN) ₄	$Pn2_1a$ (33)	a=9,169, b=6,061 c=20,968 V=1165	Oui
K ₂ Zn(SCN) ₄ .3H ₂ O	$P2_12_12$ (18)	a=12,96 b=5,71 c=18,85	Oui
Ba ₂ Cd(SCN) ₆ .7H ₂ O	$P2_1/c$ (14)	a=9,436, b=14,697 c=18,271 V=2395,4	Non
ZnAg ₂ (SCN) ₄	$C2/c$ (15)	a=19,720, b=7,703 c=7,753 V=1170,0	Non
RbCd(SCN) ₃	$P2_1/n$ (14)	a=5,7120, b=13,1944 c=12,6828 V=953,29	Non
CsCd(SCN) ₃	$P2_1/n$ (14)	a=10,8108, b=7,2237 c=12,3901 V=967,57	Non
K ₂ Cd(SCN) ₄ .2H ₂ O	$C2/c$ (15)	a=12,96, b=5,71 c=18,85	Non
Na ₂ [Co(SCN) ₄].8H ₂ O	$P2_1/n$ (14)	a=18,941, b=19,209 c=5,460 V=1985,7	Non
NH ₄ [VO(SCN) ₄].5H ₂ O	$P2_1/n$ (14)	a=16,50, b=6,82 c=16,32	Non
K ₂ [VO(SCN) ₄].5H ₂ O	$P2_1/c$ (14)	a=16,30, b=6,80 c=16,30	Non
BaClSCN	$P2_1/m$ (11)	a=5,886, b=4,658 c=8,644	Non

La série des complexes $M^{II}M'^{II}(SCN)_4.nH_2O$ (où $M^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Co, Cd, M'^{II} = Co, Zn, Cd, Hg$) est un champ très vaste pour explorer de potentiels matériaux pour l'ONL. La série des cristaux $M^{II}Hg(SCN)_4.nH_2O$ (où $M^{II} = Co, Cu, Zn, Cd, Ni, Fe, Mn$) a été connue il y a un siècle par la chimie analytique en étudiant leurs caractéristiques et par l'examen de leurs formes et leurs couleurs [88], mais l'étude de leurs structures a été rapportée plus récemment [89] [90] [91] [92] [93] [94]. La série des complexes $M^{II}Hg(SCN)_4.nH_2O$, où $M^{II} = Mg, Ca, Sr$, a été découverte dans les années 80 [95], [96], [97].

$CdHg(SCN)_4$ et $ZnHg(SCN)_4$ sont bien connus comme matériaux pour l'ONL et pour leur intensité de signal GSH [98] [99]. $CdHg(SCN)_4$ offre un bon compromis transparence - efficacité, 0,4 à 2,6 μm avec un coefficient non diagonal $d_{31} = 10$ pm/V à une longueur d'onde 1,06 μm , et une température de décomposition de 246°C. Récemment, les propriétés de ONL du matériau $CdHg(SCN)_4$ ont été rapportées avec plus de détails [93] ; il peut produire de la lumière bleu-violette en utilisant des diodes laser de GaAlAs. La structure de $ZnHg(SCN)_4$ a été déterminée sur monocristal par Xu et al. [100]. Quelques propriétés des cristaux de $ZnCd(SCN)_4$ et de $MnHg(SCN)_4$ ont été étudiées par Wangs et al. [101] et Yan et al [94]. Plus récemment, la production de la lumière laser UV 380 nm par doublement de fréquence d'une diode laser de longueur d'onde 760 nm a été réalisée à l'aide de $ZnCd(SCN)_4$ [86]

Bien que l'anion de SCN^- soit un bon chromophore pour les propriétés de second ordre de ONL, de nombreux cristaux cristallisent cependant dans des groupes d'espace centrosymétriques, ce qui conduit à perdre leurs propriétés macroscopiques ONL; c'est l'exemple de la série $MHg(SCN)_4$: $M = Sr, Ca, Mg, Rb, Cs, K, Ni, Cu$.

Prenant en compte tous ces résultats, il a été décidé de porter un effort particulier sur la synthèse des **halogénothiocyanates**. En effet, les thiocyanates à ligands mixtes sont extrêmement nombreux (pour une revue très complète, voir [74]) mais dans l'immense majorité de ces composés, le second ligand est organique. Ce qui ne correspond pas à notre but puisque le second ligand engendre une absorption dans le proche IR. Au contraire, un second ligand halogénure ne peut que contribuer à l'élargissement de la fenêtre de transparence.

Par ailleurs, la recherche bibliographique montre que les halogénothiocyanates déjà caractérisés sur un plan structural sont assez peu nombreux. Une recherche dans la banque de données Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), tenue par le Fachinformationszentrum (FIZ) de Karlsruhe – Allemagne, sur les composés ne comprenant que les ligands halogène et thiocyanate ne fait ressortir que cinq composés :

- $\text{SnX}(\text{SCN})$ avec $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. Ces quatre composés isostructuraux cristallisent dans le système orthorhombique et sont centrosymétriques (groupe spatial Pnma) [102]
- $\text{BaCl}(\text{SCN})$. Ce composé est centrosymétrique (groupe spatial $\text{P2}_1/\text{m}$) [86]
- $\text{HgCl}(\text{SCN})$. Ce composé, initialement publié non centrosymétrique [103], cristallise en fait dans le groupe spatial centrosymétrique Pnma [104]
- $\text{HgBr}(\text{SCN})$ est centrosymétrique (groupe spatial $\text{P2}_1/\text{m}$) [103]
- $\text{NH}_4\text{HgCl}_2(\text{SCN})$ cristallise dans le groupe spatial non centrosymétrique P2_1 mais l'étude structurale fait ressortir des anomalies [105].

Avant même le début de ce travail de thèse, les premiers résultats obtenus dans cette direction de recherche ont été très prometteurs. En effet, l'équipe "Matériaux pour l'optique" du Laboratoire de Cristallographie CNRS Grenoble a obtenu deux nouveaux cristaux non-centrosymétriques ayant comme ligand principal SCN^- : $\text{Hg}_3\text{CdCl}_2(\text{SCN})_6$ et $\text{Hg}_4\text{CdBr}_4(\text{SCN})_6$, transparents jusqu'à $6 \mu\text{m}$ [78]. Ces complexes, de groupes d'espace respectifs R3c et Fmm2 , ont une activité en GSH comparable à celle de $\text{CdHg}(\text{SCN})_4$. L'inconvénient majeur de ces composés est toutefois leur mauvaise stabilité thermique. Leurs températures de décomposition sont 174°C et 191°C respectivement.

Au vu de ces résultats encourageants et compte tenu du nombre important de thiocyanates non centrosymétriques qui apparaissent dans les tableaux I-3 et I-4, il a été décidé de pousser plus avant cette étude des halogénothiocyanates bimétalliques. Avec l'espoir que la complexité des systèmes chimiques mis en jeu, deux métaux et deux ligands, conduira plus sûrement à la non centrosymétrie. Nous avons donc exploré de façon systématique la chimie en solution des thiocyanates de mercure (II) et de plomb (II) en essayant d'associer ces cations à d'autres cations métalliques (alcalins- alcalinoterreux ou métaux de transition d).

Chaque nouveau composé préparé est d'abord caractérisé par son diagramme de diffraction des rayons X sur poudre et son analyse chimique qualitative (ou pseudo qualitative) par EDAX. Si nécessaire, sa structure cristalline est ensuite déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal. Sa stabilité thermique est ensuite évaluée.

Les méthodes de caractérisations mises en œuvre seront les suivantes.

- Diagramme de diffraction des rayons X sur poudres pour l'identification de la ou des phase(s) constituant le spécimen.
- Analyse EDAX qui conduit à l'identification des éléments chimiques, plus lourds que l'oxygène, constituant l'échantillon et permet de proposer une formule chimique.
- Analyse DSC et/ou traitement thermique dans un four, couplé à la diffraction sur poudres afin d'étudier la stabilité thermique du produit et les transitions de phases éventuelles.
- La génération du second harmonique GSH : la méthode de Kurtz-Perry sur poudre offre la possibilité de savoir *a priori* si le composé est non-centrosymétrique ou non et permet de quantifier son activité optique par comparaison du signal GSH avec celui généré par un produit standard.
- Estimation de la fenêtre de transparence dans le domaine de notre intérêt.
- Recristallisation des poudres pour préparer des monocristaux (quelques dixièmes de mm) de bonne qualité pour l'étude structurale.
- Détermination de la structure cristalline par diffraction des rayons X sur monocristal.

Références bibliographiques

- [1] Franken et al. Phys. Rev. Lett., 7, 118, 1961.
- [2] R.K. Griffiths, thesis of the University of Manchester September (1994).
- [3] D.A.Kleinman, Phys.Rev, 126, 1977 -1979,(1962).
- [4] Dmitriev V.G., Gurzadyan G.G., Nikogosyan D.N., “Handbook of Nonlinear Optical Crystals”, Springer Series in Optical Sciences, Vol. 64 Springer Verlag (1991).
- [5] Harper P.G., Wherrett B. S., “Nonlinear Optics”, Proceeding of the Sixteenth Scottish Universities Summer School in Physics, Academic Press 1977.
- [6] B.Boulangier, J.P.Fève, G.Marnier, X.Cabirol, P.Villeval, C.Bonnin, J.Opt.Soc.Am. B, 11, 5, 750, 1994.
- [7] J. J.Zyss, J.F.Nicoud and M.coquillay, J.Chem.Phys., 81, 4160, 1984.
- [8] Zaccaro, J ; thèse de l'Université Joseph Fourier Grenoble I (1998).
- [9] R.Baumgartener and R.L.Byer IEEE, J. Quantum Electron, 47, 4980, 1979.
- [10] J.D.Bierlein, H.Vanherzeele, J. Opt. Soc. Am. B, 6, 622, 1989.
- [11] F.Zumsteg, J.D. Bierlein, and T.E.Gier, J.Appl. Phys., 47, 4980, (1976)
- [12] C. Chen, B. Wu, A. Jiang, G. You, Sci. Sinica (China) B 28, 235, 1985
- [13] S.F.Lu, M.Y.Ho, J.L Huand, Acta Phys. Sin., 31, 948, 1982.
- [14] J.Zyss, J.Non-Cryst.Solids, 47, 4980, 1979.
- [15] B.F.Levine, C.G.Bethea, C.D.Thurmond, R.T.Lynch and J.L.Bernstein, J.Appl. Phys, 50, 2523, 1979.
- [16] I.Ledoux, d.Josse, P.V.Vidacovic, J.Zyss, J.Opt.Eng., 25, 202, 1986.
- [17] J.L.Oudar and R.Hierle, J.Appl. Phys., 48, 2699, 1977.
- [18] J.Zyss, D.S.Chemla, J.F.Nicoud, J.Chem.Phys., 74(9), 4800, 1981.
- [19] J.D.Bierlein, L.K.Cheng, Y.Wang a,d W.Tam, Appl. Phys. Lett. 56, 423, (1990)

- [20] T.Gotoh, T.Tsunekawa, T.Kondoh, S.Kukuda, H.Mataki, M.Iwanunto and Y.Maeda, SPIE Proc 133(8), 2(8)2, 1990)
- [21] Y, Le Fur, M, Bagieu-Beucher, R,Masse, J,F, Nicoud, J,P, Lévy, Chem, Mater, 8, 68, 1996,
- [22] J. Pécaut, Y. Le fur, J. P. Levy R. Masse, J.Mat. Chem., 3(4), 333-338 (1993).
- [23] J. Pécaut, R. Masse, Acta. Cryst., C49, 834-837, (1993).
- [24] J. Pécaut, R. Masse, Zeitschrift für Kristallographie, 208, 235-237, (1993).
- [25] R. Masse, Bagieu-Beucher M., Levy J. P., Zyss J., *Nonlinear Opt.* 5 : 413 (1993).
- [26] J.Pécaut, Y.Le fur, R.Masse, *Acta Crystallogr. B* 49 : 535-541 (1993).
- [27] R. Masse, J. Zyss, *Molec. Eng.* 1 : 141 (1991).
- [28] J.F. Nicoud, R. Masse, C. Bourogne, C. Evans, J. Matter. Chem., 7(1), 35-37, (1997)
- [29] Z. Kotler, R. Hierle, J. Zyss, R. Masse, J. Opt. Soc. Am. B,9(4), 534-547, (1992).
- [30]: Fedulov A.S.,Shapiro I.Z., Ladyzhinsky B.P., *Kristallogr.* 10, 268, 1965.
- [31] Ballman A.A., J. Am. Ceram. Soc. 48, 112, 1965
- [32] Nassau K., Levinstein H.J., Loiacano J. *Phys. Chem. Solids* 27, 983, 1966.
- [33] Abrahams S.C., Reddy J.M., Bernstein J.L., J. of Chem. Phys. Solid 27, 997, 1966.
- [34] K. Nassau, M. E. Lines, J. Appl. Phys. 41, 533, 1970.
- [35] Van Uitert L. G., Levinstein H. J., Rubin J. J., Capio C. D., Dearborn E. F., Bonner W. A., *Mater. Res. Bull.* 3, 147, 1968.
- [36] Furukawa Y., Sato M., Nitenda F., Ito K. *J. Cryst. Growth* 99, 832, 1990.
- [37] Yamamoto J.K., Kitamura K., Iyi N., Kimura S., Furukawa Y., Sato, *Appl.Phys.Lett.* 61, 2156, 1992.
- [38] Lallier E., Pocholle J.P., Papuchon M., He O., De Micheli M., Ostrowgsky D.B., Grezes- Bresset C., Pelletier E., 27, 936, 1991.
- [39] Bryan D.A., Greson R., Tomaschek H.E., *Appl.Phys.Lett* 44, 847, 1984.

- [40] Bell Lab. Rec. Rapport 45 N°9, 30, 1967.
- [41] Carruthers J. R., Crasso M., Solid State Sci 117, 1426, 1970.
- [42] Romero J. J., Jaque D., Bausá L. E., Kaminskii A. A. and García Solé J. Journal of Luminescence, 87, 877, 2000.
- [43] Tordjman, R.Masse, J.C.Guitel, Z. Krist., 139, 103, , 1974.
- [44] Thomas P. A., Inst. Phys. Conf. Ser. 103 Part 1, 159, 1989.
- [45] Boulanger B., Fève J. P., Delarue P., Rouseau I., Marnié G., J. Phys. B, Atomic, Molecular & Optical Physics, 32, 475, 1999.
- [46] Mondelain, thèse de l'université Claude Bernard – Lyon I 2001.
- [47] C. Chen, Y. Wu, A. Jiang, B. Wu, G. You, R. Li, S. Lin, J. Opt. Soc. Am. B 6, 616, 1989.
- [48] M. Ghotbi, M. Ebrahim-Zadeh, A. Majchrowski, E. Michalski, I. V. Kityk, Opt. Lett. 29, 2530, 2004.
- [49] Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, T. Sasaki, S. Nakai, Appl. Phys. Lett. 67 , 818, 1995.
- [50] Y. Wu, J. Liu, P. Fu, J. Wang, F. Guo, G. Zhao, J. Qin, C. Chen, SPIE 3556, 8, 1998.
- [51] X .W. Xu*, T.C. Chong, G.Y. Zhang, S.D. Cheng, M.H. Li, C.C. Phua, Journal of Crystal Growth 237–239, 649, 2002.
- [52] Tan Q., J. Crystal Growth 209, 861, 2000.
- [53] Crettez J. M., Coquet E., Pannetier J., Bouillot J., Durand-Le Foch M., J. Solid State Chem., 56,133, 1985.
- [54] Le Roy J., Crettez J.M., Coquet E., Bouillot J., Solid State Commun. 75(7), 539, 1990.

- [55] Chae J. S., Lee K., Jang M. S, Ro J. H., J. Korean Phys. Soc. 35, 1367, 1999.
- [56] Crettez J.M., Coquet E., Michaux B., Pannetier J., Bouillot J., et al. Physica, 144-B, 277, 1987.
- [57] Liang J.K., Rao G.H., Zhang Y.M. Phys. Rev. B, 39,459, 1989.
- [58] Kurts S. K., Perry T. T., J. Apply. Phys. 39, 3798, 1968.
- [59] Bjorkholm J. E., IEEE J. Quantum Electron. QE-4, 970, 1968.
- [60] Roberts D, A,: IEEE J, Quantum Electron. QE-28, 2057, 1992.
- [61] Lanfredi A. M. M., M. Pellinghelli A., Tiripicchio A., Acta Crystallogr. B28 , 1822,1972.
- [62] Tofield C. B., Crane G. R., Bergman J. G., Trans. Faraday Soc. 270, 1488 , 1974.
- [63] Ibanez A., Levey J. P., Mouget C., Prieur E., J. Solid State Chem., 129, 22 , 1997.
- [64] Zaccaro J., Hartwig J., Baruchel J., Ibanez A., J. Crystal Growth 204, 325 1999.
- [65] Zaccaro J., Baruchel J., Ibanez A., J. Mater. Chem. 9, 403, 1999,.
- [66] Zaccaro J., Salvestrini J. P., Ibanez A., Ney P., Fontana M. D., J. Opt. Soc. Am. B 17(3), 427, 2000.
- [67] Bergman J. G., Boyd G. D., Ashkin A., J. Appl. Phys., 40 N°7, 2860, 1969.
- [68] B. Bentria, Thèse de l'université de Batna, 2005.
- [69] Rammelsberg Pogg. Ann. 55, 588, 1838.
- [70] Bach H., Küppers H., Acta Crystallogr. B34, 263, 1978.
- [71] L. Birckenbach, K. Kellermann, Ber. Dt. Chem. Ges., 58, 786, 1925.
- [72] L. Birckenbach, K. Huttner, Z. Anorg. Allg. Chem., 190, 38, 1925.
- [73] L. Birckenbach, M. Linhard, ,Ber. Dt. Chem. Ges., 63, 2528, 1930.
- [74] A.M. Golub, H. Köhler, V.V. Skopenko, Chemistry of pseudohalides, Elsevier, Amsterdam, 1986.

- [75] H. Zhang, X. Wang, K. Zhang, B.K. Teo, *Coord. Chem. Rev.*, 183, 157 , 1999.
- [76] Tahirov, Lu, Luh, Lai AND Chung , *Acta Crystallogr.* C51,846, 1995.
- [77] Hümeyra Pasaoglu, Ahmet Karadag, Fatma Tezcan and Orhan Büyükgüngör *Acta Cryst.* , C61, 93, 2005.
- [78] Mosset A., Bagieu-Beucher M., Lecchi A., Masse R., J. Zaccaro, *Solid State Sci.* 4, 827, 2002.
- [79] G. Thiele, D. Messer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 421, 24, 1976.
- [80] M. Cannas, G. Carta, G. Marongiu, , *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 251 1973.
- [81] M. Cannas, G. Carta, D. Cristini, G. Marongiu, , *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 300, 1976.
- [82] K. Mereiter, A. Preisinger, *Acta Cristallogr.*, B38, 382, 1982.
- [83] J.A.A. Mokuolu, J.C. Speakman, *Acta Cristallogr.*, B31, 172, 1975.
- [84] M. Kabesova, M. Dunaj-Jurco, M. Serator, J. Gazo, *Inorg. Chim. Acta*, 17, 161, 1976.
- [85] A.Gacemi, D.Benbertal, I.Gautier-Luneau, A.Mosset, *Z. Kristallogr. NCS* 220 (2005) 311-312
- [86] C. Wickleder, P. Larsen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 627, 1279, 2001.
- [87] M. Gunes, J. Valkonen, *Acta Cristallogr.*, C58, 1119, 2002.
- [88] Rosenheim, A., Cohn: *Z.Anorg., Allg.Chem.* 27, 280, 1901
- [89] Jeffery, J.W.: *Nature* 159, 610, 1947.
- [90] Jeffery, J. W., Rose, K. M.: *Acta Crystallogr.* B24, 653, 1968.
- [91] Porai-Kosic, M. A.: *Zh. Strukt.Khim.* 4, 584, 1963.
- [92] Izuka, M., Sudo, T.: *Zeit.fur Krist.* 126, 376, 1968.
- [93] Yuan, D. R., Xu, D., Liu, M. G., Fang, Q., Yu, W. T., Hou, W. B., Bing, Y. H., Sun,

- S. Y., Jiang, M. H.: Appl. Phys. Lett. 70, 544, 1997.
- [94] Yan, Y. X., Fang, Q., Yu, W. T., Yuan, D. R., Tian, Y. P., Jiang, M. H., Williams, I. D., Cai, Z. G.: Acta Chimica Sinica 57, 1257, 1999
- [95] Brodersen, K., Hummel, H.U.: Z.Anorg., Allg.Chem. 491, 34, 1982.
- [96] Brodersen, K., Hummel, H.U.: Z.Anorg., Allg.Chem. 499, 15, 1983.
- [97] Brodersen, K., Hummel, H.U.: Z.Naturforsch. 38b, 911, 1983.
- [98] Bergman I. G., Mac Fee H. J., Crane G. R., Mater. Res Bull 5, 913, 1970.
- [99] U.Von Hindlshausen, Phys. Lett. 34A, 405, 1971.
- [100] Xu, D., Yu, W. T., Wang, X. Q., Yuan, D. R., Lu, M. K., Yang, P., Guo, S.Y., Meng, F.Q., Jiang, M.H.: Acta. Crystallogr. C55, 1203, 1999.
- [101] Wang, X. Q., Xu, D., Yuan, D. R., Tian, Y. P., Yu, W. T., Sun, S. Y., Yang, Z. H., Fang, Q., Lu, M. K., Yan, Y. X., Meng, F. Q., Guo, S. Y., Zhang, G. H., Jiang, M. H.: Mat. Res. Bull. 34, 2003, 1999.
- [102] S. Vilminot, W. Granier, Z.A. Al Oraibi, L. Le Cot, Acta Crystallogr. B34, 3306, 1978.
- [103] Z.V. Zvonkova, G.S. Zhdanov, Zh. Fiz. Khim., 26, 586, 1952.
- [104] A. Mosset, M. Bagieu-Beucher, Z. Kristallogr.NCS, 217, 1, 2002.
- [105] L. Dupont, O. Dideberg, A. Rulmont, P. Nyssen, Acta Crystallogr.C, 39, 323, 1983.

Chapitre II

Etude

du chlorothiocyanate

de plomb

I. Introduction

Bien que les préparations et les propriétés chimiques des halogénothiocyanates aient été étudiées très tôt par Mac Murtry en 1899 [1] et, surtout, par Grossmann en 1903 [2], les structures cristallines de ces composés sont restés inconnues jusqu'aux années 1950. La structure de $HgCl(SCN)$ est publiée dans le groupe $P2_12_12_1$ [3]; des mesures de GSH montre que ce résultat est erroné et la structure est re-déterminée dans le groupe $Pnma$ [4]. L'étude structurale de $BaCl(SCN)$ est publiée en 2001 [5]. Puis, en 2002 dans le cadre de ce projet, deux halogénothiocyanates bimétalliques de mercure et de cadmium sont découverts, $Hg_3CdCl_2(SCN)_6$ and $Hg_4CdBr_4(SCN)_6$ [6]. La littérature structurale sur les halogénothiocyanates est donc, à ce jour, extrêmement pauvre.

Compte tenu de ce qui a été exposé au chapitre I sur les raisons du choix des thiocyanates comme cristaux potentiels pour des applications ONL, le chlorothiocyanate de plomb anhydre, $PbCl(SCN)$, paraît être un candidat intéressant. En effet, il associe le ligand thiocyanate dont on a vu le mode de coordination asymétrique et l'ion $Pb(II)$ qui peut montrer lui aussi une coordination asymétrique en raison de son doublet électronique libre ($[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$). Par ailleurs, la présence d'un élément très lourd laisse espérer une transparence marquée dans le proche infra-rouge.

II. Préparation et caractérisation sur poudre

$PbCl(SCN)$ peut être préparé, en poudre ou à l'état de monocristaux, en suivant plusieurs procédures.

$5 \cdot 10^{-4}$ moles de $PbCl_2$ sont mises en solution dans 100mL d'eau avec la quantité stoechiométrique de $KSCN$. Le mélange est chauffé à reflux pendant une heure et la solution claire qui résulte de cette opération est lentement évaporée à température ambiante. Des aiguilles monocristallines transparentes, de taille millimétrique, se déposent au bout de quelques jours. Ces cristaux sont filtrés, lavés avec une petite quantité de méthanol et séchés à température ambiante.

Le même résultat peut être obtenu en travaillant à température ambiante dans de l'acide chlorhydrique dilué ($pH = 3$) pris comme solvant ou encore en chauffant à reflux une solution aqueuse de chlorure de plomb et de thiocyanate de plomb.

La figure II.1 montre la photographie de monocristaux de $PbCl(SCN)$.

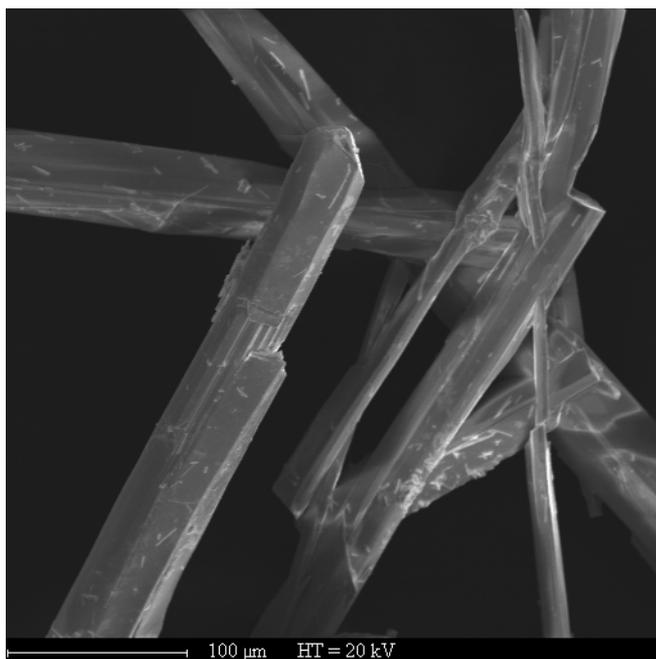


Figure II.1 : Monocristaux de $PbCl(SCN)$ x 250

La figure II.2 présente le diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur une poudre préparée par évaporation rapide. Même dans ces conditions, la poudre est très bien cristallisée. La comparaison de ce diagramme expérimental avec le diagramme calculé à partir du modèle structural obtenu par la suite (diagramme calculé à l'aide du programme

POUDRIX [7]) permet de montrer que le composé est toujours obtenu très pur quelles que soient les conditions de préparation.

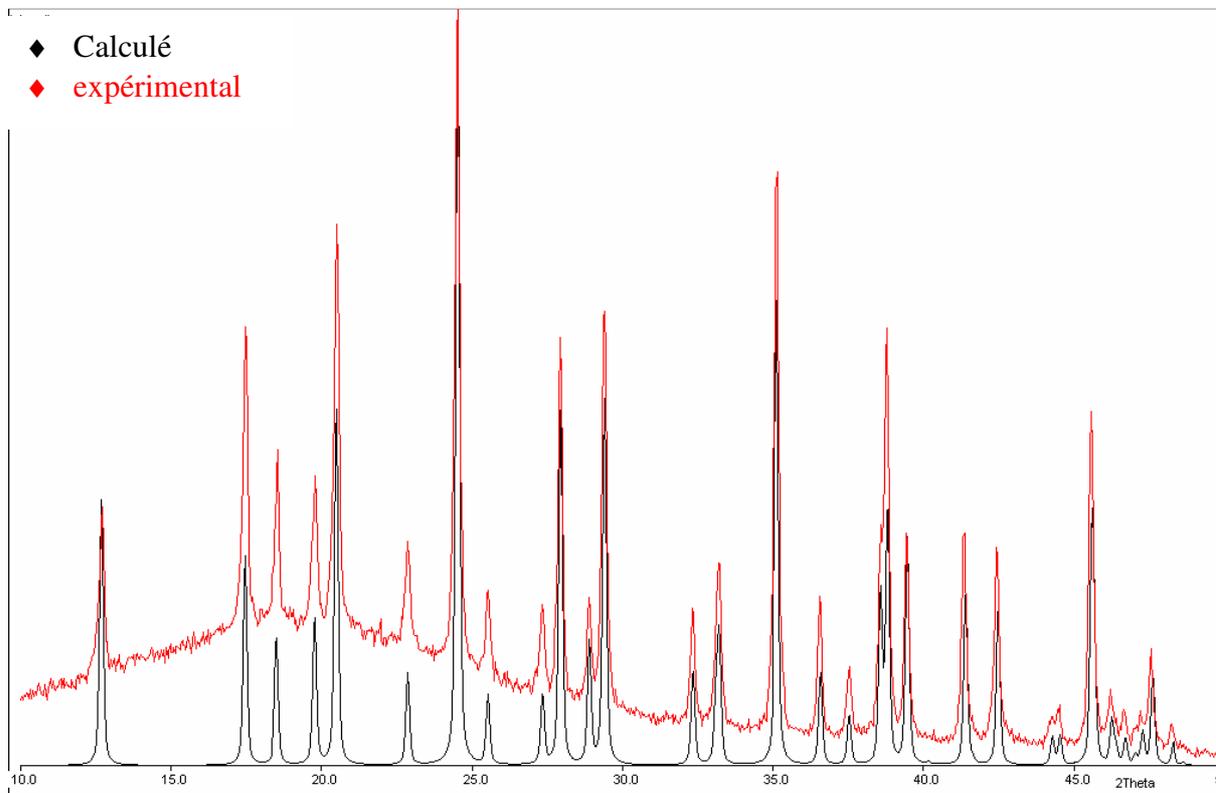


Figure II.2 : comparaison des diagrammes de poudre expérimental et calculé.

III. Analyse thermique différentielle (DSC)

L'analyse DSC, effectuée sur un appareil NETZSCH ATD-DSC 404S, a été conduite dans la plage de température 30°C - 700°C, sous un flux continu d'argon avec un incrément de température de 5°/min. La courbe DSC est représentée dans la figure II.3. Elle montre que le chlorothiocyanate de plomb n'est stable que jusqu'à 300°C. La décomposition est immédiatement suivie, à 320°C, par la recristallisation du chlorure de plomb $PbCl_2$ et du sulfure de plomb PbS comme le montre la comparaison du diagramme expérimental avec les fiches ICSD de $PbCl_2$ et PbS (figure II-4).

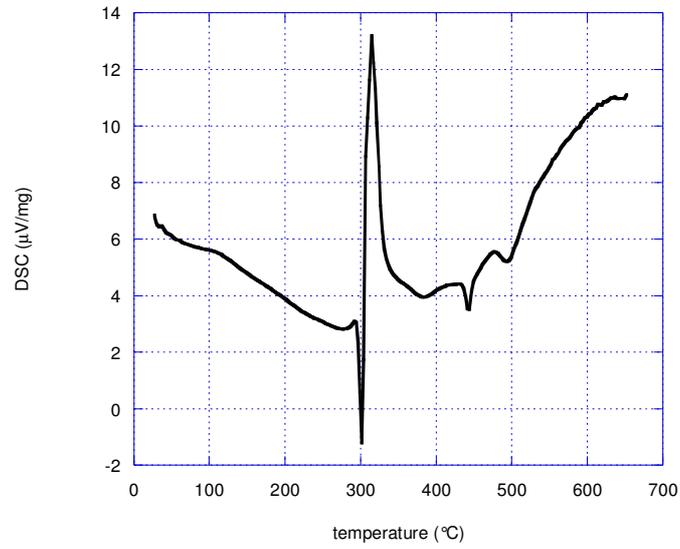


Figure II.3 : courbe DSC de $PbCl(SCN)$

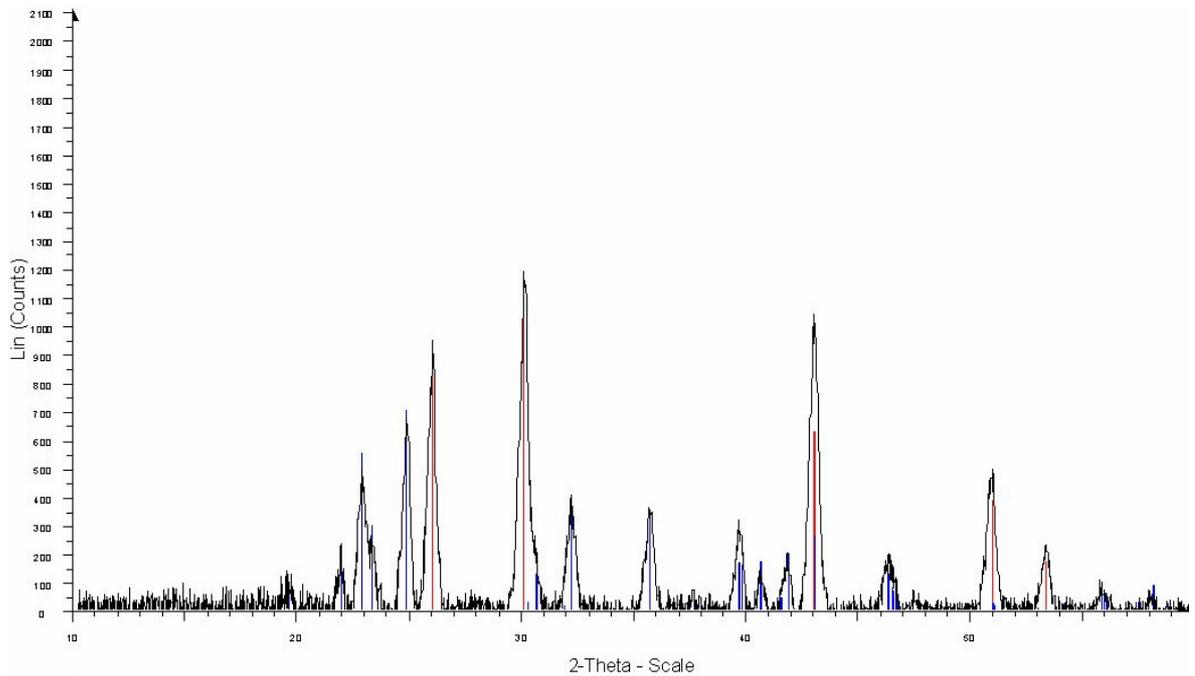


Figure II-4 : diagramme obtenu après traitement thermique à $305^{\circ}C$ de $PbCl(SCN)$.
En noir, diagramme expérimental ; en rouge, $PbCl_2$; en bleu, PbS

IV. Détermination de la structure de $PbCl(SCN)$

Un monocristal de bonne qualité, de forme parallélépipédique et de dimensions $0,06 \times 0,16 \times 0,50 \text{ mm}^3$, a été sélectionné et monté sur une tête goniométrique. Les conditions de la collecte des intensités sur le diffractomètre NONIUS k-CCD et les paramètres d'affinement de la structure sont donnés dans le tableau II.1. Une correction de Lorentz et de polarisation a été effectuée. Les corrections d'absorption, indispensables compte tenu du très fort coefficient d'absorption ($22,69 \text{ mm}^{-1}$), ont été faites à l'aide du programme SORTAV [8]. La structure a été résolue par les méthodes directes à l'aide du logiciel SIR92 [9] et affinée, sur les F par moindres carrés à matrice complète, à l'aide du logiciel SHELX-97 [10]. Tous les paramètres thermiques sont anisotropes. Le facteur d'accord final est égal à 0,023 pour 521 réflexions d'intensité supérieure à $2 \sigma(I)$.

Les coordonnées atomiques finales et les facteurs thermiques équivalents (B_{eq}) sont donnés dans le tableau II.2. Les facteurs thermiques anisotropes sont reportés dans le tableau II.3. Les principales distances interatomiques ainsi que les angles de liaisons sont regroupés dans les tableaux II.4 et II.5.

Tableau II.1 : Conditions de collecte des réflexions et d'affinement de la structure.

Formule	$PbCl(SCN)$
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	300,72
Température (K)	293
Longueur d'onde (Å)	0,5608 (Ag)
Système cristallin	orthorhombique
Groupe d'espace	Pnma (N° 62)
Dimensions de la maille	
a (Å)	10,166(1)
b (Å)	4,255(1)
c (Å)	9,589(1)
Volume (Å ³)	414,8
Z	4
Densité calculée ($g \cdot cm^{-3}$)	4,82
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	22,69
F(000)	512
Domaine de balayage de Θ (°)	3,1 à 21,4
Limites d'indice	-5→5, -12→12, -13→13
Nombre de réflexions mesurées	2518
Nombre de réflexions indépendantes	521
Données / contraintes / paramètres affinés	521 / 0 / 31
“Goodness-of-fit” sur F	0,89
Facteurs d'accord	$R_1 = 0,029$; $\omega R_2 = 0,062$
Résidus positif et négatif ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	1,19 , -2,05

Tableau III.2 : Coordonnées atomiques finales et facteurs thermiques équivalents.

Atome	x	y	z	U(eq) (Å ²)
Pb	0,18928(3)	0,75	0,08053(3)	0,02323
Cl	-0,09723(20)	0,75	0,10440(20)	0,01809
S	0,13703(22)	0,25	0,30867(19)	0,01754
C	-0,01728(89)	0,25	0,35996(81)	0,01697
N	-0,12604(85)	0,25	0,39612(77)	0,02483

Les erreurs estimées sur le dernier chiffre significatif sont données entre parenthèses
 $U_{eq} = 4/3 (U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}(aa^*bb^*)\cos \gamma + 2U_{13}(aa^*cc^*)\cos \beta + 2U_{23}(bb^*cc^*)\cos \alpha$

Tableau II.3 : Facteurs thermiques anisotropes

atome	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Pb	0,02258	0,02100	0,02611	0,00000	-0,00160	0.00000
Cl	0,01645	0,01575	0,02207	0,00000	-0,00135	0.00000
S	0,01509	0,01993	0,01759	0,00000	0,00041	0.00000
C	0,02083	0,01298	0,01710	0,00000	0,00087	0.00000
N	0,01783	0,03195	0,02471	0,00000	-0,00298	0.00000

Tableau II.4 : sélection de distances interatomiques.

atome	atome	distance	atome	atome	distance
Pb	Cl	2,922(2)	Pb	Cl	2,923(1) *2
Pb	S	3,149(2)	Pb	S	3,097(2) *2
Pb	N	2,846(2) *2			
S	C	1,644(9)	C	N	1,158(12)
Pb	Pb	4,255(1)	Pb	Pb	4,661(1)

Les erreurs estimées sur le dernier chiffre significatif sont données entre parenthèses.

Tableau II.5 : Sélection d'angles de liaison.

atome	atome	atome	angle	atome	atome	atome	angle
Cl	Pb	Cl	93,4(4)	Cl	Pb	Cl	74,2(4)
S	Pb	S	86,8(5)	S	Pb	S	132,9(7)
S	Pb	Cl	76,9(4)	S	Pb	Cl	82,7(5)
S	Pb	Cl	128,6(6)	S	Pb	Cl	71,2(5)
N	Pb	N	96,8(9)	S	Pb	N	72,3(8)
S	Pb	N	62,9(7)	Cl	Pb	N	130,6(8)
Cl	Pb	N	73,4(7)	Pb	S	C	112,0(7)
S	C	N	180,0				
Pb	N	Pb	96,8(6)	Pb	S	Pb	86,8(5)
Pb	Cl	Pb	93,4(5)	Pb	Cl	Pb	105,8(5)

Les erreurs estimées sur le dernier chiffre significatif sont données entre parenthèses.

V. Description de la structure de $PbCl(SCN)$

V.1 Environnement du plomb

Comme le montre la figure II.5, l'atome de plomb est coordonné à trois atomes de soufre et deux atomes d'azote appartenant à cinq groupes thiocyanate monodentates vis-à-vis de ce cation. L'environnement du cation est complété par 3 atomes de chlore. Ce schéma de coordination peut être décrit comme un prisme trigonal bicappé, les deux atomes « cappant » étant un atome de soufre à 3,149Å et un atome de chlore à 2,922Å.

La troisième position « cappante » est occupé par un atome de chlore mais la distance Pb - Cl, 3,72Å, est trop longue pour être prise en considération. En utilisant ces huit liaisons de la première sphère de coordination de Pb, la méthode dite de « bond valence » [11] donne une valence totale du plomb égale à 2,05, une valeur très proche du degré d'oxydation effectif du plomb dans le présent composé. Ceci confirme donc la coordination 8 du métal.

Cet environnement est très semblable à celui observé pour le baryum dans la structure de $BaCl(SCN)$ où le cation est au centre d'un prisme trigonal tricappé ; ce prisme est constitué de 2 N, 2 S et 2 Cl et les atomes « cappants » sont 2 Cl et un S (figure II.6) [5].

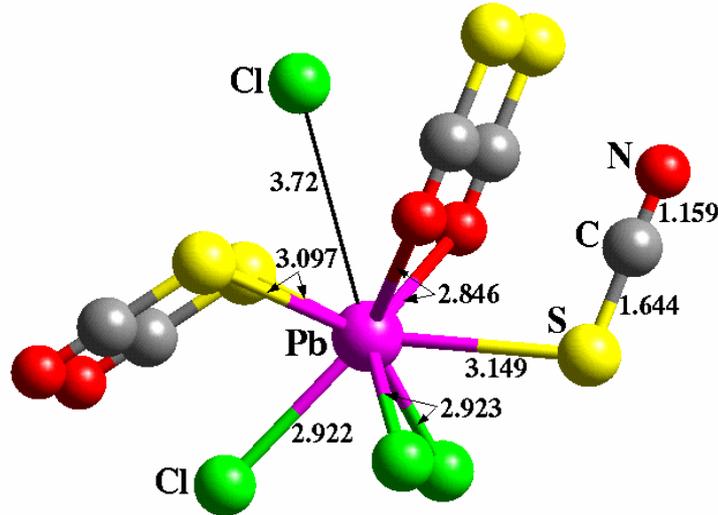


Figure II.5 : environnement du plomb

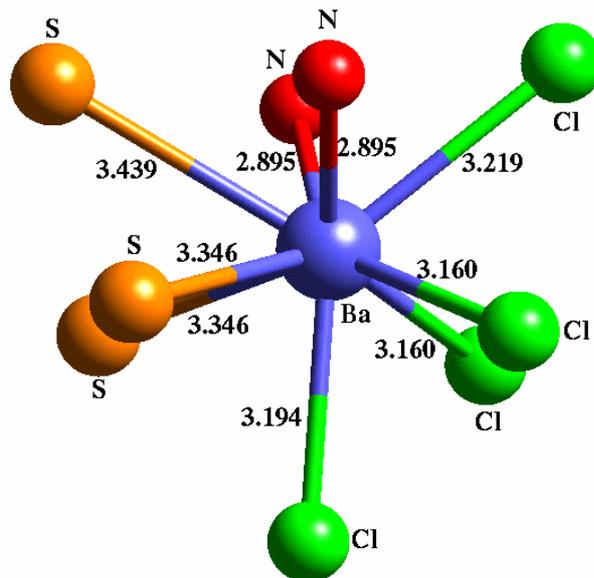


Figure II.6 : environnement du baryum dans $BaCl(SCN)$

Parmi les composés du plomb, l'environnement observé n'est pas rare. Un arrangement prismatique mono- ou bicappé a déjà été trouvé dans plusieurs chlorures ou bromures comme $NH_4Pb_2Cl_5$, $NH_4Pb_2Br_5$ or $Co(NH_3)_6](Pb_4Cl_{11})$ [12], [13], [14]. Ceci montre que l'effet stéréochimique de la paire électronique non liée est très faible dans la chimie du plomb(II) même avec des ligands très électronégatifs. Au contraire, la chimie de l'étain (II), qui appartient au même groupe, montre fréquemment des environnements très asymétriques faits d'un petit nombre de ligands électronégatifs, typiquement 3 ou 4 [15].

V.2 Géométrie et environnement du groupe thiocyanate

Comme on peut le voir dans les tableaux II.4 et II.5, la géométrie du groupe thiocyanate est tout à fait usuelle. L'angle S-C-N, strictement égal à 180° , est imposé par les positions atomiques mais, dans tous les thiocyanates métalliques connus, cet angle ne diffère jamais beaucoup de cette valeur.

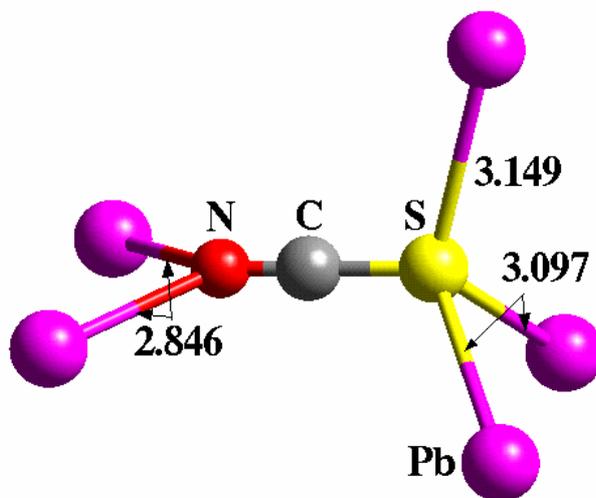


Figure II.7 : coordination du groupe SCN^-

Le groupe SCN^- est coordonné à cinq atomes de plomb par l'atome d'azote μ -2 et l'atome de soufre μ -3 (Figure II.7). Ce schéma correspond au type Va dans le classement de Zhang et al. [16]. A notre connaissance, ce mode de coordination du ligand thiocyanate est très rare. Il a toutefois déjà été observé dans $BaCl(SCN)$ et $Na_4Mg(SCN)_6$ [17].

V.3 Structure cristalline de $PbCl(SCN)$

Les polyèdres de coordination du plomb sont connectés par arête à travers un double pont chlore conduisant à une distance Pb – Pb égale à 4,661Å (figure II.8). Ils sont aussi connectés par face le long de l'axe b à travers trois ponts : μ_2 -N, μ_2 -S et μ_2 -Cl, comme le montre la figure II.8.

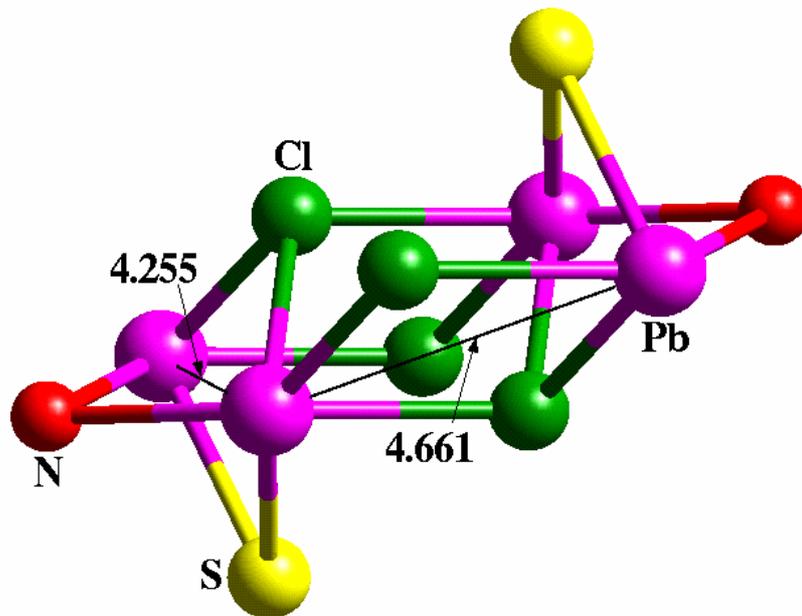


Figure II.8 : connections entre atomes de plomb

Ces connections conduisent à la formation de double chaînes parallèles à l'axe binaire. La figure II.9 montre un fragment d'une telle double chaîne et met en évidence les deux types de pont existant entre les atomes de plomb.

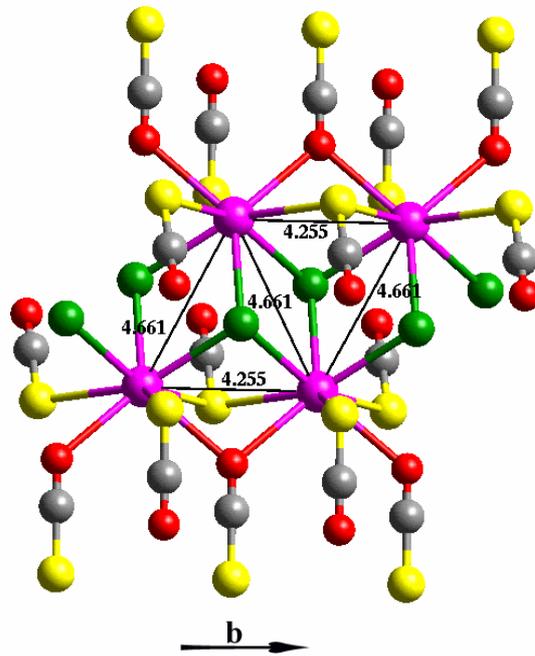


Figure II.9 : fragment de double chaîne parallèle à l'axe b.

La projection de la structure cristalline de $PbCl(SCN)$, représentée sur la figure II.10, permet de visualiser ces double chaînes, centrées sur les centres de symétrie en $0, 0, 0$ et $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$. La structure 3D résulte du pontage de ces chaînes par les groupes thiocyanates.

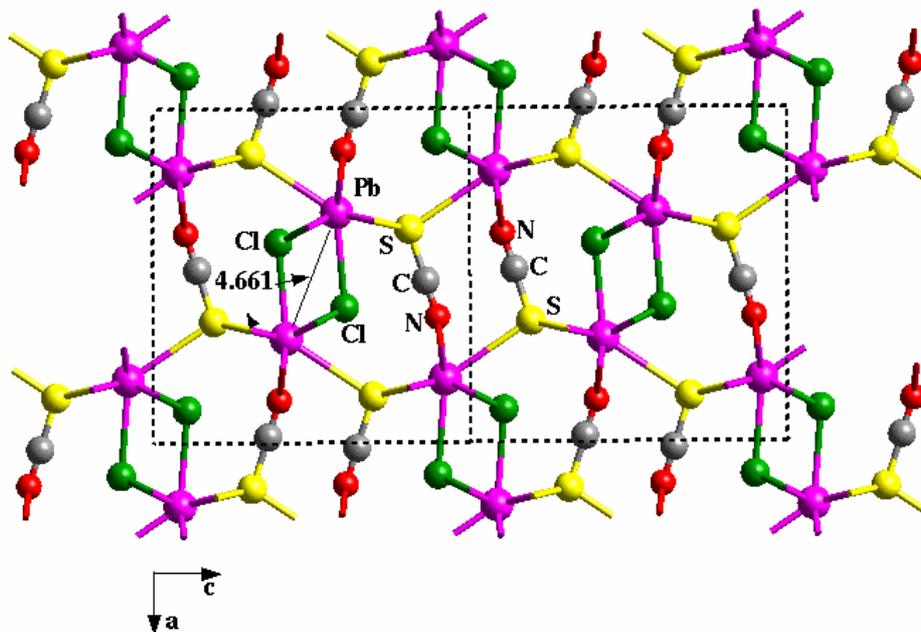


Figure II.9 : projection sur le plan (010) de la structure cristalline de $PbCl(SCN)$.

VI. Conclusion

Malgré les coordinations dissymétriques de l'atome de plomb et des groupes thiocyanate et malgré la présence de doublets électroniques libres sur les atomes de plomb, PbCl(SCN) cristallise dans un groupe spatial centrosymétrique. Ceci montre bien qu'il n'y a pas de « recettes » générales dans la recherche de nouveaux composés non centrosymétriques. Il en va de même pour les chlorothiocyanates anhydres de baryum et de mercure. Ceci ne prouve pas que l'idée d'utiliser des ligands à coordination asymétrique est à rejeter mais simplement qu'il est nécessaire de passer en revue un grand nombre de composés de ces familles. Le pourcentage élevé de thiocyanates non centrosymétriques dans les familles $M^{II}M'^{II}(SCN)_4$, avec $M^{II} = Zn, Co, Ni, Mn, Cd$, et $M'^{II} = Cd, Hg$ [18], et l'obtention de $Hg_3CdCl_2(SCN)_6$ and $Hg_4CdBr_4(SCN)_6$ [6] est un encouragement à la poursuite de telles études, ce qui fait l'objet des chapitres suivants.

Références bibliographiques

- [1] G.C McMurtry, J. Chem. Soc, 50, 1889.
- [2] H. Grossmann, Z. Anorg. Allg. Chem., 37, 411, 1903
- [3] Z.V. Zvonkova, G.S. Zhdanov, Zhur. Fiz. Khim., 26, 586, 1952.
- [4] A. Mosset, M. Bagieu-Beucher, A. Lecchi, R. Masse, J. Zaccaro, Solid State Sciences, 4, 827, 2002.
- [5] C. Wickleder, P. Larsen, Z. Anorg. Allg. Chem., 627, 1279, 2001.
- [6] A. Mosset, M. Bagieu-Beucher, Z. Kristallogr., 217, 1, 2002.
- [7] POUDRIX : J. Laugier, B. Bochu , 2000, a suite of programs for the interpretation of X-ray experiments. ENSP / LMGP, BP 46, 38042 Sain Martin d'Hères, France.
WWW : <http://www.inpg.fr/LMGP> and <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/>
- [8] Blessing, R.H. Acta Crystallogr., Sect. A, 51, 33, 1995.
- [9] A. Altomare, M. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, J. Appl. Cryst., 343, 26, 1993.
- [10] Sheldrick, G.M. (1997) SHELXL97. Program for crystal structure refinement. University of Göttingen, Germany.
- [11] N.E. Brese, M. O'Keeffe, Acta. Crystallogr., B 47, 192, 1991.
- [12] F. Ras, D.J.W. Idjo, G.C. Verschoor, Acta Crystallogr., B33, 259, 1977.
- [13] H.M. Powell, H.S. Tasker, J. Chem. Soc., 119, 1937.
- [14] P. Mauersberger, H.J. Haupt, F. Huber, Acta Crystallogr., B35, 295, 1979.
- [15] A.F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, Clarendon Press, Oxford 1984.
- [16] H. Zhang, X. Wang, K. Zhang, B.K. Teo, Coord. Chem. Rev., 183, 157, 1999.
- [17] J.W. Jeffery, K.M. Rose, Acta Crystallogr., B24, 653, 1968.

Chapitre III

Etude du bromothiocyanate de potassium

III-1. Introduction

Les halogénothiocyanates de mercure ont été étudiés par Grossmann en 1903 [1]. Cet auteur signale trois familles de complexes : $\text{MHgX}(\text{SCN})_2$ avec $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, $\text{MHgBr}_2(\text{SCN})$ et $\text{M}_2\text{HgX}_2(\text{SCN})_2$ avec $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$. Dans ces trois séries, $\text{M} = \text{NH}_4^+$ ou K^+ . Tous ces composés sont préparés par réaction de l'halogénure de mercure sur le thiocyanate d'alcalin. Grossmann signale également la possibilité d'obtenir le même résultat par réaction de l'halogénure de potassium sur le thiocyanate double de potassium et de mercure (aucune mention n'est faite, dans ce cas, de l'ion ammonium). L'auteur donne des résultats d'analyses élémentaires convaincants pour l'ensemble des composés ; il n'y a pas d'autre caractérisation.

Pour les raisons indiquées dans la présentation du sujet (chapitre I) et dans l'introduction du chapitre II, il nous a paru intéressant de reprendre cette chimie. Nous avons repris ces synthèses avec les chlorures et bromures en faisant varier les conditions de préparation autour de celles indiquées par Grossmann. Force est de constater qu'il ne nous a pas été possible de retrouver tous les complexes signalés en 1903. Mais nous avons pu obtenir sous forme de monocristaux le composé $\text{K}_2\text{HgBr}_2(\text{SCN})_2$ dont l'étude fait l'objet du présent chapitre.

III-2. Préparation et caractérisation sur poudre

$K_2HgBr_2(SCN)_2$ peut être préparé, en poudre ou à l'état de monocristaux, en fonction des paramètres de synthèse, en particulier de la vitesse d'évaporation.

On fait réagir 10^{-3} mol de thiocyanate de mercure $Hg(SCN)_2$ avec 10^{-3} mol de KBr dans 50 ml H_2O . Le mélange est chauffé à reflux pendant une heure et la solution claire qui résulte de cette opération est lentement évaporée à température ambiante. Des aiguilles monocristallines transparentes, de taille millimétrique, de $K_2HgBr_2(SCN)_2$ se déposent au bout de quelques jours. Ces cristaux sont filtrés, lavés avec une petite quantité de méthanol et séchés à température ambiante. La figure III.1 montre des photographies de monocristaux de $K_2HgBr_2(SCN)_2$.

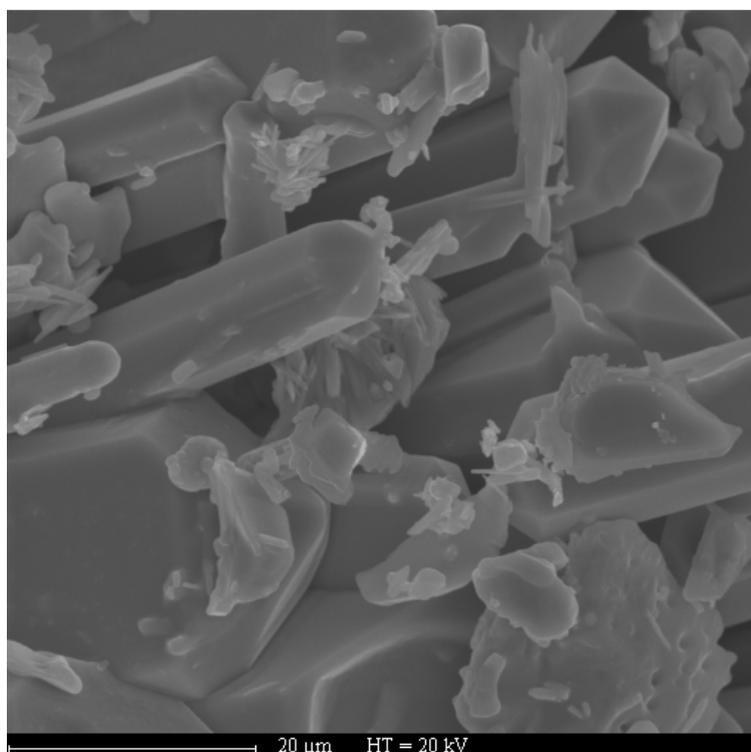


Figure II.1 : photographie de monocristaux de $K_2HgBr_2(SCN)_2$ (MEB x150)

La figure III.2 présente le diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur une poudre préparée par évaporation rapide. Même dans ces conditions, la poudre est très bien cristallisée. La comparaison de ce diagramme expérimental avec le diagramme calculé à partir du modèle structural obtenu par la suite (diagramme calculé à l'aide du programme

POUDRIX [2]) permet de montrer que le composé est toujours obtenu très pur quelles que soient les conditions de préparation.

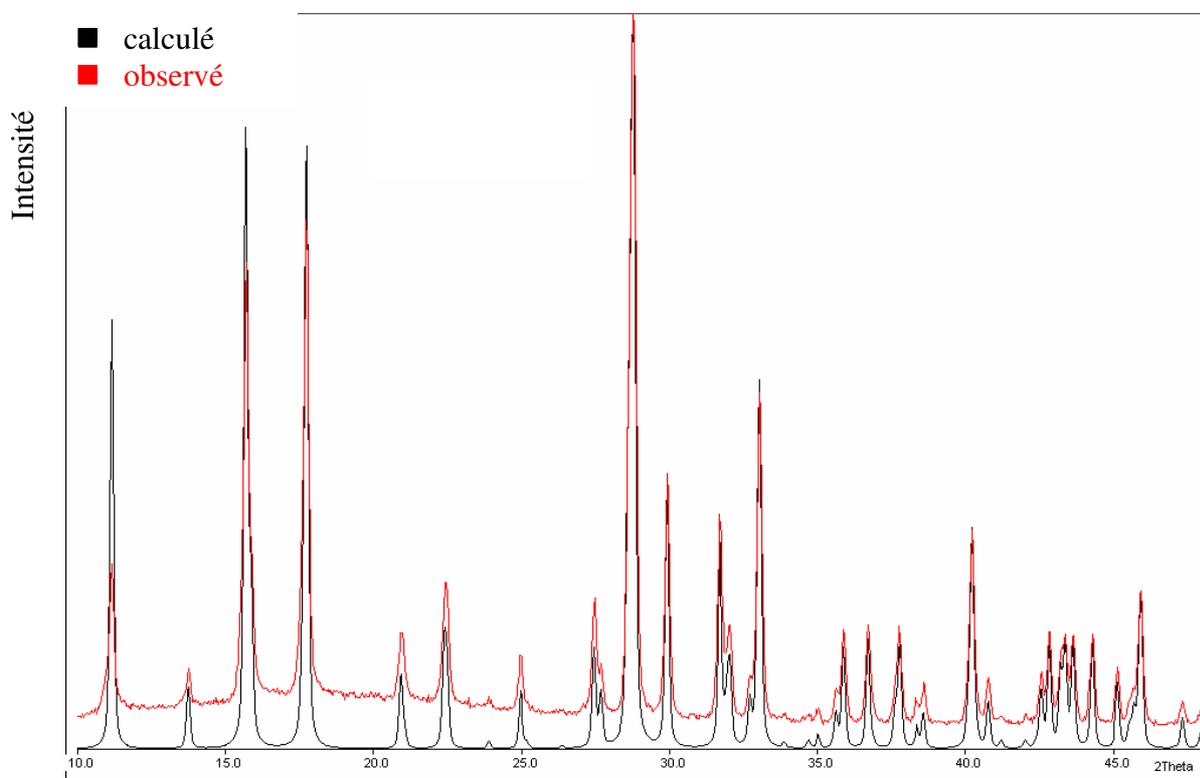


Figure III.2 : comparaison des diagrammes de poudre expérimental et calculé de $K_2HgBr_2(SCN)_2$.

III-3. Analyse thermique différentielle

L'analyse DSC, effectuée sur un appareil NETZSCH ATD-DSC 404S, a été conduite dans la plage de température 30°C - 700°C, sous un flux continu d'argon avec un incrément de température de 5°/min. La courbe DSC est représentée dans la figure III.3. Elle montre que le bromothiocyanate de potassium et de mercure n'est stable que jusqu'à 151°C. A 220°C, un pic exothermique correspond à un phénomène de recristallisation. Le diagramme de diffraction sur poudre du produit obtenu (figure III.4) montre que la composition de la poudre est très compliquée. Un premier produit est identifié comme étant le bromure de potassium KBr (traits rouges sur la figure, fiche ICSD N°). Un second produit est identifié comme étant le méta cinabre c'est-à-dire la variété cubique de HgS (points noirs sur la figure, fiche ICSD N° 6-261). Un troisième produit (croix noires sur la figure) s'avère être HgBr(SCN) dont une analyse structurale très approximative est

connue [3]. Enfin, il reste quelques raies de diffraction correspondant à un produit mal cristallisé qui n'a pu être identifié. Après un chauffage poussé à 500 °C, seul le bromure de potassium KBr reste (figure III.5).

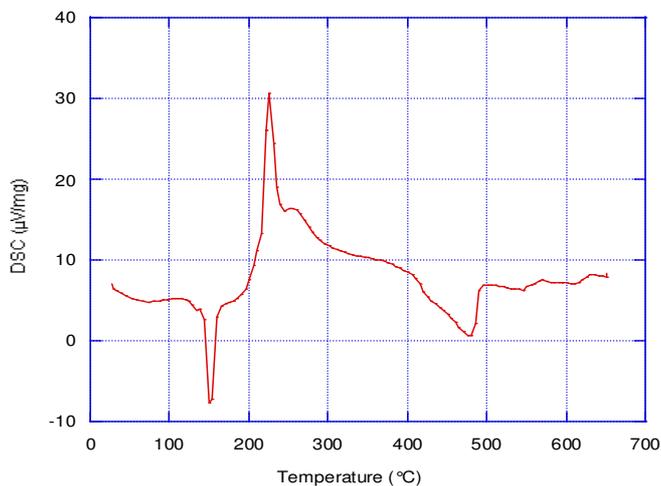


Figure III.3 : courbe DSC de $K_2HgBr_2(SCN)_2$

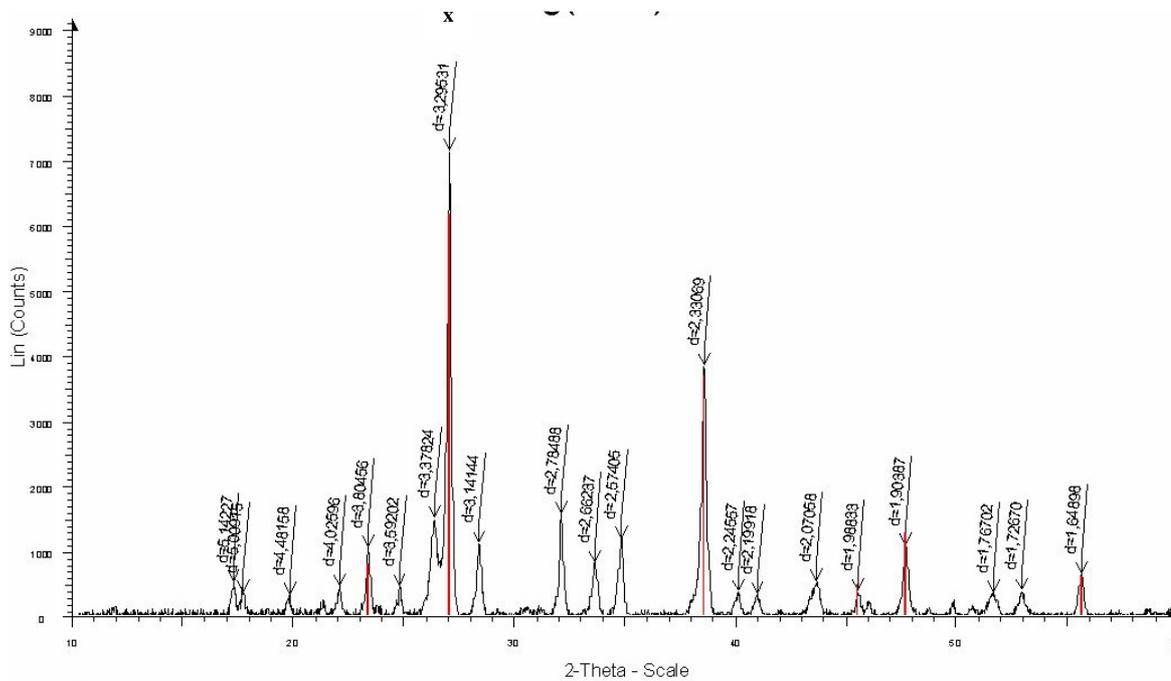


Figure III.4 : diagramme obtenu après traitement thermique à 220C° de $K_2HgBr_2(SCN)_2$.

(traits rouges : KBr ; o : HgS ; x : HgBr(SCN))

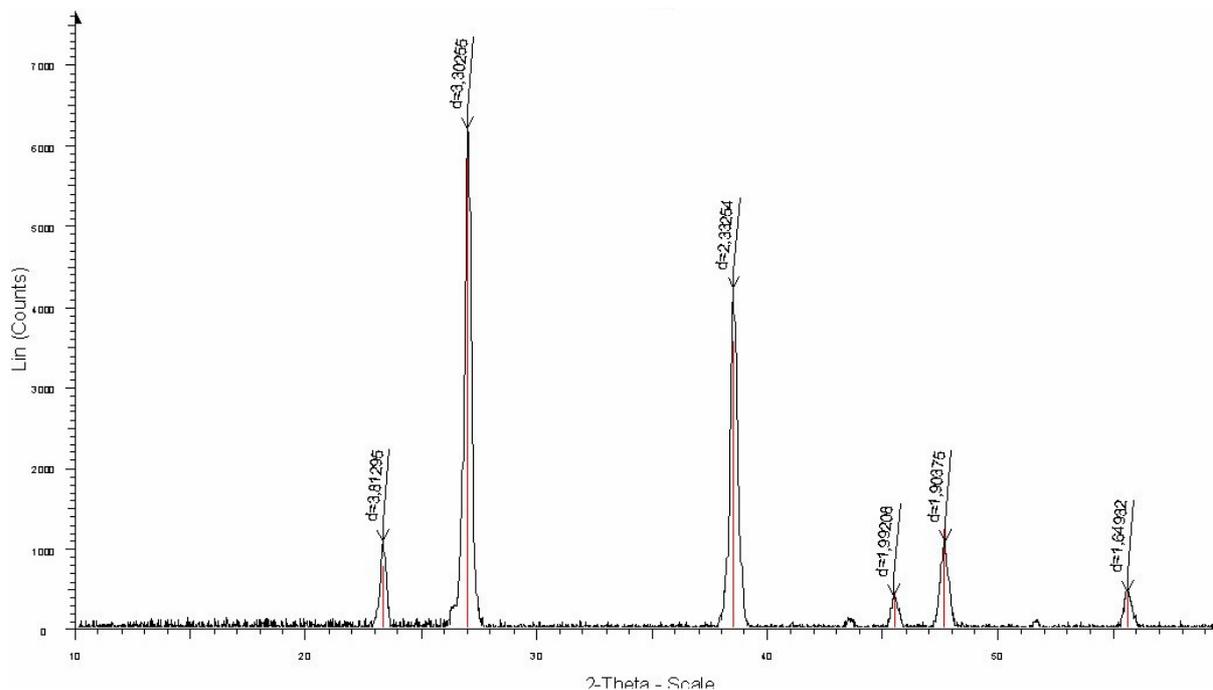


Figure III.5 : diagramme obtenu après traitement thermique à 500C° de $K_2HgBr_2(SCN)_2$.
En rouge, KBr

III-4. Détermination de la structure de $K_2HgBr_2(SCN)_2$

Un monocristal de bonne qualité, de forme parallélépipédique et de dimensions $0,08 \times 0,08 \times 0,20 \text{ mm}^3$, a été sélectionné et monté sur une tête goniométrique. Les conditions de la collecte des intensités sur le diffractomètre NONIUS κ -CCD et les paramètres d'affinement de la structure sont donnés dans le tableau III.1. Une correction de Lorentz et de polarisation a été effectuée. Les corrections d'absorption, indispensables compte tenu du très fort coefficient d'absorption ($12,26 \text{ mm}^{-1}$), ont été faites à l'aide de la méthode d'intégration gaussienne [4]. La structure a été résolue par les méthodes directes à l'aide du logiciel SIR92 [5] et affinée, sur les F par moindres carrés à matrice complète, à l'aide du logiciel WinGX [6]. Tous les paramètres thermiques sont anisotropes. Le facteur d'accord final est égal à 0,038 pour 879 réflexions d'intensité supérieure à $2 \sigma(I)$.

Les coordonnées atomiques finales et les facteurs thermiques équivalents (U_{eq}) sont donnés dans le tableau III.2. Les facteurs thermiques anisotropes sont reportés dans le tableau III.3. Les principales distances interatomiques ainsi que les angles de liaisons sont regroupés dans les tableaux III.4 et III.5.

Tableau III.1 : Conditions de collecte des réflexions et d'affinement de la structure.

Formule	$K_2HgBr_2(SCN)_2$
Masse molaire (g. mol ⁻¹)	554,77
Température (K)	293
Longueur d'onde (Å)	0,5608 (Ag)
Système cristallin	hexagonal
Groupe d'espace	$P6_3/m$ (N° 176)
Dimensions de la maille a (Å) c (Å)	12,896(1) 11,293(1)
Volume (Å ³)	626,5(2)
Z	6
Densité calculée (g cm ⁻³)	3,40
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	12,26
F(000)	1476
Domaine de balayage de Θ (°)	3,19 à 21,0
Limites d'indice	-16→16, -15→16, -14→14
Nombre de réflexions mesurées	1228
Nombre de réflexions indépendantes	879
Données / contraintes / paramètres affinés	879 / 0 / 57
“Goodness-of-fit” sur F	1,04
Facteurs d'accord	$R_1 = 0,037$; $\omega R_2 = 0,057$
Résidus positif et négatif (e.Å ⁻³)	0,93, -0,92

Tableau III.2 : Coordonnées atomiques finales et facteurs thermiques équivalents.

atome	x	y	z	U(eq) (Å ²)
Hg	0,13702(4)	0,32475(4)	0,25	0,0361(2)
Br1	0,36587(10)	0,50371(10)	0,25	0,0332(3)
Br2	0,18133(10)	0,14664(10)	0,25	0,0367(3)
K1	0,4646(2)	0,3226(2)	0,25	0,0364(6)
K2	0,3333	0,6667	0,4492(3)	0,0360(8)
K3	0,0	0,0	0,5	0,0703(17)
S	0,0575(2)	0,3370(2)	0,44915(19)	0,0431(5)
C	-0,0661(8)	0,3420(7)	0,4134(6)	0,0316(18)
N	-0,1529(7)	0,3415(6)	0,3939(6)	0,0376(17)

Les erreurs estimées sur le dernier chiffre significatif sont données entre parenthèses

$$U_{eq} = 4/3 (U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}(aa^*bb^*)\cos \gamma + 2U_{13}(aa^*cc^*)\cos \beta + 2U_{23}(bb^*cc^*)\cos \alpha)$$

Tableau III.3: Facteurs thermiques anisotropes

atome	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Hg	0,0319(3)	0,0402(3)	0,0408(3)	0	0	0,0213(2)
Br2	0,0267(6)	0,0258(6)	0,0549(8)	0	0	0,0112(5)
Br1	0,0286(6)	0,0266(6)	0,0460(7)	0	0	0,0151(5)
K1	0,0285(14)	0,0284(14)	0,0537(17)	0	0	0,0153(12)
K2	0,0397(11)	0,0397(11)	0,0287(16)	0	0	0,0199(6)
S	0,0429(13)	0,0654(15)	0,0289(11)	-0,0026(11)	-0,0045(10)	0,0328(12)
K3	0,082(3)	0,082(3)	0,047(3)	0	0	0,0410(13)
C	0,037(5)	0,028(4)	0,026(4)	-0,001(4)	0,005(4)	0,014(4)
N	0,041(4)	0,044(4)	0,035(4)	0,002(3)	0,009(3)	0,026(4)

Tableau III.4 : sélection de distances interatomiques.

atome	atome	distanc	atome	atome	distanc
Hg	Br(2)	2,630(2)	Hg	Br(1)	2,688(2)
Hg	S	2,509(3)	Br(2)	K(1)	3,195(3)
Br(1)	K(1)	3,170(3)	Br(1)	K(2)	3,246(3)
K(1)	K(1)	4,398(4)	K(1)	K(2)	4,241(3)
K(1)	N	2,926(8)	K(2)	K(2)	4,499(5)
S	C	1,677(10)	C	N	1,137(12)

Les erreurs estimées sur le dernier chiffre significatif sont données entre parenthèses.

Tableau III.5 : Sélection d'angles de liaison.

atome	atome	atome	angle	atome	atome	atome	angle
Br(2)	Hg	Br(1)	97,2(1)	Br(2)	Hg	S	109,2(1)
S	Hg	S	127,4(1)	Hg	S	C	102,3(3)
S	C	N	176,4(8)				
Hg	Br(2)	K(1)	92,9(1)	Hg	Br(1)	K(1)	92,3(1)
Hg	Br(1)	K(2)	96,5(1)	K(1)	Br(1)	K(2)	135,0(1)
K(2)	Br(1)	K(2)	87,7(1)	K(2)	Br(1)	K(2)	87,8(1)
Br(2)	K(1)	Br(1)	77,6(1)	Br(2)	K(1)	K(1)	114,7(1)
Br(2)	K(1)	K(1)	174,7(1)	Br(2)	K(1)	K(2)	119,3(1)
Br(2)	K(1)	N	141,8(2)	Br(2)	K(1)	Br(1)	77,6(1)
Br(1)	K(1)	K(1)	167,7(1)	Br(1)	K(1)	K(1)	107,7(1)
Br(1)	K(1)	K(2)	116,3(1)	Br(1)	K(1)	N	84,4(2)
K(1)	N	K(1)	98,0(3)	K(1)	N	K(2)	94,3(3)
K(1)	N	K(2)	93,7(3)	K(1)	N	K(2)	93,8(3)

Les erreurs estimées sur le dernier chiffre significatif sont données entre parenthèses.

III-5. Description de la structure de $K_2HgBr_2(SCN)_2$

III-5-1. Environnement du mercure

Comme le montre la figure III.6, l'atome de mercure est coordonné à deux groupes thiocyanate monodentates et deux atomes de brome. L'anion thiocyanate est lié par l'atome de soufre ce qui est cohérent avec une explication de type HSAB. L'environnement du cation est un tétraèdre relativement déformé, les angles S-Hg-S et Br-Hg-Br étant égaux à $127,4(1)^\circ$ et $97,2(1)^\circ$ respectivement.

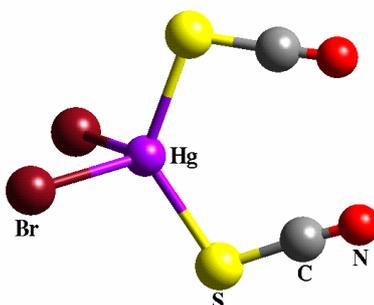


Figure III.6 : environnement du mercure.

Parmi les composés du mercure, cet environnement n'est pas rare. Dans la chimie qui nous intéresse, il a déjà été observé dans le complexe $Hg_3CdCl_2(SCN)_6$ [7].

III-5-2. Description moléculaire de la structure

La figure III.7 montre le remplissage de la maille élémentaire par les anions complexes $[HgBr_2(SCN)_2]^{2-}$ et les cations potassium.

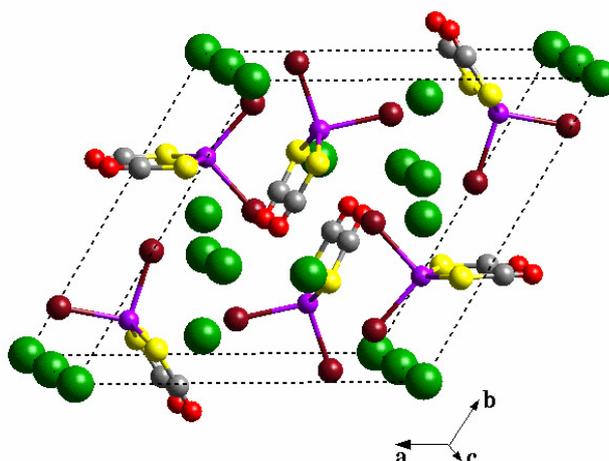


Figure III.7 : remplissage de la maille élémentaire.

Une telle description moléculaire négligeant la participation du cation alcalin à l'agencement de la structure cristalline est assez fréquente : par exemple pour $\text{Cs}_4[\text{U}(\text{NCS})_8]$ ou $\text{K}_4[\text{Nd}(\text{NCS})_7] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [8][9].

Toutefois, le schéma de coordination du groupe SCN^- incite à proposer plutôt une description de structure cristalline 3D à laquelle participe la coordination des cations potassium.

III.5-3. Coordination des anions thiocyanate et bromure.

Comme on peut le voir dans les tableaux III.4 et III.5, la géométrie du groupe thiocyanate est tout à fait usuelle. L'angle S-C-N, égal à $176,4(8)^\circ$, correspond à la valeur généralement observée pour les thiocyanates métalliques connus.

Le groupe SCN^- est coordonné à un atome de mercure par l'atome de soufre monodentate et à trois atomes de potassium par l'atome d'azote μ_3 (figure III.8). Ce schéma correspond au type IVc dans le classement de Zhang et al. [10].

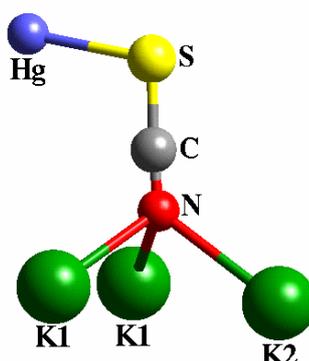


Figure III.8 : coordination du groupe SCN^-

A notre connaissance, c'est la première structure dans laquelle ce mode de coordination du ligand thiocyanate est observé.

Les anions Br^- sont également liés aux cations potassium en plus du mercure. Les deux atomes de brome cristallographiquement indépendants sont liés à quatre cations, le mercure et trois atomes de potassium (deux atomes K2 et un atome K1 pour Br1, deux atomes K3 et un atome K1 pour Br2). L'environnement résultant est un tétraèdre extrêmement aplati : $\text{K1-Br1-K2} = 135,0(1)^\circ$, $\text{K1-Br2-K3} = 126,4(2)^\circ$.

III-5-4. Environnement des cations potassium.

La coordination de l'atome d'azote du groupe thiocyanate aux cations K1 et K2 par des liaisons fortes (Cf. tableau III.4) et la coordination pontante des anions brome entre le mercure et le potassium conduit à proposer une structure 3D. Au préalable, il est nécessaire de décrire l'environnement des trois atomes de potassium cristallographiquement indépendants.

K1 est coordonné à deux anions complexes $[\text{HgBr}_2(\text{SCN})_2]^{2-}$ par les atomes d'azote, soit quatre atomes d'azote, et à deux atomes de brome. L'environnement résultant est un prisme trigonal et non un octaèdre, pourtant plus fréquent dans la chimie du potassium lorsqu'il possède six voisins (figure III.9).

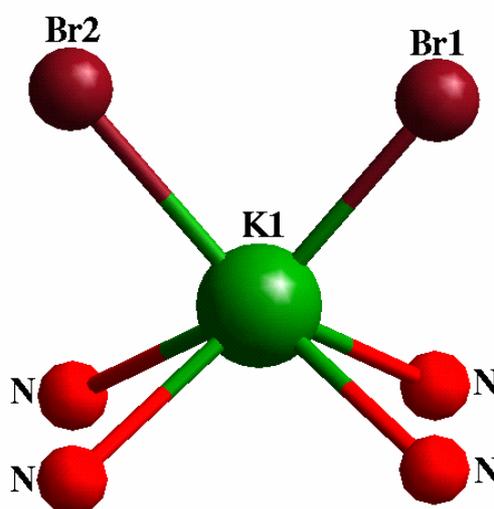


Figure III.9 : environnement de l'atome K1.

L'environnement de K2 est un octaèdre formé par trois atomes d'azote et trois atomes de brome (figure III.10). La coordination des atomes de brome μ_4 conduit à des regroupements dimères des atomes K2 avec une distance K2-K2 égale à 4,50Å. Les distances des atomes K2 aux atomes Hg sont également courtes : K2-Hg = 4,44Å.

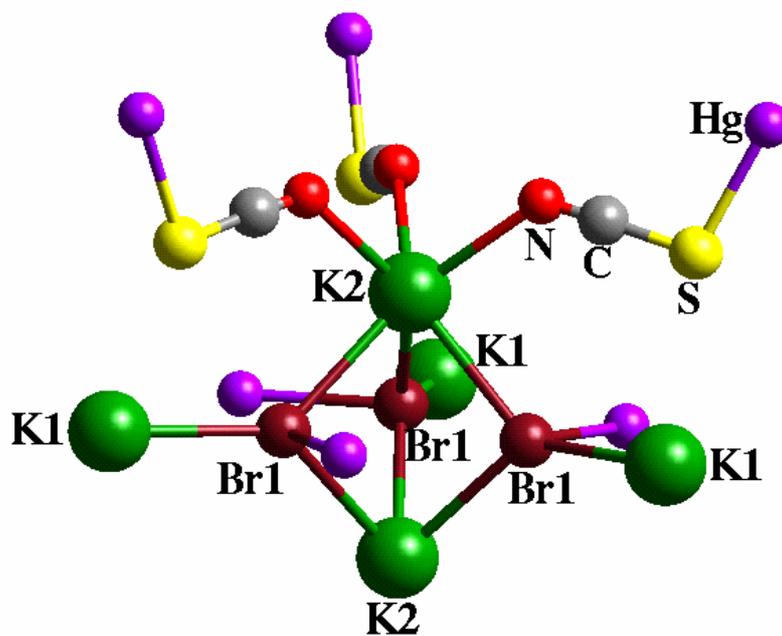


Figure III.10 : environnement de l'atome K2.

L'environnement de l'atome K3 est représenté sur la figure III.11.

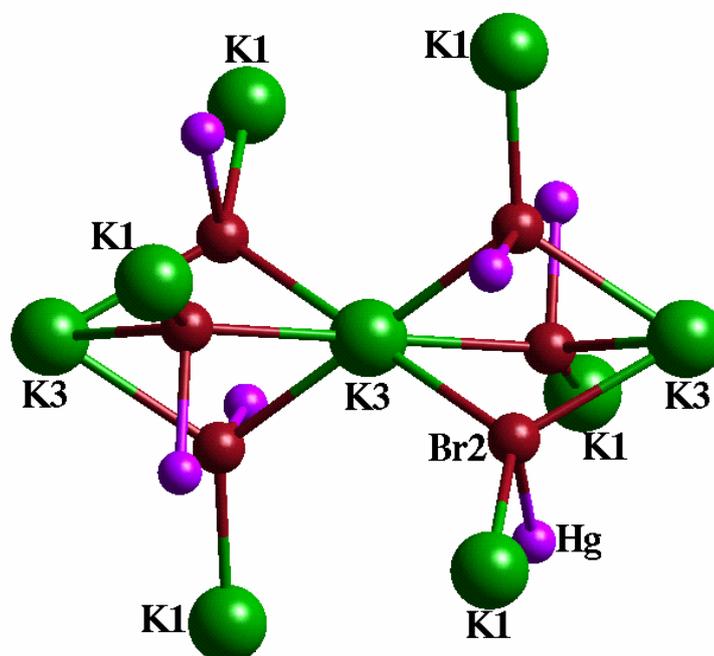


Figure III.11 : environnement de l'atome K3.

Il est constitué par six atomes de brome formant un octaèdre très allongé le long de l'axe 6_3 . Les atomes Br2 sont pontants entre deux atomes K3 ce qui conduit à des chaînes d'octaèdres s'étendant parallèlement à l'axe 6_3 . La distance Br-Br dans le pont est égale à 3,724Å tandis que la distance Br-Br entre ponts est égale à 6,04Å.

III.5-5. Structure cristalline de $K_2HgBr_2(SCN)_2$.

La figure III.12 montre l'extrême complexité de cette structure.

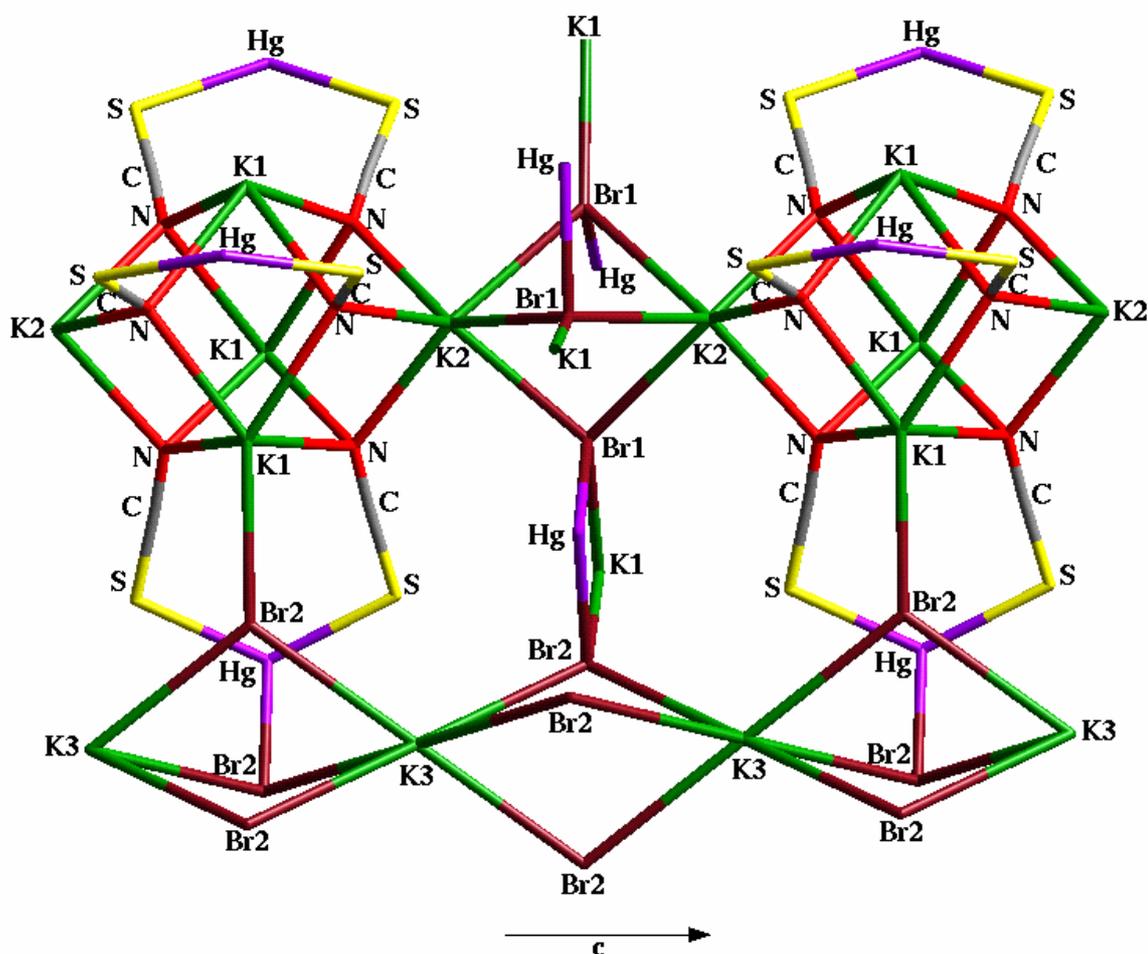


Figure III.12 : interconnexion 3D des cations.

La description « la plus simple » de cette structure 3D consiste peut-être à partir des assemblages dimères d'atomes K2. Ces dimères sont reliés entre eux par trois ponts K2-(NCS)Hg(SCN)-K2. Cette connexion est rigidifiée par la coordination des atomes K1 aux atomes d'azote. Cet « enchaînement »



se développe parallèlement à l'axe c. Par ailleurs, nous avons vu que les chaînes K3-[Br2]₃-K3- ... sont également parallèles à l'axe c. Ces deux enchaînements parallèles sont reliés entre eux, directement par Hg-Br2 et indirectement par Br1-Hg, K1-Br2. La structure résultante est extrêmement rigide et compacte.

III-6. Conclusion

Une fois encore, cette étude met en évidence l'extrême difficulté d'obtenir des structures acentriques. Même en compliquant à dessein la formulation du composé comme ici avec deux cations présentant des chimies très différentes, un environnement du mercure et un schéma de coordination de SCN⁻ asymétriques.

Par ailleurs, le composé étudié dans ce chapitre ne s'est pas révélé être un bon produit de départ pour tenter de synthétiser des complexes bimétalliques halogéno thiocyanates. Toutes les tentatives pour associer un métal de transition au mercure ont échouées ; elles conduisent à l'obtention des complexes MHg(SCN)₄ déjà connus. Pour une raison qui n'a pu être définie et comme on le verra dans la suite de ce travail, les sels d'ammonium d'halogéno thiocyanates semblent préférables pour atteindre les complexes bimétalliques. C'est pourquoi l'étude de ces sels est reprise dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques

- [1] H. Grossmann, Z. Anorg. Allg. Chem., 37, 411, 1903
- [2] POUDRIX : J. Laugier, B. Bochu, 2000. A suite of programs for the interpretation of X-ray experiments. ENSP / LMGP, BP 46, 38042 Sain Martin d'Hères, France. WWW : <http://www.inpg.fr/LMGP> and <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/>
- [3] Z.V. Zvonkova, G.S. Zhdanov, Zhur. Fiz. Khim., 26, 586, 1952.
- [4] R.H. Blessing, Acta Crystallogr., A51, 33, 1995.
- [5] A. Altomare, M. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, J. Appl. Cryst., 26, 343, 1993.
- [6] WinGX-Version 1.64.05 - An integrated System of Windows Programs for the Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-ray Diffraction Data. <http://www.chem.gla.ac.uk/~louis/wingx>. L.J. Farrugia, J. Appl. Cryst., 32, 837, 1999.
- [7] A. Mosset, M. Bagieu-Beucher, A. Lecchi, R. Masse, J. Zaccaro, Solid State Sciences, 4, 827, 2002.
- [8] G.Bombieri, P.T.Mosley, D.Brown, J. Chem.Soc., Dalton Trans, 1520, 1975.
- [9] P.I. Lazarev, L.A. Aslanov, V.M. Ionov, M.A. Porai-Koshits, Koord. Khim., 1, 710, 1975.
- [10] H. Zhang, X. Wang, K. Zhang, B.K. Teo, Coord. Chem. Rev., 183, 157, 1999.

Chapitre IV

Synthèses et caractérisations

de



et



IV.1. Introduction

L'ingénierie cristalline des cristaux organiques ou inorganiques pour l'optique non-linéaire (ONL) doit prendre en considération la question de la non centrosymétrie. Dans les matériaux organiques, la question de la non centrosymétrie peut être résolue par la sélection d'un chromophore chiral ou à la faveur de forces d'attraction capables d'induire des chromophores polaires [1] [2] [3], en motifs 'herringbone' [4] [5] ou des chromophores octupolaires [6] [7] [8]. Dans les cristaux inorganiques, aucune ligne directrice, sauf l'observation de transitions de phase ou la chance, n'est disponible pour guider les synthèses vers des structures non centrosymétriques. De plus, de nombreuses exigences sévères doivent être prises en considération afin d'orienter cette ingénierie vers des cristaux à propriétés ONL spécifiques susceptibles de donner lieu à applications. Des exigences telles qu'une bonne dureté Vickers (>100) et un large domaine de transparence (0,2 à 5 μm) associées à une grande hyperpolarisabilité des chromophores, une forte stabilité thermique ($T > 473 \text{ K}$), un faible coefficient de dilatation thermique [9], sont des critères cruciaux pour des applications ONL.

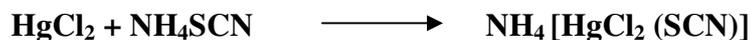
L'existence d'une série de cristaux isomorphes : $M^{\text{II}}M^{\text{III}}(\text{SCN})_4$, avec $M^{\text{II}} = \text{Zn, Co, Ni, Mn, Cd}$, et $M^{\text{III}} = \text{Cd, Hg}$, présentant une structure de symétrie $\bar{I}4$ et un arrangement octupolaire des chromophores SCN^- est extrêmement encourageante [10] [11] [12] [13]. De plus ces composés offrent un bon compromis transparence – efficacité et une température de décomposition élevée. Par ailleurs, le début de ce sujet a permis d'obtenir deux cristaux originaux pour l'ONL : $\text{Hg}_3\text{CdCl}_2(\text{SCN})_6$ et $\text{Hg}_4\text{CdBr}_4(\text{SCN})_6$, transparents jusqu'à 6 μm [14]. Tous ces résultats nous ont conduit à continuer les recherches sur les thiocyanates de mercure.

Dans ce chapitre, les structures des cristaux $\text{NH}_4[\text{HgCl}_2(\text{SCN})]$ (**1**) et $\text{NH}_4[\text{HgCl}(\text{SCN})_2]$ (**2**) sont décrites. Les deux complexes ont été préparés pour la première fois par Grossmann en 1903 [15]. La structure de **1** a été déjà publiée [16], mais les distances atomiques calculées à partir des coordonnées publiées présentent des anomalies (en particulier une distance Cl - S égale à 0,498Å). De plus, ces deux complexes nous ont paru intéressants comme matériaux de départ pour la synthèse de complexes bimétalliques par remplacement de l'ion ammonium.

IV-2. Préparations et caractérisations

IV-2-1. $\text{NH}_4[\text{HgCl}_2(\text{SCN})]$

Le composé $\text{NH}_4[\text{HgCl}_2(\text{SCN})]$ est préparé selon la réaction suivante :



On fait réagir du chlorure de mercure HgCl_2 ($17 \cdot 10^{-3}$ mol) avec du thiocyanate d'ammonium NH_4SCN ($17 \cdot 10^{-3}$ mol), dans 20 ml d'éthanol. La solution résultante est transparente. Par évaporation lente à température ambiante, on obtient des aiguilles transparentes du composé **1**: $\text{NH}_4[\text{HgCl}_2(\text{SCN})]$. Les cristaux sont filtrés, lavés avec du méthanol et séchés à température ambiante.



Figure IV.1 : photographie des monocristaux de $\text{NH}_4[\text{HgCl}_2(\text{SCN})]$ (MEB x500)

La figure IV.2 présente le diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur une poudre du composé $\text{NH}_4[\text{HgCl}_2(\text{SCN})]$. La comparaison de ce diagramme expérimental avec le diagramme calculé à partir du modèle structural obtenu par la suite (diagramme calculé à l'aide du programme POUDRIX [17]) permet de montrer que le composé obtenu est bien unique quelle que soit la vitesse d'évaporation.

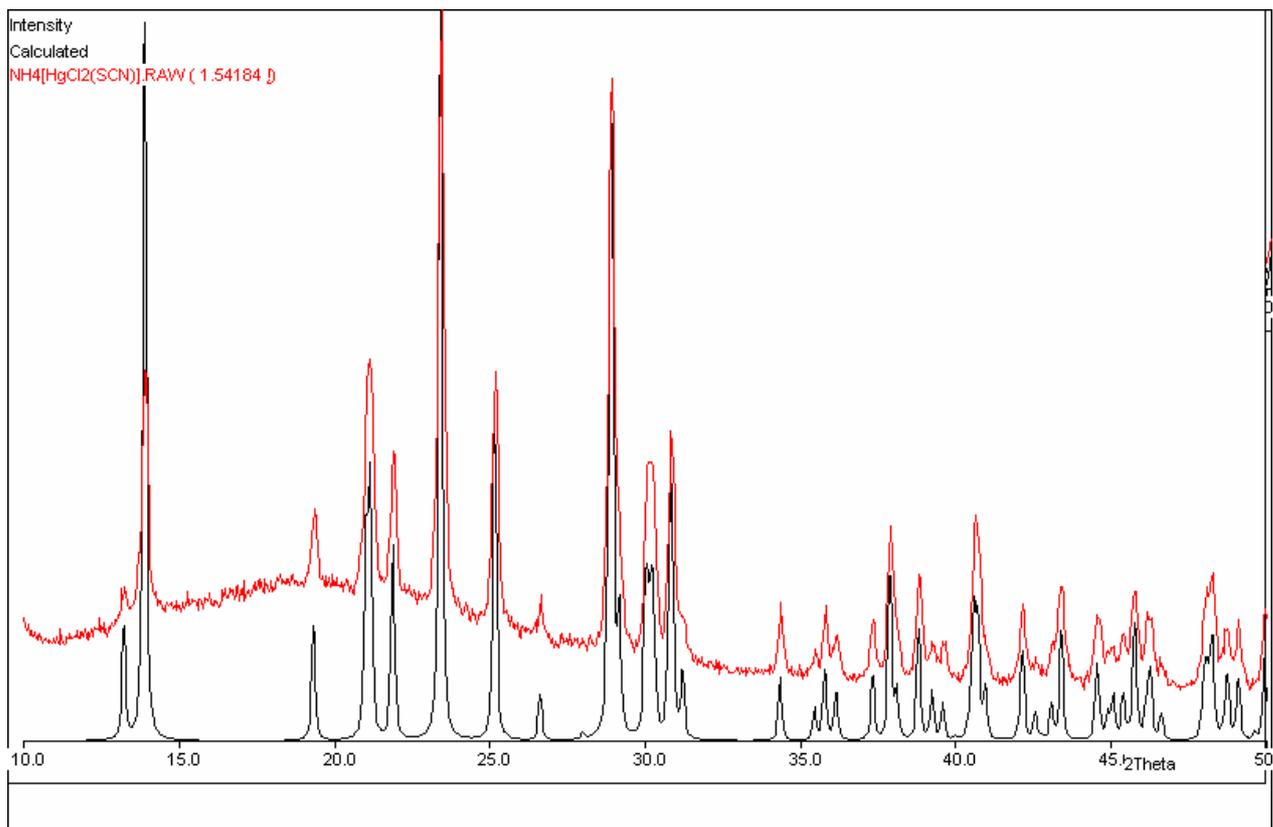


Figure IV.2 : comparaison des diagrammes de poudre expérimental (en rouge) et théorique (en noir) de $\text{NH}_4[\text{HgCl}_2(\text{SCN})]$.

IV-2-2. $\text{NH}_4[\text{HgCl}(\text{SCN})_2]$

Le composé $\text{NH}_4[\text{HgCl}(\text{SCN})_2]$ est préparé selon la réaction suivante :



Le composé **2**, $\text{NH}_4[\text{HgCl}(\text{SCN})_2]$, a été préparé par la même procédure que le composé **1**. Le thiocyanate de mercure $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ ($17 \cdot 10^{-3}$ mol) est dissous dans 30 ml d'éthanol et le chlorure d'ammonium NH_4Cl ($17 \cdot 10^{-3}$ mol) dans 10 ml d'éthanol. Après une évaporation lente à température ambiante, le composé **2** cristallise en grandes plaquettes transparentes qui semblent vitreuses (figure IV.3).

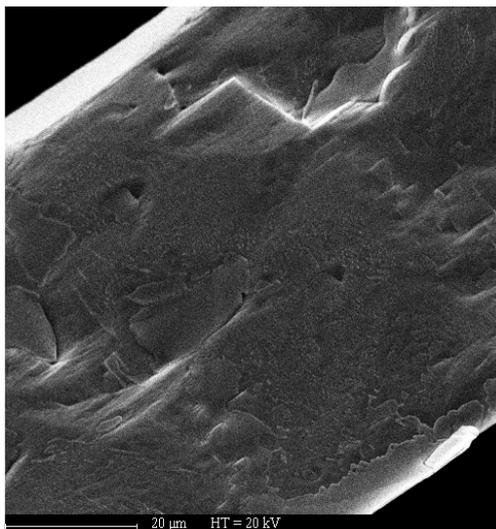


Figure IV.3 : photographie d'une plaquette de $\text{NH}_4[\text{HgCl}(\text{SCN})_2]$ (MEB x1200)

La figure IV.4 présente le diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur une poudre du composé $\text{NH}_4[\text{HgCl}(\text{SCN})_2]$. La comparaison de ce diagramme expérimental avec le diagramme calculé à partir du modèle structural obtenu par la suite (diagramme calculé à l'aide du programme POUDRIX [17]) permet de montrer que le composé est toujours identique quelles que soient les variations des paramètres de synthèse.

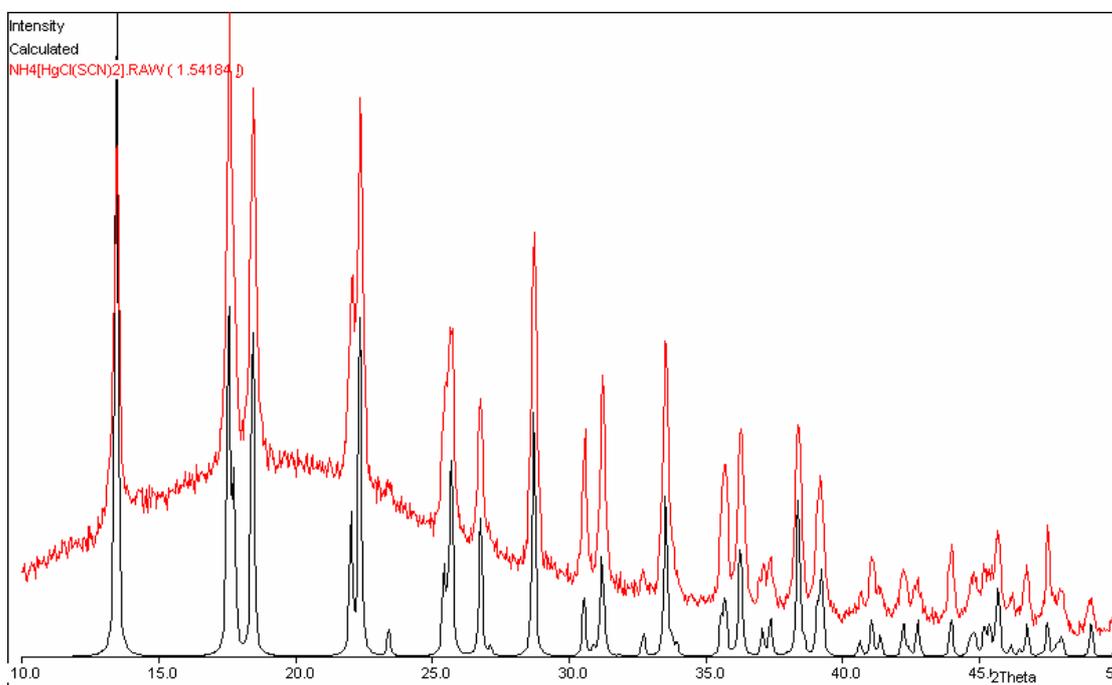


Figure IV.4 : comparaison des diagrammes de poudre expérimental (en rouge) et théorique (en noir) de $\text{NH}_4[\text{HgCl}(\text{SCN})_2]$

IV-3. Etude de la structure cristalline

IV-3-1. Enregistrement et affinements des données

Des monocristaux adéquats ont été sélectionnés pour le composé **1** (aiguille: 0,22 x 0,26 x 1,12 mm³) et pour le composé **2** (plaquette, 0,035 x 0,125 x 0,42 mm³). Les collectes des intensités diffractées ont été effectuées sur un diffractomètre Nonius équipé d'un détecteur CCD bidimensionnel (k-CCD NONIUS), utilisant un rayonnement monochromatique d'argent ($\lambda = 0,5608\text{\AA}$). Les conditions de ces collectes et les paramètres d'affinement des structures sont donnés dans le tableau IV-1. Des corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées. Une correction d'absorption a été appliquée en utilisant la méthode d'intégration gaussienne [18][19].

La structure a été résolue par les méthodes directes avec le programme SIR92 [20] et affinée, sur les F par la méthode des moindres carrés à matrice complète, à l'aide du logiciel TEXSAN [21]. Dans les deux cas, l'affinement a été réalisé avec des paramètres thermiques anisotropes pour tous les atomes. Pour le composé **1**, le facteur d'accord final R est égal à 0,032 pour 1908 réflexions avec $I > 4\sigma(I)$. Pour le composé **2**, le facteur d'accord final est égal 0,032 pour 991 réflexions avec $I > 4\sigma(I)$. R est défini par la relation suivante : $R = \Sigma (F_{\text{obs}} - F_{\text{cal}})^2 / \Sigma (F_{\text{cal}})^2$

Les positions atomiques et les paramètres thermiques isotropes équivalents sont présentés dans le tableau IV-2. Les longueurs et les angles des liaisons sont donnés dans les tableaux IV-3 et IV-4 respectivement.

Tableau IV-1 Données cristallines et paramètres d'affinement pour les composés 1 et 2

Composé		1	2
Formule		$NH_4 [HgCl_2 (SCN)]$	$NH_4 [Hg Cl (SCN)_2]$
Masse moléculaire (g/mol)		347,6	370,2
Température (°K)		296	296
Longueur d'onde (Å)		0,5608	0,5608
Système cristallin		Monoclinique	Monoclinique
Groupe spatial		$P2_1$ (N°4)	$C2/c$ (N°15)
Dimensions des mailles élémentaires	a (Å)	9,297(1)	7,088(1)
	b (Å)	4,171(1)	19,986(2)
	c (Å)	9,198(1)	5,958(1)
	β (°)	92,827(5)	100,718(5)
Volume (Å ³)		356,22	829,33
Z		2	4
D_{calc} (g/cm ³)		3,24	2,97
Coefficient d'absorption (cm ⁻¹)		122,6	105,0
F(000)		308	664
Domaine d'enregistrement en θ		1,7 à 30°	1,6 à 28,9°
Nombre total de réflexions		11571 (4485 uniques)	2279
Réflexions indépendantes		1908 avec $I > 4 \sigma(I)$	991 avec $I > 4 \sigma(I)$
Rapport données / paramètres		29,8	22,5
"Goodness of fit"		0,98	0,80
facteur final R [$I > 4 \sigma(I)$]		$R_1=0,032$; $\omega R_2=0,040$	$R_1=0,032$; $\omega R_2=0,046$
Maxima dans la dernière série de Fourier (e. Å ⁻³)		1,44 -1,94	1,27 -1,28

Tableau IV-2 : Coordonnées atomiques et paramètres thermiques isotropes équivalents des composés **1** et **2**

$NH_4 [HgCl_2 (SCN)]$ (1)

Atome	X	Y	Z	B_{eq}
Hg	0,87985(2)	0,7320	0,66620(3)	3,063(6)
Cl(1)	1,1317(2)	0,730(2)	0,6379(2)	2,91(3)
Cl(2)	0,8794(2)	0,228(1)	0,8658(2)	2,87(3)
S	0,6400(3)	0,756(2)	0,5732(3)	5,36(7)
N(1)	0,4882(10)	0,710(6)	0,8260(10)	5,1(2)
N(2)	0,2607(7)	0,228(4)	0,9024(7)	3,39(12)
C	0,5532(9)	0,706(6)	0,7266(9)	3,0(2)

$$B_{eq} = 4/3 \sum_i \sum_j a_i b_j \beta_{ij}$$

$NH_4 [HgCl (SCN)_2]$ (2)

Hg	0,0000	0,09952(3)	0,2500	4,470(11)
Cl	0,0000	0,2263(2)	0,2500	4,74(6)
S	0,2701(3)	0,05632(13)	0,5210(3)	4,70(4)
N(1)	0,2292(12)	0,1278(6)	0,9149(12)	5,0(2)
N(2)	0,5000	0,2160(6)	0,2500	4,4(2)
C	0,2429(10)	0,1003(3)	0,7494(11)	3,54(10)

$$B_{eq} = 4/3 \sum_i \sum_j a_i b_j \beta_{ij}$$

Tableau IV,3 : Longueurs (Å) et angles (°) de liaison pour le composé **1**

Hg Cl (1)	2,368(1)	Hg Cl (1) ¹	3,492(4)	Hg Cl (1) ²	3,482(4)
Hg Cl (2)	2,791(5)	Hg Cl (2) ³	2,766(5)	Hg S	2,351(2)
S C	1,672(9)	N(1) C	1,12(1)		
Cl(1) Hg Cl(1)	84,34(8)	Cl(1) Hg Cl(2)	95,9(1)	Cl(1) Hg S	152,29(7)
Cl(1) Hg Cl(1)	73,46(3)	Cl(1) Hg Cl(2)	94,3(1)	Cl(1) Hg Cl(2)	168,3(1)
Cl(1) Hg S	75,1(2)	Cl(1) Hg Cl(2)	167,6(1)	Cl(1) Hg Cl(2)	94,9(1)
Cl(1) Hg S	72,0(1)	Cl(2) Hg Cl(2)	97,27(5)	Cl(2) Hg S	103,8(2)
Cl(2) Hg S	100,2(2)	Hg Cl(1) Hg	95,67(9)	Hg Cl(1) Hg	95,4(1)
Hg Cl(1) Hg	73,46(3)	Hg Cl(2) Hg	97,27(5)	Hg S C	100,1(3)
S C N(1)	171,2(2,5)				

Contacts de l'ion ammonium

Cl(1) N(2)	3,38(1) ⁴	Cl(1) N(2)	3,37(1) ⁵	Cl(2) N(2)	3,30(1) ⁶
Cl(2) N(2)	3,30(1) ⁷	Cl(2) N(2)	3,54(1) ⁴	N(1) N(2)	3,02(2)
N(1) N(2)	3,13(2) ³	N(1) N(2)	3,33(1) ⁷		

Codes de symétrie

1: 2-x, y-1/2, 1-z	2: 2-x, 1/2+y, 1-z	3: x, 1+y, z	4: 1+x, y, z
5: 1+x, 1+y, z	6: 1-x, y-1/2, 2-z	7: 1-x, 1/2+y, 2-z	

Tableau IV,4 : Longueurs (Å) et angles (°) de liaison pour le composé **2**

Hg Cl	2,535(3)	Hg S	2,423(2)	Hg N(1) ¹	2,855(7)
S C	1,661(6)	N(1) C	1,148(9)		
Cl Hg S	110,88(5)	S Hg S	138,2(1)	Hg S C	99,2(2)
S C N(1)	176,0(7)				

Contacts de l'ion ammonium

Cl N(2)	3,194(4) ²	Cl N(2)	3,550(1)	N(1) N(2)	3,06(1) ²
N(1) N(2)	3,57(1) ⁴				

Code de symétrie

1: x, y, z-1	2: 3/2-x, 1/2-y, -z	3: 1+x, y, 1+z	4: 3/2-x, 1/2-y, 1-z
--------------	---------------------	----------------	----------------------

IV-3-2, Description de la structure de $NH_4[HgCl_2(SCN)]$ (composé 1)

Cette étude confirme globalement le travail précédent [16] mais permet de définir très précisément la structure cristalline,

Le groupement SCN^- présente la géométrie habituelle presque linéaire avec un angle SCN égal à $171(2)^\circ$, Il est monodentate vis-à-vis de l'atome de mercure à travers l'atome de soufre, mode de coordination conforme à la théorie HSAB de Pearson.

Les atomes de mercure sont liés à un atome de soufre et cinq atomes de chlore définissant un environnement octaédrique déformé, L'angle $Cl(1)-Hg-S$ est égal à $152,29(7)^\circ$ (figure IV-5), Les liaisons $Hg-S$ ($2,351(2)$ Å) sont plus fortes que celles observées dans d'autres thiocyanates de mercure comme $MgHg(SCN)_4 \cdot 2H_2O$ ($Hg-S = 2,55$ Å), $ZnHg(SCN)_4$ ($Hg-S = 2,56$ Å) ou $CdHg(SCN)_4$ ($Hg-S = 2,577$ Å) [22] [23] [24], La longueur de la liaison opposée $Hg-Cl(1)$, égale à $2,368(1)$ Å, est aussi assez forte comparée à celle observée dans $HgCl_2$ ($2,28$ Å) ou dans plusieurs oxychlorures ($2,30$ Å) [25], Les quatre autres liaisons $Hg-Cl$ peuvent être divisées en deux groupes: deux liaisons $Hg-Cl(2)$ faibles (distance moyenne: $2,78$ Å) et deux autres liaisons $Hg-Cl(1)$ encore plus faibles (distance moyenne: $3,49$ Å),

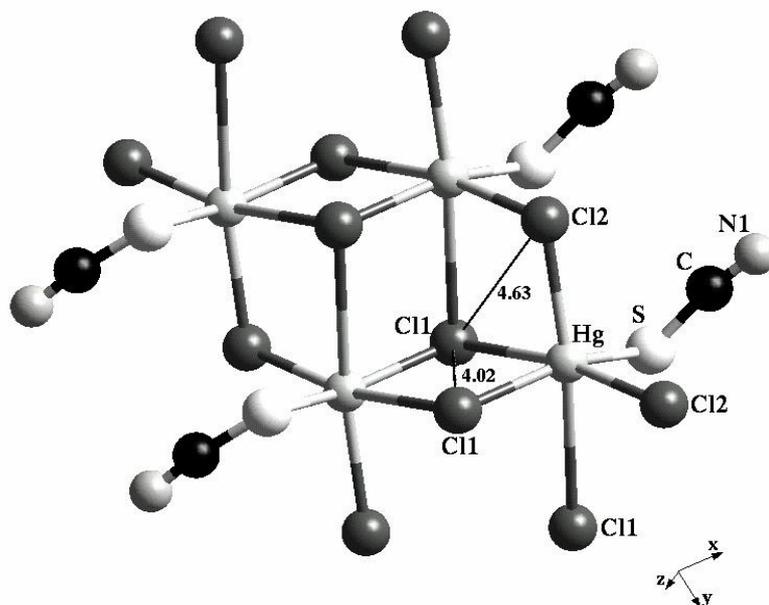


Figure IV-5 : Environnement du mercure,

Les octaèdres $HgSCl_5$ sont fortement liés entre eux par des doubles ponts chlore, Les distances Cl-Cl sont égales à 4,021(3) Å et 4,630(2) Å (figure IV-5), Ces ponts conduisent à la formation de chaînes qui s'étendent le long de l'axe binaire (figure IV-6), Finalement, la structure cristalline complète du composé **1** s'établit au travers des contacts de l'ion ammonium (voir tableau IV,3), Chaque ion ammonium établit une connexion entre trois chaînes par des contacts de Van der Waals avec cinq atomes de chlore et trois atomes d'azote, Une distance entre l'ion ammonium et l'azote N1, égale à 3,02Å, peut correspondre à une liaison hydrogène,

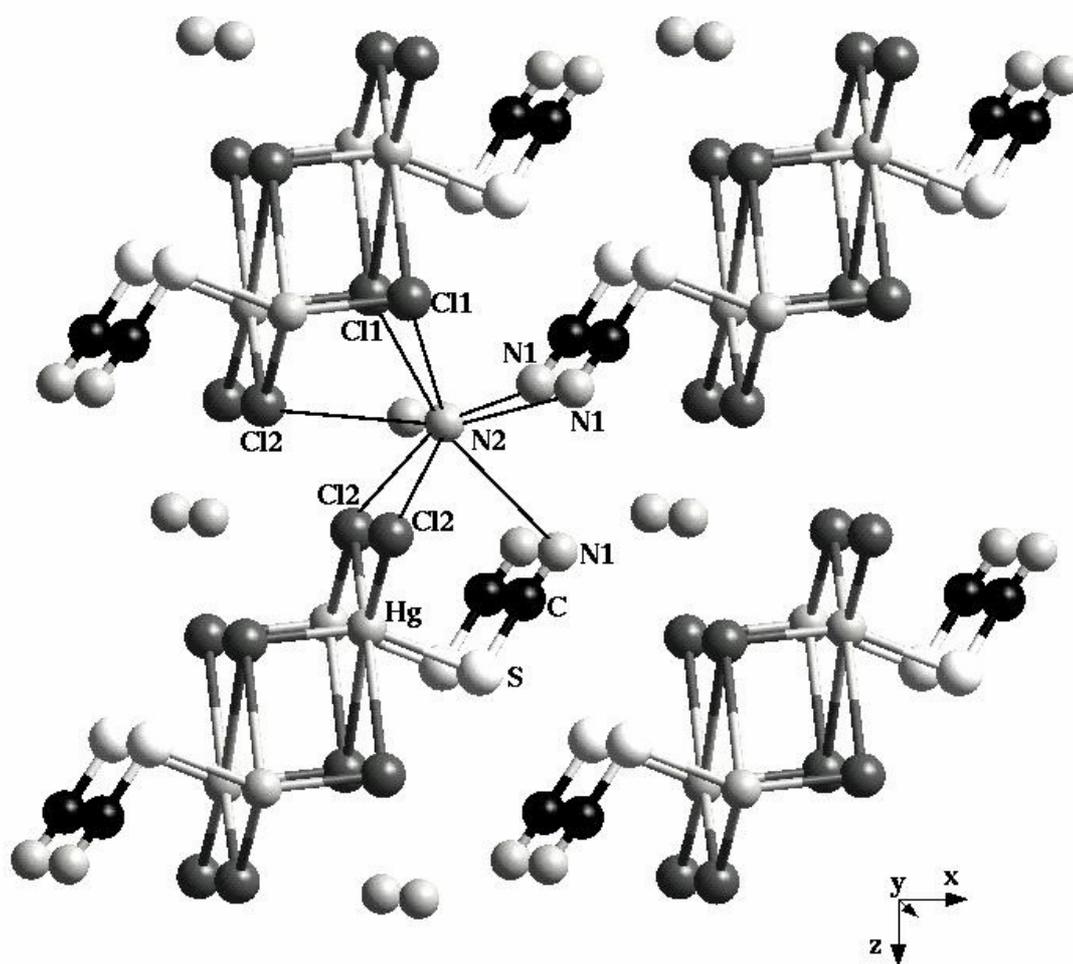


Figure IV-6 : structure cristalline à travers les contacts de NH_4^+

IV-3-3, Description de la structure de $NH_4[HgCl(SCN)_2]$ (composé 2)

Comme il est montré sur la figure IV-7, l'atome de mercure est entouré par deux atomes de soufre et un atome de chlore, formant un environnement trigonal déformé, Les atomes de Hg se situent dans le plan de coordination, Deux atomes N(1), $Hg-N(1)=2,885(7)\text{Å}$, pourrait compléter ce schéma de coordination, Mais le concept « bond valence » [26] [27] permet de calculer une valence totale pour Hg égale à 1,98 pour les trois liaisons courtes seulement et à 2,19 si la contribution des liaisons Hg-N est ajoutée ; ceci prouve que les liaisons longues ne sont pas à prendre en compte dans la description de la coordination du métal, Les valeurs des distances Hg-S et Hg-Cl sont comparables à celles observées dans d'autres thiocyanates de mercure comme, par exemple $Hg_3CdCl_2(SCN)_6$ [14], Le groupement SCN^- est presque linéaire (tableau IV-4),

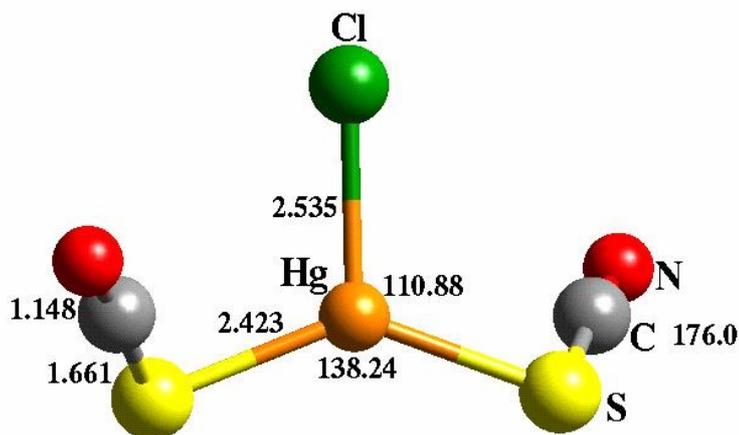
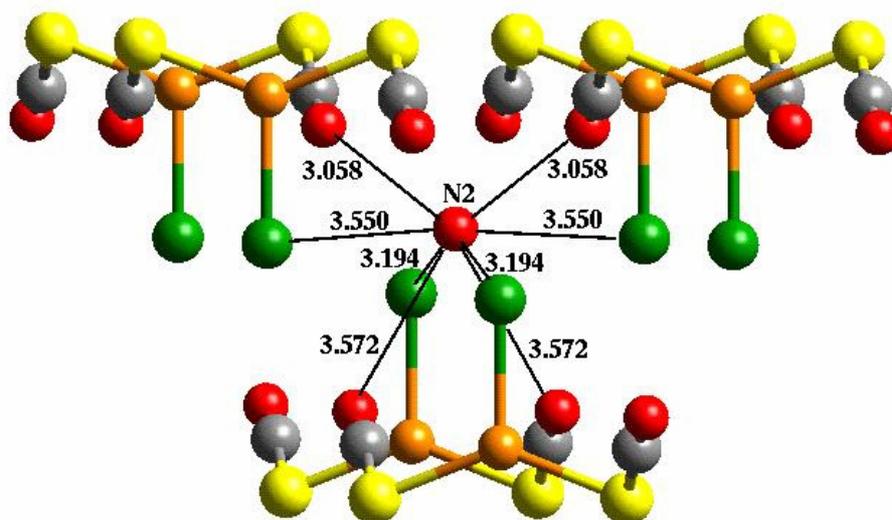


Figure IV-7 : environnement du mercure

Ainsi, la structure du composé **2** doit être décrite comme étant moléculaire, La structure cristalline est formée par les liaisons de l'ion ammonium (voir le tableau IV-4 et la figure IV-8), Le cation NH_4^+ lie six ions $[HgCl(SCN)_2]^-$ par quatre contacts $N \dots Cl$ et quatre $N \dots N$, contacts dont les longueurs varient de 3,058 Å à 3,572 Å,

Figure IV-8 : Structure cristalline à travers les contacts de NH_4^+

IV-4, Commentaires sur les propriétés ONL du composé 1

L'efficacité ONL du composé **1** a été évaluée par le test sur poudre de Kurtz et Perry [28], La poudre cristallisée et calibrée (approximativement 0,016 mm) a été utilisée pour les tests de génération de second harmonique, Le faisceau fondamental a été émis par un laser Q-switched, mode locked Nd^{+3} YAG fonctionnant à 1,06 μm , produisant des pulsations d'une durée de 25 picosecondes et d'énergie de 8 m J, L'efficacité ONL a été estimée par une comparaison visuelle avec le signal de l'échantillon $CdHg(SCN)_4$ ayant la même granulométrie moyenne, L'ordre de grandeur de l'efficacité GSH est beaucoup plus faible pour le composé **1** que pour $CdHg(SCN)_4$,

Le coefficient d_{31} du composé $CdHg(SCN)_4$ est égal à 10 pm/V à 1,06 μm [11], Ainsi, on peut s'attendre à ce que les coefficients d_{ij} soient de 1 pm/V pour le composé **1**, Du point de vue de l'ingénierie cristalline, il est intéressant de considérer l'origine des coefficients macroscopiques ONL et, plus précisément, la contribution du chromophore SCN^- choisi, Selon Zyss et Oudar [29], les coefficients macroscopiques peuvent être obtenus par une sommation sur toute la maille des hyperpolarisabilités β de chaque oscillateur indépendant, La contribution des chromophores SCN^- aux d_{ij} peut être obtenue en limitant cette sommation aux groupements SCN^- cristallographiquement indépendants. En outre, le

groupement SCN^- sera considéré comme étant unidimensionnel de telle sorte que seul l'élément du tenseur β correspondant au transfert de charge de l'anion soit différent de zéro, Par conséquent, la contribution de chaque chromophore SCN^- va dépendre de l'orientation de cet axe de transfert de charge dans la structure,

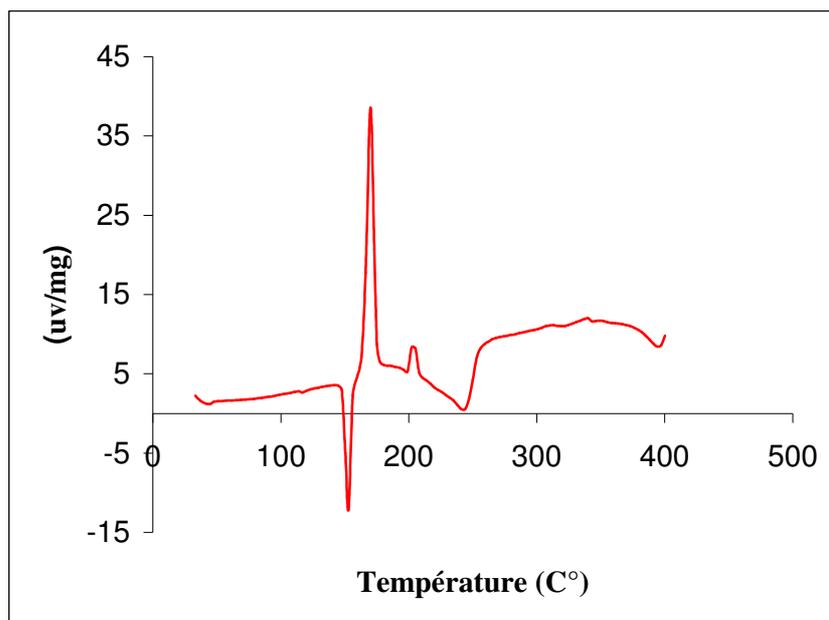
Dans la structure du composé **1**, nous avons un seul type de chromophore (SCN^-) qui contribue aux coefficients macroscopiques de tenseur b_{ijk} , Le tenseur b_{ijk} est défini en fonction d'un repère X, Y, Z, dans lequel le chromophore SCN^- est défini par les angles sphériques d'Euler : θ, ψ , Dans le cas du groupe ponctuel monoclinique 2, selon Zyss et Oudar [29], seul un coefficient apporte une contribution appréciable:

$b_{yzz} = \cos\theta \sin^2\theta$, La valeur optimale de ce coefficient devrait être 0,3849 si le chromophore était idéalement orienté dans le groupe ponctuel 2 ($\theta = 54,74^\circ$), Nous observons dans la structure déterminée $\theta = 86,1^\circ$ soit $b_{yzz} = 0,068$, Ainsi, cette valeur, qui représente 18% de la contribution optimale possible de chaque SCN^- , montre que ce cristal est en effet un mauvais matériau pour l'ONL,

IV-5, Etude thermique par DSC

IV-5-1, $NH_4[HgCl_2(SCN)]$

Au cours de l'étude thermique en DSC, le balayage en température a été effectué dans le domaine 30 – 400°C, avec une augmentation de température de 5°C/mn et sous flux d'argon, Cette étude révèle que la température de décomposition est de 150°C (figure IV-9), Suivant immédiatement la décomposition, on observe un pic exothermique intense dû à une recristallisation, Vers 205°C, un petit pic endothermique n'a pu être attribué, Vers 250°C, enfin, une nouvelle décomposition se produit.

Figure IV-9 : analyse DSC de $NH_4[HgCl_2(SCN)]$

Pour identifier les produits de décomposition, nous avons pris les diagrammes de diffraction X sur poudre à différentes températures : 200, 240 et 330°C, Le traitement thermique du composé **1** à 200°C et 240°C a donné le même produit non identifié correspondant au diagramme RX de la figure IV-10, L'analyse EDAX de la poudre donne des rapports S/Hg =1 et Cl/Hg=1, Ce qui pourrait correspondre à $HgCl(SCN)$ ou à un mélange $HgCl_2 + Hg(SCN)_2$ ou encore $HgS + HgCl_2$, Mais la comparaison du diagramme expérimental et des fiches ICSD de ces produits ne donne pas de solution, Il est possible qu'il s'agisse d'une nouvelle variété allotropique de $HgCl(SCN)$,

Par contre, comme le montre la figure IV-11, le traitement thermique du composé **1** à 330°C conduit au composé **HgS** (traits rouges, fiche ICSD N°75-1538) et à un autre produit très mal cristallisé représenté sur le diagramme de diffraction essentiellement par une raie à 2,58 Å qui semble être $Hg_3S_2Cl_2$ (fiche ICSD N°20-737),

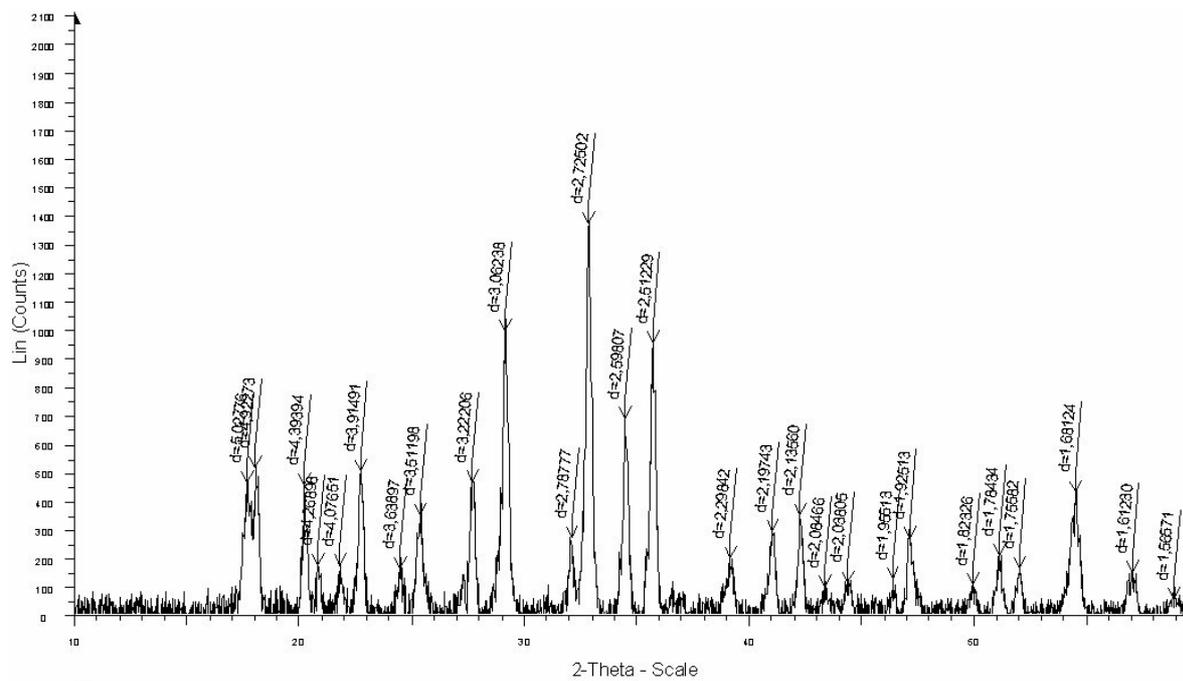


Figure IV-10 : Diagramme obtenu après traitement thermique à 200C° de $NH_4[HgCl_2(SCN)]$,

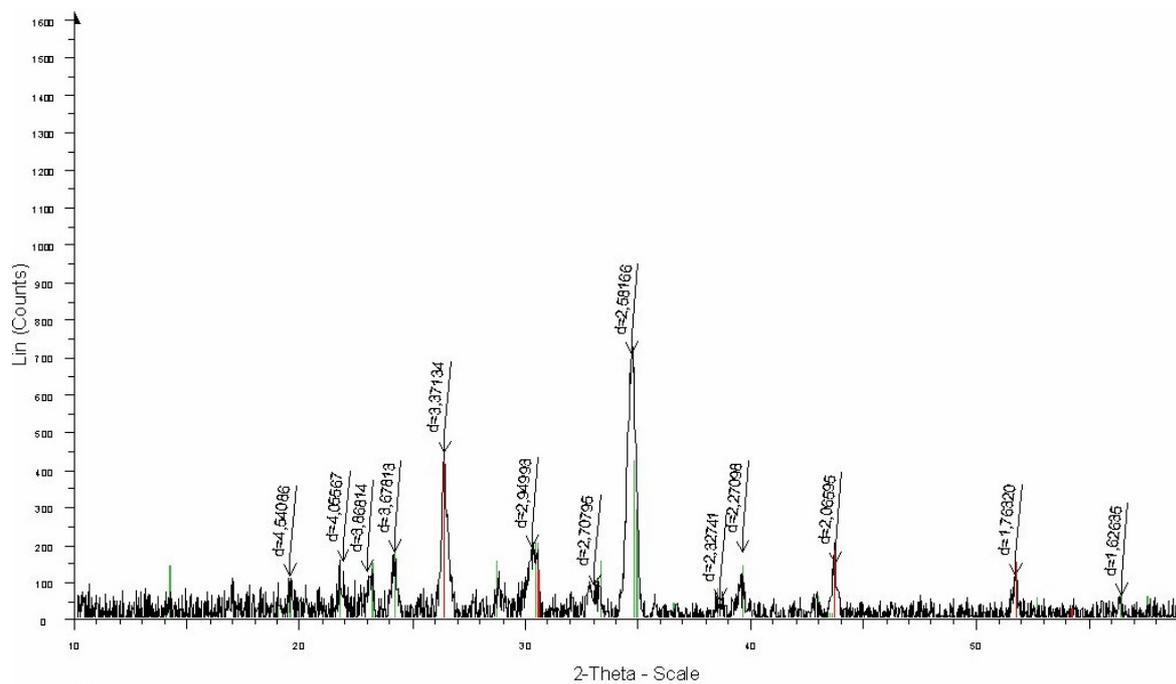


Figure IV-11 : Diagramme obtenu après traitement thermique à 330C° de $NH_4[HgCl_2(SCN)]$,
En noir, le diagramme expérimental ; en rouge HgS ; en vert, $Hg_3S_2Cl_2$

IV-5-2. $NH_4[HgCl(SCN)_2]$

Au cours de l'étude thermique en DSC, le balayage en température a été effectué dans le domaine 30 – 400°C, avec une augmentation de température de 5°C/mn et sous flux d'argon, Cette étude révèle que la température de décomposition est de 134°C (figure IV-12), Comme pour le composé **1**, suivant immédiatement la décomposition, on observe un pic exothermique intense dû à une recristallisation, Vers 250°C, enfin, une seconde décomposition se produit.

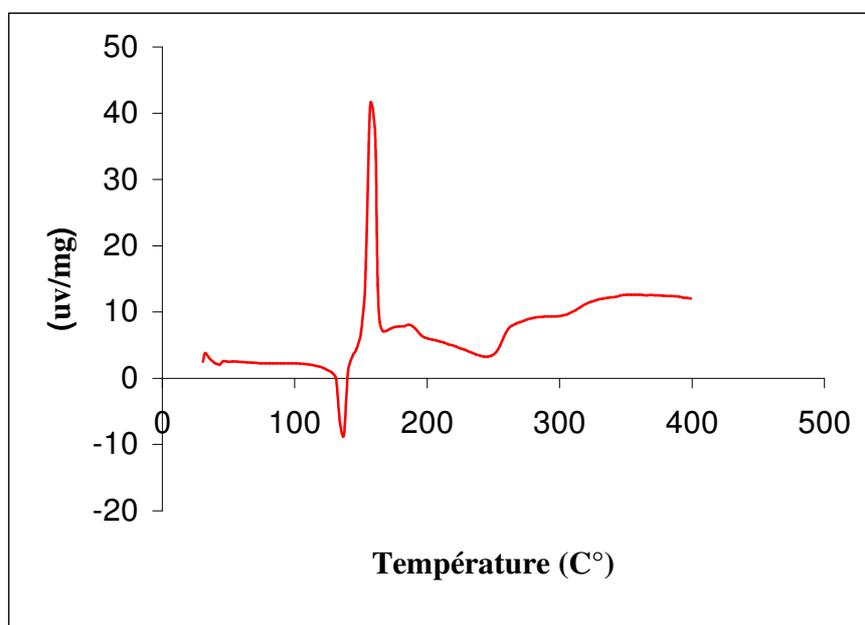


Figure IV-12 : analyse DSC de $NH_4[HgCl(SCN)_2]$

Le traitement thermique du composé **2** à 200°C donne le même produit non identifié que celui obtenu à partir du composé **1** comme on peut le voir en comparant les figures IV,13 et IV,10, Le traitement thermique du composé **2** à 270°C et 330°C donne le même composé pur dont le diagramme est montré sur la figure IV,14, Ce produit ultime de la composition est facilement identifié comme étant un mélange de deux variétés de sulfure de mercure HgS : la variété hexagonale (cinabre, fiche JCPDS N° 42-1408, traits rouges) et la variété cubique (fiche JCPDS N° 89-0432, traits verts),

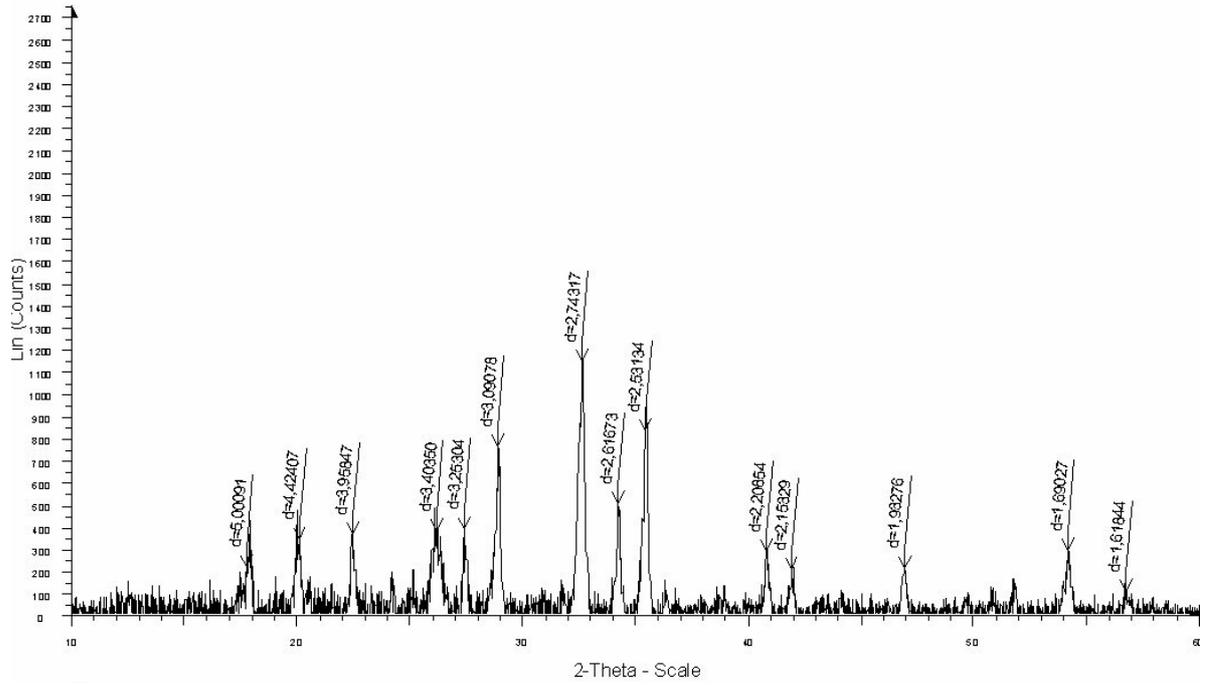


Figure IV-13 : Diagramme obtenu après traitement thermique à $200C^{\circ}$ de $NH_4[HgCl(SCN)_2]$,

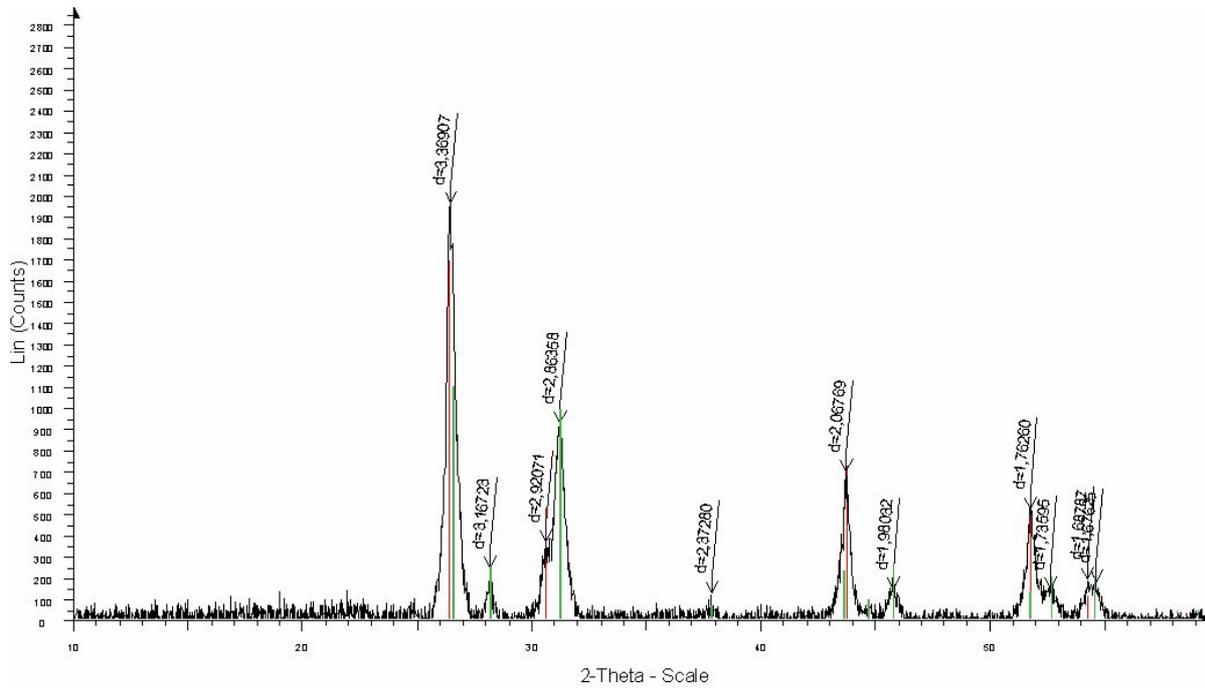


Figure IV-14 : Diagramme obtenu après traitement thermique à $330C^{\circ}$ de $NH_4[HgCl(SCN)_2]$,
En noir, le diagramme expérimental ; en rouge HgS cubique; en vert, HgS hexagonal,

IV-6, Conclusion

Bien que la gamme de transparence pour ces deux composés ne soit pas connue à ce jour, on peut supposer qu'elle est proche de celle observée pour $CdHg(SCN)_4$: 0,4 - 2,6 μm , puisque ces trois structures contiennent le même chromophore SCN^- relié à l'atome de mercure à travers l'atome de soufre, De plus, la transparence de la liaison Hg-Cl s'étend jusqu'au le domaine de l'IR lointain,

Le composé **2** est centrosymétrique et ne présente donc pas de propriétés ONL quadratiques, Dans le composé **1**, chaque chromophore apporte une contribution faible au coefficient unique b_{yzz} , Ce cristal présente un inconvénient supplémentaire : sa faible stabilité thermique, Il n'est donc pas un bon candidat pour développer un travail de cristallogénèse en vue d'applications pour l'ONL,

Références bibliographiques

- [1] J, Hulliger, O, Konig, R, Hoss, Adv, Mater,7, 719, 1995,
- [2] F, Pan, M,S, Wong, V, Gramilch, C, Bosshard, P, Gunter, J, Am, Chem, Soc 118, 6315, 1996,
- [3] R, Masse, M, Bagieu-Beucher, J, Pécaut, J,P, Lévy, J, Zyss, J, Nonlinear Opt, 5, 413, 1993,
- [4] Y, Le Fur, M, Bagieu-Beucher, R,Masse, J,F, Nicoud, J,P, Lévy, Chem, Mater, 8, 68, 1996,
- [5] V, R, Thalladi, S, Brasselet, D, Blaser, R, Boese, J, Zyss, A, Nangia, G, R, Desiraju, Chem,Comm, p1841, 1997,
- [6] A. Bourgogne, Y, Le Fur, P, Maisson, J, F, Nicoud, R, Masse, chem, Mater, 12, 1025, 2000,
- [7] C,C, Evans, R, Masse, J, F, Nicoud, M, Bagieu-Beucher, J, Mat, Chem, Mater, 2000, 10, 1419
- [8] F, Mougel, A, Kahn-harari, G, Aka, D, Pelenc, J, Mater, Chem,, 8, 1619, 1998
- [9] J,W, Jeffery and K, M, Rose, Acta Crystallogr,B24, 653, 1968,
- [10] J,G, Bergman, J, H, Mc Fee, G, R, Gane, Mater, Res, Bull, 5, 915, 1970,
- [11] W, Struner, U, Deserno, Phys, Lett, A32, 539, 1970,
- [12] U, Von Hundelshausen, Phys, Lett, A34, 405, 1971,
- [13] A, Mosset, M, Bagieu-Becher, A, Lecchi, R, Masse, J, Zaccaro, Solid State Sciences 4, 827, 2002,
- [14] H, Grossmann, Z, Anorg, Allg, Chem, 37, 411, 1903,
- [15] L, Dupont, O, Dideberg, Rulmont, P, Nyssen, Acta Crystallogr, C39, 323, 1983,
- [16] POUDRIX: J, Laugier, B, Bochu , 2000, a suite of programs for the interpretation of X-ray experiments, ENSP / LMGP, BP 46, 38042 Sain Martin d'Hères, France, WWW : <http://www.inpg.fr/LMGP> and <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/>
- [17] P, Coppens, Crystallographic Computing, F,R, Ahmed, S,R, Hall and C,P, Huber (eds), Munksgaard, Copenhagen, p 25, 1970,
- [18] R,H, Blessing, Acta Crystallogr., A51, 33, 1995,

- [19] B. Altomare, M, Cascarano, C, Giacobazzo, A, Guagliardi, J, Appl., Crystallogr, 26, 343, 1993,
- [20] Molecular Structure Corporation, (1997-2001), TEXSAN for Windows, Single Crystal Structure Analysis Software, Version 1,06, MSC, 9009 New Trails Drive, The Woodlands, TX 77381, USA,
- [21] K, Von Brodersen, H, U, Hummel, Z, Anorg, Allg,Chem, 34, 491, 1982,
- [22] D,Xu, W, T, Yu, X, Q, Wang, D, R, yuan, M, K, Lu, P, Yang, S, Y, Guo, F, Q, Meng, M, H, Jiang, Acta Crystallogr, C55, 1203, 1999,
- [23] P, M, Fedorov, L, S, Andreyanova, V, I, Pachomov, Koord, Khim, 1, 252, 1975,
- [24] A,F, Wells, Structural Inorganic Chemistry, Clarendon Press, Oxford p1161, 1984,
- [25] I,D, Brown, D, Altermatt, Acta Cristallogr, B41, 244, 1985,
- [26] N, E, Bresse,M, O'Keeffe, Acta Cristallogr,B41, 244, 1985,
- [27] S, A, Kurtz, T,T, Perry, J, Appl, Phys,39, 3798, 1968,
- [28] O, Konig, H-B, Burgi, T, Armbuster, J, Hulliger, T, Weber, J, Am, Chem, Sec 119, 10632, 1997,
- [29] J, Zyss, j,L, Oudar, Phys, Rev, A26, 2028, 1982,

Chapitre V

Etude des thiocyanates de fer et de mercure

Caractérisation structurale

de



V.1. Introduction

Ce dernier chapitre présente les résultats obtenus dans la préparation et l'étude structurale d'halogéno thiocyanates bimétalliques. Le but visé est l'obtention de complexes halogénés bimétalliques contenant le mercure et un ion métallique potentiellement luminescent. Il y a trois raisons qui nous ont conduit à continuer les recherches sur les thiocyanates de mercure :

- L'existence d'une série de cristaux isomorphes non centrosymétriques très fournie : $M^{II}M^{III}(SCN)_4$, avec $M^{II} = Zn, Co, Ni, Mn, Cd$, et $M^{III} = Cd, Hg$.
- La préparation, au début de ce sujet, de deux cristaux originaux pour l'ONL : $Hg_3CdCl_2(SCN)_6$ et $Hg_4CdBr_4(SCN)_6$ [1].
- Dans le chapitre IV, la préparation des cristaux $NH_4[HgCl_2(SCN)]$ et $NH_4[HgCl(SCN)_2]$. Ces deux complexes nous ont paru intéressants comme matériaux de départ pour la synthèse de complexes bimétalliques par remplacement de l'ion ammonium.

Les ions métalliques choisis comme deuxième métal appartiennent à deux catégories :

- soit des ions pouvant présenter directement un phénomène de luminescence : Fe^{3+} , Cr^{3+} , Eu^{3+}
- soit des ions dont le rayon ionique est tel qu'il soit ensuite possible d'en substituer une faible proportion par une terre rare : Bi^{3+} , Ca^{2+} .

V-2. Préparations et caractérisations

V-2-1. Essais avec l'ion Fe^{3+}

Des essais de préparation ont été menés aussi bien avec $NH_4[HgCl_2(SCN)]$ qu'avec $NH_4[HgCl(SCN)_2]$. Dans les deux cas, le complexe solide est mélangé par broyage avec un sel de fer(III), $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ou $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (10^{-3} à $5 \cdot 10^{-3}$ mol). Ce mélange est ensuite dissous dans 50 ml d'eau distillée, évaporé à température ambiante.

Les produits ainsi préparés dépendent essentiellement de deux facteurs, nature des réactifs et rapport molaire complexe/sel ferrique. Le tableau V.1 rassemble les résultats obtenus suivant les conditions de synthèse.

Tableau V.1 : résultats des synthèses réalisées avec les sels ferriques

$R = \text{NH}_4[\text{HgCl}(\text{SCN})_2] / \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 1/3$	$\text{Hg Fe} (\text{SCN})_4$
$R = 1$	Composé 1 : $\text{Hg}_2 \text{Fe Cl}_3 (\text{SCN})_4$
$R = 2$	Composé 2 : $\text{Hg}_3 \text{Fe Cl}_2 (\text{SCN})_6$
$R = 3$	$\text{Hg Fe} (\text{SCN})_4 + \text{Hg} (\text{SCN})_2$
<hr/>	
$R = \text{NH}_4[\text{HgCl}(\text{SCN})_2] / \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 1/2$	$\text{Hg Cl} (\text{SCN})$
$R = 1$	Composé 3 : $\text{Hg}_4\text{FeCl}_4(\text{SCN})_6$
$R = 2$	Composé 3
<hr/>	
$R = \text{NH}_4[\text{HgCl}_2(\text{SCN})] / \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 1/2$	Composé 2
$R = 1$	Composé 2
$R = 2$	$\text{Hg Cl} (\text{SCN})$
<hr/>	
$R = \text{NH}_4[\text{HgCl}_2(\text{SCN})] / \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 1$	Composé 3
$R = 2$	$\text{Hg Cl} (\text{SCN})$

Les essais effectués avec $\text{NH}_4[\text{HgCl}(\text{SCN})_2]$ montrent un effet très net du sel de fer. Avec le chlorure de fer, deux complexes bimétalliques nouveaux sont obtenus : **$\text{Hg}_2\text{FeCl}_3(\text{SCN})_4$** et **$\text{Hg}_3\text{FeCl}_2(\text{SCN})_6$** , dénommés dans la suite du chapitre composés **1** et **2** respectivement. Ces complexes existent sur un domaine en facteur $R = \text{NH}_4[\text{HgCl}(\text{SCN})_2] / \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ assez étroit. Si R est trop faible ou trop grand, on retrouve des thiocyanates mono ou bimétalliques connus.

Avec le nitrate de fer, un troisième chloro thiocyanate bimétallique nouveau est préparé sur un très large domaine du facteur R. A ce stade des recherches, les cristaux en aiguille de ce composé **3** sont trop petits pour permettre une étude structurale. La seule information disponible sur ce composé est une analyse semi quantitative effectuée sur un système EDAX équipant un microscope électronique à balayage.

Tableau V.2 : % massiques obtenus par EDAX pour le composé 3

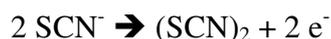
Elément	Hg	Fe	Cl	S
% massique	60,5	4,8	10,2	15,0

Cette analyse conduit à proposer la formule approximative suivante:



Les mêmes constatations peuvent être effectuées à propos des essais effectués avec $NH_4[HgCl_2(SCN)]$, même si les résultats obtenus dans ce cas avec le nitrate de fer semblent moins probants.

La formule du composé **2**, obtenue par analyse EDAX sur un microscope électronique à balayage et confirmée ultérieurement par l'analyse structurale, pose problème. En effet, l'équilibre des charges impose un degré d'oxydation +II pour le fer. Ce résultat qui suppose une réaction d'oxydoréduction avec les ions thiocyanates est très surprenant. Certes les ions SCN^- sont connus pour leur caractère réducteur en solution ; le mécanisme d'oxydoréduction dépend essentiellement du pH [2]. A $pH < 5$, le potentiel redox est indépendant du pH et est seulement fonction de la concentration en ion SCN^- . La réaction primaire est :



suivie d'une réaction secondaire d'hydrolyse :



En milieu à $pH > 7$, le potentiel est fonction du pH et de la concentration en SCN^- . L'ion thiocyanate devient plus réducteur et les ions cyanures formés se transforment en ions cyanates. Le caractère réducteur augmente très nettement avec le pH. Toutefois, les synthèses réalisées l'ont été aux environs de $pH = 4 - 5$ et l'effet réducteur vis-à-vis de $Fe(+III)$ n'apparaît en principe qu'en milieu alcalin où les ions $Fe(+III)$ sont légèrement réduits [2]. La meilleure preuve de cette absence de réduction en milieu peu acide est que le dosage colorimétrique des ions SCN^- se fait précisément à l'aide du complexe rouge

sang formé par ces ions avec Fe(+III). La seule explication à cette réaction de réduction inattendue semble être l'élévation de température effectuée pendant la synthèse.

Tous les essais de synthèse effectués dans un autre solvant que l'eau distillée ont échoué. En particulier, les essais menés dans l'éthanol et le méthanol conduisent soit à Hg Cl (SCN) soit à Hg Fe (SCN)₄ comme phase principale.

Le composé **1** se présente sous la forme de plaquettes qui apparaissent noires à reflets métalliques en réflexion et brun foncé en transmission. Le composé **2** se présente sous la forme de grosses plaquettes hexagonales de couleur orange clair. Enfin, le composé **3** se présente en fines aiguilles de couleur rouge orangé.

Les figures V.1, V.2 et V.3 présentent les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur poudre pour les trois composés mentionnés dans le tableau V.1. Ces trois figures montrent à l'évidence que nous avons bien préparé et caractérisé trois nouveaux composés définis dans ce système des thiocyanates de fer et de mercure.

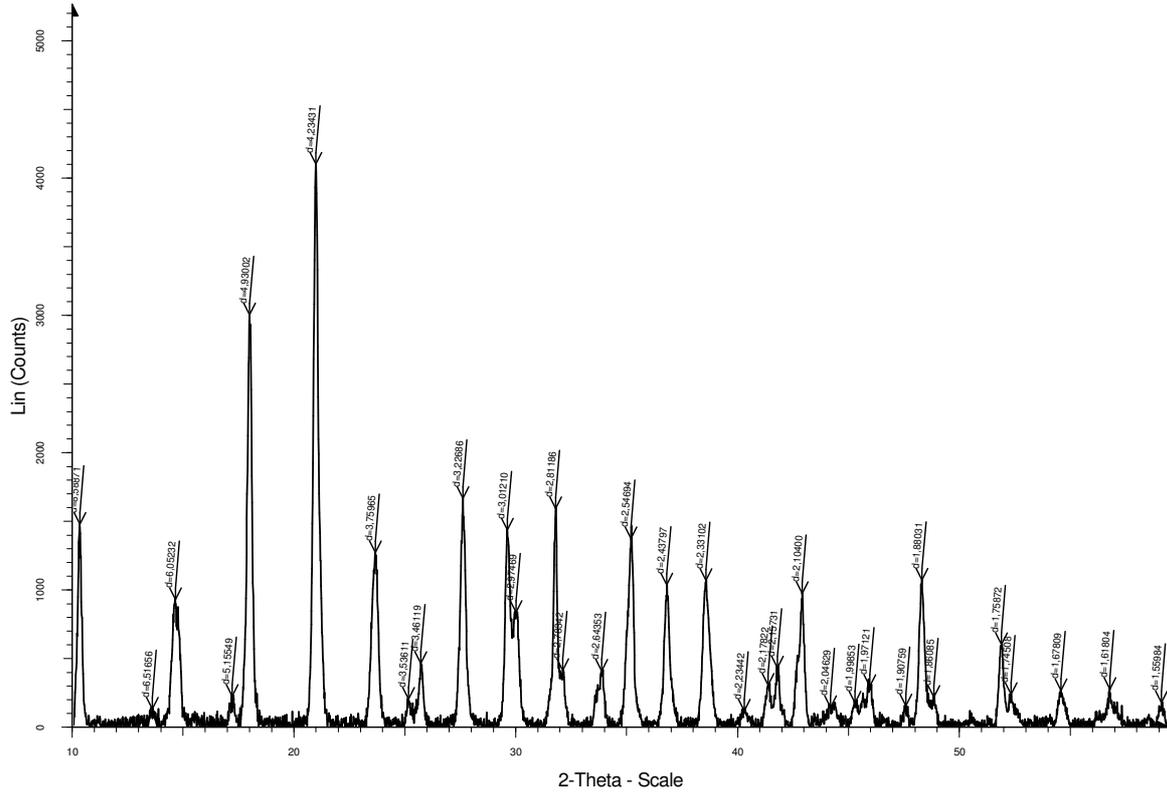


Figure V.1 : diagramme de poudre expérimental pour le composé 1 :
 $\text{Hg}_2\text{FeCl}_3(\text{SCN})_4$

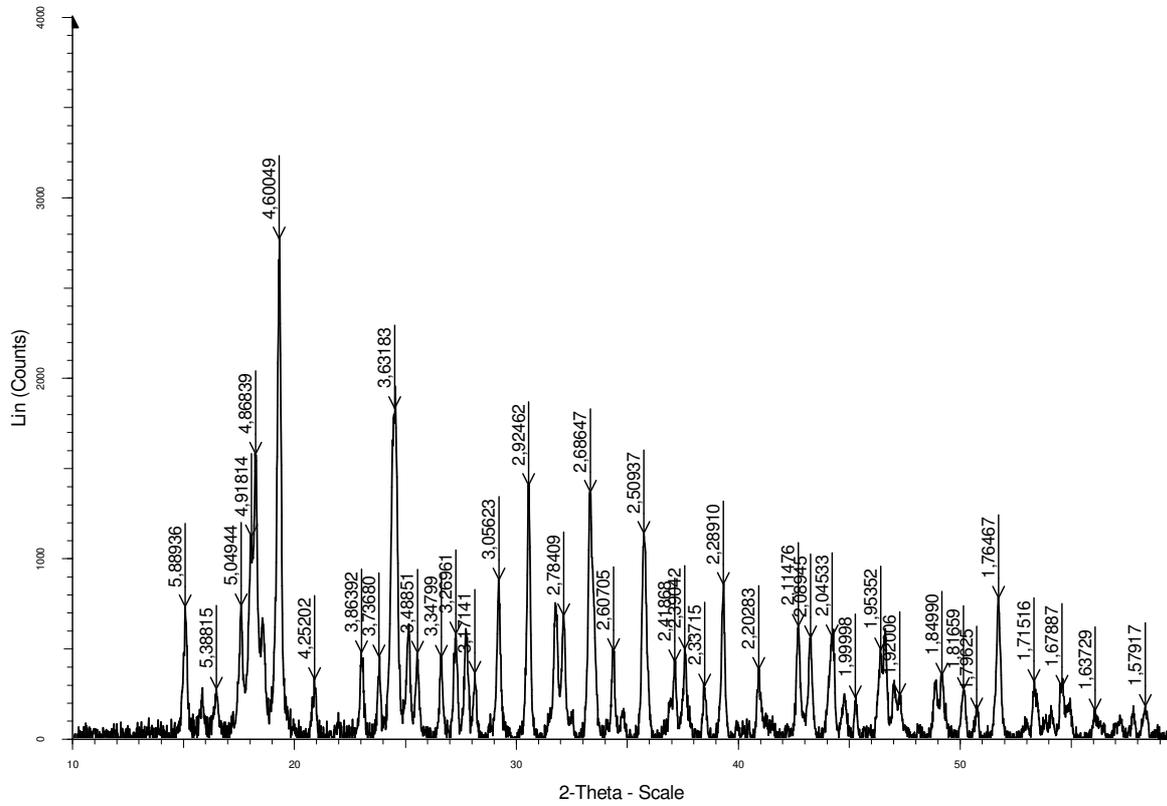


Figure V.2 : diagramme de poudre expérimental pour le composé 2 :
 $\text{Hg}_3\text{FeCl}_2(\text{SCN})_6$

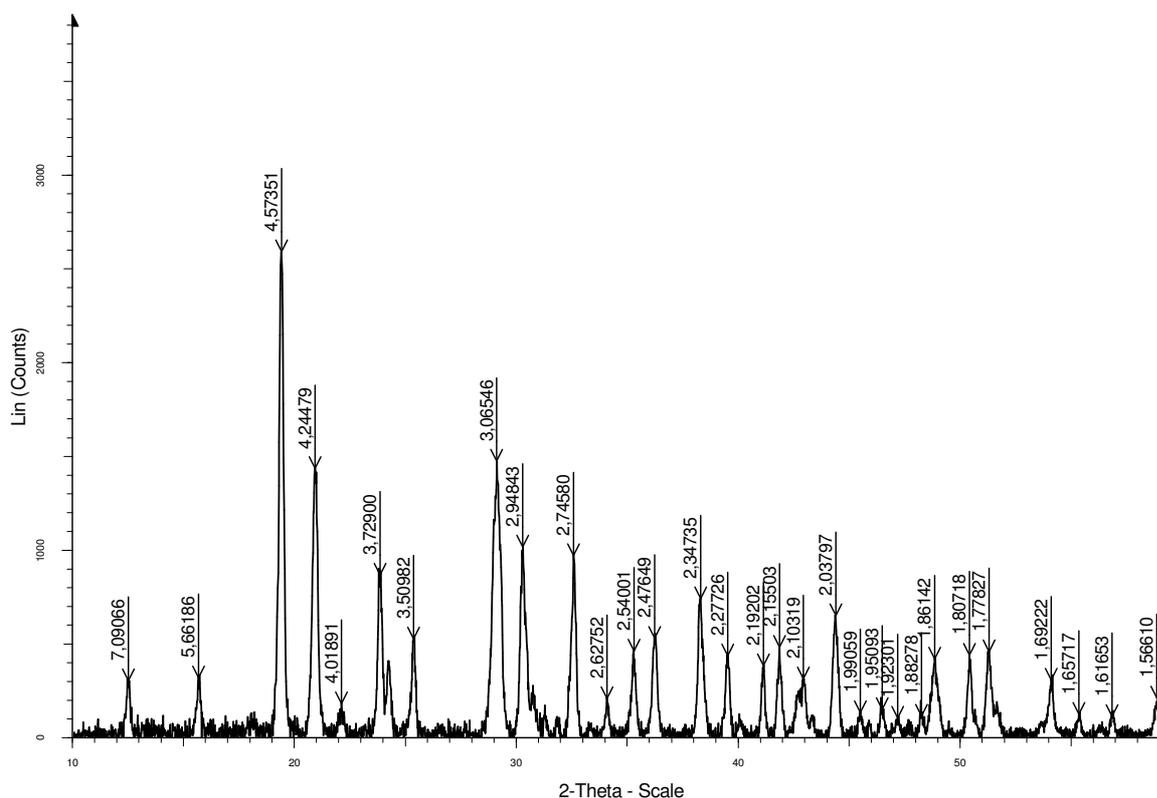


Figure V.3 : diagramme de poudre expérimental pour le composé 3



V-2-2. Essais avec les autres ions

Aucun résultat positif n'a été obtenu avec les ions métalliques potentiellement luminescents Cr^{3+} et Eu^{3+} . En ce qui concerne le chrome, les essais ont été menés avec une solution aqueuse de Cr_2O_3 ; aucune réaction n'est observée avec les deux complexes ammonium. Le sel d'euprium utilisé est le trifluorométhanesulfonate ; tous les essais conduisent à la décomposition du complexe d'ammonium et à la formation du thiocyanate de mercure.

La réaction des complexes d'ammonium en solution dans l'eau, à chaud, avec CaCO_3 conduit à la décomposition des complexes et à la formation du chlorure de mercure. Pour les réactions avec Bi(III), deux produits de départ ont été utilisés : $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{BiO}(\text{NO}_3)$. Avec $\text{BiO}(\text{NO}_3)$, le produit majoritaire obtenu est toujours HgCl_2 . Avec $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, un composé nouveau qui reste à caractériser est obtenu. La figure V.4 montre le diagramme obtenu sur le mélange expérimental.

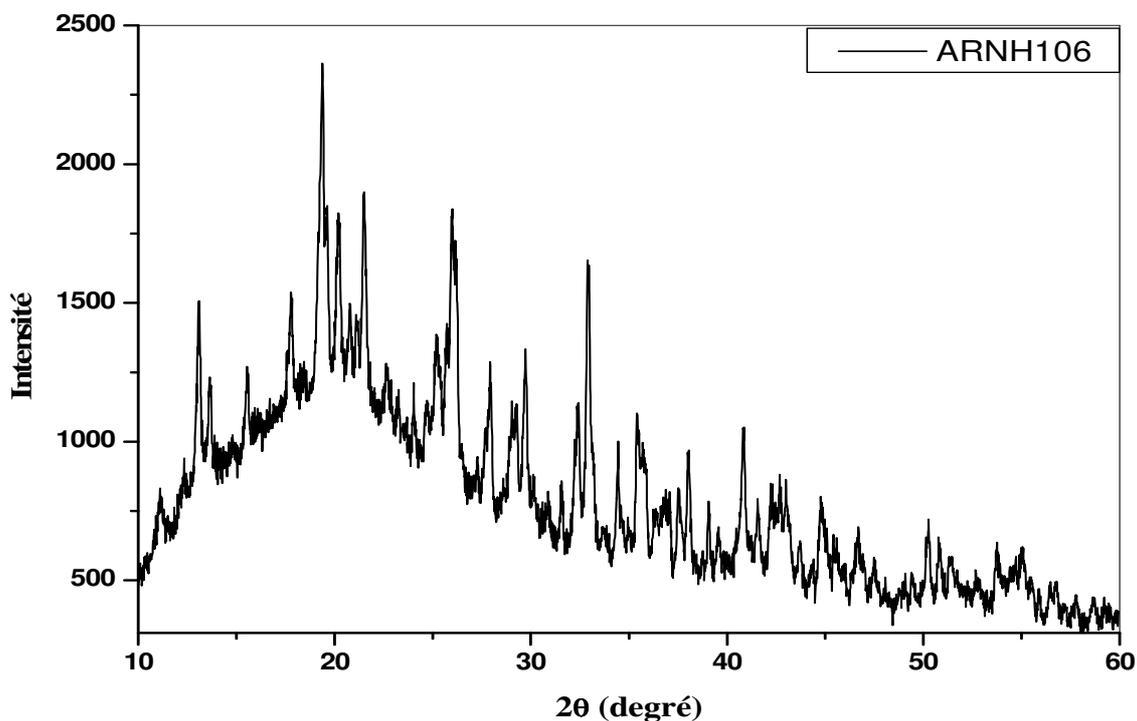


Figure V.4 : diagramme de poudre expérimental du produit obtenu avec le nitrate de Bi(III)

V.3. Etudes structurales sur monocristal

V-3-1. Enregistrement et affinements des données

Des monocristaux ont été sélectionnés pour le composé **1** (plaquette, 0,12 x 0,17 x 0,54 mm³) et pour le composé **2** (plaquette, 0,09 x 0,35 x 0,40 mm³). Les collectes des intensités diffractées ont été effectuées sur un diffractomètre Nonius équipé d'un détecteur CCD bidimensionnel (k-CCD NONIUS), utilisant un rayonnement monochromatique d'argent ($\lambda = 0,5608\text{\AA}$). Les conditions de ces collectes et les paramètres d'affinement des structures sont donnés dans le tableau V-3. Des corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées. Une correction d'absorption a été appliquée en utilisant la méthode d'intégration gaussienne [3].

Les structures sont résolues par les méthodes directes avec le programme SIR92 [4] et affinées, sur les F par la méthode des moindres carrés à matrice complète, à l'aide du logiciel Wingx [5].

Le modèle final de la structure du composé **1** n'est pas encore totalement affiné. En effet, la résolution a commencé dans le système orthorhombique avec une maille double de celle indiquée dans le tableau V.3 et le groupe spatial Pnma. Le modèle proposé par SIR92 est affiné jusqu'à un facteur d'accord égal à 0,105, tous les atomes étant isotropes. Toutefois, ce modèle présente deux anomalies : l'environnement de l'ion fer est aberrant et un atome de soufre est positionné sur un plan de symétrie ce qui conduirait à un groupe $S(CN)_2$ qui n'est pas vraisemblable. Ces anomalies laissent penser que le groupe spatial utilisé présente trop d'éléments de symétrie. Un examen plus attentif montre que deux des conditions d'extinction systématique sont approximatives. Ceci conduit à essayer un affinement dans le système monoclinique, le groupe spatial $P2_1$ et une maille élémentaire présentant un angle β très proche de 90° . Le nouveau modèle trouvé est affiné jusqu'à $R = 0,054$, tous les atomes étant isotropes. L'anomalie du groupe $S(CN)_2$ a disparu mais l'environnement de l'ion fer reste anormal ; il est constitué de six atomes qui se retrouvent tous dans le plan du métal au lieu d'être répartis en 3 + 3 de part et d'autre du plan. Cette anomalie fait penser à l'existence d'une macule. L'application du programme ROTAX [6] montre effectivement un maillage de deux individus le long de l'axe 2_1 . L'étude structurale est donc arrêtée à ce stade et des essais de cristallisation dans des conditions variables sont en cours pour essayer d'éviter ce problème de maillage à la cristallisation.

Pour le composé **2**, le facteur d'accord final est égal 0,085 pour 2554 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$. R est défini par la relation suivante : $R = \Sigma (F_{obs} - F_{cal})^2 / \Sigma (F_{cal})^2$. Les positions atomiques et les paramètres thermiques isotropes équivalents sont présentés dans le tableau V.4. Les longueurs et les angles de liaisons sont donnés dans les tableaux V.5 et V.6.

Tableau V-3 Données cristallines et paramètres d'affinement pour les composés 1 et 2

Composé		1	2
Formule		Hg ₂ Fe Cl ₃ (SCN) ₄	Hg ₃ Fe Cl ₂ (SCN) ₆
Masse moléculaire (g/mol)		795,71	1077,01
Température (°K)		296	296
Longueur d'onde (Å)		0,5608	0,5608
Système cristallin		Monoclinique	Hexagonal
Groupe spatial		P2 ₁ (N°4)	R3c (N°161)
Dimensions des mailles élémentaires	a (Å)	16,531	11,035
	b (Å)	8,354	11,035
	c (Å)	6,397	58,315
	β (°)	90,05	
Volume (Å ³)		883,42	6149,7(8)
Z		2	6
D _{calc} (g/cm ³)			3,49
Coefficient d'absorption (cm ⁻¹)			130,54
F(000)			5688
Domaine d'enregistrement en θ			3,0 à 21,4°
Nombre total de réflexions			16333 (3136 uniques)
Réflexions indépendantes			2554 avec I>2σ(I)
Rapport données / paramètres			29,6
"Goodness of fit"			1,058
facteur final R [I > 4σ(I)]			R ₁ =0,085 ; ωR ₂ =0,218
Maxima dans la dernière série de Fourier (e. Å ⁻³)			-3,604 ; 5,611

Tableau V-4 : Coordonnées atomiques et paramètres thermiques isotropes équivalents
du composé **2**. $B_{eq} = 4/3 \sum_i \sum_j a_i b_j \beta_{ij}$

Hg₃ Fe Cl₂ (SCN)₆ (2)

Atome	X	Y	Z	U(eq)(Å ²)
Hg(1)	0,4949(2)	0,44282(10)	0,12866(1)	0,0355(3)
Hg(2)	0,1831(2)	-0,08595(12)	0,15416(2)	0,0393(3)
Fe(1)	2/3	1/3	0,21564(11)	0,0287(13)
Fe(2)	0	0	0,06573(11)	0,0243(13)
Cl(1)	0,4108(16)	0,1838(8)	0,14341(16)	0,050(2)
Cl(2)	0	0	0,14127(17)	0,0256(19)
S(1)	0,4292(16)	0,5171(8)	0,16362(13)	0,0353(19)
S(2)	0,5145(18)	0,4007(11)	0,08889(16)	0,055(3)
S(3)	0,2176(13)	-0,1816(7)	0,11881(12)	0,0298(19)
S(4)	0,1565(16)	-0,0560(9)	0,19391(16)	0,048(2)
N(1)	0,565(7)	0,415(3)	0,1957(6)	0,055(7)
N(2)	0,416(5)	0,561(2)	0,0690(4)	0,032(4)
N(3)	0,107(5)	-0,072(3)	0,0869(5)	0,040(5)
N(4)	0,257(6)	-0,219(3)	0,2129(5)	0,048(6)
C(1)	0,503(6)	0,450(3)	0,1835(6)	0,039(7)
C(2)	0,454(5)	0,495(3)	0,0774(5)	0,028(5)
C(3)	0,154(6)	-0,115(3)	0,1009(5)	0,038(6)
C(4)	0,214(6)	-0,163(3)	0,2051(5)	0,035(6)

Tableau V.5 : Longueurs (Å) de liaison pour le composé 2

atome	atome	distance	atome	atome	distance
Hg(1)	Cl(1)	2,668(8)	Fe(2)	N(3)	2,12(4)
Hg(1)	S(1)	2,439(9)	Fe(2)	N(3)_a	2,12(4)
Hg(1)	S(2)	2,396(10)	Fe(2)	N(3)_c	2,12(5)
Hg(1)	Cl(1)_d	2,793(14)	Fe(2)	N(4)_s	2,16(4)
Hg(2)	Cl(1)	2,844(9)	Fe(2)	N(4)_u	2,16(4)
Hg(2)	Cl(2)	2,732(3)	Fe(2)	N(4)_w	2,16(5)
Hg(2)	S(3)	2,431(8)	S(1)	C(1)	1,78(4)
Hg(2)	S(4)	2,380(10)	S(2)	C(2)	1,63(4)
Fe(1)	N(1)	2,11(5)	S(3)	C(3)	1,62(4)
Fe(1)	N(1)_b	2,11(5)	S(4)	C(4)	1,72(4)
Fe(1)	N(1)_d	2,11(6)	N(1)	C(1)	1,18(6)
Fe(1)	N(2)_1	2,14(3)	N(2)	C(2)	1,12(5)
Fe(1)	N(2)_n	2,14(3)	N(3)	C(3)	1,19(5)
Fe(1)	N(2)_o	2,14(4)	N(4)	C(4)	1,05(6)

Tableau V.6 : Angles (°) de liaison pour le composé 2

atome	atome	atome	angle	atome	atome	atome	angle
Cl(1)	Hg(1)	S(1)	95,0(3)	N(3)	Fe(2)	N(3)_c	89,5(17)
Cl(1)	Hg(1)	S(2)	97,0(3)	N(3)	Fe(2)	N(4)_s	176,2(13)
Cl(1)	Hg(1)	Cl(1)_d	102,3(3)	N(3)	Fe(2)	N(4)_u	87,8(14)
S(1)	Hg(1)	S(2)	160,9(4)	N(3)	Fe(2)	N(4)_w	87,8(16)
Cl(1)_d	Hg(1)	S(1)	88,5(4)	N(3)_a	Fe(2)	N(3)_c	89,5(15)
Cl(1)_d	Hg(1)	S(2)	103,3(4)	N(3)_a	Fe(2)	N(4)_s	87,8(14)
Cl(1)	Hg(2)	Cl(2)	89,8(3)	N(3)_a	Fe(2)	N(4)_u	176,2(14)
Cl(1)	Hg(2)	S(3)	91,1(3)	N(3)_a	Fe(2)	N(4)_w	87,8(13)
Cl(1)	Hg(2)	S(4)	100,1(3)	N(3)_c	Fe(2)	N(4)_s	87,8(17)
Cl(2)	Hg(2)	S(3)	102,8(8)	N(3)_c	Fe(2)	N(4)_u	87,8(15)
Cl(2)	Hg(2)	S(4)	93,2(4)	N(3)_c	Fe(2)	N(4)_w	176,2(16)
S(3)	Hg(2)	S(4)	160,6(3)	N(4)_s	Fe(2)	N(4)_u	94,8(15)
Hg(2)_a	Cl(2)	Hg(2)_c	112,73(18)	N(4)_s	Fe(2)	N(4)_w	94,8(16)
Hg(2)	Cl(2)	Hg(2)_c	112,74(18)	N(4)_u	Fe(2)	N(4)_w	94,8(14)
Hg(1)	Cl(1)	Hg(2)	147,6(5)	N(1)	Fe(1)	N(2)_1	179,4(14)

Hg(1)	Cl(1)	Hg(2)_b	118,4(4)	N(1)	Fe(1)	N(2)_n	87,0(13)
Hg(1)_b	Cl(1)	Hg(2)	87,8(2)	N(1)	Fe(1)	N(2)_o	87,5(16)
Hg(2)	Cl(2)	Hg(2)_a	112,74(18)	N(1)_b	Fe(1)	N(1)_d	92,4(17)
Hg(1)	S(1)	Cl(1)	97,5(13)	N(1)_b	Fe(1)	N(2)_1	87,5(14)
Hg(1)	S(2)	C(2)	99,7(12)	N(1)	Fe(1)	N(1)_b	92,4(15)
Hg(2)	S(3)	C(3)	98,7(13)	N(1)	Fe(1)	N(1)_d	92(2)
Hg(2)	S(4)	C(4)	99,2(11)	N(1)_b	Fe(1)	N(2)_n	179,4(11)
N(1)_b	Fe(1)	N(2)_o	87,0(14)	N(1)_d	Fe(1)	N(2)_1	87,0(17)
N(1)_d	Fe(1)	N(2)_n	87,5(15)	N(1)_d	Fe(1)	N(2)_o	179,4(11)
N(2)_1	Fe(1)	N(2)_n	93,1(12)	Fe(1)	N(1)	C(1)	174(3)
N(2)_1	Fe(1)	N(2)_o	93,1(12)	Fe(1)_t	N(2)	C(2)	172(2)
N(2)_n	Fe(1)	N(2)_o	93,1(11)	Fe(2)	N(3)	C(3)	171(4)
N(3)	Fe(2)	N(3)_a	89,5(13)	Fe(2)_k	N(4)	C(4)	174(3)
S(1)	C(1)	N(1)	173(4)	S(3)	C3	N(3)	176(3)
S(2)	C(2)	N(2)	178(3)	S(4)	C4	N(4)	174(3)

Codes de symétrie

a : -y, x-y, z	b : 1-y, x-y, z	c : -x+y, -x, z	d : 1-x+y, 1-x, z
e : 1-y, 2-x, -1/2+z	f : x, 1+x-y, -1/2+z	g : 1-x+y, 1+y, -1/2+z	h : 1/3+x, 2/3+y, -1/3+z
i : 4/3-y, 2/3+x-y, -1/3+z	j : 4/3-x+y, 5/3-x, -1/3+z	k : 1/3-y, -1/3-x, 1/6+z	l : 4/3-y, 2/3-x, 1/6+z
m : 1/3+x, -1/3+x-y, 1/6+z	n : 1/3+x, 2/3+x-y, 1/6+z	o : 1/3-x+y, -1/3+y, 1/6+z	p : 2/3+x, 4/3+y, -2/3+z
q : 5/3-y, 4/3+x-y, -2/3+z	r : 5/3-x+y, 7/3-x, -2/3+z	s : -1/3-y, 1/3-x, -1/6+z	t : 2/3-y, 4/3-x, -1/6+z
u : -1/3+x, -2/3+x-y, -1/6+z	v : -1/3+x, 1/3+x-y, -1/6+z	w : 2/3-x+y, 1/3+y, -1/6+z	x : 1-y, 1+x-y, z
y : -x+y, 1-x, z	z : -y, -1+x-y, z	* : 1-x+y, -x, z	

V-3-2. Description de la structure de Hg₃ Fe Cl₂ (SCN)₆ (composé 2)

Les deux atomes de fer cristallographiquement indépendants, en position 6a du groupe spatial, sont liés à six atomes d'azote qui dessinent des octaèdres presque parfaits (figure V.5). Les longueurs des liaisons Fe-N sont très homogènes et se répartissent de 2,11Å à 2,14Å pour Fe1 et de 2,12Å à 2,16Å pour Fe2. Ces distances très longues confirment le degré d'oxydation +II du fer. En effet, dans les thiocyanates de Fe(II) déjà étudiés structuralement, on trouve des longueurs de liaisons comparables voire plus courtes que les distances observées dans le présent composé : 2,02Å dans

HgFe(SCN)_4 [7], 2,07Å dans $\text{Fe(NCS)}_2(\text{pyrazine})_2$ [8], 2,09Å dans $\text{Fe(NCS)}_2(\text{pyridine})_4$ [9].

Les deux atomes de mercure cristallographiquement indépendants sont liés à deux atomes de soufre et deux atomes de chlore ; il en résulte un tétraèdre extrêmement déformé avec des angles S-Hg-S égaux à 160,9° et 160,6° pour Hg1 et Hg2 respectivement (tableau V.6).

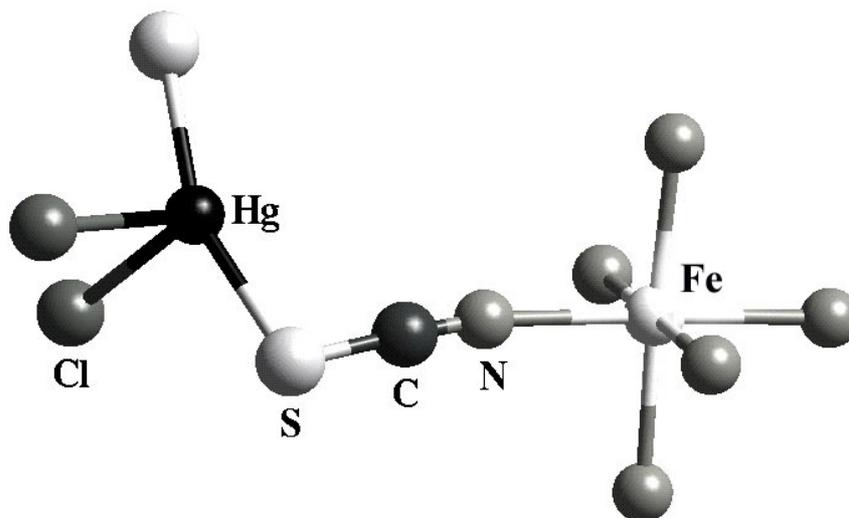


Figure V.5 : environnements des métaux.

Les liaisons Hg-S (longueur moyenne 2,41(3)Å) sont plus fortes que celles observées dans d'autres thiocyanates de mercure comme $\text{MgHg(SCN)}_4,2\text{H}_2\text{O}$ (Hg-S= 2,55Å), ZnHg(SCN)_4 (Hg-S= 2,56Å) or CdHg(SCN)_4 (Hg-S= 2,577Å) [10][11][12]. Au contraire, les liaisons Hg-Cl sont plutôt faibles ; la longueur moyenne est égale à 2,76(8)Å, comparée à 2,28Å dans HgCl_2 ou 2,30Å dans de nombreux oxychlorures [9]. Il n'existe pas d'autres possibilités de liaison entre Hg et S ou Cl dans un intervalle de longueur correspondant à la somme des rayons de Van der Waals. Une telle coordination très distordue, avec un angle très obtus entre les deux liaisons fortes (valeur moyenne : 160,75°) et un angle normal entre les deux liaisons faibles (valeur moyenne : 96,05°), a déjà été constatée dans la chimie de Hg(II), par exemple dans le complexe de la dithizone $\text{Hg}(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{S}_4\text{N}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ (S-Hg-S= 155°, N-Hg-N= 102°) [13].

La structure cristalline du composé **2** contient des feuillets $\text{Hg}_3\text{Cl}_2(\text{SCN})_6$, perpendiculaires au plan (001) (figure V.6). Le motif de base dans un feuillet est un cycle de forme chaise Hg_3Cl_3 ; chaque cycle est connecté à six autres par des enchaînements en zig-zag Hg-Cl-Hg. L'atome Cl1 est lié à deux atomes Hg1 à l'intérieur du cycle et à un atome Hg2 à l'extérieur, ce qui conduit à une géométrie trigonale très déformée (Cl à 0,40Å du plan des Hg). L'atome Cl2 est lié à trois atomes Hg2 et présente une géométrie pyramidale régulière (Cl à 0,78Å du plan des Hg). Les quatre groupes indépendants SCN^- montrent une géométrie pratiquement linéaire avec un angle S-C-N allant de 173(4)° à 178(3)°. Chaque groupe agit comme ligand pontant entre Hg et Fe, avec des angles de coordination normaux (valeur moyenne pour Hg-S-C = 98,8°; valeur moyenne pour Fe-N-C = 172,7°) [9].

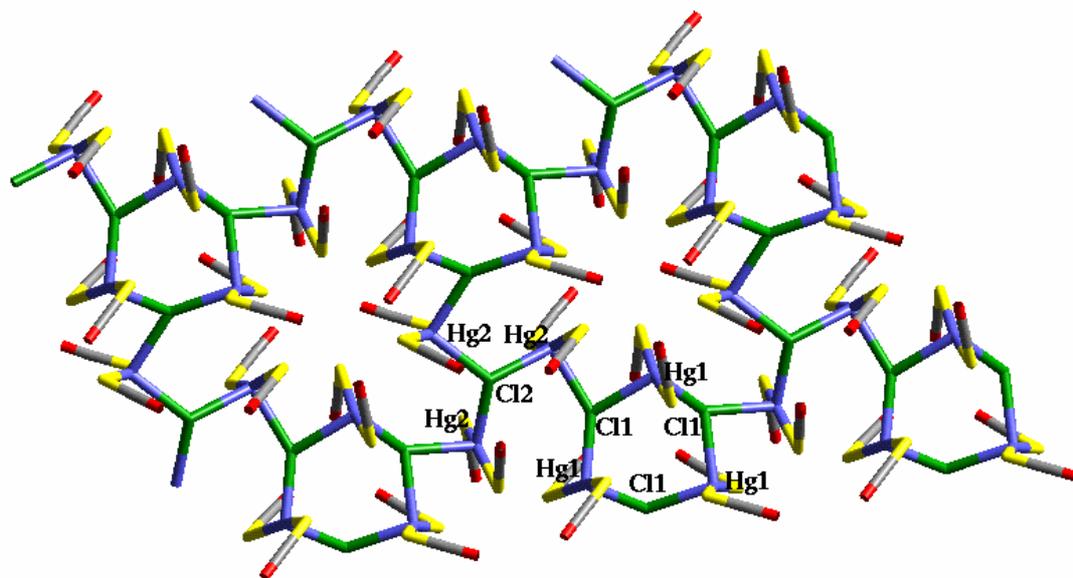


Figure V.6 : feuillet $\text{Hg}_3\text{Cl}_2(\text{SCN})_6$

(code de couleur : Hg= bleu, S= jaune, N= rouge, C= gris, Cl= vert)

Finalement, la structure cristalline complète du composé **2** peut se décrire facilement comme résultant d'un empilement de feuillets $\text{Hg}_3\text{Cl}_2(\text{SCN})_6$ connectés par les octaèdres FeN_6 . La figure V.7 montre la projection de cette structure sur le plan (010) et la connection par les groupes thiocyanates des plans « tétraédriques » contenant Hg et des plans « octaédriques » contenant Fe.

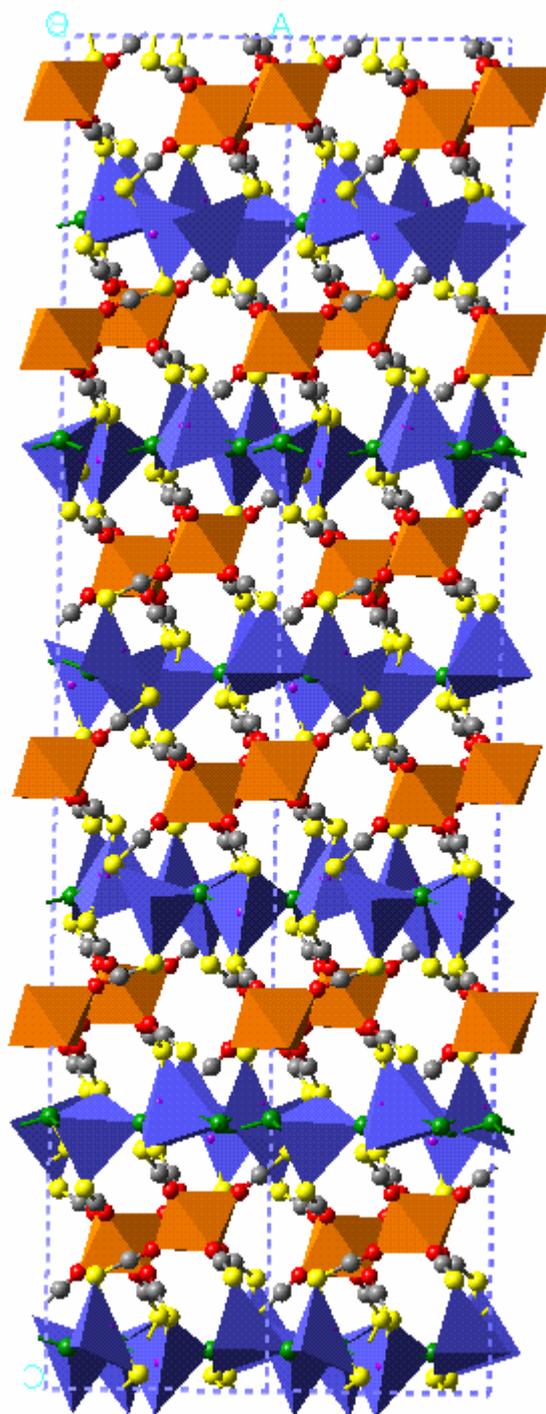


Figure V.7 : projection de la structure du composé **2** sur le plan 010).
(Code de couleur : Hg= bleu, Fe= orange, S= jaune, N= rouge, C= gris, Cl= vert)

De façon extrêmement inattendue, le composé **2** est isostructural de $\text{Hg}_3\text{CdCl}_2(\text{SCN})_6$ [1] déjà étudié au laboratoire de Grenoble. Les différences entre $\text{Hg}_3\text{FeCl}_2(\text{SCN})_6$ et

$\text{Hg}_3\text{CdCl}_2(\text{SCN})_6$ sont très minimes et portent essentiellement sur les environnements de Fe et Cd ; l'octaèdre de coordination du cadmium est plus régulier que celui du fer.

V-4. Commentaires sur les propriétés ONL

L'efficacité ONL du composé **2** a été évaluée par le test sur poudre de Kurtz et Perry [13]. La poudre cristallisée et calibrée (approximativement 0,016 mm) a été utilisée pour les tests de génération de second harmonique. Le faisceau fondamental a été émis par un laser Q-switched, mode locked Nd^{+3} YAG fonctionnant à 1,06 μm , produisant des pulsations d'une durée de 25 picosecondes et d'énergie de 8 m J. L'efficacité ONL a été estimée par une comparaison visuelle avec le signal des échantillons de référence $\text{CdHg}(\text{SCN})_4$ et KDP ayant la même granulométrie moyenne.

L'ordre de grandeur de l'efficacité GSH est pour le composé **2** : $I(\text{KDP}) < I(\mathbf{2}) < I(\text{CdHg}(\text{SCN})_4)$. Le coefficient d_{31} du composé $\text{CdHg}(\text{SCN})_4$ est égal à 10 pm/V à 1,06 μm [14]. Ainsi, on peut s'attendre à ce que les coefficients d_{ij} soient de plusieurs pm/V pour le composé **2**. Du point de vue de l'ingénierie cristalline, il est intéressant de considérer l'origine des coefficients macroscopiques ONL et, plus précisément, la contribution du chromophore SCN^- choisi. Selon Zyss et Oudar [15], les coefficients macroscopiques peuvent être obtenus par une sommation sur toute la maille des hyperpolarisabilités β de chaque oscillateur indépendant. La contribution des chromophores SCN^- aux d_{ij} peut être obtenue en limitant cette sommation aux groupements SCN^- cristallographiquement indépendants. En outre, le groupement SCN^- sera considéré comme étant unidimensionnel de telle sorte que seul l'élément du tenseur β correspondant au transfert de charge de l'anion soit différent de zéro. Par conséquent, la contribution de chaque chromophore SCN^- va dépendre de l'orientation de cet axe de transfert de charge dans la structure.

Ce composé contient quatre chromophores SCN^- indépendants localisés dans la maille hexagonale. Le trièdre de référence X, Y, Z est défini comme suit: Z est l'axe d'ordre 3 confondu avec l'axe z de la maille élémentaire, Y coïncide aussi avec l'axe y de la maille, X est dans le plan (x,y) et perpendiculaire à Y. [X, Y, Z] est le trièdre de référence pour la propagation de l'onde dans ce cristal uniaxial. Parmi les coefficients b_{IJK} du tenseur, calculés dans le groupe ponctuel $3m$, seul un coefficient donne une contribution appréciable: $b_{\text{ZZZ}} = \frac{1}{4} \sin\Psi \cdot (\sin^2\Psi - 3\cos^2\Psi) \cdot \sin^3\Theta$. Θ et Ψ sont les angles d'Euler

définissant l'orientation du chromophore SCN^- [15]. Nous avons mesuré Θ et Ψ respectivement pour $(\text{SCN})_1$ (132° , 31°), $(\text{SCN})_2$ (118° , 154°), $(\text{SCN})_3$ (133° , 148°), $(\text{SCN})_4$ (114° , 27°). Les différentes contributions au coefficient b_{ZZZ} sont : $b_1 = -0.1025$, $b_2 = -0.1683$, $b_3 = -0.0973$, $b_4 = -0.1882$. La contribution maximale dans le groupe ponctuel 3m est -0.25, valeur atteinte si chaque anion SCN^- est perpendiculaire à l'axe Z avec des angles d'Euler $\Theta = 90^\circ$, $\Psi = 30^\circ$ [15]. Les contributions observées pour ce composé **2** sont assez fortes, spécialement b_2 et b_4 mais, tout de même, éloignées de la valeur maximale. Cependant, le signal GSH n'est pas très faible devant celui du composé de référence dans cette chimie $\text{CdHg}(\text{SCN})_4$, ce qui signifie que la densité de chromophore peut contrebalancer la désorientation du chromophore et conduire à une efficacité non linéaire convenable. Le nombre de chromophores par 100\AA^3 est égal à 1,17 pour le composé **2** et à 1,42 pour la référence $\text{CdHg}(\text{SCN})_4$.

V-5. Etude thermique par DSC

Au cours de l'étude thermique en DSC (Differential Scanning Calorimetry), le balayage en température a été effectué dans le domaine $30 - 500^\circ\text{C}$, avec une augmentation de température de $5^\circ\text{C}/\text{mn}$ et sous flux d'argon.

Les figures V.8 à V.10 donnent les courbes obtenues pour les composés **1**, **2** et **3** respectivement.

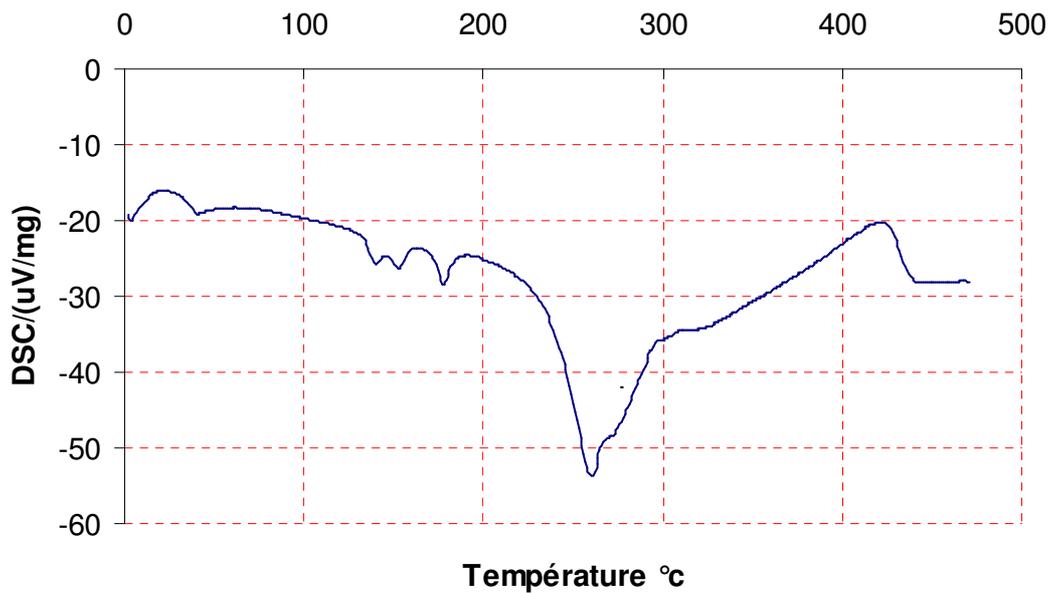


Figure V.8 : courbe DSC de $\text{Hg}_2\text{FeCl}_3(\text{SCN})_4$

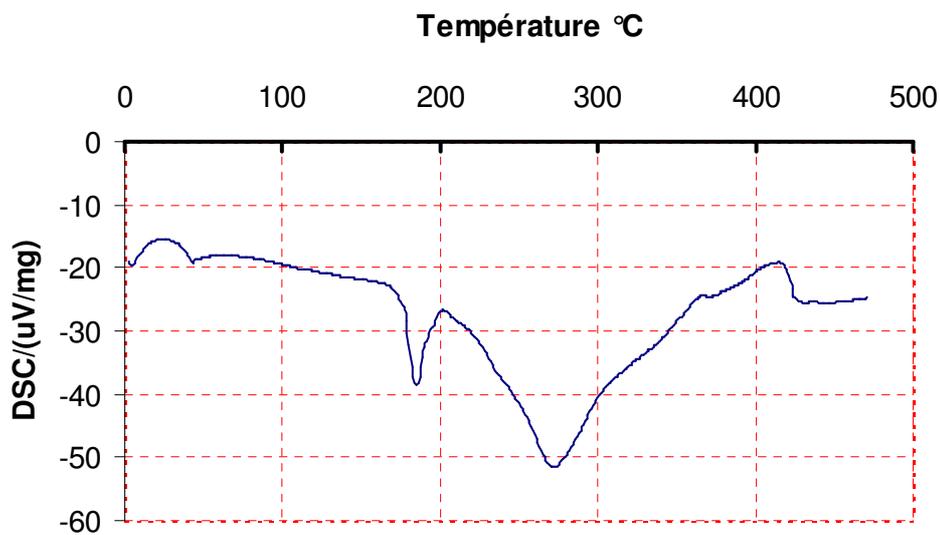


Figure V.9 : courbe DSC de $\text{Hg}_3\text{FeCl}_2(\text{SCN})_6$

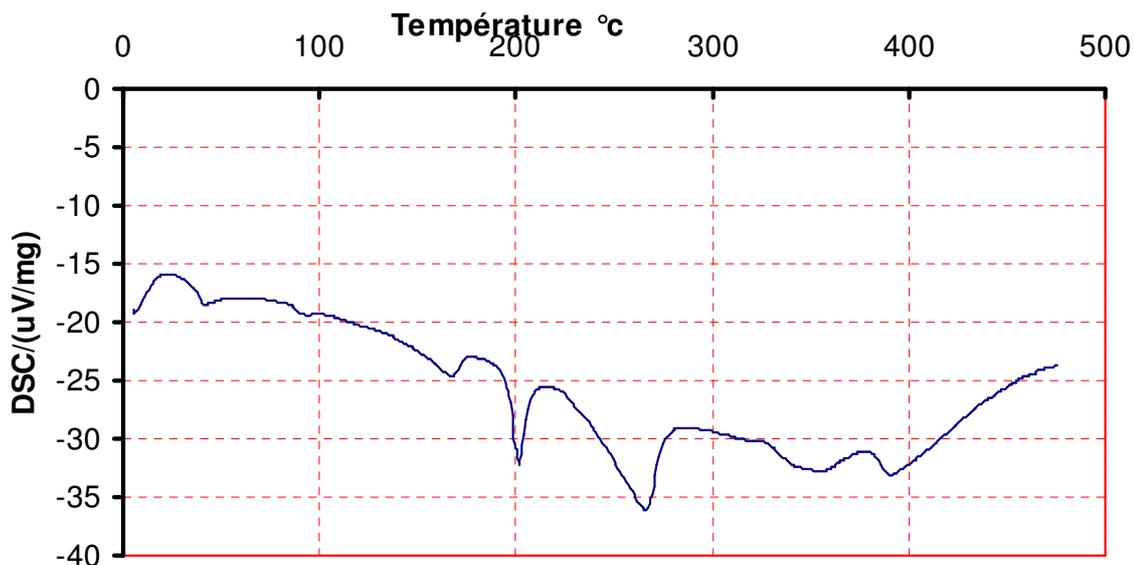


Figure V.10 : courbe DSC de $\text{Hg}_4\text{FeCl}_4(\text{SCN})_6$

Les trois composés donnent le même type de courbe montrant deux pics de décomposition à des températures comparables. Ces températures sont : 178°C et 260°C pour le composé **1**, 184°C et 270°C pour le composé **2**, 202°C et 265°C pour le composé **3**. Le composé **1** montre en outre deux petits pics à 139°C et 154°C qui n'ont pu être attribués car le diagramme de diffraction ne montre pas d'évolution après ces deux phénomènes thermiques.

Les poudres des trois composés chauffés à 210°C donnent le même diagramme de diffraction correspondant à un produit très mal cristallisé (Fig. V.11).

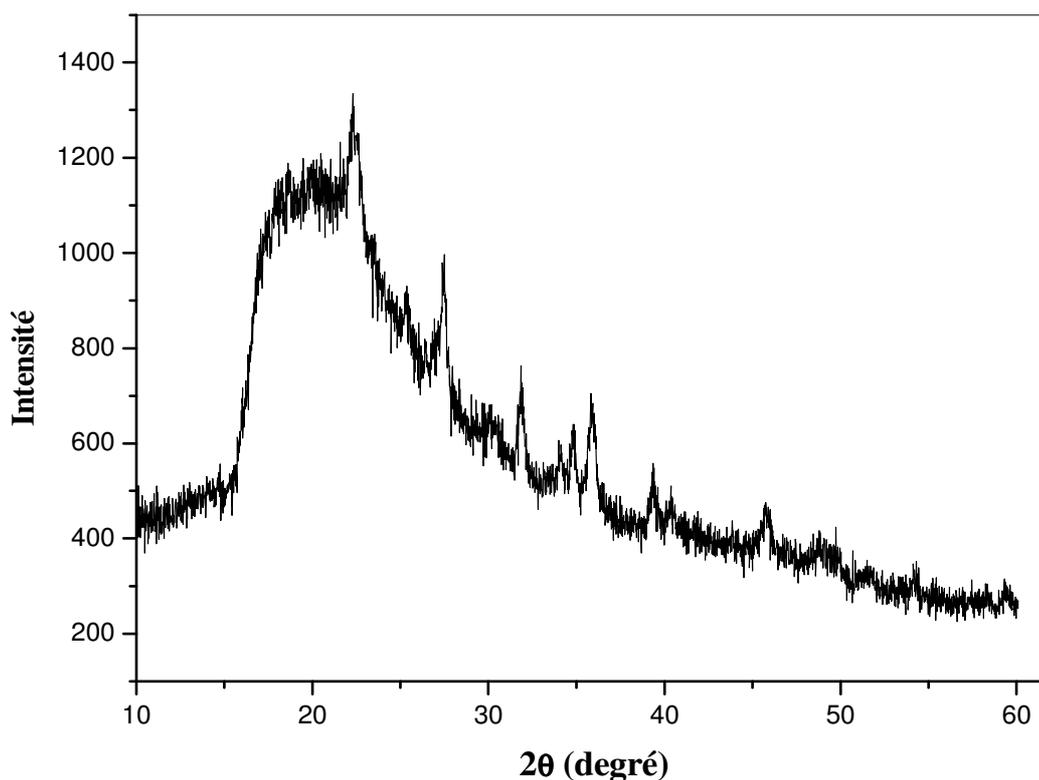


Figure V.11 : diagramme de diffraction de la poudre chauffée à 210°C.

Ce diagramme n'est attribuable à aucun des produits de décomposition prévisibles : thiocyanate bimétallique, chlorothiocyanate de mercure, chlorures et sulfures mono ou bimétalliques, chlorosulfures, etc... Un examen de la poudre en microscopie à balayage montre un produit composite (Fig. V.12) : une matrice dans laquelle croissent des aiguilles de très petites dimensions (inférieures à 100nm) et sur laquelle se forment des globules d'environ 3 μ m. L'analyse chimique par EDAX des globules conduit à l'identification de HgS ; ce produit est donc à l'état amorphe puisque non repéré par son diagramme de diffraction. L'analyse des aiguilles conduit à la formule brute HgFeCl(SCN)₃. Il est donc fort probable que ces aiguilles correspondent à un quatrième composé défini dans ce système.

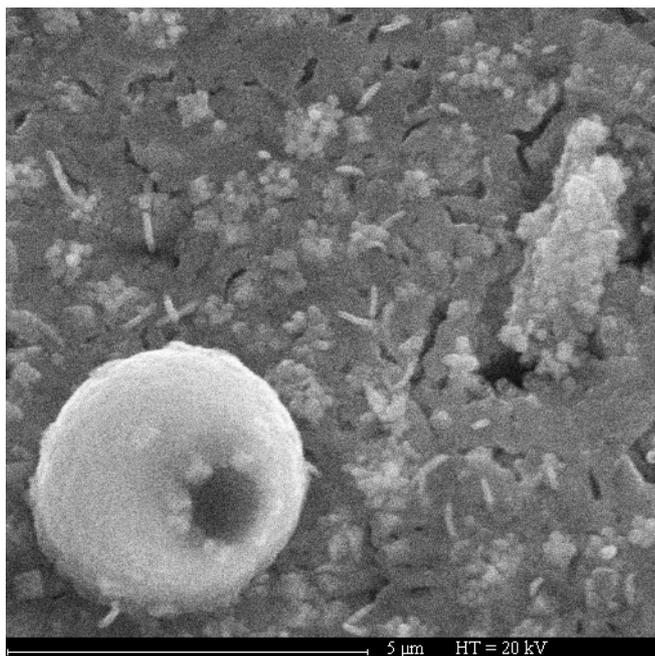


Figure V.12 : photographie prise au MEB de la poudre chauffée à 210°C.

Le stade final de décomposition ne peut être déterminé pour les composés **1** et **2** car le produit obtenu est amorphe aux rayons X. En revanche, dans le cas du composé **3**, le produit ultime est identifié comme étant de la pyrite FeS_2 .

V-6. Conclusion

Ce chapitre montre la richesse de la chimie qui peut être faite à partir des complexes mercure – ammonium $\text{NH}_4 [\text{HgCl}_2 (\text{SCN})]$ et $\text{NH}_4 [\text{Hg Cl} (\text{SCN})_2]$. Un petit nombre d'ions métalliques ont été testés en substitution de l'ion ammonium. Il est très probable qu'un composé défini mercure – bismuth a été préparé. Toutefois, sa caractérisation précise reste à faire. Mais c'est surtout le système mercure – fer qui montre une grande richesse puisque

trois composés définis chlorothiocyanates bimétalliques ont été préparés et caractérisés. Le composé **2**, $\text{Hg}_3\text{Fe Cl}_2 (\text{SCN})_6$, cristallise de façon très surprenante avec une structure isotype du composé $\text{Hg}_3\text{Cd Cl}_2 (\text{SCN})_6$ bien que les chimies du fer (II) et du cadmium (II) ne soient pas connues pour présenter ce genre de similitudes structurales. Ce composé **2** cristallise dans le groupe spatial non centrosymétrique $R3c$ ce qui lui confère des propriétés en génération de seconde harmonique supérieure au composé commercial KDP

et comparable à celles du produit de référence dans cette chimie, $\text{CdHg}(\text{SCN})_4$. En raison de son manque de stabilité thermique (T décomposition = 184°C), il est certain que ce composé **2** ne représente pas un cas de figure favorable à une éventuelle utilisation industrielle. Toutefois, en raison du manque d'études fondamentales sur les propriétés optiques des thiocyanates, il semble intéressant de poursuivre les études de cristallo-génèse pour obtenir une caractérisation complète des propriétés optiques de ce composé original.

Références bibliographiques

- [1] A. Mosset, M. Bagieu-Becher, A. Lecchi, R. Masse, J. Zaccaro, *Solid State Sciences* 4, 827, 2002.
- [2] P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, tome VIII, 1er fascicule, 977, 1968.
- [3] P. Coppens, *Crystallographic Computing*, F.R. Ahmed, S.R. Hall and C.P. Huber (eds), Munksgaard, Copenhagen 1970, p. 255
- [4] A. Altomare, M. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.*, 26, 343, 1993.
- [5] WinGX-Version 1.64.05 - An integrated System of Windows Programs for the Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-ray Diffraction Data. <http://www.chem.gla.ac.uk/~louis/wingx>. L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, 32, 837, 1999.
- [6] R.I. Copper, R.O. Gould, S. Parsons, D.J. Watkin, *J. Appl. Cryst.* 35, 168, 2002.
- [7] Y.X. Yan, Q. Fang, W.T. Yu, D.R. Yuan, Y.P. Tian, I.D. Williams, Z.G. Cai, *Hua Hsueh Pao*, 57, 1257, 1999.
- [8] J.A. Real, G. De Munno, M.C. Munoz, M. Julve, *Inorg. Chem.* 30, 2701, 1991.
- [9] A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, 1161, 1984.
- [10] K. Von Brodersen, H. U. Hummel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 491, 34, 1982.
- [11] D. Xu, W. T. Yu, X. Q. Wang, D. R. yuan, M. K. Lu, P. Yang, S. Y. Guo, F. Q. Meng, M. H. Jiang, *Acta Crystallogr.*, C55, 1203, 1999.

- [12] P. M. Fedorov, L. S. Andreyanova, V. I. Pachomov, *Koord. Khim.* 1, 252, 1975.

- [13] S. A. Kurtz, T.T. Perry, *J. Appl. Phys.* 39, 3798, 1968.

- [14] J,G, Bergman, J, H, Mc Fee, G, R, Gane, *Mater, Res, Bull*, 5, 915, 1970,

- [15] J. Zyss, j.L. Oudar, *Phys. Rev. A*26, 2028, 1982.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a porté sur la recherche de nouvelles structures non centrosymétriques. Les propriétés visées en optique non linéaire (ONL) concernent plus particulièrement des applications en optique intégrée, domaine qui aura besoin au cours des prochaines années de nouveaux dispositifs comme des convertisseurs de fréquences optiques, des modulateurs électro-optiques assurant l'interface entre la microélectronique et la photonique. L'introduction dans ces matériaux d'éléments luminescents pourraient conduire à de nouvelles matrices bifonctionnelles : à la fois laser et convertisseur de fréquence pour la réalisation de microlasers accordables en longueur d'onde. Les recherches ont porté sur les cristaux pour la conversion de fréquence dans le domaine 0,3 μm et 12 μm , et tout particulièrement dans les fenêtres de transparence de l'atmosphère (fenêtre II : 3-5 μm et fenêtre III : 8-10 μm). Pour ce but il a été nécessaire de tenter la préparation de phases ayant un caractère plus inorganique que les composés à liaisons hydrogène étudiés ces dernières années. Afin d'élargir le domaine de transparence dans l'infrarouge, nous avons orienté notre travail vers les chromophores inorganiques comme les thiocyanates (SCN).

Quatre chapitres concernent la synthèse et la caractérisation de nouveaux thiocyanates métalliques préparés par des méthodes relevant de la chimie de coordination. Ils illustrent tous la richesse de la démarche consistant à élaborer des composés bâtis autour de l'ion thiocyanate.

L'idée de départ de la préparation du chlorothiocyanate de plomb PbCl(SCN) a été basé sur l'association de l'ion métallique Pb(II) qui montre une coordination asymétrique en raison de son doublet électronique libre et le ligand thiocyanate. L'examen de l'étude structurale effectuée sur un monocristal de PbCl(SCN) a révélé que le produit cristallise dans le groupe spatial Pnma , centrosymétrique et ne présente donc pas de propriétés ONL quadratiques. Ceci ne met pas en cause l'idée initiale mais il est nécessaire de passer en revue un grand nombre de composés de ces familles. L'étude thermique a montré que le chlorothiocyanate de plomb n'est stable que jusqu'à 300°C. La décomposition est immédiatement suivie, à 320°C, par la recristallisation du chlorure de plomb PbCl_2 et du sulfure de plomb PbS .

La littérature annonce trois familles de complexes : $MHgX(SCN)_2$ avec $X = Cl, Br$, $MHgBr_2(SCN)$ et $M_2HgX_2(SCN)_2$ avec $X = Br, I$. Dans ces trois séries, M correspond à NH_4^+ ou K^+ . Tous ces composés sont préparés par réaction de l'halogénure de mercure sur le thiocyanate d'alcalin. Nous avons repris ces synthèses avec les chlorures et bromures en faisant varier les conditions de préparation autour de celles indiquées par la littérature, nous avons pu obtenir sous forme de monocristaux le composé $K_2HgBr_2(SCN)_2$. Ce composé a été élaboré dans le but de l'utiliser dans la préparation des complexes bimétalliques, mais malheureusement, tous les essais effectués ont échoués. L'étude structurale effectuée sur un monocristal de $K_2HgBr_2(SCN)_2$ a révélé que le produit cristallise dans un groupe d'espace $P6_3/m$, centrosymétrique, donc non actif en optique non linéaire quadratique. L'analyse thermique montre que le bromothiocyanate de potassium et de mercure n'est stable que jusqu'à $151^\circ C$.

Les deux composés $NH_4[HgCl_2(SCN)]$ (1) et $NH_4[HgCl(SCN)_2]$ (2) ont été préparés pour la première fois par Grossmann en 1903. La structure du premier composé a été déjà publiée mais les distances atomiques calculées à partir des coordonnées publiées présentent des anomalies. De plus, ces deux complexes nous ont paru intéressants comme matériaux de départ pour la synthèse de complexes bimétalliques par substitution de l'ion ammonium. Le premier composé cristallise dans un groupe d'espace $P2_1$ non centrosymétrique, mais ce cristal présente un inconvénient : sa faible stabilité thermique. L'étude thermique révèle que la température de décomposition est de $150^\circ C$. Le deuxième composé est centrosymétrique, groupe d'espace $C2/c$, et ne présente donc pas de propriétés ONL quadratiques. L'analyse thermique de $NH_4[HgCl(SCN)_2]$ révèle que la température de décomposition est de $134^\circ C$.

Enfin la préparation de thiocyanates bimétalliques apporte une grande ouverture à ce sujet. Partant des deux thiocyanates ammonium – mercure, de très nombreuses réactions ont été tentées pour substituer l'ion ammonium par un autre cation. Le système le plus intéressant est le système mercure – fer ; pas moins de trois composés définis ont été caractérisés : $Hg_2FeCl_3(SCN)_4$, $Hg_3FeCl_2(SCN)_6$ et $Hg_4FeCl_4(SCN)_6$.

Les résultats obtenus dans le cadre de ce large travail de synthèse ouvrent un vaste champ d'investigation vers d'autres complexes halogénés bimétalliques contenant un métal et un ion métallique potentiellement luminescent.

Bien que les thiocyanates bimétalliques Fer – Mercure aient une stabilité thermique très limitée et ne constituent pas de bons candidats pour une éventuelle commercialisation comme cristaux ONL, ils n'en demeurent pas moins des matériaux extrêmement intéressants sur le plan fondamental. La littérature montre de très nombreux travaux sur les cristaux de la série $MM'(SCN)_4$ déjà mentionnée au chapitre I de ce manuscrit sans qu'il y ait d'études optiques complètes. Il paraît donc important que ce travail de thèse puisse continuer vers des études de cristallogenèse de cristaux centimétriques qui permettraient de mener à bien ces études optiques. Le composé $Hg_3FeCl_2(SCN)_6$ semble cristalliser très facilement sous forme de cristaux millimétriques, sans précautions particulières à partir de la solution aqueuse. Il paraît donc être un bon candidat pour ces études de cristallogenèse.

Annexes

TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Diffraction des rayons X:

Principe de fonctionnement.

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse des solides qui est basée sur la loi de Bragg. Elle consiste en l'enregistrement de l'intensité des rayons diffractés par un échantillon en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support. Le fonctionnement en mode $\theta / 2\theta$ du diffractomètre implique que la source des rayons X et le détecteur forment toujours des angles égaux avec le support.

L'appareil de mesure s'appelle un diffractomètre. Les données collectées forment le diagramme de diffraction ou diffractogramme

Cette technique de caractérisation a été utilisée sur chaque composé obtenu. Elle permet contrôler l'état de cristallisation et vérifier la pureté des composés préparés, mais également de mettre en évidence les relations d'isotypies structurales.

Les enregistrements des diagrammes des échantillons sous forme de poudre ont été réalisés de manière systématique, avec un diffractomètre Siemens D5000, équipé d'une anticathode en cuivre en utilisant la raie $K\alpha$ d'une longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Le schéma de principe du diffractomètre est donné par la figure (). Les conditions d'acquisition sont un intervalle d'angle 2θ variant de 5 à 45° par pas de $0,02^\circ$ avec une accumulation de 5 secondes par pas.

Les positions et les intensités des différentes raies de diffraction observées ont été comparées à celles disponibles dans la banque de données regroupant les fiches de référence JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standards).

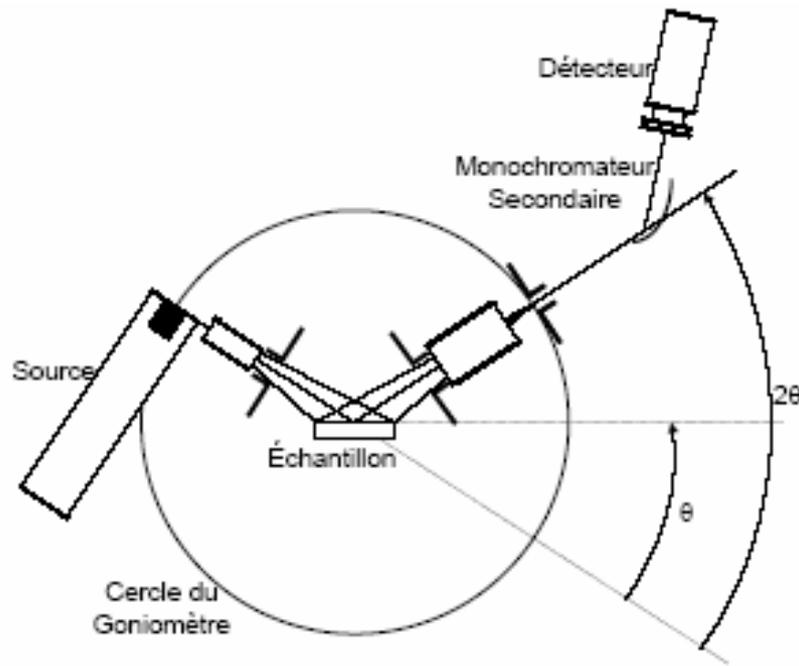


Figure : Principe de fonctionnement du diffractomètre Siemens en mode $\theta/2\theta$.

Loi de Bragg

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes ; ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence ; ce phénomène est appelé diffusion de Rayleigh.

La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances inter atomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de **diffraction X**.

Ce phénomène a été découvert par Max Von Laue (Prix Nobel en 1914), et longuement étudié par sir William Henry Bragg et son fils sir William Lawrence Bragg (prix Nobel commun en 1915).

Énoncé

Pour cette loi, on considère des plans imaginaires contenant des atomes et perpendiculaires au vecteur de diffraction (c'est-à-dire à la bissectrice entre le faisceau incident et la direction à laquelle on s'intéresse). Mais il existe aussi d'autres lois décrivant la diffraction.

Si λ est la longueur d'onde de la radiation et d est la distance inter-réticulaire du plan cristallin diffractant, alors les directions 2θ de l'espace dans lesquelles on aura des pics d'intensité (le 0 pour 2θ étant la direction du faisceau incident) vérifie :

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda$$

Avec :

d = distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;

θ = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;

n = ordre de diffraction (nombre entier) ;

λ = longueur d'onde des rayons X.

Loi de Debye-Scherrer.

La loi de Debye – Scherrer permet de relier directement les bandes d'absorption à la taille moyenne des cristaux du solide et d'en avoir une estimation.

$$d_{hkl} = K \lambda / (b \cos \theta)$$

d_{hkl} : Taille moyenne des cristaux dans la direction hkl en Å

K : Constante égale à 0,9

b : Largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction en radian

θ : Angle de Bragg

λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å

Sources de rayons X

La première source de rayons X fut la désintégration radioactive. Cette source est encore parfois utilisée en spectrométrie de fluorescence, mais plus en diffraction.

En général, les rayons X sont produits par freinage des électrons. On utilise en général des tubes à rayons X, dispositifs de petite taille (environ 50 cm de long pour une dizaine de cm de diamètre, plus pour les tubes à anode tournante). Dans la plupart des cas, on modifie le spectre du tube afin de s'approcher des conditions monochromatiques :

- soit avec un filtre de nickel pour « couper » la raie $K\beta$ dans le cas d'un tube au cuivre ;
- soit avec un monochromateur (système diffractant sélectionnant la raie $K\alpha_1$).

Les diffractomètres sont également placés dans des lignes de faisceau synchrotron. Le rayonnement synchrotron permet d'avoir des rayons X monochromatiques et parfaitement collimatés, ce qui permet des mesures très précises. Cependant, un synchrotron est une installation de plusieurs centaines de mètres de diamètre et de coût de structure faramineux, ce qui réserve son utilisation aux cas vraiment nécessaires.

Chambre de Laue

La chambre de Laue est le dispositif le plus simple pour faire un cliché de diffraction, mais il n'est adapté qu'aux monocristaux.

Il consiste en un tube de rayons X émettant sur un spectre large (spectre poly chromatique), un porte-échantillon, et un support de film photographique. Le film photographique est masqué par un papier afin de ne pas être voilé par la lumière ; les rayons X seuls traversent le papier et impressionnent le film.

Le cliché obtenu, appelé « cliché de Laue », permet de déterminer les paramètres de maille du cristal ainsi que l'orientation du réseau par rapport à la face analysée. Il est similaire au cliché de diffraction obtenu en microscopie électronique en transmission.

Lorsque l'on veut faire des mesures plus précises, on utilise un diffractomètre muni d'un goniomètre à trois cercles permettant d'orienter le monocristal (en général un nanocristal), le film étant remplacé par un détecteur à deux dimensions (type caméra CCD ou chambre à

films), voir plus bas. On peut ainsi acquérir plusieurs clichés de Laue de manière automatisée.

Chambre de Debye-Scherrer

La **chambre de Debye-Scherrer** est le dispositif le plus simple permettant de faire de la diffraction sur poudre ou sur échantillon polycristallin.

Il se compose d'une source monochromatique de rayons X, d'un porte-échantillon et d'un film en forme de bande qui entoure le dispositif. Les rayons X sont diffractés sous la forme de cônes, qui laissent des traces sous forme de cercle sur la bande.

Ce dispositif est très simple et peu coûteux, mais s'il permet de localiser aisément la position des pics (rayon de l'arc de cercle sur la bande), la trace photographique rend peut précise l'estimation de l'intensité (niveau de gris) et la largeur du pic (largeur de l'arc). Les autres sources d'incertitude sont :

- absorption de l'échantillon,
- taille de l'échantillon, qui est limitée à une dizaine de milligrammes, moins d'un millimètre de diamètre,
- problèmes de centrage,
- stabilité du film (par exemple variations de dimension, retrait).

Initialement, le dépouillement des données était fait manuellement, la position des arcs étant déperée avec une règle. La numérisation des films (avec un scanner) permet un traitement informatique du diffractogramme.

Ce dispositif a été de fait quasiment systématiquement remplacé par un diffractomètre de poudre « mécanisé » (avec un détecteur ponctuel mobile monté sur un goniomètre à deux cercles). Ces diffractomètres à goniomètre sont prévus pour une géométrie Bragg-Brentano, mais ils peuvent être utilisés en géométrie Debye-Scherrer, par exemple lorsque l'on a peu de produit : la poudre est introduite dans un capillaire, on travaille avec un faisceau parallèle, et le détecteur fait le tour de l'échantillon.

Diffraction de poudres

Un diffractomètre de poudres est un diffractomètre à bras mobiles. Les premiers modèles étaient mûs par des manivelles, puis sont venus les bras motorisés ; les diffractomètres modernes sont entièrement automatisés et commandés par ordinateur.

Montage à deux cercles

Dans le cas général, l'appareil possède un goniomètre « à deux cercles », c'est-à-dire ne permettant de faire varier que deux angles : l'angle d'incidence des rayons X sur l'échantillon γ , et l'angle de déviation 2θ . Ceci peut être réalisé par deux montages, dits « θ - 2θ » et « θ - θ ». Dans les deux cas, le détecteur est mobile, c'est sa position qui détermine la déviation 2θ ; la différence est dans la détermination de l'incidence γ :

- montage θ - 2θ : le tube à rayons X est fixe, le porte-échantillon est motorisé ; le tube étant la partie la plus lourde, ce montage est le plus simple d'un point de vue mécanique ;
son nom vient du fait qu'en géométrie Bragg-Brentano, l'angle que parcourt le porte-échantillon par rapport à la déviation 0 vaut $\frac{1}{2} \cdot 2\theta = \theta$, tandis que le détecteur parcourt un angle 2θ ;
- montage θ - θ : le porte-échantillon est fixe, le tube est mobile ; l'avantage de ce montage est que le porte-échantillon reste horizontal, ce qui empêche la poudre de s'écouler et facilite le montage d'un dispositif autour du porte-échantillon, comme un four ou une chambre à atmosphère contrôlée

Les diffractomètres de ce type sont les plus versatiles, on peut en effet faire varier la géométrie et faire :

- des mesures en bercement (*rocking curves*) : l'angle de déviation reste fixe, seul change l'angle d'incidence ;
 - sur un appareil θ - 2θ , le détecteur est fixe et le porte-échantillon bouge ;
 - sur un appareil θ - θ , le tube et le détecteur bougent ensemble ;
- de type Debye-Scherrer : le porte-échantillon est un fin tube de verre (un capillaire), et l'angle d'incidence est fixe, seul varie la position du détecteur (balayage en 2θ , ou 2θ scan).

Diffraction des rayons-X sur un monocristal

Une étude structurale par diffraction des rayons-X doit respecter les étapes suivantes :

- choix du monocristal
- détermination du système cristallin et affinement des paramètres de maille
- détermination du groupe spatial
- mesure et traitement de l'intensité des réflexions hkl
- détermination et affinement de la structure.

Choix du monocristal

Une première sélection des cristaux se fait par un examen à la loupe binoculaire. Le choix du monocristal destiné à une étude approfondie est guidé par deux critères :

1. l'obtention d'un phénomène de diffraction d'intensité suffisamment forte et la limitation des effets de l'absorption via la taille du monocristal.
2. la forme cristalline la plus favorable est celle d'une sphère de rayon R telle que $\mu R \approx 1$, μ étant le coefficient d'absorption linéaire par la longueur d'onde utilisée.

Le cristal est monté sur une tête goniométrique puis examiné au goniomètre optique afin de s'assurer qu'il ne présente pas de macles apparentes.

Considérons un monocristal bombardé de rayons X. Les rayons X frappent chaque atome avec une phase différente (ils parcourent un chemin optique plus ou moins long). Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes ; ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence ; ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh.

Les ondes n'ont pas toutes la même phase lorsqu'elles frappent les atomes. En un point de l'espace, les ondes électromagnétiques proviennent de tous ces atomes et subissent encore un déphasage dû à la différence de chemin optique. Du fait de l'organisation régulière du cristal, dans certains endroits de l'espace, les ondes s'annulent (interférences destructrices), et dans d'autres, les ondes s'additionnent et l'on a une intensité positive. Ces lieux d'intensité positive sont alignés par rapport au « point d'impact » du faisceau incident, on parle donc de « directions de diffraction ».

DiffRACTOMÈTRE DE NANOCRISTAL



Figure : Photographie de goniomètre

L'appareillage comporte un goniomètre pour manipuler le monocristal dans le faisceau de rayons X sous tous les angles (montage à quatre cercles). La rotation du cristal dans le diffractomètre a pour but de générer une onde issue des plans réticulaires en phase avec l'onde incidente à ce même plan réticulaire. Cette technique est en général utilisée pour déterminer la structure cristalline.

La réception du signal

Elle se fait sur le CCD qui est une matrice de cellules qui captent l'information lumineuse sous forme de pixels et qui n'utilise pas de plaque photographique. Des photons isolés sont enregistrés électroniquement et répartis à l'aide d'un microprocesseur le long d'une série de pixels qui, assemblés en rangées, forment alors une image qui peut être numériquement travaillée par ordinateur.

Identification de phases cristallines

Principes de l'identification des phases

Une poudre formée d'une phase cristalline donnée va toujours donner lieu à des pics de diffraction dans les mêmes directions, avec des hauteurs relatives à peu près constantes. Ce diagramme de diffraction forme ainsi une véritable signature de la phase cristalline. Il est donc possible de déterminer la nature de chaque phase cristalline au sein d'un mélange

(mélange de poudre ou échantillon massif polyphasique), à condition d'avoir auparavant déterminé la signature de chaque phase.

La détermination de cette signature peut se faire soit de manière expérimentale (mesure d'un produit pur dans des conditions idéales), soit par simulation numérique à partir de la structure cristallographique connue — structure ayant elle-même pu être déterminée par diffraction X (cf. ci-dessous). Cette signature est consignée dans une fiche sous la forme d'une liste de pics ; la position en 2θ est convertie en distance interréticulaire d par la loi de Bragg, afin d'avoir une valeur indépendante de la longueur d'onde des rayons X (et donc du type de source de rayons X utilisée). L'intensité I de chaque pic est exprimée en pourcent %, parfois en pourmille ‰, 100 % (ou 1 000 ‰) étant la hauteur du pic le plus intense. Cette liste de pics est souvent désignée par le terme « liste de $d-I$ ». On constitue ainsi des bases de données, et le diagramme mesuré sur le produit inconnu est comparé de manière informatique à toutes les fiches de la base de données. La base de données la plus complète à l'heure actuelle (2006) est la *Powder Diffraction File* (PDF) de l'ICDD (ex-JCPDS : *Joint committee on powder diffraction standards*, ex-comité E4 de l'ASTM), avec plus de 150 000 fiches (dont cependant de nombreuses redondances).

L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de distinguer les différentes formes de cristallisation d'un même composé (par exemple pour la silice, distinguer le quartz de la cristobalite). Cependant, elle ne peut pas généralement pas permettre de d'identifier des composés amorphes. Cette technique est donc complémentaire de l'analyse élémentaire.

La procédure d'identification des phases se fait en deux étapes : une étape de recherche dans une base (*search*), puis une confrontation des fiches probables avec ce qui est possible chimiquement (*match*) ; on parle donc fréquemment de *search/match* pour désigner cette procédure.

Il est important de noter qu'au final, c'est l'utilisateur qui détermine si un produit est présent ou pas : en raison des possibilités de confusion (plusieurs produits très différents pouvant avoir des signatures très proches), un algorithme automatisé ne peut pas prendre seul la décision. C'est en dernier ressort la compétence de l'utilisateur, son habileté et sa connaissance de l'échantillon qui interviennent.

Algorithmes manuels d'identification des phases :

Dans certains domaines, on veut simplement savoir si l'on que la ou les phases prévues et pas d'autre. Dans ce contexte, il suffit d'établir une liste de pics sur le diffractogramme du

produit inconnu, que l'on compare à une liste de pics établie sur le diffractogramme d'un produit étalon (c'est-à-dire dont la composition chimique est maîtrisée).

Dans le cas d'un produit réellement inconnu et dont on cherche à identifier toutes les phases, on est confronté principalement à trois problèmes :

1. L'écart de la signature d'un produit par rapport à sa signature théorique ou idéale : la position en 2θ pics d'une phase peuvent être décalés (problème d'alignement du diffractomètre, problème de hauteur de la surface de l'échantillon, problème de variation des paramètres de la maille cristalline, en raison de contraintes ou de solution solide — produit non pur), les hauteurs relatives des pics ne sont que rarement respectées (orientation préférentielle, nombre de cristallites insuffisants pour avoir une bonne statistique superposition de pics) ;
2. le mélange des pics est parfois complexe, avec des superpositions
3. il faut comparer le diffractogramme avec plusieurs centaines de milliers de fiches de référence.

Méthode d'Hanawalt :

Le premier algorithme fut inventé par **Hanawalt** en 1936. À l'époque, les fiches de référence étaient sous forme papier. Hanawalt regroupa les fiches dont le pic principal (dit « pic à 100 % ») étaient au même endroit (ou plus précisément dans une même zone 2θ restreinte), les catégories ainsi créées étant classées par ordre croissant de position 2θ ; puis, dans une catégorie de fiches, il regroupa les fiches dont le second pic le plus intense étaient au même endroit, classant de même les sous-catégories, et dans une sous-catégorie, il classa les fiches par ordre de position du troisième pics le plus intense.

Pour dépouiller un diffractogramme, il procédait donc ainsi :

- on déterminait les trois pics les plus intenses, et on recherchait dans la liste d'Hanawalt la ou les fiches pouvant correspondre ;
- le premier produit étant identifié, on éliminait les trois pics considérés et on recommençait.

Cette méthode porte aussi le nom de « méthode ASTM »

Cependant, il fallait aussi prendre en compte les possibles superpositions de pics, donc la possibilité qu'un pic appartenant à une phase déjà identifiée appartienne également à une autre phase. De fait, l'identification devenait extrêmement complexe au-delà d'un mélange de trois phases, et était peu performante pour détecter les phases présentes en faible quantité c'est-à-dire générant des pics de faible hauteur.

Méthode Fink :

La méthode Fink fut développée par W. Bigelow et J. V. Smith de l'ASTM au début des années 1960, qui lui donne le nom de William Fink, un référent du JCPDS. L'idée est de considérer les quatre pics les plus intenses d'une fiche, d'appliquer toutes les permutations possibles, puis de classer toutes ces solutions par ordre de d croissant. Lors d'une recherche, l'opérateur prend la première valeur de d rencontrée sur le diffractogramme, puis cherche dans l'index les fiches auxquelles ce pic pourrait appartenir. Les autres pics de chaque fiche sont ensuite confrontés au diffractogramme.

Algorithmes informatiques d'identification des phases :

L'informatique a permis d'automatiser les procédures manuelles, notamment avec des algorithmes de recherche automatique de pics et des comparaisons avec les fiches sous formes électroniques. Elle a aussi permis d'améliorer l'algorithme, en multipliant les comparaisons possibles au lieu de se contenter des trois pics les plus intenses. Elle a aussi permis de croiser les informations sur les pics avec des informations sur la composition chimique (recherche dite « booléenne » car elle utilise des opérations logiques du type « et », « non » et « ou »).

Les premiers programmes sont apparus au milieu des années 1960, avec des limitations inhérentes à la qualité des diffractogrammes et aux capacités de calcul des ordinateurs : les programmes devaient considérer des possibilités d'erreur importantes sur les valeurs de d et de I .

M. C. Nichols adapte ainsi l'algorithme d'Hanawalt en 1966. G. G Johnson. et V. Vand adoptent quant à eux une approche résolument nouvelle en 1965: ils comparent de manière systématique toutes les fiches de la base de donnée avec la liste de $d-I$ extraite du diffractogramme, et donnent une note à la fiche (FOM, *figure of merit*). Les fiches de la base de données sont donc classées par ordre de note de correspondance, puis les « meilleurs élèves » sont affichés (typiquement, on affiche les 50 premiers), classés selon le nombre de pics communs à la fiche et à la liste de $d-I$ extraite du diffractogramme puis selon la note.

En 1982, le fabricant Philips développe un algorithme propriétaire basé sur la méthode des moindres carrés: la note pour chaque fiche est calculée en fonction de l'écart entre les pics de la fiche de référence et la liste de $d-I$ extraite du diffractogramme.

L'amélioration récente la plus importante a eu lieu en 1986, avec le programme commercial *Eva* (suite logicielle DIFFRAC-AT, puis DIFFRAC^{plus}) de la société Socabim, une PME française travaillant essentiellement pour le fabricant Siemens. Cet algorithme propriétaire reprend la logique de Johnson et Vand ; cependant, il ne se contente pas d'extraire une liste de pics du diffractogramme, mais compare chaque fiche avec le diffractogramme lui-même pour donner une note à la fiche (mieux la fiche correspond au diffractogramme, plus la note est basse). Les fiches de la base de données sont donc classées par ordre de correspondance, puis les « meilleurs élèves » sont affichés (typiquement, on affiche les 50 premiers) ; l'utilisateur superpose ensuite les fiches (représentées sous la forme de bâtons) au diffractogramme pour déterminer les fiches qu'il retient. Ainsi, l'algorithme utilise la totalité des points mesurés, et notamment la ligne de fond, au lieu de se contenter d'une liste restreinte de sommet de pics ; il prend en compte la superposition des pics (si le bâton d'une fiche se trouve dans une zone où le signal est au-dessus de la ligne de fond, peu importe qu'il soit seul ou qu'il y ait d'autres bâtons) et permet de détecter les phases minoritaires. D'autres sociétés ont par la suite développé de s algorithmes similaires.

Détermination de structures cristallographiques

À partir des intensités diffractées et de la relation inverse (réseau réciproque - réseau réel), il est possible, à partir d'une série d'images de diffraction, de déterminer l'arrangement tridimensionnel des atomes d'une structure cristalline. Cette méthode a pris une importance considérables ces dernières années pour la détermination de la structure des protéines biologiques.

À l'aide d'un logiciel, il est possible de déterminer les axes et centres de symétrie d'un cristal et de proposer le système cristallin le plus probable parmi les sept existants. C'est ensuite à l'utilisateur de choisir le groupe d'espace (réseau de Bravais) le plus approprié : le système choisi est généralement celui qui a la plus haute symétrie afin d'avoir la meilleure résolution (c'est généralement à la fin de l'analyse, lorsque toutes les positions atomiques sont déterminées que peut être précisé le groupe d'espace). Des paramètres de maille sont alors proposés.

Le facteur de fiabilité R permet de calculer le degré de fiabilité de la maille proposée par rapport à la structure cristalline réelle. Quand il atteint une valeur suffisamment faible cela signifie que le modèle de maille est acceptable ; on peut alors passer à

l'étape suivante c'est-à-dire l'intégration des intensités diffractées et l'affinement des paramètres de maille.

Les amplitudes diffractées sont caractéristiques de la nature et de la position des atomes, en fait de la densité électronique en tout point de la maille. Plus exactement, espace réel (de la structure cristalline) et réciproque (des directions de diffraction) sont liés par transformation de Fourier. Malheureusement, une partie importante de l'information est perdue lors de la collection des images de diffraction, puisque seule la norme des intensités complexes est mesurable par les détecteurs. Les phases, qui portent une part très importante de l'information structurale, sont perdues et doivent être déterminées (expérimentalement et/ou informatiquement). Il est nécessaire d'intégrer un grand nombre de " tâches ", correspondant à l'intensité des réflexions sur le réseau cristallin. Pour les petits composés (mailles contenant peu d'atomes), des procédures *ab initio* ont été mises au point. Par contre, pour des composés de masse molaire (ou poids moléculaire) plus importante, on utilise des méthodes :

- de dérivation aux atomes lourds ;
- anomales ;
- ou bien de remplacement moléculaire, quand la structure (de l'unité asymétrique) est partiellement connue.

Par itérations successives, il est alors possible de déterminer les phases manquantes, et par là même d'affiner la structure cristallographique du composé.

La microscopie électronique à balayage (MEB) :

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident.

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon.

Principe

Interactions du faisceau électronique avec l'échantillon

Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon (figure) sont recueillis sélectivement par des détecteurs

qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

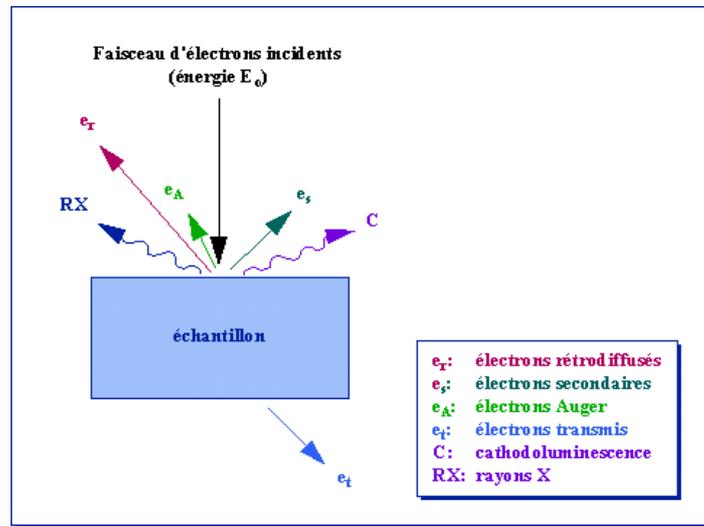


Figure. Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon

En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction (poire de diffusion) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.

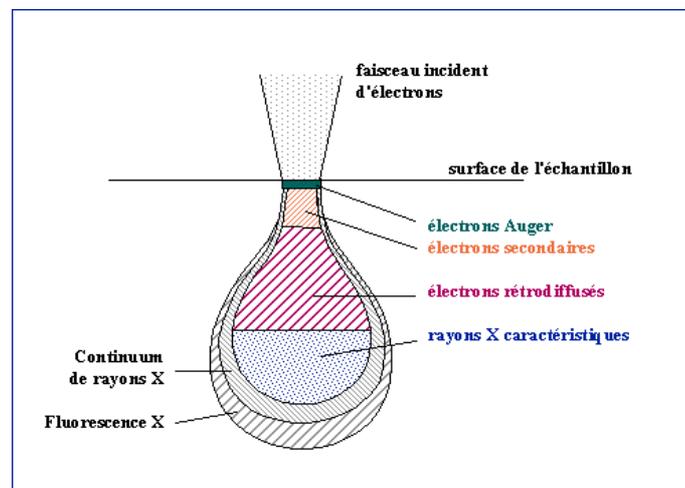


Figure. Poire de diffusion

- **Emission d'électrons secondaires :**

Arrachement d'électrons par ionisation. Certains électrons incidents de faible énergie (< 50 eV) sont éjectés de l'échantillon sous l'effet du bombardement. Comme seuls les électrons secondaires produits près de la surface sont détectés, ils formeront des images avec une haute résolution (3-5 nm). Le contraste de l'image est surtout donné par le relief de l'échantillon mais on peut également observer un contraste chimique dans le cas de grandes différences de numéros atomiques.

- **Emission d'électrons rétrodiffusés :**

Les électrons accélérés dans la colonne pénètrent dans l'échantillon. Un parcours plus ou moins important dans la matière leur fait perdre une fraction de leur énergie. La trajectoire suivie est aléatoire et ils peuvent revenir vers la surface. Ils sont alors détectés après leur sortie de l'échantillon. Du fait de leur plus grande énergie, les électrons rétrodiffusés peuvent provenir d'une profondeur plus importante et la résolution de l'image sera moins bonne qu'en électrons secondaires (6-10 nm). Suivant le type de détecteur utilisé, les électrons rétrodiffusés fournissent une image **topographique** (contraste fonction du relief) ou une image de **composition** (contraste fonction du numéro atomique).

- **Emission de rayons X :**

Le faisceau d'électrons est suffisamment énergétique pour ioniser les couches profondes des atomes et produire ainsi l'émission de rayons X. La résolution spatiale d'analyse dépend de l'énergie de la raie X détectée, de la nature du matériau, de la fluorescence secondaire. Elle est en général supérieure au micromètre.

- **Emission d'électrons Auger :**

Ce sont des électrons dont la faible énergie est caractéristique de l'élément émetteur (utilisés pour l'analyse élémentaire) et du type de liaison chimique.

- **Cathodoluminescence :**

Lorsque des matériaux isolants ou semi-conducteurs sont bombardés par le faisceau d'électrons, des photons de grande longueur d'onde (ultraviolet, visible) sont émis. Le spectre obtenu dépend du matériau étudié et de sa pureté.

- **Canalisation d'électrons :**

La pénétration du faisceau d'électrons dans un cristal est fonction de son incidence par rapport à une famille de plans interréticulaires. Le contraste des images en électrons rétrodiffusés donnera des renseignements sur la structure cristalline du produit.

Fonctionnement d'un microscope à balayage

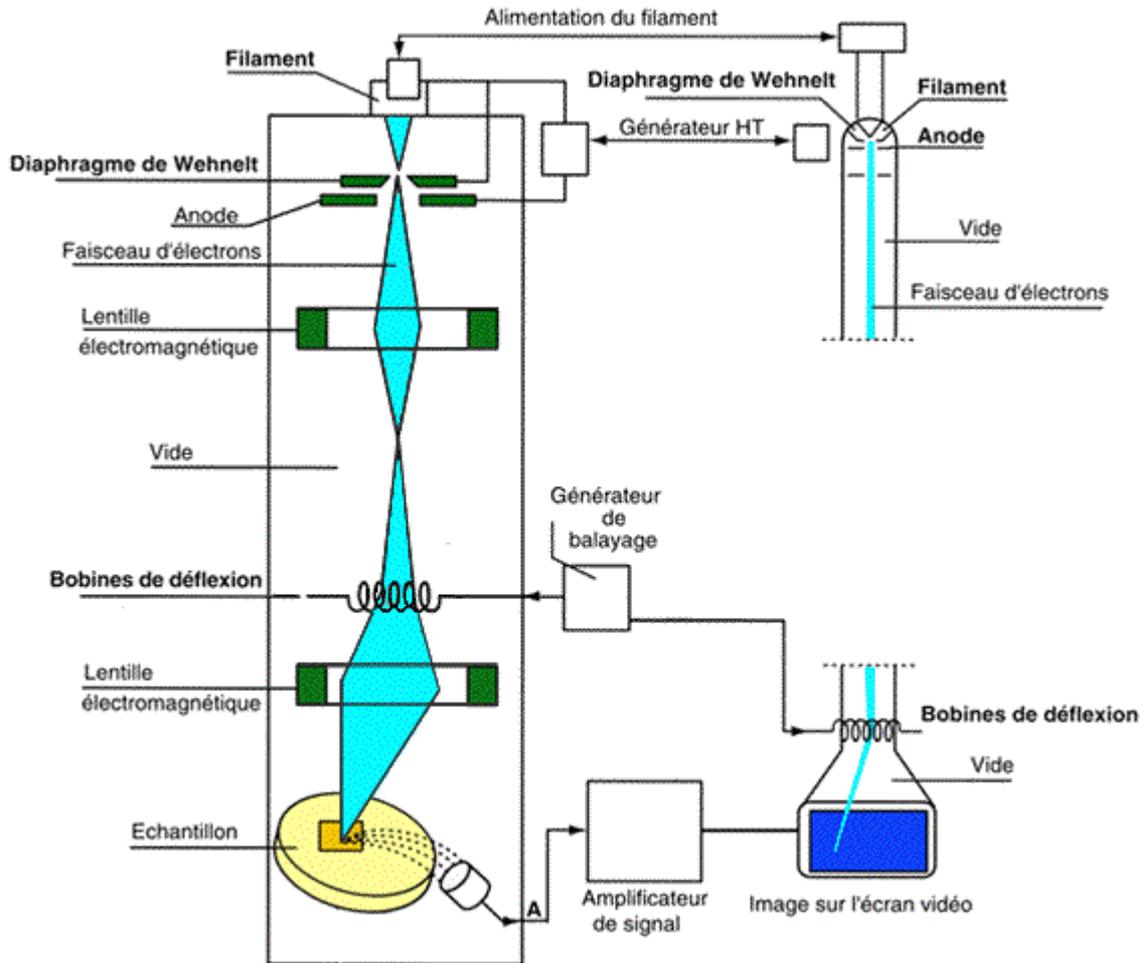


Figure : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.

1 - Le canon à électrons

Le canon sert à produire les électrons primaires. Comme dans la majorité des cas le microscope XL 30 utilise une triode thermoélectronique.

La cathode est un filament de tungstène en forme de V. Il est chauffé à environ 2700°K et il a une durée de vie de 40 à 120 heures. Le filament est entouré d'un cylindre : le wehnelt et en dessous se trouve l'anode percée comme le wehnelt d'une ouverture pour laisser passer le faisceau électronique. L'anode est à la masse, le filament est à une haute tension

(pour le XL 30 entre 1 KV et 30 KV) ; le potentiel du wehnelt diffère de celui du filament de quelques centaines de volts. Il sert à régler l'intensité du faisceau électronique et il ramène les électrons émis sur l'axe optique formant le "cross-over" qui joue le rôle de source virtuelle d'électrons. Les électrons sont ensuite accélérés vers l'anode.

2 - La colonne électronique

La colonne électronique est essentiellement constituée de trois lentilles électromagnétiques. Ces lentilles sont destinées à focaliser le faisceau primaire en un spot ponctuel. Les meilleures performances sont obtenues lorsqu'on peut focaliser un courant intense dans une tache aussi petite que possible. Les paramètres importants sont la brillance du faisceau (qui dépend du canon) et les propriétés optiques de la dernière lentille focalisante (l'objectif).

Dans la colonne électronique se trouvent aussi les bobines de déflexion qui permettent le balayage de l'échantillon par le faisceau.

3 - Le détecteur d'électrons secondaires

La détection des électrons secondaires s'effectue grâce à un détecteur dont on doit le principe à Everhart et Thornley (1960). Ce détecteur utilise un des meilleurs systèmes d'amplification de courant : le photomultiplicateur.

Les électrons secondaires sont attirés par le collecteur (+ 300V) et sont ensuite accélérés vers le scintillateur (10 kV) qui absorbe les électrons et émet des photons. Ceux-ci arrivent dans le photomultiplicateur à travers un guide de lumière. Dans le photomultiplicateur, les photons sont convertis en électrons qui vont très vite se multiplier grâce à une succession de dynodes.

Le gain de ce détecteur est de l'ordre de 10^6 .

4 - Le détecteur d'électrons rétro-diffusés

Le détecteur d'électrons rétro-diffusés est constitué de diodes silicium. Il comporte deux secteurs sensibles de même surface ($A=B$). $A+B$: mode composition.

Les images obtenues d'un échantillon poli mettent en évidence les phases qui le constituent.

A-B : mode topographique.

Les signaux provenant de la composition s'annulent et il reste ceux venant de la topographie qui s'ajoutent.

5 - Le détecteur de rayons X (EDS)

Le détecteur de rayons X est un détecteur en énergie. Il s'agit d'une diode silicium dopé Cela permet 2 modes de fonctionnement : au lithium.

Chaque photon qui arrive dans la diode va provoquer en sortie une impulsion de tension proportionnelle à l'énergie de ce photon X.

Le spectre X obtenu est un histogramme du nombre des impulsions en fonction de leur hauteur (c'est-à-dire de l'énergie des photons X).

6 - La formation de l'image

Dans un microscope électronique à balayage, l'image est obtenue séquentiellement point par point en déplaçant le faisceau d'électrons primaires sur la surface de l'échantillon. L'image est alors reconstruite en utilisant le signal généré par les différents détecteurs pour moduler la brillance d'un tube cathodique.

Le rapport entre le format de l'écran et celui de la zone balayée sur l'échantillon détermine le grandissement.

Références bibliographiques

- [1] Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux, J.-P. Eberhart, éd. Doin éditeurs, 1976
- [2] Elements of X-ray Diffraction, B. D. Cullity, éd. Addison-Wesley, 1956
- [3] Introduction to X-ray Powder Diffraction, R. Jenkins, R. L. Snyder, éd. Wiley Interscience, 1996
- [4] A computerized powder identification system, G. G. Johnson Jr., V. Vand, Ind. Eng. Chem vol. 59, p19, 1965
- [5] A Fortran II program for the identification of X-ray powder diffraction patterns, M. C. Nichols, UCRL-70078, 1966
- [6] A new minicomputer search/match/identify program for qualitative phase analysis with the powder diffractometer, W. N. Schreiner, C. Surdukowski, R. Jenkins, J. Appl. Crystallogr. vol. 15, pp 513–523, 1982
- [7] Using digitized X-ray powder diffraction scans as input for a new PC-AT Search/match program, P. Caussin, J. Nusinovici, D. W. Beard, Adv. X-Ray Anal. vol. 31, pp 423–430, 1988
- [8] Powder diffraction, J. Ian Ianford, D. Louër, Rep. Prog. Phys. vol. 59, pp 131—234, 1996
- [9] Eberhart J.P., Analyse Structurale et Chimique des Matériaux, Ed Dunod (1989)
- [10] Nuffield, X-Ray Diffraction Methods, Eds John Willey & Sons Inc., 1966

Nom du document : Thèse entière Word for PDF 1
Répertoire : C:\Documents and Settings\Administrateur\Bureau
Modèle : C:\Documents and Settings\Administrateur\Application
Data\Microsoft\Modèles\Normal.dot
Titre :
Sujet :
Auteur : aissa
Mots clés :
Commentaires :
Date de création : 28/06/2006 4:00
N° de révision : 14
Dernier enregistr. le : 29/06/2006 3:59
Dernier enregistrement par :
Temps total d'édition :20 Minutes
Dernière impression sur : 29/06/2006 4:03
Tel qu'à la dernière impression
Nombre de pages : 153
Nombre de mots : 31 403 (approx.)
Nombre de caractères : 172 722 (approx.)