

Université de Montréal

**Spectroscopie optique de complexes du nickel (II) : Structure
électronique, propriétés magnétiques et thermochromisme.**

Par

Bruno Larue

Département de Chimie

Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures

En vue de l'obtention du grade de

Maître ès Science (M.Sc.) en chimie

Juillet, 2001

©Bruno Larue

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :

**Spectroscopie optique de complexes du nickel (II) : Structure
électronique, propriétés magnétiques et thermochromisme.**

Présenté par :

Bruno Larue

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Davit Zargarian Président-rapporteur

Christian Reber Directeur de recherche

André Beauchamp Membre du Jury

Mémoire accepté le : _____

Sommaire

Ce mémoire porte sur la spectroscopie optique et les propriétés magnétiques de complexes du nickel(II). Les propriétés magnétiques des complexes nous renseignent sur l'état fondamental des molécules. D'autre part, la spectroscopie optique étudie les états fondamentaux et excités qui proviennent du réarrangement des électrons situés dans les orbitales 3d.

Dans la première partie (chapitre 3) de ce travail, le complexe $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ est étudié dans le but d'appliquer avec précision la méthode de calcul «Angular Overlap Model (AOM)», une version moderne de la théorie du champ des ligands, qui sera utilisée par la suite pour tous les complexes. L'effet Jahn-Teller à l'état fondamental est analysé à partir de la structure vibronique d'une bande d'absorption. De plus, la résolution des différentes bandes d'absorption de ce complexe varie beaucoup d'une transition à l'autre. Un modèle théorique servant à rendre compte de ces différences est élaboré. Cette étude sert de modèle de base pour l'analyse du complexe $[\text{Ni}(\text{NCS})_4]^{2-}$ dont la géométrie de coordination est très semblable.

La deuxième partie (chapitres 4-5) porte sur l'analyse de complexes binucléaires $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4-}$ par mesures spectroscopiques et magnétiques. Certains paramètres, servant à effectuer cette analyse, ont été déterminés par l'étude des complexes $[\text{Ni}(\text{NCS})_4]^{2-}$ et $[\text{Ni}(\text{NCS})_6]^{4-}$ et sont applicables aux complexes thiocyanates.

Dans la dernière partie (chapitre 6) de ce mémoire, les variations d'intensités d'absorption et Raman du complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4-}$ sont analysées suite aux études spectroscopique et magnétique précédemment effectuées. Enfin, les propriétés thermochromiques de ce même complexe sont étudiées à l'aide d'un modèle théorique basé sur plusieurs observations expérimentales (chapitre 7).

La structure électronique du complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4-}$ a été déterminée et la variation de l'intensité d'absorption observée est en accord avec les mesures magnétiques effectuées. Enfin, les résultats spectroscopiques des complexes de haute symétrie (tétraèdre et octaèdre) ont été utilisés pour d'autres structures et nombres de coordination.

Table des matières

SOMMAIRE.....	iii
TABLE DES MATIÈRES.....	v
LISTE DES TABLEAUX	vii
LISTE DES FIGURES.....	ix
LISTE DES ABRÉVIATIONS	xiii
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 2 : PARTIE EXPÉRIMENTALE	7
2.1 <i>Synthèses</i>	<i>7</i>
2.2 <i>Instrumentation</i>	<i>9</i>
CHAPITRE 3 : SPECTROSCOPIE DE COMPLEXES TÉTRAÉDRIQUES DU NICKEL (II).	10
3.1 <i>Introduction.....</i>	<i>10</i>
3.2 <i>Le complexe [NiCl₄]²⁻</i>	<i>11</i>
3.2.1 <i>Spectroscopie Raman.....</i>	<i>11</i>
3.2.2 <i>Spectroscopie d'absorption.....</i>	<i>15</i>
3.2.3 <i>Analyse du spectre d'absorption avec la théorie du champ des ligands</i>	<i>19</i>
3.2.4 <i>Analyse de la structure vibronique pour la transition ³T₁ → ³A₂.....</i>	<i>23</i>
3.3 <i>La résolution des différentes bandes d'absorption du [NiCl₄]²⁻</i>	<i>26</i>
3.4 <i>Le complexe [Ni(NCS)₄]²⁻</i>	<i>33</i>
3.4.1 <i>Structure.....</i>	<i>33</i>
3.4.2 <i>Spectroscopie Raman.....</i>	<i>35</i>
3.4.3 <i>Spectroscopie d'absorption.....</i>	<i>40</i>
3.5 <i>Comparaison des géométries octaédrique et tétraédrique.</i>	<i>43</i>
3.5.1 <i>Introduction.....</i>	<i>43</i>

3.5.2	<i>Spectroscopie Raman</i>	44
3.5.3	<i>Spectroscopie d'absorption</i>	45
CHAPITRE 4 : SPECTROSCOPIE DES COMPLEXES BINUCLÉAIRES		
	[Ni₂(NCS)₈]⁴⁺	49
4.1	<i>Introduction</i>	49
4.2	<i>Structure</i>	49
4.3	<i>Spectroscopie Raman</i>	51
4.4	<i>Spectroscopie d'absorption</i>	56
4.5	<i>Propriétés magnétiques</i>	63
CHAPITRE 5 : STRUCTURE ÉLECTRONIQUE ET PROPRIÉTÉS		
	MAGNÉTIQUES DU COMPLEXE [Ni₂(NCS)₈]⁴⁺	70
5.1	<i>Introduction</i>	70
5.2	<i>Spectres d'absorption à différentes températures</i>	70
5.3	<i>Spectres Raman à différentes températures</i>	73
CHAPITRE 6 : TRANSITION THERMOCHROMIQUE DU COMPLEXE		
	[Ni₂(NCS)₈]⁴⁺	78
6.1	<i>Introduction</i>	78
6.2	<i>Mesures magnétiques</i>	81
6.3	<i>Calorimétrie</i>	82
6.4	<i>Modélisation de la barrière énergétique de cette transition</i>	83
CHAPITRE 7 : CONCLUSION		
Références		91
Remerciements		94
Annexe 1: Structures cristallographiques		
	Structure du composé (AsPh₄)₄Ni₂(NCS)₈	A.1
	Structure du composé Cat₂Ni₂(NCS)₈	A.6
	Structure du composé (AsPh₄)₂Ni(NCS)₄	A.11
Annexe 2: Fichiers d'entrés pour les calculs AOM		
		A.15

Liste des tableaux

Tableau 3.1 : Attribution des énergies de vibration du $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ à partir des énergies calculées et expérimentales.	15
Tableau 3.2 : Évolution des états électroniques excités du nickel(II) en fonction de différentes perturbations	16
Tableau 3.3 : Données expérimentales servant au calcul des états excités présenté à la figure 3.9.....	21
Tableau 3.4 : Paramètres du champ des ligands calculés et comparaison avec la littérature pour le complexe $[\text{NiCl}_4]^{2-}$	22
Tableau 3.5 : Paramètres utilisés pour le calcul du spectre présenté dans la figure 3.10.....	24
Tableau 3.6 : Comparaison des fréquences de vibrations déterminées par spectroscopie Raman et d'absorption.	25
Tableau 3.7 : Valeurs de gamma utilisées pour le calcul du spectre présenté à la figure 3.17.	31
Tableau 3.8 : Distance Ni – N faisant référence aux figures 3.18 et 3.19.....	34
Tableau 3.9 : Angle N(a) – Ni – N(b) faisant référence aux figures 3.18 et 3.19.	34
Tableau 3.10 : Fréquences de vibration impliquant le ligand NCS^-	36
Tableau 3.11 : Fréquences des vibrations observées à la figure 3.25..	39
Tableau 3.12 : Données expérimentales servant au calcul des états excités présenté à la figure 3.27	42
Tableau 3.13 : Évolution des états électroniques excités du nickel(II) en fonction de différentes perturbations.....	48
Tableau 4.1 : Longueurs de liaison principales dans le complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4+}$ des composés $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ et $\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ à 300K.....	51
Tableau 4.2 : Angles principaux dans le complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4+}$ des composés $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ et $\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ à 300K.....	51
Tableau 4.3 : Fréquences des vibrations ν_{CN} du complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4+}$ présentées à la figure 5.7.....	56

Tableau 4.4 : Évolution des états électroniques excités du nickel(II) en fonction de la déformation C_{4v}	57
Tableau 4.5 : Données expérimentales servant au calcul des états excités présenté à la figure 5.8.	57
Tableau 4.6 : Paramètres du champ des ligands déterminés par la méthode AOM en considérant 4 ligands NCS^- liés par l'atome d'azote et un ligand NCS^- lié par l'atome de soufre.....	58
Tableau 4.7 : Analyse de la permmissivité des transitions, d'un état fondamental vers un état excité, dans le cas d'une molécule appartenant au groupe de symétrie C_{4v} et ayant un état fondamental de symétrie B_1	59

Liste des figures

Figure 1.1 : transition thermochromique des composés de fer(II).	2
Figure 1.2 : Transition thermochromique du complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4-}$	3
Figure 1.3 : Illustration de la variation d'intensité d'absorption en fonction de la température pour le complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4-}$	4
Figure 3.1 : Structure moléculaire du NiCl_4^{2-}	10
Figure 3.2 : Modes normaux de vibration d'un tétraèdre de type XY_4	11
Figure 3.3 : Spectre Raman d'un cristal de $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{NiCl}_4$ à 77 K.....	12
Figure 3.4 : Spectre Raman, à 77 K, du $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{NiCl}_4$ (laser 514 nm) et du Et_4NCl (laser 782 nm).....	12
Figure 3.5 : Spectre Raman d'un cristal de $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{NiCl}_4$ à 5 K.....	14
Figure 3.6 : Spectre d'absorption du $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{NiCl}_4$ en phase solide à 5 K.....	17
Figure 3.7 : Spectres d'absorption en phase solide à 300 K (Et_4NCl) et à 5 K ($(\text{Et}_4\text{N})_2\text{NiCl}_4$).	18
Figure 3.8 : Représentation schématique du modèle AOM.	20
Figure 3.9 : Diagramme Tanabe- Sugano, spectre d'absorption du $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{NiCl}_4$ en phase solide à 5 K et résultat du calcul effectué par la méthode AOM.....	21
Figure 3.10 : Bandes d'absorption ${}^3\text{T}_1 \rightarrow {}^3\text{A}_2$ expérimentale et calculée..	24
Figure 3.11 : Spectre d'absorption calculé avec différentes valeurs de Γ	27
Figure 3.12 : Résolution spectrale et diagramme Tanabe-Sugano.	28
Figure 3.13 : Largeur des pics observés dans le spectre d'absorption du $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{NiCl}_4$	29
Figure 3.14 : Variation des énergies électroniques provenant des états ${}^3\text{T}_1({}^3\text{P})$ et ${}^3\text{A}_2$ du $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ en fonction des vibrations e et t_2	29
Figure 3.15 : Vibration de déformation symétrique e et de déformation antisymétrique t_2	30
Figure 3.16 : Bande d'absorption calculée en utilisant des valeurs de Γ relié à la vibration e.....	31
Figure 3.17 : Comparaison des bande d'absorptions expérimentales calculées.....	32

Figure 3.18 : Structure du complexe $[\text{Ni}(\text{NCS})_4]^{2-}$ dans $(\text{AsPh}_4)_2\text{Ni}(\text{NCS})_4$ à 300 K.	33
Figure 3.19 : Structure moléculaire du $[\text{Ni}(\text{NCS})_4]^{2-}$ dans un cristal de $\text{CatNi}(\text{NCS})_4$	34
Figure 3.20 : Vibrations centrées sur le ligand NCS^-	35
Figure 3.21 : Spectre Raman, à 77 K, du $(\text{AsPh}_4)_2\text{Ni}(\text{NCS})_4$ (laser 514 nm) et du AsPh_4Cl (laser 782 nm) de 100 à 1750 cm^{-1}	37
Figure 3.22 : Spectre Raman, à 77 K, du $\text{CatNi}(\text{NCS})_4$ (laser 514 nm) et du CatBr_2 (laser 782 nm) de 100 à 1700 cm^{-1}	38
Figure 3.23 : Spectre Raman, à 77 K, du $(\text{AsPh}_4)_2\text{Ni}(\text{NCS})_4$ (laser 514 nm) et du AsPh_4Cl (laser 782 nm) de 100 à 400 cm^{-1}	38
Figure 3.24 : Spectre Raman, à 77 K, du $\text{CatNi}(\text{NCS})_4$ (laser 514 nm) et du CatBr_2 (laser 782 nm) de 100 à 400 cm^{-1}	39
Figure 3.25 : Spectre Raman à 77 K avec laser 514 nm du $(\text{AsPh}_4)_2\text{Ni}(\text{NCS})_4$ (à gauche) et du $\text{CatNi}(\text{NCS})_4$ (à droite).....	39
Figure 3.26 : Spectre d'absorption en phase solide à 300 K du $\text{CatNi}(\text{NCS})_4$ et du $(\text{AsPh}_4)_2\text{Ni}(\text{NCS})_4$	41
Figure 3.27 : Diagramme Tanabe-Sugano, spectre d'absorption du $(\text{AsPh}_4)_2\text{Ni}(\text{NCS})_4$ en phase solide à 300 K et résultat du calcul effectué par la méthode AOM.....	42
Figure 3.28 : Structure du complexe $[\text{Ni}(\text{NCS})_6]^{4+}$ en coordination octaédrique.	43
Figure 3.29 : Spectre Raman, à 77 K, du $(\text{Et}_4\text{N})_4\text{Ni}(\text{NCS})_6$ et du Et_4NCl (laser 782 nm) de 100 à 1600 cm^{-1}	45
Figure 3.30 : Diagramme Tanabe-Sugano, spectre d'absorption du $(\text{Et}_4\text{N})_4\text{Ni}(\text{NCS})_6$ en phase solide à 5 K et résultat du calcul effectué par la méthode AOM.....	47
Figure 4.1 : Structure du complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4+}$ dans $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ à 300 K.	50
Figure 4.2 : Structure du complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4+}$ dans $\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ à 300 K.	50
Figure 4.3 : Spectre Raman, à 77 K, du $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ (laser 514 nm) et du AsPh_4Cl (laser 782 nm) de 100 à 400 cm^{-1}	53

Figure 4.4 : Spectre Raman, à 77 K, du $\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ (laser 514 nm) et du Cat_2Br_2 (laser 782 nm) de 100 à 400 cm^{-1}	54
Figure 4.5 : Spectre Raman, à 77 K, du $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ (laser 514 nm) et du AsPh_4Cl (laser 782 nm) de 400 à 1250 cm^{-1}	54
Figure 4.6 : Spectre Raman, à 77 K, du $\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ (laser 514 nm) et du CatBr_2 (laser 782 nm) de 400 à 1250 cm^{-1}	55
Figure 4.7 : Spectre Raman à 77 K avec laser 514 nm du $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}(\text{NCS})_8$ (à gauche) et du $\text{Cat}_2\text{Ni}(\text{NCS})_8$ (à droite).....	55
Figure 4.8 : Énergies des états calculées avec la méthode AOM en considérant cinq ligands identiques NCS^- liés par l'atome d'azote, spectre d'absorption du $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ en phase solide à 5 K et résultat du calcul effectué par la méthode AOM.....	58
Figure 4.9 : Structure du complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4+}$ dans $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ à 300 K et axes de la maille cristallographique.....	60
Figure 4.10 : Spectres d'absorption polarisés du $(\text{AsPh}_4)_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ en phase solide à 5 K.....	61
Figure 4.11 : Spectre d'absorption à 5 K du $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ à 5 K et du $\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$	63
Figure 4.12 : Mesures magnétique du composé $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ à basses températures et courbe calculée.....	65
Figure 4.13 : Mesures magnétique pour le composé $\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ à basses températures.....	66
Figure 4.14 : Mesures magnétique pour le composé $\text{CatNi}(\text{NCS})_4$ à basses températures.....	69
Figure 4.15 : Mesure du champ de saturation pour le composé $\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ à 300 K.....	69
Figure 5.1 : État fondamental et excité pour un complexe de nickel(II) en coordination pyramide à base carré.....	71
Figure 5.2 : Énergie des états, en considérant une interaction spin-spin et spin-orbite, de l'état électronique fondamental.....	70
Figure 5.3 : Spectre d'absorption du composé $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ dans la région de la transition de l'état fondamental vers l'état excité ^1E à différentes températures.....	72

Figure 5.4 : Aire sous la bande d'absorption de la figure 6.2 versus courbe calculée à l'aide de la relation 6.1 avec C_0 égal à 22	73
Figure 5.5 : Spectre Raman du composé $(AsPh_4)_4Ni_2(NCS)_8$ dans la région des vibrations d'étirements ν_{CN} à différentes températures.	74
Figure 5.6 : Aire sous les bandes de vibrations Raman à différentes température versus mesures magnétique du composé $(AsPh_4)_4Ni_2(NCS)_8$	74
Figure 5.7 : Modes vibrationnels du $CsNiCl_3$ observables en spectroscopie Raman	75
Figure 5.8 : Spectres Raman du composé $CsNiCl_3$ en phase solide avec laser 514 nm dans deux orientations différentes.....	76
Figure 5.9 : Spectres Raman du composé $CsNiCl_3$ en phase solide avec laser 514 nm à différentes températures dans l'orientation perpendiculaire.....	76
Figure 6.1 : Modification de la structure électronique des composés de fer(II) en coordination octaédrique {Güthich et al. 2000 #670} lors de la transition thermochromique.....	78
Figure 6.2 : Spectres de diffraction de poudre à 300 K du complexe $[Ni(NCS)_4]^{2-}$ obtenu par cristalliation et par chauffage.	80
Figure 6.3 : Mesures magnétiques du composé $Cat_2Ni_2(NCS)_8$ dans la région de la transition thermochromique ($\approx 115\text{ }^\circ\text{C} \equiv 388\text{ K}$).	81
Figure 6.4 : Mesures de DSC du composé $Cat_2Ni_2(NCS)_8$	82
Figure 6.5 : Structures électroniques de trois types de coordination avec l'ion nickel(II).	83
Figure 6.6 : Évolution de la structure électronique des orbitales d de l'état fondamental lors du passage de la pyramide à base carré (symétrie C_{4v}) vers la bipyramide trigonale (symétrie D_{3h}).	84
Figure 6.7 : Angles de déformations θ et ϕ utilisés pour le calcul présenté à la figure 7.7..	84
Figure 6.8 : Évolution de l'énergie de l'état fondamental lors du passage de la pyramide à base carré (symétrie C_{4v}) vers la bipyramide trigonale (symétrie D_{3h}).....	86

Liste des abréviations

AOM :	"Angular Overlap Model", méthode de calcul des énergies et fonctions d'ondes basé sur la combinaison d'un modèle OM et de la théorie du champ des ligands, implémenté ici dans le logiciel AOMX.
Å :	Ångstrom (10^{-10} mètre)
cm :	centimètre (10^{-2} mètre)
cm^{-1} :	unité d'énergie utilisé en spectroscopie (nombre d'ondes)
J :	constante de couplage magnétique intramoléculaire
K :	Kelvin
k :	constante de Boltzmann [$0.695009 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$]
m :	mètre
nm :	nanomètre (10^{-9} mètre)
M :	molaire
S :	spin total
t :	temps
T :	température
λ :	longueur d'onde
ζ :	constante de couplage spin-orbite
χ :	susceptibilité magnétique
D :	séparation énergétique de l'état fondamental
ZJ' :	interaction magnétique intermoléculaire

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION

Les complexes des éléments de transition à l'état solide ont reçu une attention toute particulière ces dernières années à cause de leurs structures électroniques[1] qui mènent à des propriétés optiques et magnétiques intéressantes. Des résumés de développements modernes ont été publiés récemment[2,3]. Un domaine d'intérêt est constitué par des matériaux magnétiques à base de lanthanides, où on espère obtenir un ordre magnétique à haute température[4]. Chez d'autres composés, analogues du bleu de Prusse, comme par exemple le $\text{Rb}_{0,52}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,84}$ [5], on observe du magnétisme photo-induit. La nature des états électroniques impliqués est encore à déterminer en détail pour ces matériaux. Ce phénomène pourrait éventuellement mener à la fabrication de mémoire informatique d'une très grande densité. Afin de bien comprendre les différentes propriétés que possèdent ces matériaux, il est essentiel de combiner les résultats obtenus par plusieurs techniques expérimentales.

Un aspect intéressant des complexes métalliques est leur changement de couleur à une température de transition, souvent appelé thermochromisme discontinu[6]. Ce phénomène a été étudié le plus souvent pour certains complexes octaédriques du fer(II) qui montrent une transition de spin[7]. Ces complexes illustrent de façon exemplaire la nécessité de combiner plusieurs techniques expérimentales. Dans le cas des complexes du fer(II), ces techniques sont : les mesures magnétiques, qui nous renseignent sur le moment magnétique global du système provenant des ions paramagnétiques, la spectroscopie d'absorption, qui nous donne des informations sur les états électroniques provenant des différentes configurations électroniques $3d^n$, la diffraction des rayons X, qui nous indique la structure des composés et la spectroscopie Mössbauer, qui nous renseigne sur l'état d'oxydation et l'état de spin des centres métalliques. Le changement de couleur est observé à cause de leur transition de spin, illustrée dans la figure 1.1. Cette transition implique aussi la variation des longueurs de liaison métal-ligand qui influence la force du champ des ligands, illustrée par la variation de la différence d'énergie ΔE entre les niveaux des deux configurations électroniques dans la figure 1.1. En effet, lorsque la température diminue, les ligands se rapprochent de l'ion métallique central, ce qui a pour effet

d'augmenter la différence d'énergie suffisamment pour passer de façon réversible d'une configuration spin haut vers une configuration spin bas. Le moment magnétique de ces composés change aussi à la température de transition de spin. Le changement de la configuration électronique et la variation du champ des ligands se manifestent dans les spectres d'absorption étant donné que la multiplicité de l'état fondamental du système détermine l'intensité des transitions électroniques. La transition de spin des complexes du fer(II) montre donc très bien le rapport entre la couleur, les propriétés magnétiques et la structure. Cet exemple illustre que la spectroscopie électronique peut être utilisée pour obtenir des informations complémentaires sur le magnétisme.

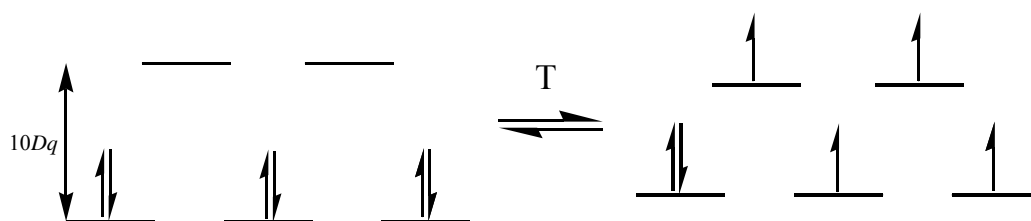


Figure 1.1 : Modification de la structure électronique des composés de fer(II) en coordination octaédrique[7] lors de la transition thermochromique.

Les composés étudiés dans le cadre de ce projet se situent à une position intermédiaire entre les complexes du fer(II), où le thermochromisme est simple et a été étudié en détail, et les matériaux tridimensionnels, comme les analogues du bleu de Prusse, avec une structure électronique très complexe. Nous étudions deux dimères $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4-}$ [8] où chaque ion nickel(II) est coordonné à l'atome d'azote de quatre ligands SCN^- et à l'atome de soufre du cinquième ligand SCN^- . Les ions d'un de ces complexes possèdent une géométrie de coordination correspondant à une pyramide à base carrée légèrement déformée. Pour l'autre complexe, la structure est intermédiaire entre une bipyramide trigonale et une pyramide à base carrée. Ces deux complexes ont la caractéristique de passer du vert olive ou orange au bleu foncé dans les environs de 160°C et 115°C respectivement. À la température de transition, leurs structures changent de façon irréversible vers celle d'un tétraèdre déformé, comme illustré à la figure 1.2. Cet exemple de thermochromisme est de nature différente de celui des complexes du fer(II) montrés dans la figure 1.1, puisqu'il implique des ruptures de liaisons

métal-ligand. Nous avons déterminé les structures des deux dimères et d'un des deux monomères. Cette transition thermochromique irréversible est étudiée à l'aide d'un modèle théorique qui constitue une application de la théorie du champ des ligands qui s'éloigne des géométries de coordination traditionnelles. Les paramètres nécessaires aux calculs effectués ont été préalablement déterminés à partir des spectres d'absorption et des structures de ces composés. Certaines structures électroniques intermédiaires, impliquées dans cette transition, sont étudiées dans le but de mieux cibler la force motrice de ce phénomène.

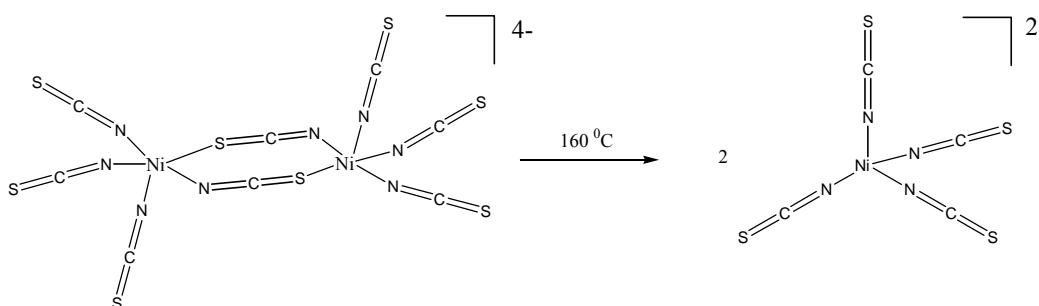


Figure 1.2 : Transition thermochromique du complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4-}$.

Les mesures magnétiques sont essentielles dans ce projet. En effet, ces expériences nous permettent de connaître l'interaction entre tous les spins et moments angulaires des électrons non-pairés dans un cristal. Les propriétés magnétiques des complexes métalliques sont déterminées par la structure électronique de l'état fondamental. Les électrons impliqués dans les interactions magnétiques des composés étudiés sont situés dans les orbitales 3d. D'autre part, la spectroscopie électronique étudie les états fondamentaux et excités provenant du réarrangement de ces mêmes électrons dans les orbitales 3d, démontrant la connexion entre les phénomènes spectroscopiques et les propriétés magnétiques. Un des objectifs principaux de ce travail est de mettre en relation les propriétés magnétiques et spectroscopiques des complexes du nickel(II) montrées à la figure 1.2. Les effets qui ont été étudiés sont : les interactions $\text{Ni}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$ dans les dimères, l'ordre tridimensionnel à basse température pour les dimères et les modifications observées dans la gamme de températures de la transition thermochromique.

Dans l'exemple présenté à la figure 1.3, les ions métalliques sont couplés de façon ferromagnétique à basse température, ce qui mène à un spin total de 2 pour le complexe binucléaire. Les autres niveaux d'énergie du dimère sont définis par des valeurs de spin de 0 et 1. La population thermique de ces niveaux influence la spectroscopie d'absorption. Par exemple, tel que présenté à la figure 1.3, une bande d'absorption est intense à basse température et perd de l'intensité à haute température. Cette bande est permise à partir du niveau à plus basse énergie et correspond à la flèche de la figure 1.3. Aux températures élevées, la population de ce niveau diminue et la bande d'absorption devient plus faible. Son intensité nous permet de déterminer ΔE et donc la grandeur des interactions magnétiques. À cause de ces changements de population thermique, l'intensité de la bande d'absorption montrée à la figure 1.3 augmente à basse température.

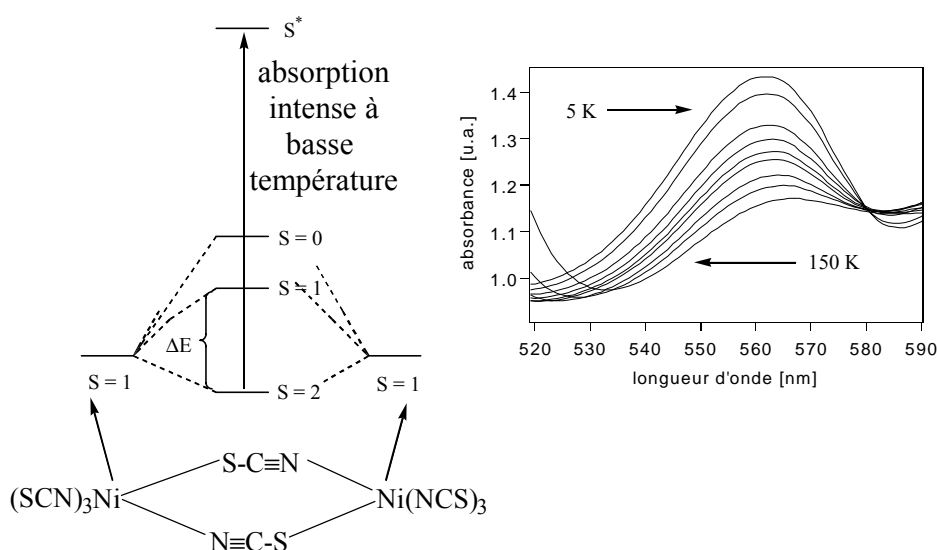


Figure 1.3 : Illustration de la variation d'intensité d'absorption en fonction de la température pour le complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4-}$.

La spectroscopie d'absorption nous fournit des informations sur les états électroniques qui proviennent des différentes configurations électroniques $3d^n$, alors que la diffraction des rayons X nous renseigne sur la structure des chromophores dans le solide cristallin. Ces deux techniques constituent des outils essentiels pour mener à bien ce projet. En effet, comme il est possible de mesurer le spectre d'absorption d'un monocristal, les informations obtenues sont nombreuses et d'une grande précision. Par ailleurs, dans le but d'obtenir une

bonne caractérisation de la structure électronique des dimères $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4-}$, des complexes plus simples du nickel(II) avec des ligands thiocyanate sont aussi analysés pour développer un modèle général pour cette catégorie de complexes. D'autre part, le complexe $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, dont la géométrie de coordination est de symétrie quasi-tétraédrique et qui est composé de seulement cinq atomes, constitue un des cas les plus simples en spectroscopie. Son étude nous permet de mesurer la précision de la méthode de calcul du recouvrement angulaire («Angular Overlap Model, AOM») utilisée dans ce travail. Cette méthode est une mise en application moderne de la théorie du champ des ligands et fait le lien entre cette dernière et les modèles basés sur la théorie des orbitales moléculaires.

La résolution des bandes d'absorption du $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ à basse température varie beaucoup d'une transition à l'autre. Un modèle théorique servant à rendre compte de ces différences est aussi développé et comparé à l'expérience. La géométrie de coordination du $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ est semblable à celle observée pour le produit obtenu suite à la transition thermochromique illustrée à la figure 1.2. L'étude de ce complexe simple constitue un point de départ pour comprendre les spectres du $[\text{Ni}(\text{NCS})_4]^{2-}$. Enfin, le composé $(\text{Et}_4\text{N})_4\text{Ni}(\text{NCS})_6$ est étudié dans le but d'établir les paramètres nécessaires pour appliquer le modèle AOM impliquant le ligand SCN^- pour les nombres de coordination 4, 5 et 6.

Dans le cadre de ce projet, l'utilisation de la spectroscopie Raman est tout indiquée. Elle constitue une technique intermédiaire entre les mesures des propriétés de l'état fondamental, par exemple l'étude du moment magnétique, qui ne dépend que très peu du mouvement de la molécule, et la spectroscopie électronique, où le changement de l'énergie lors d'une transition implique simultanément une déformation importante de la molécule. Les spectromètres Raman disponibles dans notre laboratoire nous permettent d'observer de très basses fréquences (jusqu'à 20 cm^{-1} à 5 K). Cette caractéristique est très importante, étant donné que les vibrations métal-ligand dans les complexes se situent généralement aux basses fréquences. De plus, comme un de nos systèmes Raman est équipé d'un microscope, nous sommes en mesure d'obtenir des spectres d'une surface monocristalline, ce qui donne des résultats de très bonne qualité. D'autre part, la spectroscopie Raman en fonction de la température est

influencée par les interactions magnétiques. En effet, l'intensité de certaines vibrations du complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4-}$, centrées sur les ligands SCN^- , augmente lorsqu'on diminue la température. C'est le premier exemple où les vibrations des ligands montrent un effet des phénomènes de magnétisme qui proviennent des électrons d du métal. Les vibrations métal-ligand du composé CsNiCl_3 sont aussi influencées par les interactions magnétiques. À notre connaissance, il existe très peu de cas expérimentaux démontrant une relation évidente entre l'intensité Raman et le magnétisme[9].

Les propriétés magnétiques et thermochromiques des dimères $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4-}$ sont étudiées dans ce projet. Les techniques expérimentales utilisées sont : la spectroscopie d'absorption, la spectroscopie Raman, les mesures magnétiques ainsi que la diffraction des rayons X. Nous combinons ces résultats pour caractériser en détail la structure électronique qui nous renseigne sur les propriétés de l'état fondamental et d'une gamme d'états excités. Enfin, tout ceci nous permet de bâtir un modèle théorique plausible permettant de mieux cerner le thermochromisme irréversible.

CHAPITRE 2 : PARTIE EXPÉRIMENTALE

2.1 Synthèses

$((\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N})_2\text{NiCl}_4$ [10]

Le produit est obtenu en dissolvant 1 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 1.39 g de $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NCl}$ dans l'éthanol. Les cristaux de ce composé sont obtenus par évaporation lente de cette solution dans un dessiccateur contenant H_2SO_4 concentré. Les cristaux ainsi obtenus sont adéquats pour tous les types de spectroscopie effectués au laboratoire. Le $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [CAS : 7791-20-0] et le $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NCl}$ [CAS : 56-34-8] nécessaires à la préparation de cette solution ont été achetés de Oméga et Aldrich, respectivement.

$(\text{AsPh}_4)_2\text{Ni}(\text{NCS})_4$ [8]

La première étape de cette synthèse est la formation du AsPh_4NCS . Le produit est obtenu en mélangeant 547 mg de KNCS et 1.55 g de AsPh_4Cl , tous deux étant déjà en solution dans un minimum d'éthanol, de façon à faire précipiter du KCl. Cette solution est ensuite filtrée. Par la suite, 325 mg de $\text{Ni}(\text{NCS})_2$ sont dissous dans un minimum d'eau et ajoutée au filtrat récupéré précédemment. Le tout est porté à évaporation jusqu'à ce que le composé attendu (d'une couleur bleu foncé) précipite de la solution. Le produit final est ensuite filtré et séché au dessiccateur pendant une journée. Les cristaux ainsi obtenus ne sont pas appropriés pour la spectroscopie d'absorption sur monocristaux, mais sont assez gros pour une analyse par diffraction des rayons X. Le AsPh_4Cl [CAS :507-28-8], le KNCS [CAS :333-20-0] et le $\text{Ni}(\text{NCS})_2$ [CAS :13689-92-4] nécessaires à cette synthèse ont été achetés de Aldrich, BDH et Strem Chemicals, respectivement.

$\text{CatNi}(\text{NCS})_4$ [8]

La première étape de cette synthèse est la formation du CatNCS où $\text{Cat}^{2+} = (p\text{-xylylènebis(triphénylphosphonium)})^{2+}$. Celui-ci est obtenu en mélangeant 493 mg de KNCS et 2 g de CatBr_2 , tous deux étant déjà en solution

dans un minimum de mélange éthanol-méthanol, de façon à faire précipiter du KBr. Cette solution est ensuite filtrée. Par la suite, 444 mg de $\text{Ni}(\text{NCS})_2$, dissous dans un minimum d'éthanol, sont ajoutés au filtrat récupéré précédemment. Le tout est porté à évaporation jusqu'à ce que le composé attendu (d'une couleur bleu foncé) précipite de la solution. Le produit final est ensuite séché au dessiccateur pendant une journée. Les cristaux ainsi obtenus ne sont pas adéquats pour la spectroscopie d'absorption sur monocristaux, mais sont assez gros pour une analyse par diffraction des rayons X. Le CatBr [CAS :40817-03-6] nécessaire à cette synthèse a été acheté de Alfa Aesar.

$(\text{Et}_4\text{N})_4\text{Ni}(\text{NCS})_6$ [8]

Le produit est obtenu en mélangeant 880 mg de KNCS, 1 g de Et_4NCl et 717 mg de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, tous les trois étant déjà en solution dans un minimum d'éthanol, de façon à faire précipiter du KCl. Cette solution est ensuite filtrée et le filtrat est placé dans un dessiccateur. Les cristaux obtenus sont adéquats pour la spectroscopie d'absorption.

$(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ [8]

Ce composé est obtenu par évaporation lente du $(\text{AsPh}_4)_2\text{Ni}(\text{NCS})_4$ en solution dans le nitrométhane dans la hotte. Les cristaux obtenus sont adéquats pour la spectroscopie d'absorption.

$\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ [8]

Ce composé est obtenu par évaporation lente du $\text{CatNi}(\text{NCS})_4$ en solution dans le nitrométhane. Les cristaux obtenus sont adéquats pour la spectroscopie d'absorption.

2.2 Instrumentation

Les mesures à très basses températures (jusqu'à 4 K) ont été effectuées à l'aide d'un cryostat refroidi à l'hélium liquide (Oxford Instruments CF 1204), qui s'adapte à tous les appareils décrits ci-après. La température à l'intérieur du cryostat est mesurée à l'aide de deux résistances Rh-Fe. Cette même température est contrôlée à partir d'une console qui permet de faire varier le débit d'hélium entrant dans le cryostat et aussi de chauffer celui-ci à l'aide d'une petite résistance située à l'intérieur.

Spectroscopie d'absorption

Tous les spectres d'absorption ont été effectués sur un spectrophotomètre Varian Instruments Cary 5E. Cet appareil est contrôlé par ordinateur. Il est possible de réduire l'intensité du faisceau de référence pour qu'il soit d'intensité comparable à celle du faisceau passant au travers l'échantillon, ce qui est un grand avantage pour les échantillons de petites tailles. Une paire de polariseurs Glan-Taylor a été utilisée pour mesurer les spectres à la lumière polarisée. Les échantillons ont été examinés au microscope entre polariseurs croisés pour s'assurer de la qualité optique et de la position des axes de polarisations de ceux-ci.

Spectroscopie Raman

Les spectres Raman de 100 à 4000 cm^{-1} ont été pris avec un système Renishaw 3000 équipé d'un microscope à imagerie Raman et muni de 4 lasers (488.2 nm, 514.5 nm, 632.8 nm et 782 nm) et d'un cryostat refroidi à l'azote. La région allant de 20 à 100 cm^{-1} a été mesurée en utilisant un laser à Argon ionisé (514 nm) Coherent Innova CR-12 et un monochromateur Spex 14018 avec un photomultiplicateur Hamamatsu R-928 et un compteur de photons Spex DPC-2).

CHAPITRE 3 : SPECTROSCOPIE DE COMPLEXES TÉTRAÉDRIQUES DU NICKEL (II).

3.1 Introduction

Un des principaux buts de ce chapitre est de mesurer la précision de la méthode AOM utilisée tout au long de ce travail. Le complexe $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, présent dans le composé $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{NiCl}_4$, a été choisi parce qu'il constitue un des cas les plus simples en spectroscopie d'absorption dû à son nombre limité de ligands et à sa géométrie tétraédrique. De plus, sa géométrie de coordination quasi tétraédrique est très répandue et facilite grandement l'attribution des bandes d'absorption. La structure de ce complexe est présentée à la figure 3.1. Selon les données cristallographiques[11], le $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ne possède pas la symétrie tétraédrique parfaite (groupe de symétrie T_d), mais plutôt une géométrie de coordination correspondant à un tétraèdre déformé de symétrie D_{2d} .

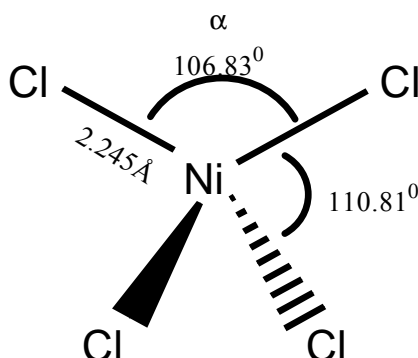


Figure 3.1 : Structure moléculaire du $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ dans un cristal de $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{NiCl}_4$ [11]. L'angle α fait référence à la section 3.2.2.

D'autre part, la résolution des bandes d'absorption pour ce complexe varie beaucoup d'une transition à l'autre. Ces différences sont analysées à partir d'un modèle théorique basé sur la méthode de calcul AOM. Enfin, les résultats spectroscopiques pour le complexe $[\text{Ni}(\text{NCS})_4]^{2-}$, de coordination quasi tétraédrique, sont aussi analysés.

3.2 Le complexe $[\text{NiCl}_4]^{2-}$

3.2.1 Spectroscopie Raman

Le nombre de modes de vibration pour une molécule non-linéaire est égal à $3N-6$ (où N est le nombre d'atomes). Pour une molécule non-linéaire composée de 5 atomes, il y a 9 modes normaux de vibration. Dans le cas d'une molécule tétraédrique (symétrie T_d) de type XY_4 , certains de ces modes sont dégénérés et quatre fréquences différentes sont observées, comme représentés à la figure 3.2.

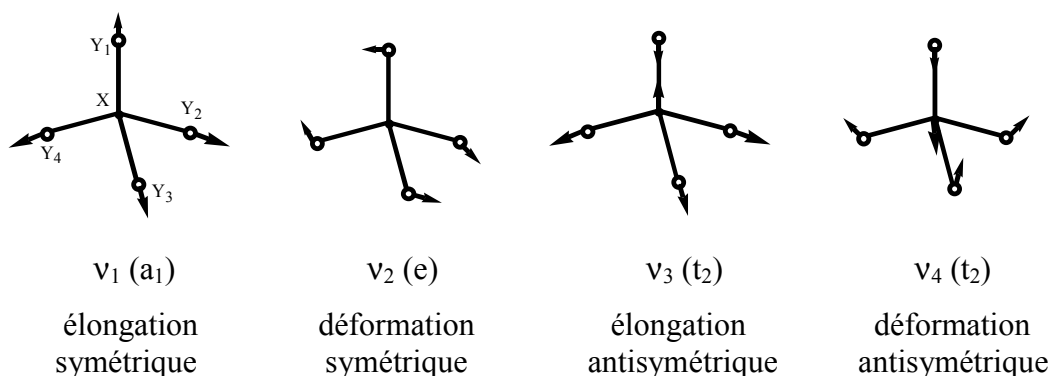


Figure 3.2 : Modes normaux de vibration d'un tétraèdre de type XY_4 . [12]

Lorsque la symétrie passe de T_d à D_{2d} , les modes de vibrations doublement et triplement dégénérés se séparent chacun en deux modes différents. En effet, le mode t_2 se sépare en e et b_2 et le mode e se sépare en a_1 et b_1 (voir tableau 3.1). Il y a donc sept fréquences de vibration pour le $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ avec la structure de la figure 3.1. En symétrie D_{2d} , ces sept fréquences de vibrations sont observables en spectroscopie Raman.

Le spectre Raman présenté à la figure 3.3 inclut les vibrations du complexe $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ et celles du contre-ion $(\text{Et}_4\text{N})^+$. Dans le cadre de ce travail, les vibrations du $(\text{Et}_4\text{N})^+$ ne sont pas pertinentes puisqu'elles ne sont pas impliquées dans les transitions électroniques du chromophore. Un spectre Raman du Et_4NCl a donc été superposé au spectre du complexe dans le but d'identifier les vibrations du $[\text{NiCl}_4]^{2-}$. Cette comparaison est présentée à la figure 3.4. À noter que les fréquences de vibrations métal-ligand sont généralement à basses fréquences ($< 1000 \text{ cm}^{-1}$) et la figure 3.4 n'inclut que cette région du spectre Raman.

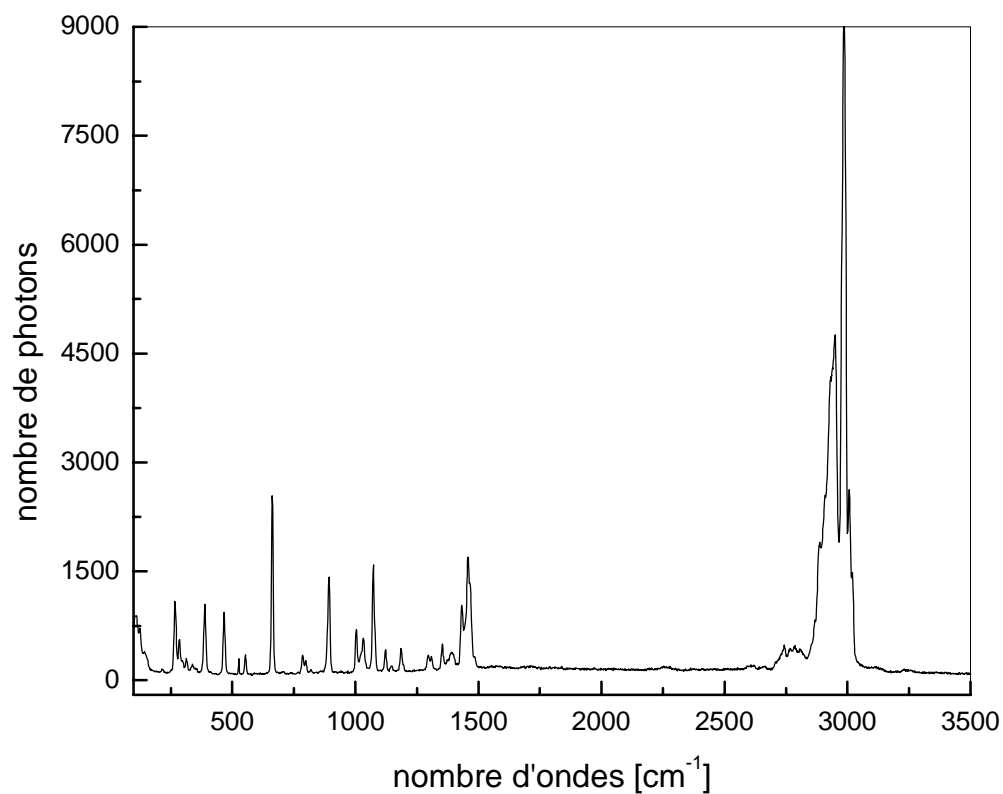


Figure 3.3 : Spectre Raman d'un cristal de $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{NiCl}_4$ à 77 K mesuré avec le système Renishaw 3000 et une longueur d'onde laser de 514 nm.

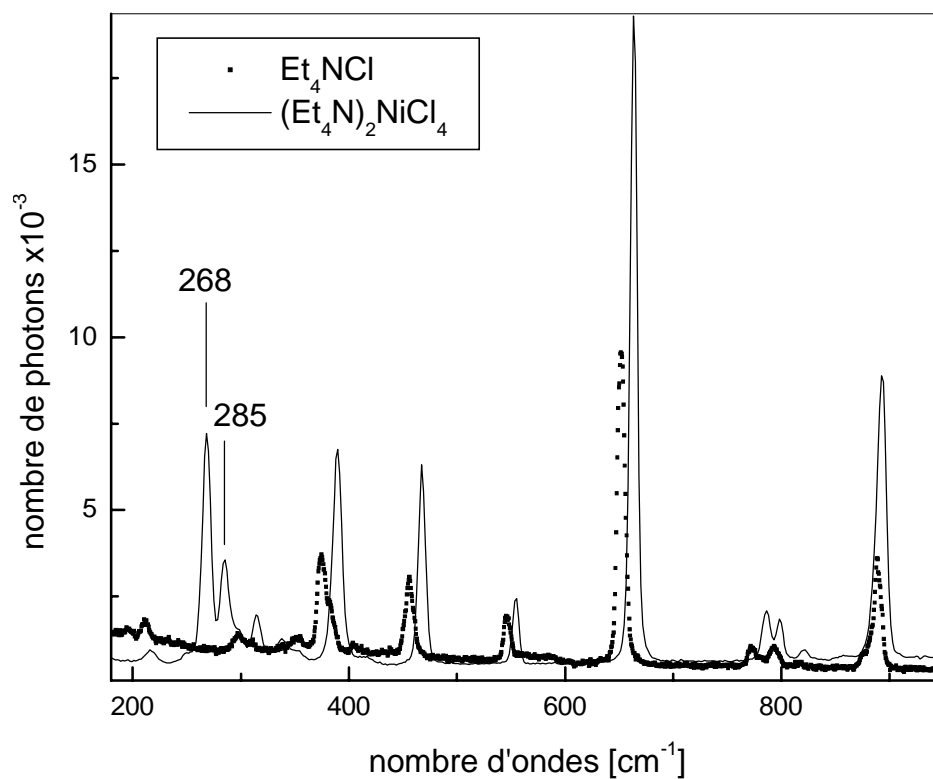


Figure 3.4 : Spectre Raman, à 77 K, du $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{NiCl}_4$ (laser 514 nm) et du Et_4NCl (laser 782 nm). Les deux spectres ont été mesurés avec le système Renishaw 3000.

À partir de la figure 3.4, on peut identifier principalement deux vibrations (268 et 285 cm^{-1}) présentes dans le complexe qui sont absentes dans le spectre du Et_4NCl . D'autre part, les spectres d'absorption effectués permettent d'identifier cinq vibrations (29 , 63 , 107 , 115 et 273 cm^{-1}) présentes dans un état excité du $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ (voir section 3.2.4, figure 3.10). Comme les fréquences vibrationnelles des niveaux électroniques excités sont légèrement différentes de celles de l'état fondamental, il est difficile de dire à quelle fréquence de l'état fondamental (268 ou 285 cm^{-1}) correspond la fréquence à 273 cm^{-1} de l'état excité. D'autre part, la majorité des vibrations du $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ à l'état fondamental ne peuvent être clairement identifiées avec le spectromètre Raman Renishaw 3000 à cause de la présence d'un filtre servant à bloquer la raie laser, qui est efficace dans une plage de déplacement Raman d'environ 120 cm^{-1} et moins. Un autre montage expérimental (voir section 2.2), offrant par ailleurs une meilleure résolution spectrale, a donc été utilisé dans le but d'observer ces vibrations à basse fréquence. Le résultat est présenté à la figure 3.5. Il en ressort que les vibrations précédemment identifiées se retrouvent toutes dans ce spectre, mise à part celle à 29 cm^{-1} , qui se situe dans une zone où la diffusion élastique des photons domine l'intensité. D'autre part, la présence du contre-ion $(\text{Et}_4\text{N})^+$ amène d'autres vibrations, ce qui complique l'interprétation de ce spectre.

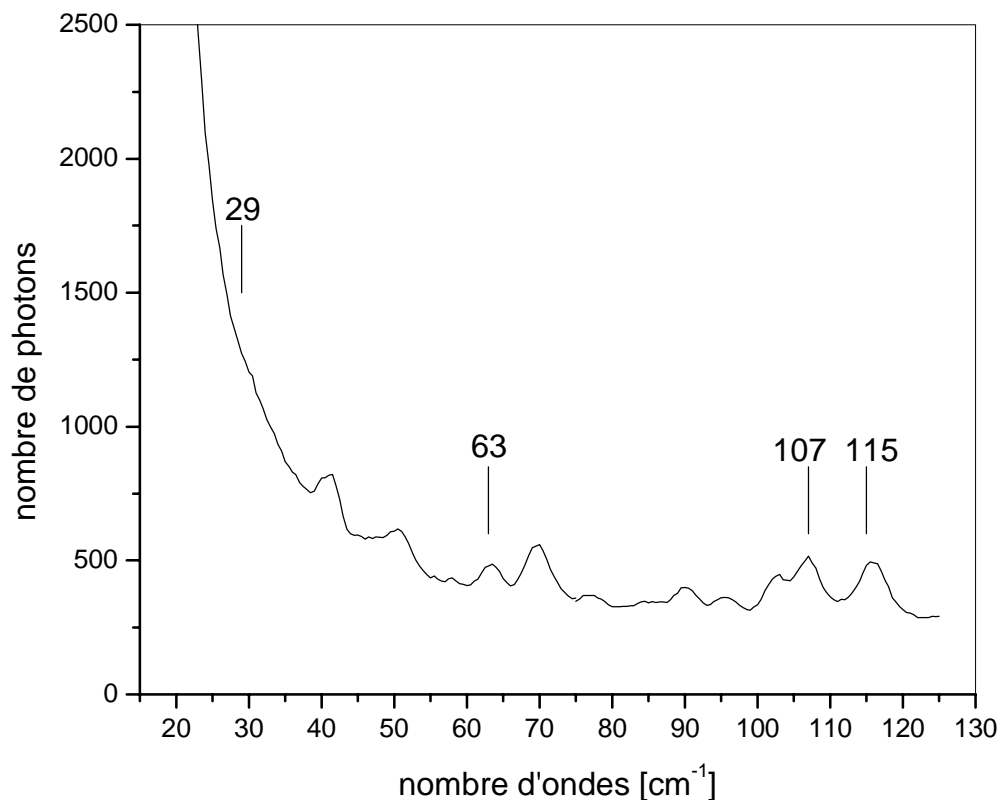


Figure 3.5 : Spectre Raman d'un cristal de $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{NiCl}_4$ à 5 K mesuré avec le monochromateur Spex 14018 avec une longueur d'onde laser de 514 nm.

En ce qui concerne l'attribution des vibrations dans les molécules simples, il est généralement admis que celles-ci peuvent être classées en ordre énergétique selon leurs natures. En effet, on observe dans la plupart des cas l'ordre énergétique suivant, de basse à haute énergie : déformations symétriques, déformations antisymétriques, élongations symétriques et élongations antisymétriques. Un calcul Hartree-Fock sur le $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ a été effectué avec le logiciel «Spartan»[13] et les résultats sont présentés dans le tableau 3.1. Étant donné que la déformation de T_d à D_{2d} du $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ n'est pas très grande ($\alpha = 109.47^\circ$ pour T_d et $\alpha = 106.83^\circ$ pour D_{2d} ; voir figure 3.1), la levée de dégénérescence attendue des énergies vibrationnelles n'est pas très élevée. D'autre part, comme le résultat du calcul des énergies de vibrations semble être en bon accord avec ce qui est observé par spectroscopie Raman, l'attribution des bandes expérimentales est faite en se basant sur les dégénérescences des différents modes. Selon cette méthode d'attribution, l'ordre énergétique précédemment énoncé est respecté.

Tableau 3.1 : Attribution des énergies de vibration du $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ à partir des énergies calculées et expérimentales.

Mode ^(a)	Symétrie T_d	Symétrie D_{2d}	Énergie calculée en cm^{-1} (D_{2d}) ^(b)	Expér. ^(c) en cm^{-1}
ν_2	e	a_1	37	29
		b_1	68	63
ν_4	t_2	e	109	107
		b_2	117	115
ν_1	a_1	a_1	316	268
ν_3	t_2	b_2	358	285 ^(d)
		e	362	

a : Fait référence à la figure 3.2.

b : Calculé (méthode Hartree-Fock 3-21G^{*}) à partir de la géométrie expérimentale du $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ dans un cristal de $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{NiCl}_4$ à 300 K.

c : Énergies de vibration déterminées à partir de la spectroscopie d'absorption.

d : Énergie de vibration la plus élevée observée dans le spectre Raman et attribuée au $[\text{NiCl}_4]^{2-}$.

3.2.2 Spectroscopie d'absorption

Le spectre d'absorption d'un complexe du nickel(II) avec la configuration d^8 en coordination tétraédrique peut être interprété à l'aide d'un diagramme Tanabe-Sugano pour un complexe de configuration d^2 en coordination octaédrique. Dans le cas d'une molécule de symétrie D_{2d} (comme le $[\text{NiCl}_4]^{2-}$), le même diagramme peut être utilisé en considérant le fait que les états doublements et triplements dégénérés se séparent en deux états distincts. Enfin, lorsqu'on tient compte du couplage spin-orbite, la dégénérescence de certains états est aussi levée. Le tableau 3.2 présente ces modifications.

Tableau 3.2 : Évolution des états électroniques excités du nickel(II) en fonction de différentes perturbations(a).

Ion libre ^(b)	Complexe, symétrie T_d	Complexe, symétrie D_{2d}	Complexe, symétrie couplage spin-orbite
3F	3T_1	3E	A_1, A_2, B_1, B_2, E
		3A_2	A_1, E
	3T_2	3E	A_1, A_2, B_1, B_2, E
		3B_2	B_1, E
3A_2	3B_1	B_2, E	
1D	1T_2	1E	E
		1B_2	B_2
	1E	1A_1	A_1
		1B_1	B_1
3P	3T_1	3E	A_1, A_2, B_1, B_2, E
		3A_2	A_1, E
1G	1A_1	1A_1	A_1
	1T_2	1E	E
		1B_2	B_2
	1T_1	1E	E
		1A_2	A_2
	1E	1A_1	A_1
1B_1		B_1	
1S	1A_1	1A_1	A_1

a- Les états ne sont pas nécessairement placés en ordre énergétique. b- États électroniques (termes) du nickel(II) en phase gazeuse.

Le spectre d'absorption du $(Et_4N)_2NiCl_4$ cristallin à 5 K est présenté à la figure 3.6. L'échelle d'absorbance a été convertie en absorptivité molaire en la divisant par $b \cdot C$ (où b est l'épaisseur du cristal et C est la concentration du $[NiCl_4]^{2-}$ dans le cristal, calculée à partir de la densité). La mesure de l'épaisseur a été effectuée avec le microscope du système Raman Renishaw 3000. Étant donné les écarts importants d'absorptivité molaire entre certaines transitions électroniques, trois expériences à 5 K avec trois cristaux d'épaisseurs différentes (46 μm , 220 μm et 1.220 mm) ont été effectuées dans le but d'obtenir le maximum d'informations spectrales sur ce composé. Le cristal d'une épaisseur de

46 μm a été obtenu par évaporation lente d'une solution éthanolique de $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{NiCl}_4$ sur une plaque de quartz. L'échantillon ainsi obtenu est une couche mince semi-cristalline. D'autre part, le spectre de la région $1000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ a été mesuré à 300 K. Tous ces spectres ont par la suite été mis ensemble et le tout est présenté à la figure 3.6. Ce résultat est très comparable à celui présenté en littérature[10].

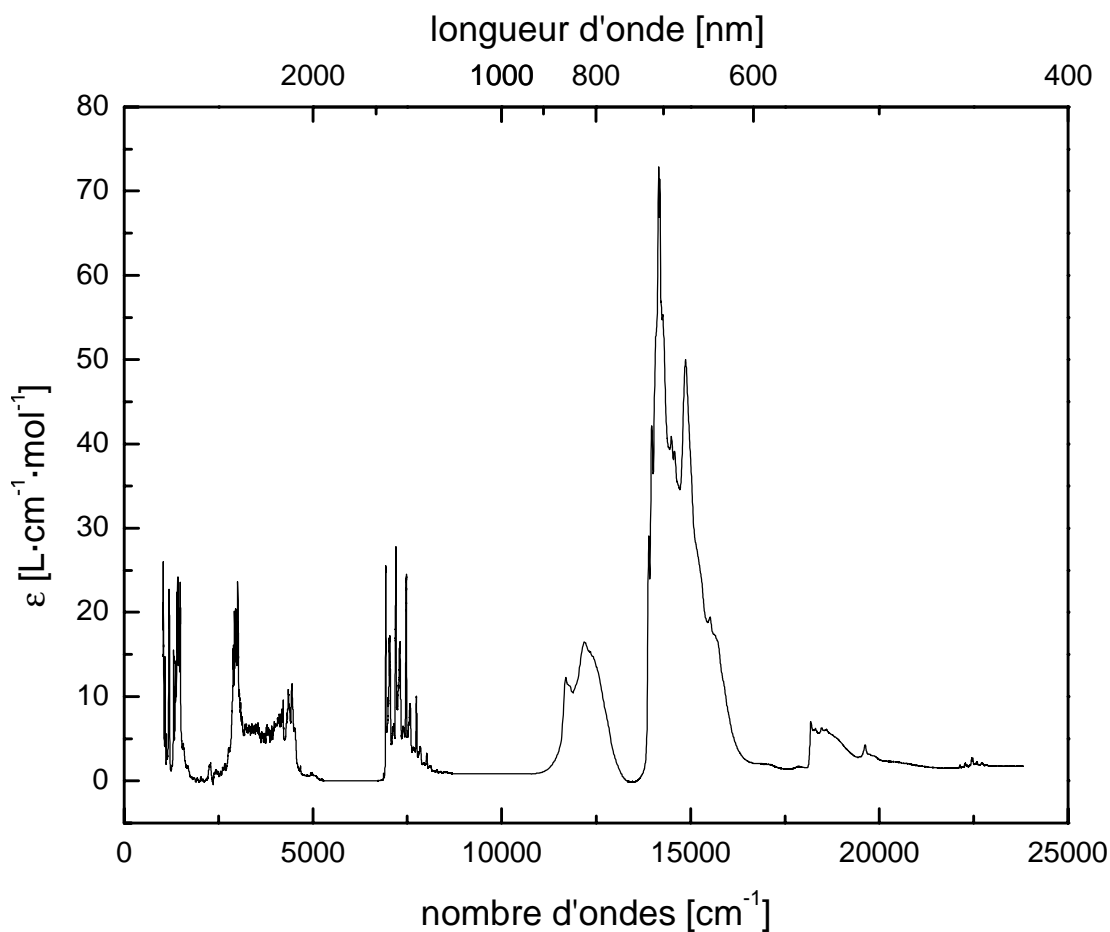


Figure 3.6 : Spectre d'absorption du $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{NiCl}_4$ en phase solide à 5 K.

Le spectre de la figure 3.6 présente essentiellement deux types de transitions : les transitions vibrationnelles et les transitions électroniques d-d centrées sur le métal. La région du spectre allant de 3500 à 7000 cm^{-1} est susceptible d'impliquer ces deux types de transitions compte tenu des bandes de combinaison du contre-ion Et_4N^+ . Le spectre d'absorption du Et_4NCl dans cette région a donc été pris dans le but de clarifier la situation. La comparaison avec le spectre du

complexe dans cette même région est présentée à la figure 3.7. Il en ressort clairement que l'absorption entre 4000 et 4500 cm^{-1} est due aux harmoniques de vibrations du contre-ion et non pas à une transition d-d tel que mentionné dans la littérature [10]. Le maximum de la première transition électronique se situe plutôt à environ 3500 cm^{-1} ; la bande à environ 2900 cm^{-1} étant due aux vibrations d'étirement fondamentales des oscillateurs C-H de l'ion Et_4N^+ .

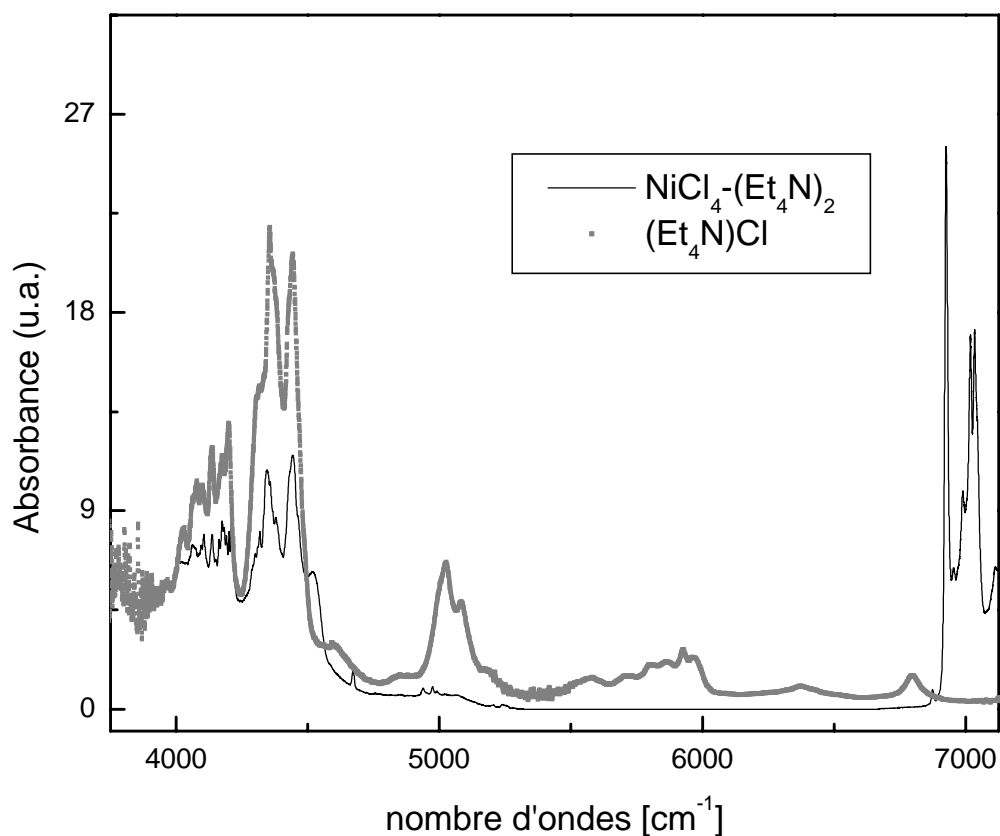


Figure 3.7 : Spectres d'absorption en phase solide à 300 K (Et_4NCl) et à 5 K ($(\text{Et}_4\text{N})_2\text{NiCl}_4$).

3.2.3 Analyse du spectre d'absorption avec la théorie du champ des ligands

Les principales équations servant à construire le diagramme Tanabe-Sugano pour un composé de configuration d^2 en coordination octaédrique, utilisées pour analyser les spectres d'absorption des composés du nickel(II) en coordination tétraédrique, sont les suivantes[14] :

$$E(^3T_1(F)) = (15/2)B - 3Dq - 1/2 [(15B + 6Dq)^2 + 64(Dq)^2]^{1/2} \quad (3.1)$$

$$E(^3T_2(F)) = 2Dq \quad (3.2)$$

$$E(^3A_2(F)) = 12Dq \quad (3.3)$$

$$E(^3T_1(P)) = (15/2)B - 3Dq + 1/2 [(15B + 6Dq)^2 + 64(Dq)^2]^{1/2} \quad (3.4)$$

Les énergies de ces états dépendent de Dq (relié à la différence d'énergie des orbitales d dans le complexe), B (représentant la répulsion interélectronique centrée sur le métal, plus petit pour un complexe que pour l'ion libre) et C (paramètre de répulsion interélectronique $\cong 4B$ [14]). Les équations 3.1 à 3.4 ont été calculées avec un rapport C/B de 4. En absorption, les maxima des bandes permises par le spin (E_{\max}) correspondent aux différences d'énergie du diagramme Tanabe-Sugano. Une valeur de $10Dq$ approximative peut donc être obtenue en utilisant l'équation 3.5. La valeur de $10Dq$ ainsi obtenue est remplacée dans l'équation 3.6 pour obtenir une approximation du paramètre B . Les valeurs déterminées à partir de ces calculs sont présentées dans le tableau 3.4.

$$10Dq = E_{\max} [^3T_1(F) \rightarrow ^3A_2(F)] - E_{\max} [^3T_1(F) \rightarrow ^3T_2(F)] \quad (3.5)$$

$$B = \frac{\sqrt{E^2 - 64(Dq)^2} - 6Dq}{15} \quad (3.6)$$

$$\text{où : } E = E_{\max} [^3T_1(F) \rightarrow ^3T_1(P)] - E_{\max} [^3T_1(F) \rightarrow ^3T_2(F)]$$

Cette méthode d'attribution des paramètres du champ des ligands ne tient pas compte de la contribution du couplage spin-orbite ainsi que de la déformation D_{2d} . Or, comme il a été présenté au tableau 3.2, ces contributions lèvent la dégénérescence de plusieurs états électroniques et doivent donc être considérées lors du calcul des paramètres du champ des ligands. L'utilisation d'une méthode

numérique devient alors essentielle puisque le nombre d'équations à manier pour tous ces états est trop important. La méthode AOM[15](«Angular Overlap Model») a donc été utilisée et le résultat est présenté à la figure 3.9. Ici, chaque ligand est défini par ses paramètres e_σ et e_π [15]. Ces paramètres représentent respectivement le recouvrement des orbitales atomiques du métal et des ligands formant les liaisons σ et π d'un complexe[16]. Ils sont reliés à la quantité $10Dq$ par les relations 3.7 à 3.9 (voir aussi schéma à la figure 3.8). Les paramètres de Racah B et C sont identiques à ceux utilisés pour calculer les équations 3.1 à 3.4. La constante de couplage spin-orbite est représentée par ζ . Le calcul se fait en gardant constants certains paramètres et en laissant les autres libres de varier. Pour nos calculs, les quantités constantes sont : $\alpha = 106.83^\circ$ [20] et $\zeta = 550 \text{ cm}^{-1}$ [18]. Les paramètres variables sont : B , C , e_π et e_σ . D'autre part, les maxima des bandes d'absorption expérimentales doivent évidemment être fournis au programme pour qu'il puisse effectuer son affinement des paramètres. Ces données sont présentés au tableau 3.3.

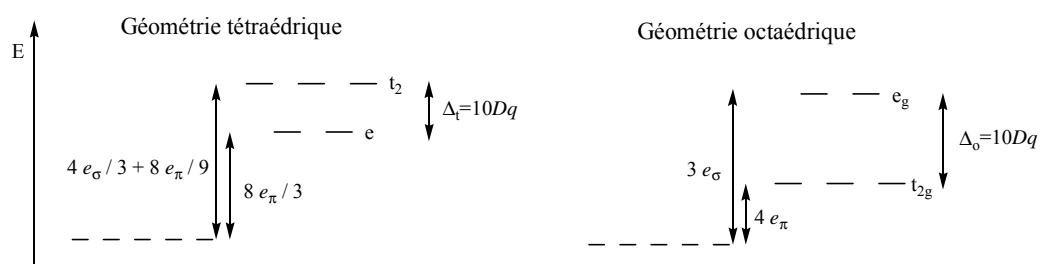


Figure 3.8 : Représentation schématique du modèle AOM. Ici, pour que le barycentre énergétique soit conservé, il faut considérer l'énergie des ligands.

$$\Delta_t = E(t_2) - E(e) = \left(\frac{4}{3}e_\sigma + \frac{8}{9}e_\pi \right) - \frac{8}{3}e_\pi = \frac{4}{3}e_\sigma - \frac{16}{9}e_\pi = \frac{4}{9}(3e_\sigma - 4e_\pi) \quad (3.7)$$

$$\Delta_o = E(e_g) - E(t_{2g}) = 3e_\sigma - 4e_\pi \quad (3.8)$$

$$|\Delta_t| = \left| \frac{4}{9}(\Delta_o) \right| = \frac{4}{9}(3e_\sigma - 4e_\pi) \quad (3.9)$$

Tableau 3.3 : Données expérimentales servant au calcul des états excités présentés à la figure 3.9

État excité	Énergie exp. (en cm^{-1})	Poids ^a
$(^3F) ^3A_2 [B_2]$	7200	1.0
$(^1D) ^1T_2 [B_2]$	11700	0.2
$(^1G) ^1E [A_1]$	22137	0.2
$(^3P) ^3T_1 [B_2]$	14164	0.2
$(^3P) ^3T_1 [A_1]$	15516	0.2

a- Le poids est élevé si le maximum de la bande d'absorption expérimentale peut être déterminé avec précision.

Enfin, dans le but d'alléger la figure 3.9, la levée de la dégénérescence due au couplage spin-orbite est représentée en tant que moyenne pondérée, ce qui explique le nombre restreint d'états excités.

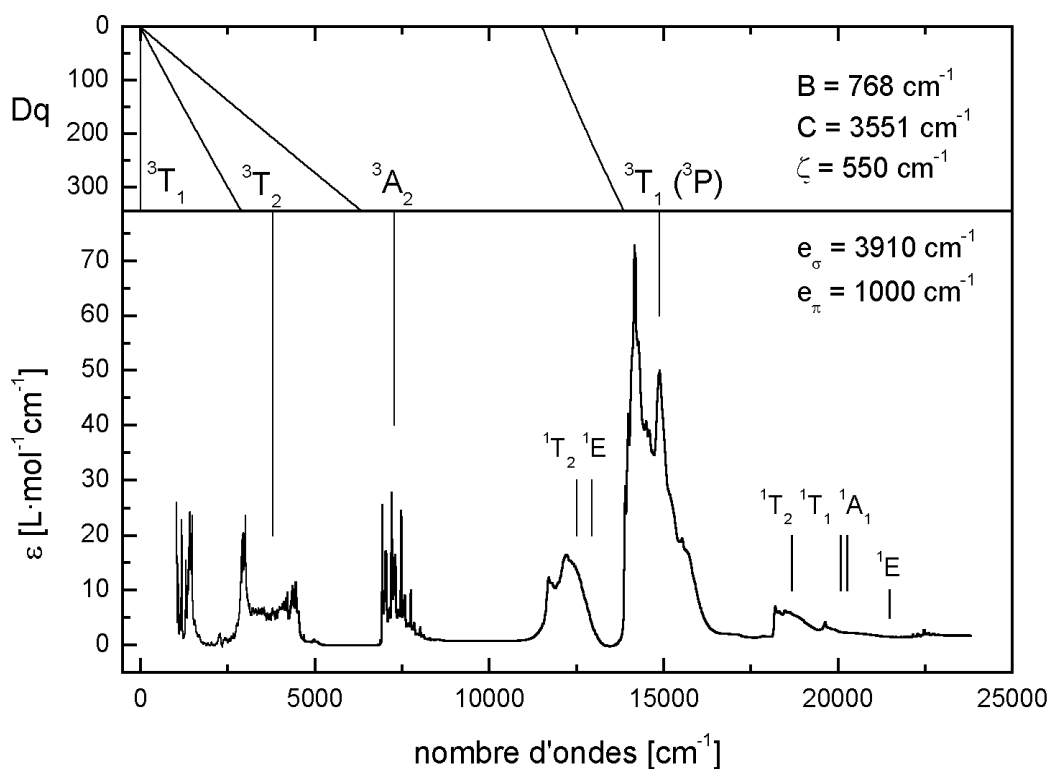


Figure 3.9 : En haut : Diagramme Tanabe- Sugano (calculé à partir des équations 3.1 à 3.4). En bas : Spectre d'absorption du $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{NiCl}_4$ en phase solide à 5 K et résultat du calcul effectué par la méthode AOM en tenant compte de la déformation D_{2d} et du couplage spin-orbite.

La pondération des valeurs du tableau 3.3 représente le degré de certitude avec lequel il est possible de déterminer le maximum d'une bande d'absorption dans le spectre expérimental. Dans le cas de l'état 3A_2 , il n'y a pas d'ambiguïté; c'est pourquoi un poids élevé de 1 est attribuée. Par contre, en ce qui concerne les autres transitions, la levée de dégénérescence des niveaux électroniques excités due à la déformation géométrique et au couplage spin-orbite est assez importante pour rendre très compliquées les attributions des bandes et nous avons donc attribué une pondération moindre (0.2). D'autre part, l'incertitude sur les paramètres du champ des ligands ainsi obtenue est principalement attribuable aux valeurs expérimentales des maxima des bandes d'absorption fournies au programme. Les maxima des bandes du tableau 3.3 ont donc été variés entre des limites acceptables dans le but de déterminer l'incertitude approximative des paramètres et de comparer nos résultats aux valeurs de la littérature. Le résultat de ces variations est présenté dans le tableau 3.4.

Tableau 3.4 : Paramètres du champ des ligands calculés et comparaison avec la littérature. Les données sont en unités de cm^{-1} .

Référence	Dq	B	C	ζ
Équations ^a	360 ± 10	580 ± 20	-----	-----
Griffiths ^b	354 ± 10	734 ± 6	2906 ± 40	550 ± 100
Islam ^c	358	740	2938	550
Thomas ^d	382	766	3259	550
Ce travail ^e	344 ± 2	770 ± 20	3600 ± 130	550

Note : Nous et Thomas sommes les seuls à tenir compte de la déformation géométrique dans les calculs.

a : Valeurs calculées à partir des équations 3.5 et 3.6.

b : réf [18]

c : réf[19]

d : réf[20]

e : Les valeurs sont les moyennes pondérées des essais effectués.

Comme le montre le tableau 3.4, les valeurs obtenues ressemblent à celles de la littérature. Notre analyse montre un paramètre du champ des ligands Dq plus faible que les valeurs de la littérature. Les paramètres B et C sont plus élevés. Il existe d'autres sources d'incertitudes possibles telles que la structure

réelle du $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ à 5 K et les erreurs des énergies des maxima d'absorption pour les bandes compliquées dans le spectre expérimental. D'autre part, des calculs ont été faits dans le but de voir s'il existe un angle α (voir figure 3.1) différent de 106.83° pour lequel les paramètres obtenus sont plausibles. Il s'avère qu'avec un angle α de 100.7° les paramètres obtenus sont les suivants : $Dq = 335 \text{ cm}^{-1}$, $B = 742 \text{ cm}^{-1}$, $C = 3582 \text{ cm}^{-1}$ et $\zeta = 550 \text{ cm}^{-1}$. De plus, le coefficient de corrélation obtenu est comparable à celui du calcul fait avec $\alpha = 106.83^\circ$. Ce résultat montre qu'il est possible que la structure du $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ soit quelque peu différente à 5 K de celle à température ambiante pour laquelle la structure de la figure 3.1 a été déterminée.

3.2.4 Analyse de la structure vibronique pour la transition ${}^3T_1 \rightarrow {}^3A_2$.

Les transitions électroniques d-d centrées sur le métal sont toujours accompagnées de transitions vibrationnelles du chromophore. Il est cependant plutôt rare que les spectres d'absorption montrent une résolution suffisante permettant d'observer ces détails. La transition électronique ${}^3T_1 \rightarrow {}^3A_2$ dans le $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ montre une résolution spectrale exceptionnelle. Comme le montre le tableau 3.2, en tenant compte de la déformation géométrique et du couplage spin-orbite, l'état 3A_2 se sépare en deux états distincts (B_2 et E). D'après les calculs effectués précédemment, ces états sont séparés par environ 15 cm^{-1} , ce qui est moins que la largeur du premier pic de la bande d'absorption. Cette bande d'absorption constitue donc un objet d'étude très intéressant et est analysée dans le but de déterminer les vibrations impliquées dans cette transition électronique. La comparaison du spectre expérimental et de notre modélisation théorique est présentée à la figure 3.10.

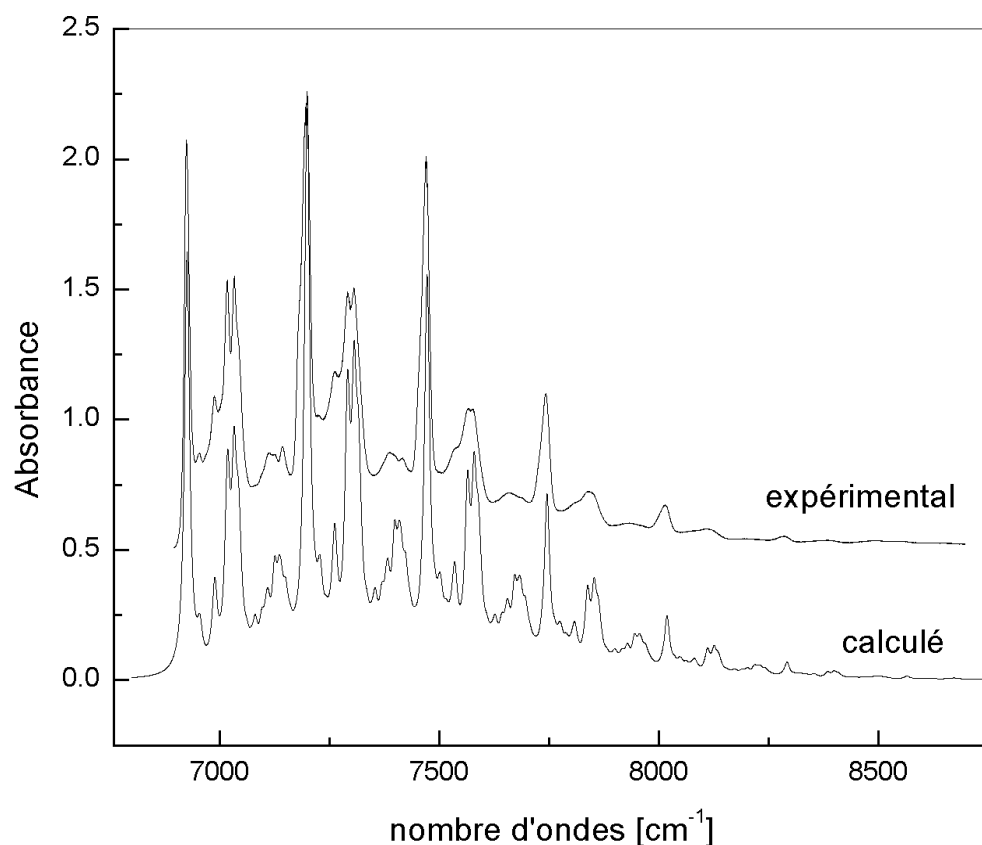


Figure 3.10 : Bandes d'absorption ${}^3T_1 \rightarrow {}^3A_2$ expérimentale et calculée. Les paramètres utilisés pour cette simulation sont présentés dans le tableau 3.5.

Tableau 3.5 : Paramètres utilisés pour le calcul du spectre présenté dans la figure 3.10.

Quantité	Valeur
Origine électronique ^a	6585 cm^{-1}
Fréquences de vibration	$29, 63, 92, 107, 117, 273 \text{ cm}^{-1}$
S^b	$0.4, 0.6, 0.9, 0.9, 0.7, 1.58$
Γ^c	7 cm^{-1}

- a- Transition entre le premier niveau vibrationnel de l'état fondamental et le premier niveau vibrationnel de l'état excité.
- b- Paramètres de Huang-Rhys[21] qui définissent le décalage entre le minimum du puits de potentiel de l'état fondamental et celui de l'état excité le long d'une coordonnée normale.
- c- Largeur à mi-hauteur des bandes calculées (ce paramètre est discuté en détail à la section 3.4).

La comparaison entre les vibrations ainsi déterminées et celles observées par spectroscopie Raman est présentée dans le tableau 3.6. Il en ressort que les vibrations qui possèdent le décalage le plus élevé sont : 273 cm^{-1} (vibrations totalement symétrique) et 92, 107, 117 cm^{-1} qui proviennent de la vibration de déformation antisymétrique t_2 pour une molécule ayant la structure de la figure 3.1. Le fait qu'on observe une progression vibronique dans un mode de vibration non-totalement symétrique implique qu'il y a un effet Jahn-Teller[23]. Cet effet peut provenir de l'état fondamental ${}^3T_1({}^3F)$ ou de l'état excité ${}^3A_2({}^3F)$. Étant donné que l'état excité n'est pas dégénéré, l'effet Jahn-Teller n'est pas favorisé pour cet état. Cet effet provient donc de l'état fondamental. De plus, les fréquences observées en spectroscopie Raman sont légèrement différentes de celles déterminées par spectroscopie d'absorption. Ceci s'explique par le fait que les fréquences de vibration à l'état électronique excité (en absorption) sont différentes de celles à l'état électronique fondamental (en Raman).

Tableau 3.6 : Comparaison des fréquences de vibrations déterminées par spectroscopie Raman et d'absorption.

Symétrie T_d	Symétrie D_{2d}	Spectre Raman (cm^{-1})	Spectre d'absorption (cm^{-1})
e	a_1	29 ^a	29
	b_1	63 ^a	63
t_2	e	107 ^a	92
	b_2	115	107
a_1	a_1	268	117
t_2	b_2	285	-----
	e		-----

a : Ces fréquences proviennent du spectre d'absorption.

3.3 La résolution des différentes bandes d'absorption du $[\text{NiCl}_4]^{2-}$.

La résolution des spectres d'absorption à basse température (10 K et moins) demeure de nos jours très difficile à prédire. Trois facteurs déterminent la largeur d'une bande : la durée de vie de l'état excité, les imperfections du cristal et les vibrations moléculaires. En ce qui concerne la durée de vie, la contribution à la largeur totale de la bande est négligeable comparativement aux imperfections et aux vibrations[23]. Dans le cas du $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{NiCl}_4$, les résolutions relatives des différentes transitions varient énormément. Lors de la simulation des bandes d'absorption, la résolution des spectres calculés est ajustée à celle des spectres expérimentaux en utilisant un paramètre appelé Γ en unité de cm^{-1} , qui représente la moitié de la largeur à mi-hauteur des pics vibroniques résolus qui forment les bandes d'absorption (voir figure 3.11). L'intensité d'une bande vibronique est donnée par l'équation 3.10. Dans cette équation, w représente la fréquence en cm^{-1} , I_B la ligne de base, A l'aire de la bande, w_c la fréquence au maximum de la bande et Γ est tel que décrit ci-haut. Ce dernier paramètre (Γ) est ajusté de façon phénoménologique puisqu'il n'existe pas de modèle servant à le calculer pour un complexe donné.

$$I_B = I_B + \frac{(4A\Gamma/\pi)}{4\Gamma^2 + 4(w - w_c)^2} \quad (3.10)$$

Le but de cette section du mémoire est de relier les variations d'énergie des niveaux électroniques excités, calculés par la méthode AOM, aux déformations géométriques occasionnées par les vibrations et les imperfections dans un solide cristallin. Ceci, afin de vérifier si cette méthode permet de rendre compte de la résolution spectrale observée dans le cas du $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{NiCl}_4$.

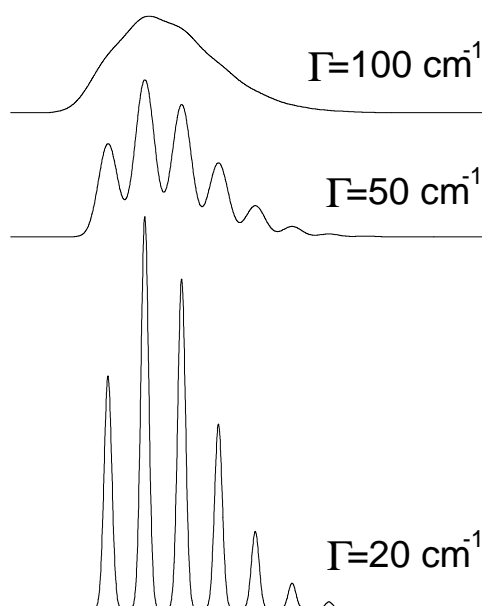


Figure 3.11 : Spectre d'absorption calculé avec différentes valeurs de Γ .

Habituellement, on relie la résolution spectrale des transitions électroniques à la pente des états excités dans le diagramme Tanabe-Sugano. Dans le cas de la transition électronique ${}^3T_1 \rightarrow {}^3A_2$ centrée sur le métal du $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, la largeur à mi-hauteur des pics est de 15 cm^{-1} . En se basant seulement sur la pente de l'état excité 3A_2 du diagramme de Tanabe-Sugano, ceci correspond à une variation de Dq d'environ 0.8 cm^{-1} (voir figure 3.12). Si on réutilise cette même variation de Dq et qu'on l'applique à la pente de l'état 3T_1 (3P), la largeur à mi-hauteur attendue des pics d'absorption est de 6 cm^{-1} . En réalité, on observe une largeur d'au moins 200 cm^{-1} (voir figure 3.13). Il est généralement admis que les pentes des états excités dans les diagrammes de Tanabe-Sugano sont reliées à la déformation totalement symétrique du chromophore. En effet, les modifications des longueurs de liaison occasionnées par cette vibration font varier la valeur de Dq , ce qui change l'énergie des transitions électroniques centrées sur le métal. Il est aussi normal de s'attendre à ce que les autres déformations de la molécule aient une influence sur l'énergie de ces mêmes transitions. Dans le cas du $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, il y a quatre modes de vibration différents (voir section 3.2.1, figure 3.2) : deux modes d'élongation et deux modes de déformation. Nous examinons des déformations qui correspondent à ces modes. Comme la

contribution des modes d'élongation a déjà été considérée, des calculs de l'énergie des états excités en fonction des autres déformations structurales, occasionnées par les vibrations de déformation, ont été effectués à l'aide du logiciel AOMX[24]. La variation en énergie calculée de ces états excités en fonction des vibrations de déformation e et t_2 (voir figure 3.2) est présentée dans la figure 3.14. Les angles α et β sont présentés à la figure 3.15. Les plages d'angles α et β choisies sont celles à l'intérieur desquelles les variations en énergie de l'état 3A_2 sont de 15 cm^{-1} , la largeur des bandes expérimentales. On remarque que les variations d'énergie des états provenant du ${}^3T_1({}^3P)$, en géométrie tétraédrique, sont beaucoup plus importantes. Ceci est en accord avec l'observation que cette bande d'absorption est moins bien résolue à 5 K (voir figure 3.13).

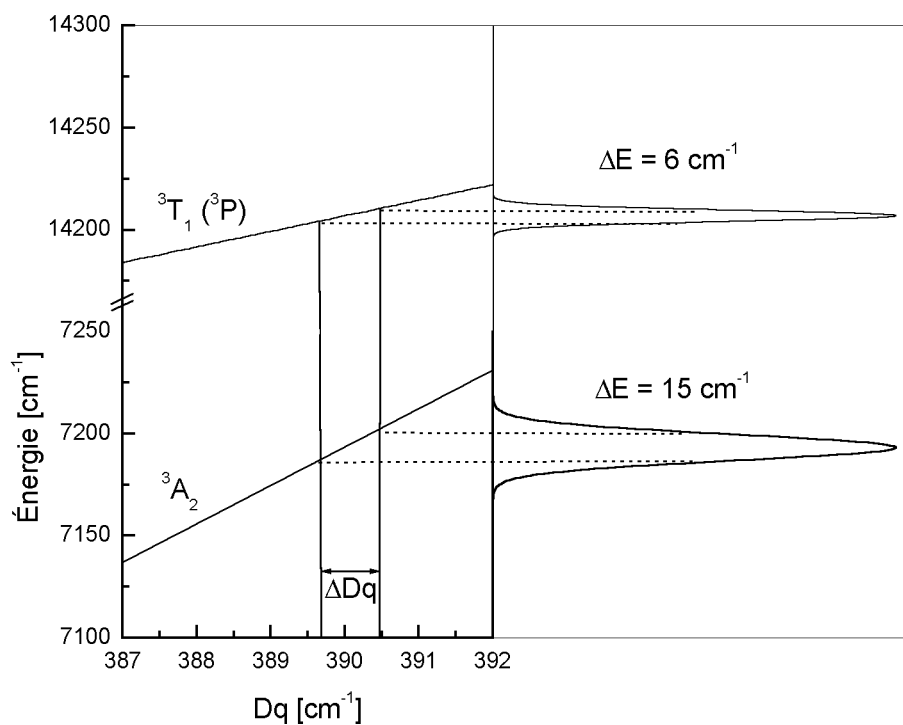


Figure 3.12 : Résolution spectrale et diagramme Tanabe-Sugano.

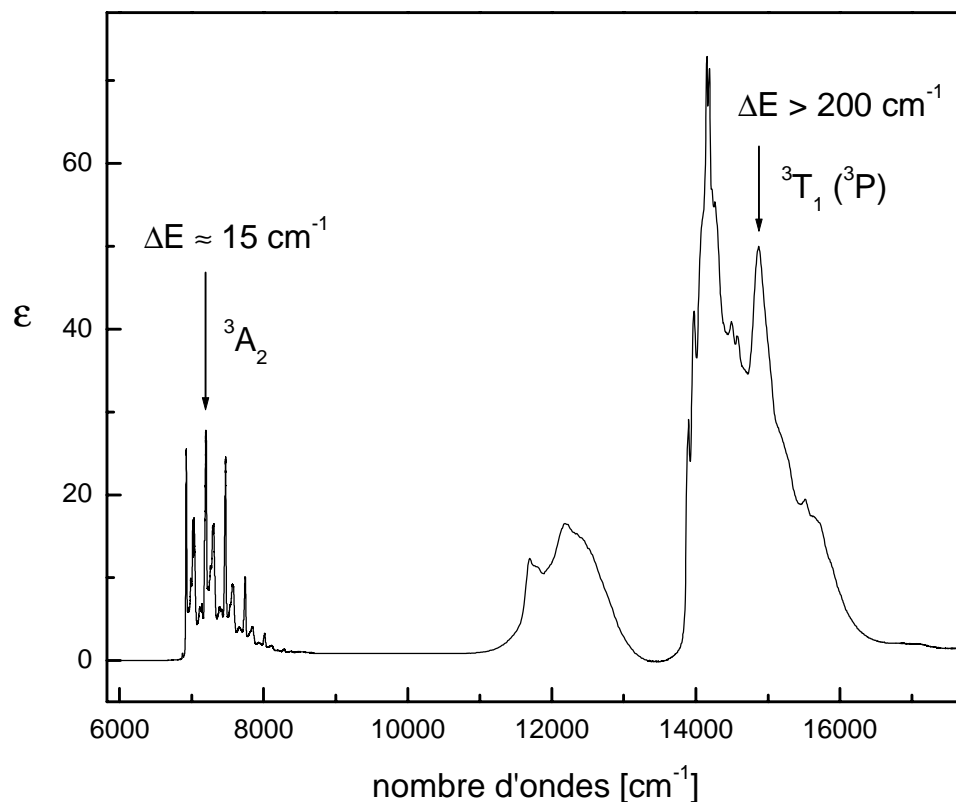


Figure 3.13 : Largeur des pics observés dans le spectre d'absorption du $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{NiCl}_4$.

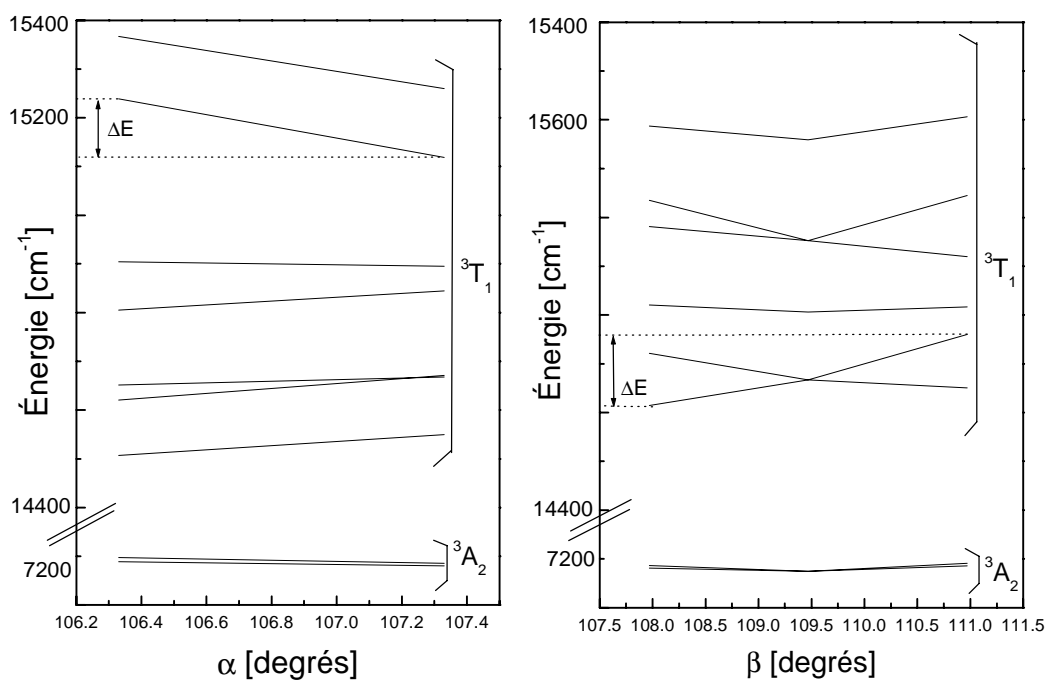


Figure 3.14 : Variation des énergies électroniques provenant des états ${}^3\text{T}_1({}^3\text{P})$ et ${}^3\text{A}_2$ du $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ en fonction de la vibration e (à gauche) et t_2 (à droite). Les angles α et β sont définis à la figure 3.15.

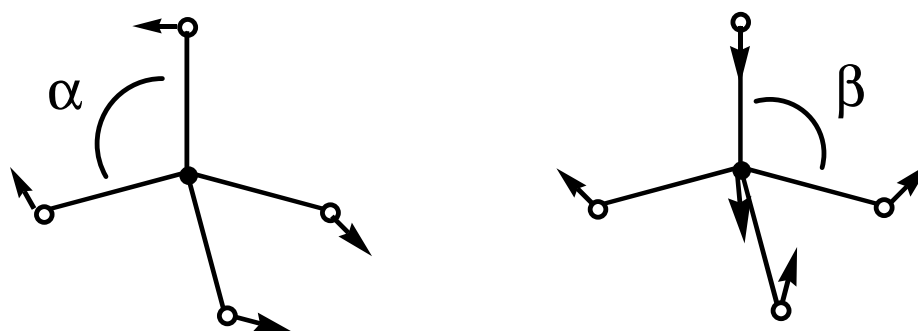


Figure 3.15 : Vibration de déformation symétrique e (à gauche) et de déformation antisymétrique t_2 (à droite).

Les écarts énergétiques calculés à la figure 3.14 ont été utilisés en tant que largeur à mi-hauteur (2Γ) pour simuler la bande d'absorption de la transition électronique ${}^3T_1({}^3F) \rightarrow {}^3T_1({}^3P)$. Dans un premier temps, seules les variations en énergie occasionnées par la vibration e ont été considérées et le résultat est présenté à la figure 3.16. Par la suite, un autre calcul a été effectué en utilisant comme valeur de Γ l'écart énergétique le plus élevé entre les deux déformations et ce pour chaque état excité. Les valeurs de Γ sont montrées dans le tableau 3.7 et le spectre calculé est présenté à la figure 3.17. On remarque que la résolution calculée dans ce cas est plus représentative du spectre expérimental qu'à la figure 3.16.

Tableau 3.7 : Valeurs de Γ utilisées pour le calcul du spectre présenté à la figure 3.17 (*souligné*). Toutes les quantités numériques sont en unités de cm^{-1} .

États excités ^a	États excités (ζ) ^a	ΔE^b pour vibration e	ΔE^b pour vibration t_2
${}^3T_1({}^3P)$	B ₂	43	<u>146</u>
	B ₁	<u>50</u>	15
	E	17	<u>71</u>
	A ₂	<u>40</u>	15
	A ₁	9	<u>116</u>
	E	<u>120</u>	92
	A ₁	<u>106</u>	47
3A_2	B ₂	15	15
	E	15	15

a- Voir tableau 3.2.

b- Déformation le long d'une coordonnée normale.

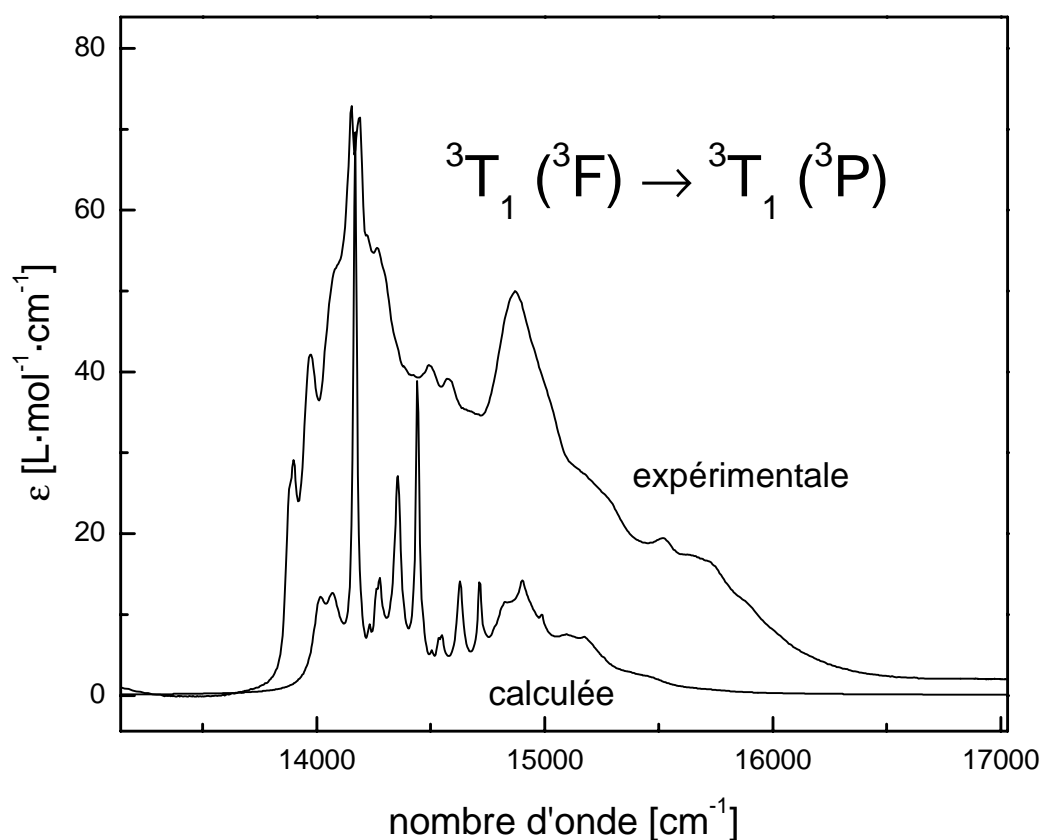


Figure 3.16 : Bande d'absorption calculée en utilisant des valeurs de Γ relié à la vibration e seulement en comparaison avec la bande expérimentale.

Cette méthode permet de justifier, en partie, les résolutions observées dans le spectre d'absorption du $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{NiCl}_4$. Dans le cas de complexes avec plus de quatre ligands, il serait plus difficile d'utiliser ce modèle puisque le nombre de vibrations est beaucoup plus grand. D'autre part, une façon de vérifier la viabilité de ce modèle serait de déterminer la structure à 5 K dans le but de comparer l'amplitude des ellipsoïdes calculés aux amplitudes de vibrations déterminées à partir de cette méthode. Enfin, il ressort que les déformations des modes e et t_2 sont plus importantes que pour le mode a_1 en ce qui concerne la résolution de la structure vibronique des bandes d'absorption du $[\text{NiCl}_4]^{2-}$.

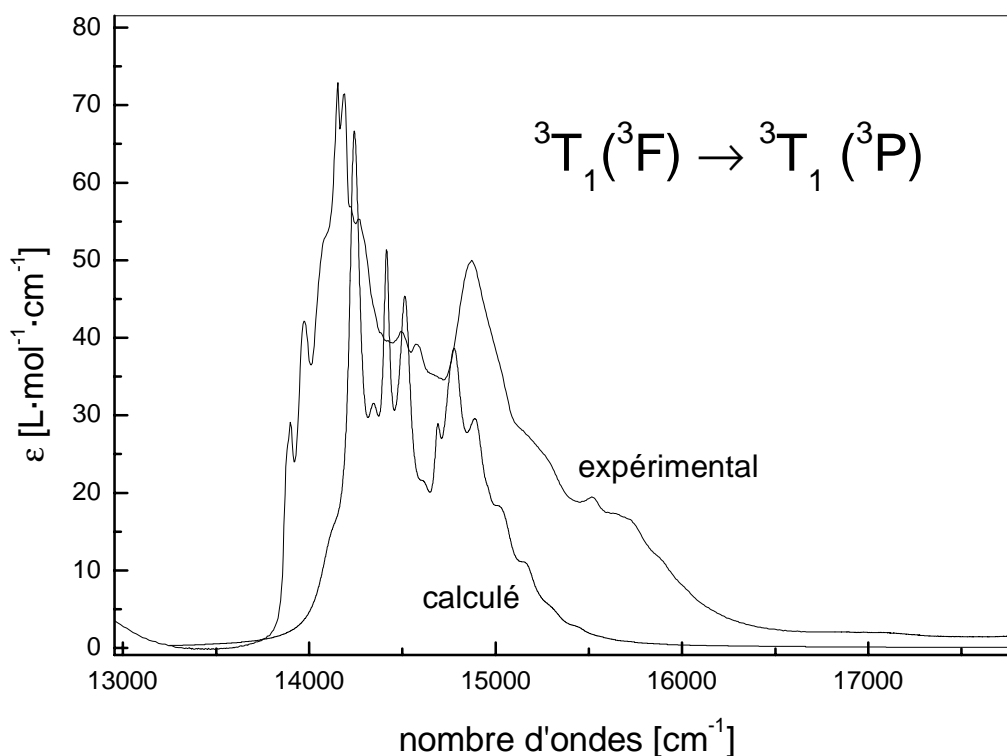


Figure 3.17 : Comparaison des bande d'absorption expérimentales et calculées en utilisant des valeurs de Γ reliées aux déformations le long des coordonnées e et t_2 .

3.4 Le complexe $[\text{Ni}(\text{NCS})_4]^{2-}$

3.4.1 Structure

Le complexe $[\text{Ni}(\text{NCS})_4]^{2-}$ a été cristallisé avec le contre-ion Cat^{2+} (*p*-Xylylènebis(triphenylphosphonium)) et avec $(\text{AsPh}_4)^+$. La structure du $(\text{AsPh}_4)_2\text{Ni}(\text{NCS})_4$ a été résolue dans le cadre de ce projet, en collaboration avec Dominique Luneau CEA-Grenoble, et elle est présentée à la figure 3.18. En ce qui concerne la structure du $\text{CatNi}(\text{NCS})_4$, elle a été effectuée par Reinen et al.[25] et est présentée à la figure 3.19. Pour ce qui est des longueurs des liaisons Ni-N, la valeur moyenne est la même pour le complexe dans les deux sels, mais il y a tout de même des différences notables (voir tableau 3.8). Les angles N(a) - Ni - N(b) sont présentés dans le tableau 3.9. La différence majeure entre les deux complexes $[\text{Ni}(\text{NCS})_4]^{2-}$ est que dans le cas du contre-ion Cat^{2+} , il n'existe aucun élément de symétrie à part de l'identité alors qu'avec le $(\text{AsPh}_4)^+$ on détecte la présence d'un axe de rotation C_2 . Cette différence se reflète clairement dans la spectroscopie Raman. La spectroscopie d'absorption montre aussi des différences.

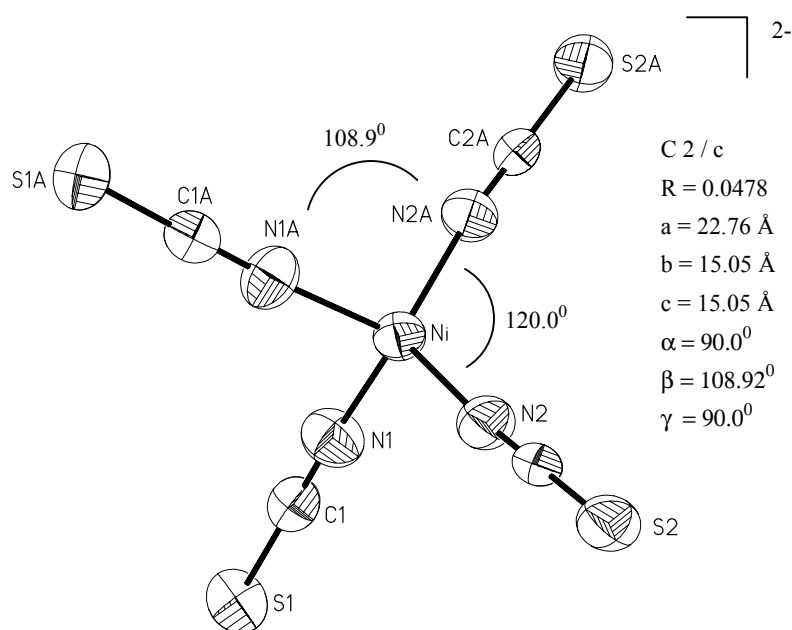


Figure 3.18 : Structure du complexe $[\text{Ni}(\text{NCS})_4]^{2-}$ dans $(\text{AsPh}_4)_2\text{Ni}(\text{NCS})_4$ à 300 K.

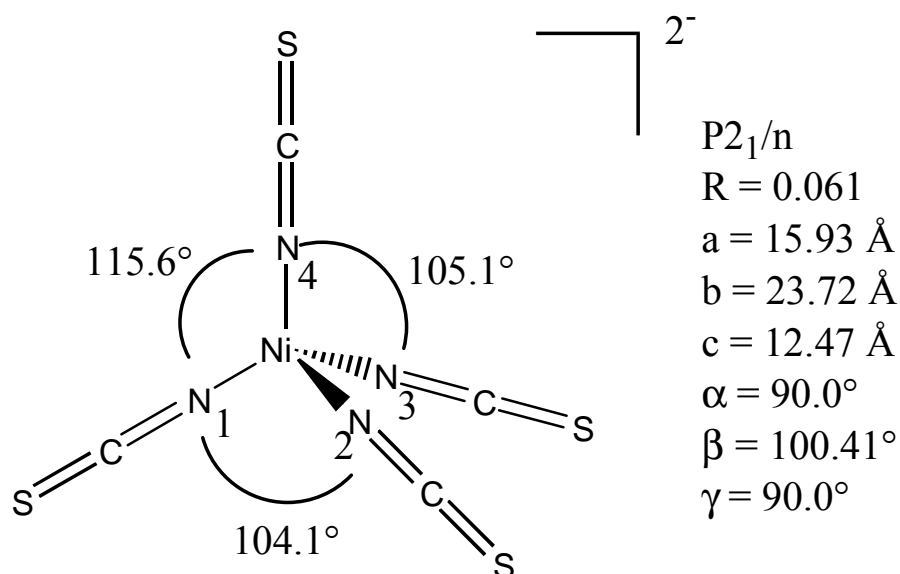


Figure 3.19 : Structure moléculaire du $[\text{Ni}(\text{NCS})_4]^{2-}$ dans un cristal de $\text{CatNi}(\text{NCS})_4$ [25]. Les angles N – Ni – N sont indiqués dans la figure.

Tableau 3.8 : Distances Ni – N en Ångstrom faisant référence aux figures 3.18 et 3.19.

Distance	$(\text{AsPh}_4)_2\text{Ni}(\text{NCS})_4$	$\text{CatNi}(\text{NCS})_4$
Ni – N(1)	1.919 (4)	1.906 (6)
Ni – N(2)	1.921 (4)	1.908 (7)
Ni – N(3)	1.919 (4)	1.908 (7)
Ni – N(4)	1.921 (4)	1.937 (7)
moyenne	1.92	1.92

Note : En ce qui concerne la figure 3.18, N1A \equiv N (3) et N2A \equiv N (4).

Tableau 3.9 : Angle N(a) – Ni – N(b) faisant référence aux figures 3.18 et 3.19. Les angles sont indiqués en degré.

angle	$(\text{AsPh}_4)_2\text{Ni}(\text{NCS})_4$	$\text{CatNi}(\text{NCS})_4$
N(1) – Ni – N(2)	108.93 (19)	104.1 (3)
N(1) – Ni – N(3)	102.4 (3)	101.4 (2)
N(1) – Ni – N(4)	107.57 (19)	115.6 (3)
N(2) – Ni – N(3)	107.57 (19)	126.3 (3)
N(2) – Ni – N(4)	120.0 (3)	105.1 (3)
N(3) – Ni – N(4)	108.93 (19)	105.1 (3)

Note : En ce qui concerne la figure 3.18, N1A \equiv N (3) et N2A \equiv N (4).

3.4.2 Spectroscopie Raman

Le nombre de vibrations dans le cas d'une molécule non-linéaire composée de treize atomes, correspondant au $[\text{Ni}(\text{NCS})_4]^{2-}$, est de trente-trois. Dans le cas où cette molécule est de symétrie tétraédrique, certains de ces modes sont dégénérés et douze fréquences différentes, toutes observables en spectroscopie Raman, sont présentes. Trois de ces modes sont centrés sur le ligand (voir figure 3.20). Dans le cas du KNCS, les fréquences de ceux-ci sont [27] : 2053 cm^{-1} (ν_{CN}), 748 cm^{-1} (ν_{CS}) et 486 cm^{-1} (δ_{NCS}). Lorsque ce ligand est lié à un métal, ces fréquences de vibrations sont quelque peu différentes (voir tableau 3.10).

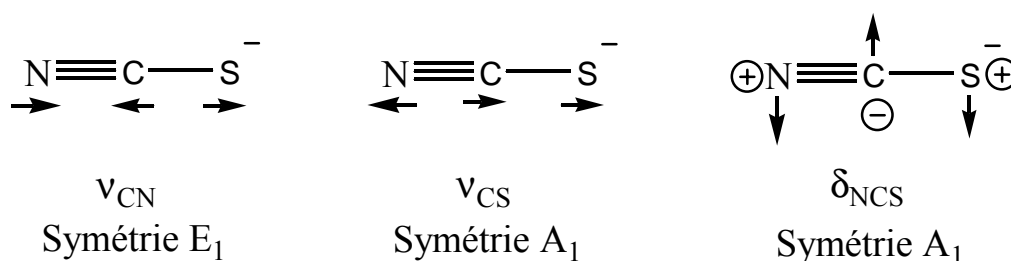


Figure 3.20 : Vibrations centrées sur le ligand NCS^- .

Les figures 3.21 et 3.22 présentent les spectres Raman des composés $(\text{AsPh}_4)_2\text{Ni}(\text{NCS})_4$ et de $\text{CatNi}(\text{NCS})_4$ respectivement. Les spectres des contre-ions sont aussi présentés dans le but d'identifier les vibrations dues aux complexes $[\text{Ni}(\text{NCS})_4]^{2-}$. En observant ces spectres, on remarque la présence de pics dans les régions de 470 et 830 cm^{-1} qui sont attribuables aux complexes $[\text{Ni}(\text{NCS})_4]^{2-}$. Ces valeurs sont comparées à celles de la littérature et le tout est présenté dans le tableau 3.10. Les figures 3.23 et 3.24 incluent la région attendue des fréquences $\nu_{\text{Ni-NCS}}$.

Tableau 3.10 : Fréquences de vibration impliquant le ligand NCS^- . Les valeurs sont en cm^{-1} .

Composé	ν_{CN}	ν_{CS}	δ_{NCS}	$\nu_{\text{Ni-NCS}}$
Littérature ^a	< 2050	780-860	~480	276-291
$(\text{AsPh}_4)_2\text{Ni}(\text{NCS})_4$	2070-2120	820-837	460-475	266 et 288
$\text{CatNi}(\text{NCS})_4$	2066-2116	792-845	469	259 et 280
KNCS	2053	748	486	-----

a - Basé sur plusieurs cas expérimentaux[27].

En examinant le tableau 3.10, on remarque que les fréquences d'élongation ν_{CN} et ν_{CS} pour $(\text{AsPh}_4)_2\text{Ni}(\text{NCS})_4$ et $\text{CatNi}(\text{NCS})_4$ sont plus élevées que pour le KNCS. Par contre, dans le cas de la vibration de déformation δ_{NCS} , c'est le contraire qui est observé. D'autre part, en ce qui concerne la vibration ν_{CN} , les valeurs obtenues pour les tétrathiocyanates du nickel(II) sont plus élevées que celles de la littérature. Pour ce qui est de la vibration d'élongation $\nu_{\text{Ni-NCS}}$, on observe deux vibrations dans la région attendue en littérature[31]. Enfin, dans le cas du $\text{CatNi}(\text{NCS})_4$ on remarque la présence d'un pic à 126 cm^{-1} (voir figure 3.24) qui est probablement dû à une autre combinaison vibrationnelle du ligand NCS^- avec le métal.

D'autre part, on remarque des différences notables dans les vibrations d'étirement antisymétriques centrés sur le ligand (ν_{CN}) se situant dans la région de 2100 cm^{-1} pour ces deux composés (voir figure 3.25). En effet, dans le cas du $\text{CatNi}(\text{NCS})_4$ on observe quatre pics, correspondant aux quatre ligands NCS^- , alors que dans le cas du $(\text{AsPh}_4)_2\text{Ni}(\text{NCS})_4$ on en voit trois (dont un possédant un épaulement). Le complexe $[\text{Ni}(\text{NCS})_4]^{2-}$ possède un axe de rotation C_2 dans le composé $(\text{AsPh}_4)_2\text{Ni}(\text{NCS})_4$ alors qu'il n'y a aucun éléments de symétrie dans le produit $\text{CatNi}(\text{NCS})_4$. Ceci implique que la dégénérescence de ce mode vibrationnel est plus élevée pour le composé $(\text{AsPh}_4)_2\text{Ni}(\text{NCS})_4$. Par contre, selon cet élément de symétrie, on devrait s'attendre à deux pics distincts et non à trois tel qu'observé. Ceci implique qu'il y a d'autres facteurs qui influencent l'énergie de ce mode de vibration. Parmi ceux-ci on peut penser aux angles $\text{N} \equiv \text{C} - \text{S}$ et $\text{Ni} - \text{N} \equiv \text{C}$ ainsi qu'aux ponts hydrogène. Les interactions intermoléculaires

peuvent aussi influencer l'énergie des vibrations. La position exacte de ces pics est donnée dans le tableau 3.11. En observant ce tableau, on remarque que l'écart le plus important est pour le pic 2.

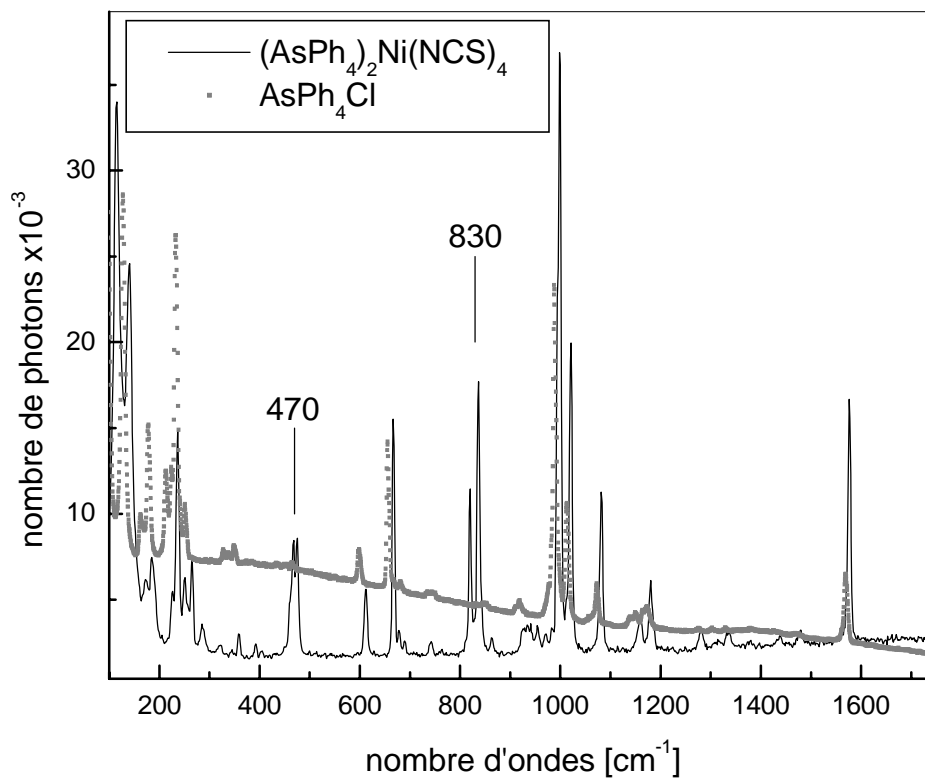


Figure 3.21 : Spectre Raman, à 77 K, du $(\text{AsPh}_4)_2\text{Ni}(\text{NCS})_4$ (laser 514 nm) et du AsPh_4Cl (laser 782 nm) de 100 à 1750 cm^{-1} .

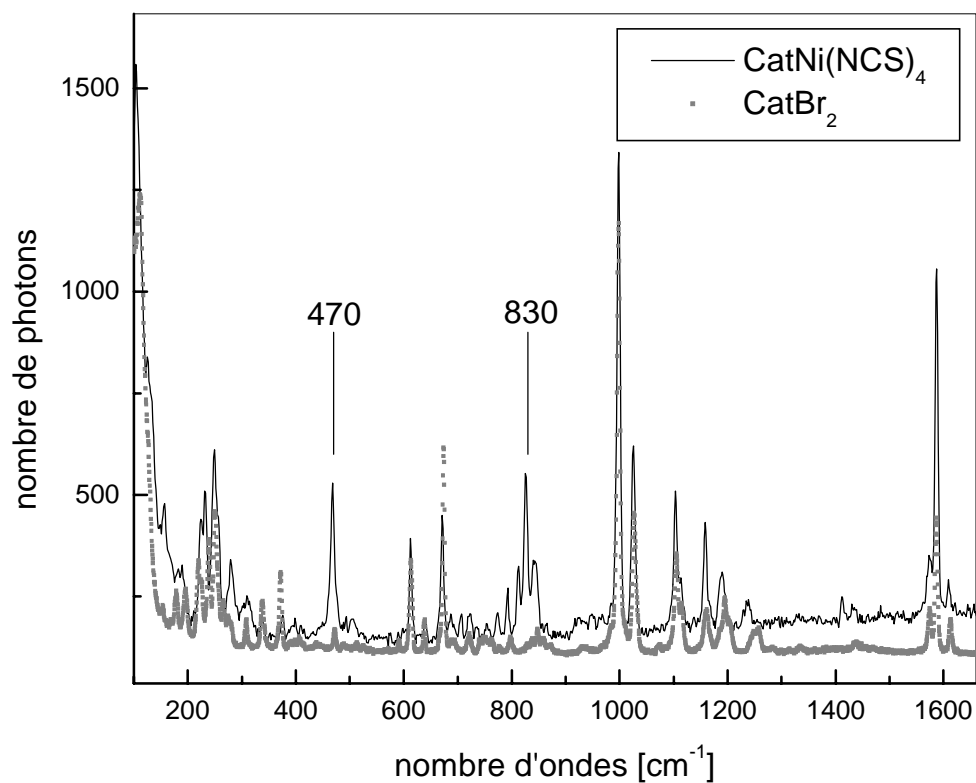


Figure 3.22 : Spectre Raman, à 77 K, du CatNi(NCS)_4 (laser 514 nm) et du CatBr_2 (laser 782 nm) de 100 à 1700 cm^{-1} .

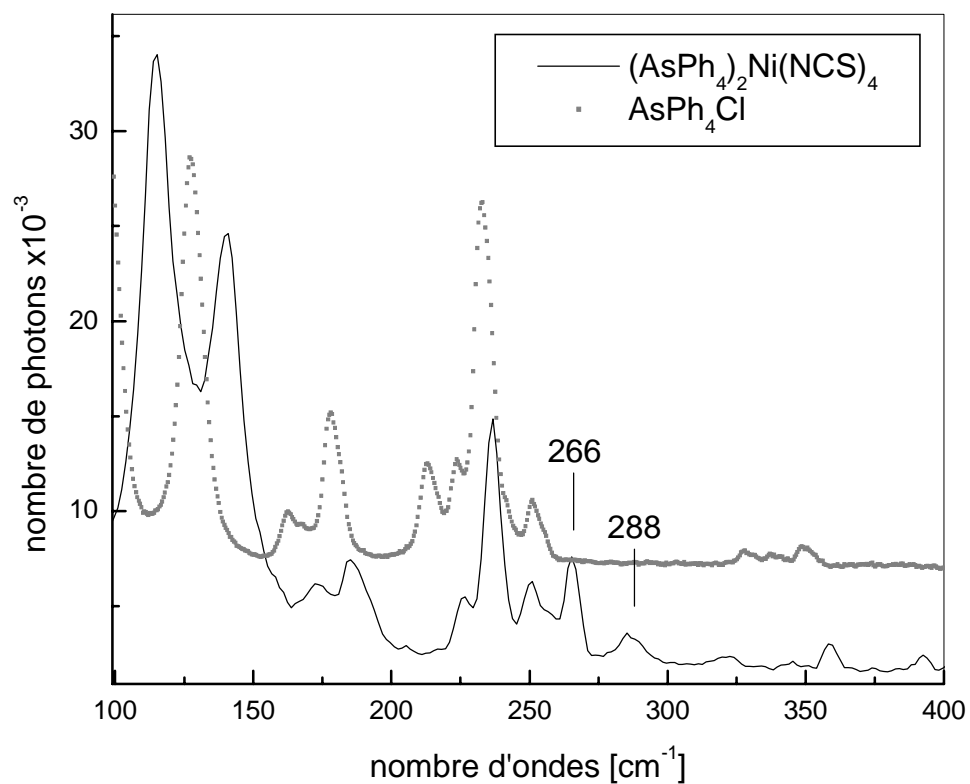


Figure 3.23 : Spectre Raman, à 77 K, du $(\text{AsPh}_4)_2\text{Ni(NCS)}_4$ (laser 514 nm) et du AsPh_4Cl (laser 782 nm) de 100 à 400 cm^{-1} .

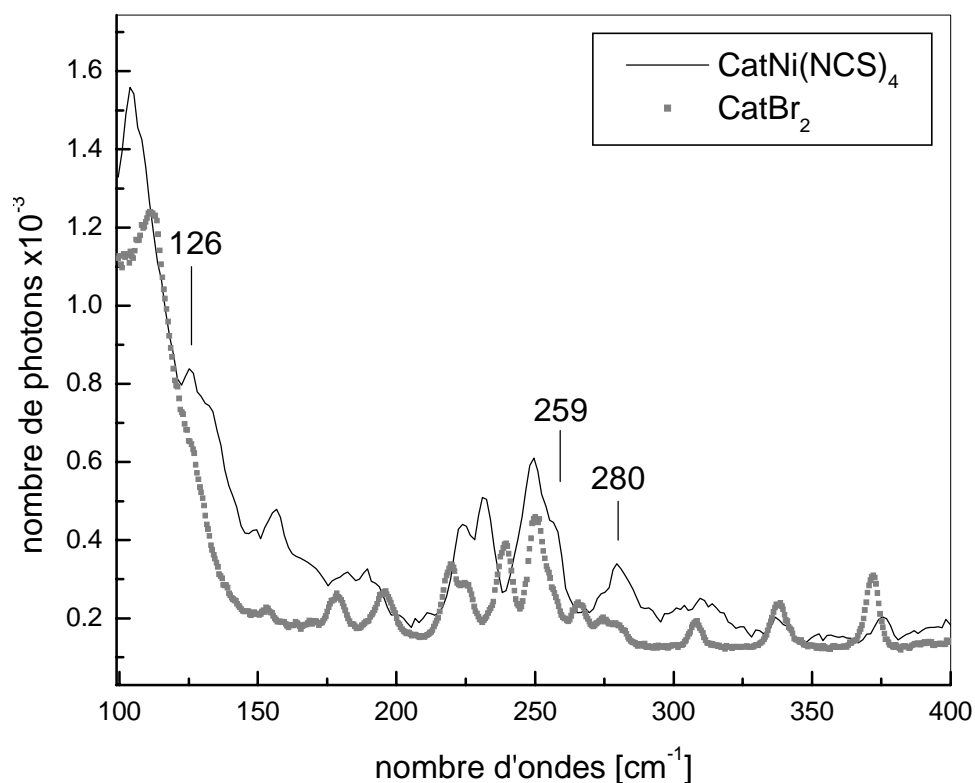


Figure 3.24 : Spectre Raman, à 77 K, du CatNi(NCS)_4 (laser 514 nm) et du CatBr_2 (laser 782 nm) de 100 à 400 cm^{-1} .

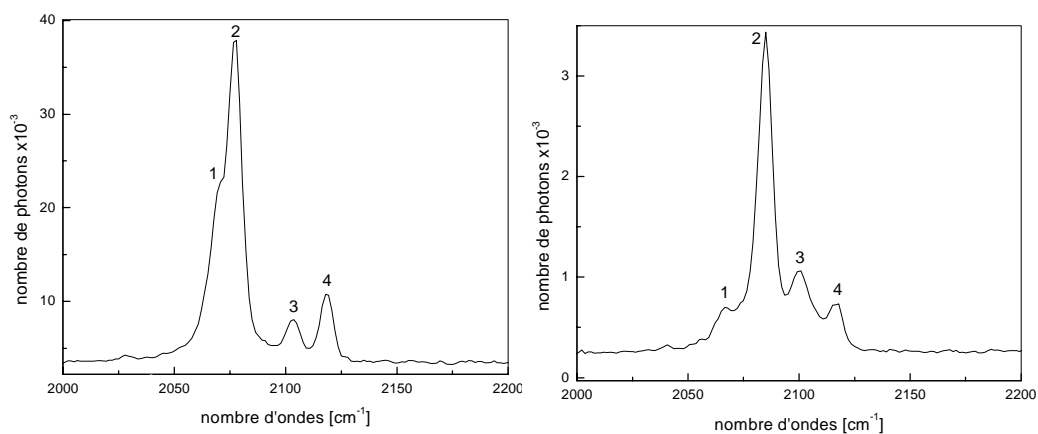


Figure 3.25 : Spectre Raman à 77 K avec laser 514 nm du $(\text{AsPh}_4)_2\text{Ni(NCS)}_4$ (à gauche) et du CatNi(NCS)_4 (à droite).

Tableau 3.11 : Fréquences des vibrations observées à la figure 3.25. Les valeurs sont en cm^{-1} .

Composé	Pic 1	Pic 2	Pic 3	Pic 4
$(\text{AsPh}_4)_2\text{Ni(NCS)}_4$	2071 ^a	2077	2103	2119
CatNi(NCS)_4	2067	2086	2101	2116

a- Correspond à l'épaule de la bande la plus basse en énergie.

3.4.3 Spectroscopie d'absorption

Étant donné que la géométrie de coordination autour du nickel(II) pour les composés $(\text{AsPh}_4)_2\text{Ni}(\text{NCS})_4$ et $\text{CatNi}(\text{NCS})_4$ est approximativement tétraédrique, un diagramme Tanabe-Sugano pour un complexe d^2 en coordination octaédrique est utilisé pour l'analyse des spectres d'absorption de ces complexes. En tenant compte de toutes les perturbations de ce système, déformation par rapport à un tétraèdre parfait et couplage spin-orbite, la symétrie de tous les états devient A. Cette situation rend plus difficile l'attribution des bandes dans le spectre d'absorption à partir du modèle AOM. L'analyse du spectre d'absorption du $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ est donc utilisée en tant que modèle de base pour l'étude de la spectroscopie d'absorption du complexe $[\text{Ni}(\text{NCS})_4]^{2-}$.

Les spectres d'absorption du $(\text{AsPh}_4)_2\text{Ni}(\text{NCS})_4$ et $\text{CatNi}(\text{NCS})_4$ sont présentés à la figure 3.26. Étant donné la difficulté d'obtenir des cristaux convenables pour la spectroscopie d'absorption en phase solide sur monocristaux, seuls des spectres de réflectance à température ambiante ont été obtenus. La forme générale des deux spectres est semblable dans les deux cas mais la position des bandes est quelques peu différente. Une attribution des paramètres du champ des ligands (avec le logiciel AOMX) est faite dans le cas du $(\text{AsPh}_4)_2\text{Ni}(\text{NCS})_4$ à partir des données cristallographiques et spectroscopiques, et le résultat est présenté à la figure 3.27. Les maxima des bandes d'absorption expérimentales utilisés pour affiner ces paramètres sont présentés dans le tableau 3.12. Les paramètres e_σ et e_π utilisés, caractéristiques du ligand NCS^- , sont identiques à ceux qui ont été déterminés pour le $(\text{Et}_4\text{N})_4\text{Ni}(\text{NCS})_6$ (voir sections 4.3 et 4.4). La constante de couplage spin-orbite ζ choisie est la même que pour $[\text{NiCl}_4]^{2-}$. Les paramètres B et C ont été affinés par le logiciel. À notre connaissance, les paramètres du champ des ligands pour le complexe $[\text{Ni}(\text{NCS})_4]^{2-}$ n'ont pas été déterminés dans la littérature. En ce qui concerne la première transition (vers 4800 cm^{-1}), on note la présence d'un épaulement situé à une énergie plus élevée d'environ 2100 cm^{-1} . Ceci correspond probablement à la transition ${}^3\text{T}_1({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_2({}^3\text{F})$ accompagnée d'une transition vibrationnelle centrée sur le ligand tel qu'observé dans le spectre Raman de ce composé (voir figure 3.25).

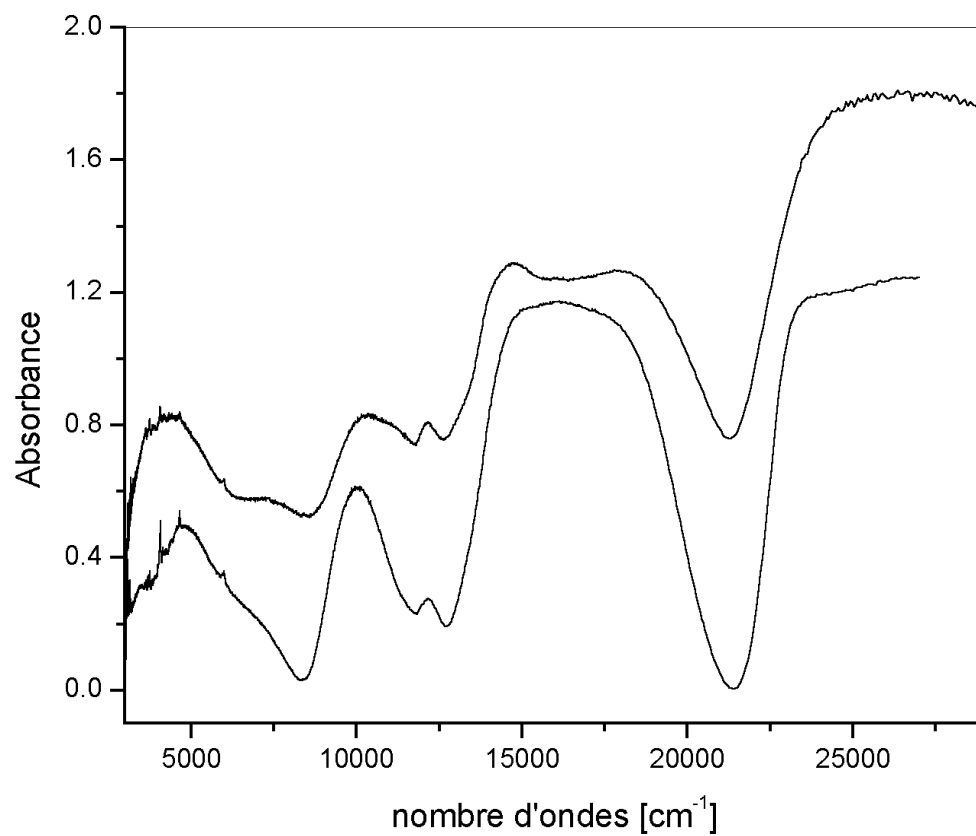


Figure 3.26 : Spectre d'absorption en phase solide à 300 K du CatNi(NCS)_4 (trace du haut) et du $(\text{AsPh}_4)_2\text{Ni(NCS)}_4$ (trace du bas).

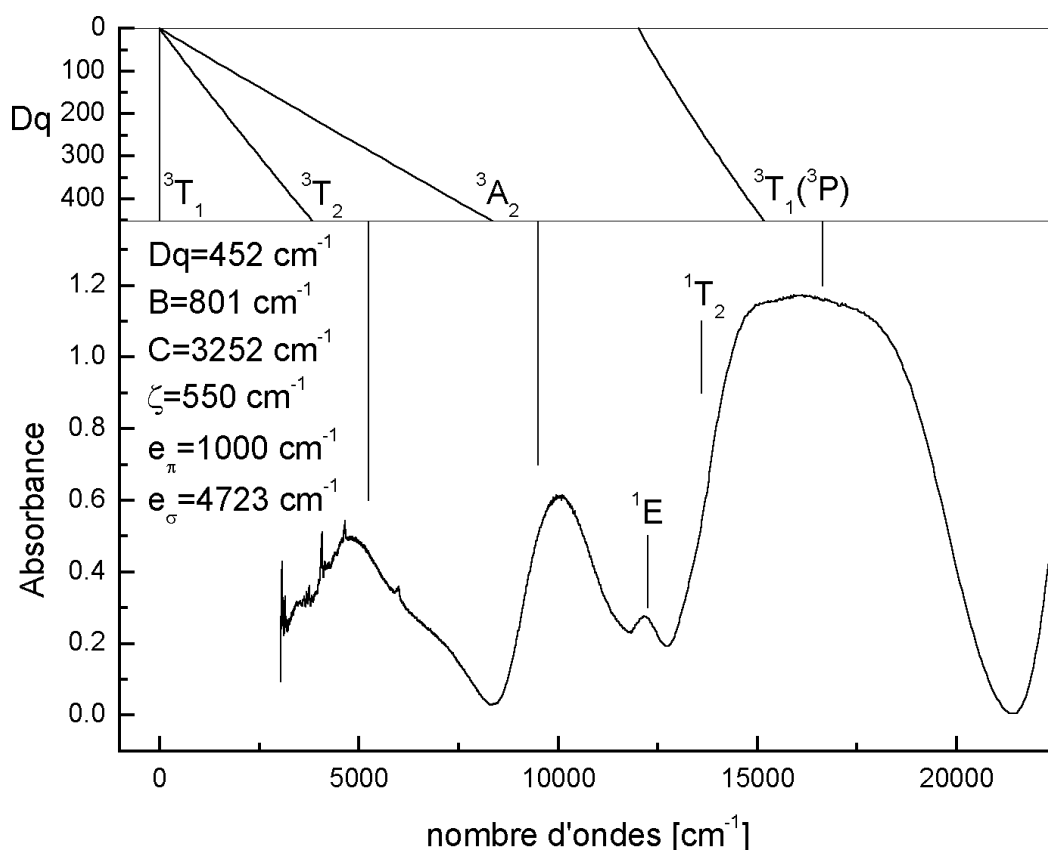


Figure 3.27 : En haut : Diagramme Tanabe-Sugano (calculé à partir des équations 3.1 à 3.4). En bas : Spectre d'absorption du $(\text{AsPh}_4)_2\text{Ni}(\text{NCS})_4$ en phase solide à 300 K et résultat du calcul effectué par la méthode AOM en tenant compte de la déformation (tétraèdre non parfait) et du couplage spin-orbite.

Tableau 3.12 : Données expérimentales servant au calcul des états excités présenté à la figure 3.27

État excité	Énergie exp. (en cm^{-1})	Poids
$(^3F)^3A_2$	10030	1.0
$(^3F)^3T_2$	4817	1.0
$(^1D)^1T_2$	12165	0.8
$(^3P)^3T_1(28)^a$	15600	0.2
$(^3P)^3T_1(34)^a$	17700	0.2

a : Fait référence au 28e et 34e état électronique excité, en ordre énergétique croissant, considérant le champ cristallin et le couplage spin-orbite.

3.5 Comparaison des géométries octaédrique et tétraédrique.

3.5.1 Introduction

Le but de ce chapitre est de déterminer une combinaison de valeurs e_π et e_σ (voir figure 3.8) pour le ligand NCS^- à partir du spectre d'absorption du composé $(\text{Et}_4\text{N})_4\text{Ni}(\text{NCS})_6$. De cette façon, ces paramètres peuvent être utilisés pour l'analyse du spectre d'absorption du complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4-}$ (voir chapitre 4), ce qui simplifie grandement les calculs. Ces paramètres e_π et e_σ sont aussi utilisés pour analyser les spectres d'absorption des complexes $[\text{Ni}(\text{NCS})_4]^{2-}$ (voir section 3.4.3). Cette procédure nous mène à des valeurs fiables pour les paramètres du modèle AOM.

Le complexe $[\text{Ni}(\text{NCS})_6]^{4-}$ a été cristallisé avec certains contre-ions tels : $((\text{CH}_3)_4\text{N})^+$ [17], $(\text{Et}_3\text{NH})^+$ [18] et $(\text{H}_2\text{Et}_5\text{dien})^{2+}$ [31] où $\text{H}_2\text{Et}_5\text{dien}^{2+} = 1,1,4,7,7$ -pentaethyldiethylenetriammonium (2+). Dans tous ces cas, les angles $\text{N(a)} - \text{Ni} - \text{N(b)}$ les plus différents de 90° , l'angle pour un octaèdre parfait, sont 89.0° et 90.5° . La structure du composé $(\text{Et}_4\text{N})_4\text{Ni}(\text{NCS})_6$ n'est pas rapporté en littérature. Par contre, à la lumière des structures rapportées en littérature, la géométrie du complexe $[\text{Ni}(\text{NCS})_6]^{4-}$ dans le composé $(\text{Et}_4\text{N})_4\text{Ni}(\text{NCS})_6$ est considérée comme étant octaédrique (voir figure 3.28).

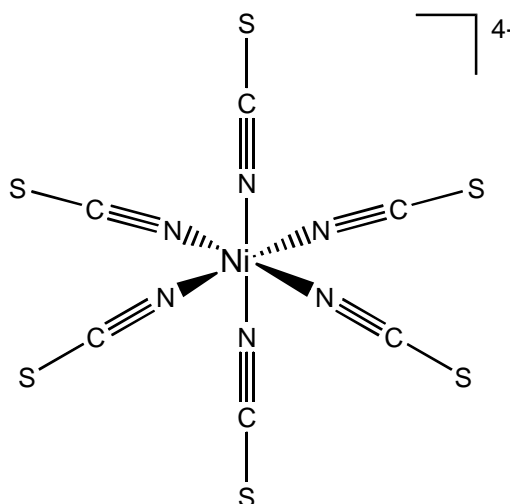


Figure 3.28 : Complexe $[\text{Ni}(\text{NCS})_6]^{4-}$ en coordination octaédrique.

3.5.2 Spectroscopie Raman

Le nombre de vibrations d'une molécule non-linéaire composée de dix-neuf atomes, comme par exemple le $[\text{Ni}(\text{NCS})_6]^{4-}$ est de 51. Dans le cas où cette molécule est de symétrie octaédrique, certains de ces modes sont dégénérés, ce qui mène à dix-neuf différentes fréquences de vibration. Parmi celles-ci, neuf sont observables en spectroscopie Raman.

La figure 3.29 montre le spectre Raman du $(\text{Et}_4\text{N})_4\text{Ni}(\text{NCS})_6$ à 77 K ainsi que celui du Et_4NCl . On observe des pics à 212, 420, 475, 786 et 2120 cm^{-1} , qui sont attribués au complexe $[\text{Ni}(\text{NCS})_6]^{4-}$. La nature de ces pics ressemble au cas du complexe $[\text{Ni}(\text{NCS})_4]^{2-}$ (voir section 3.4.2). La fréquence de 212 cm^{-1} correspond probablement à la vibration d'étirement $\nu_{\text{Ni-NCS}}$. Celle-ci est donc à plus basse fréquence que pour le complexe tétraédrique. On observe aussi deux pics (420 et 475 cm^{-1}) dans la région des vibrations de déformation δ_{NCS} . Le pic à 420 cm^{-1} est probablement dû à une vibration du contre-ion qui possède une fréquence différente en présence du complexe $[\text{Ni}(\text{NCS})_4]^{2-}$.

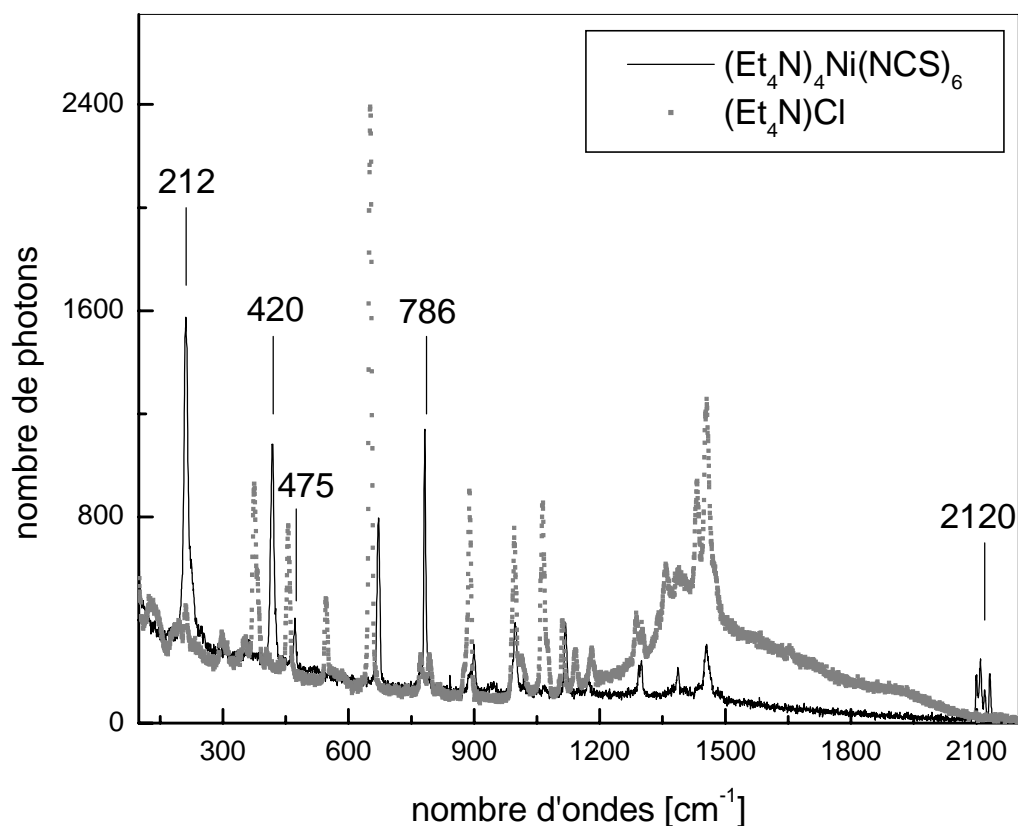


Figure 3.29 : Spectre Raman, à 77 K, du $(\text{Et}_4\text{N})_4\text{Ni}(\text{NCS})_6$ et du Et_4NCl (laser 782 nm) de 100 à 1600 cm^{-1} .

3.5.3 Spectroscopie d'absorption

Le spectre d'absorption d'un composé du nickel(II) en coordination octaédrique peut être interprété à l'aide d'un diagramme Tanabe-Sugano pour un complexe de configuration d^8 . Les principales équations servant à construire ce diagramme sont les suivantes[14] :

$$E(^3A_{2g}(F)) = -12 Dq \quad (3.11)$$

$$E(^3T_{2g}(F)) = -2 Dq \quad (3.12)$$

$$E(^3T_{1g}(F)) = (15/2)B + 3Dq - 1/2 [(15B - 6Dq)^2 + 64(Dq)^2]^{1/2} \quad (3.13)$$

$$E(^3T_{1g}(P)) = (15/2)B + 3Dq + 1/2 [(15B - 6Dq)^2 + 64(Dq)^2]^{1/2} \quad (3.14)$$

La description des paramètres utilisés dans ces équations est la même que pour les équations 3.1 à 3.4 (voir section 3.2.3). Les équations 3.11 à 3.14 ont été calculés

avec un rapport C/B de 4. Une valeur approximative de $10Dq$ peut donc être obtenue en utilisant l'équation 3.15, ceci correspond à la bande d'absorption la plus basse en énergie.

$$10Dq = E(^3T_{2g}(F)) - E(^3A_{2g}(F)) = E_{\max} [^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{2g}(F)] \quad (3.15)$$

La valeur de $10Dq$ ainsi obtenue peut être remplacée dans l'équation 3.16 pour obtenir une valeur de B . Le résultat de ces calculs est présenté dans le tableau 4.1.

$$B = \frac{\sqrt{E^2 - 64Dq^2} + 6Dq}{15} \quad (3.16)$$

$$\text{où : } E = E_{\max} [^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(P)] - E_{\max} [^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(F)]$$

Tableau 3.13 : Calcul de Dq et de B à partir des équations 3.11 à 3.14. Les valeurs sont exprimées en cm^{-1} .

$E(^3T_{2g}(F))^a$	$E(^3T_{1g}(F))^a$	$E(^3T_{1g}(P))^a$	Dq	B
10000	16480	26540	1000	807

a : Écart énergétique avec l'état fondamental ($^3A_{2g}$) tiré du spectre d'absorption expérimental.

Cette méthode d'attribution des paramètres du champ des ligands ne tient pas compte de la contribution du couplage spin-orbite (voir tableau 3.14). Un calcul tenant compte de ce paramètre a donc été effectué avec le logiciel AOM. Les paramètres constants pour ce calcul sont la constante de couplage spin-orbite ζ et la structure du complexe. Les paramètres variables sont B , C , e_π et e_σ . Le résultat obtenu est présenté à la figure 3.30. Les valeurs des paramètres du champ des ligands ainsi obtenues sont quelques peu différentes de celles obtenues à partir des équations 3.11 à 3.16. Enfin, il est important de noter que les valeurs de e_π et e_σ ainsi obtenues sont identiques à celles utilisées pour l'analyse du spectre d'absorption du composé $(\text{AsPh}_4)_2\text{Ni}(\text{NCS})_4$. Ceci implique que cette combinaison de valeurs en est une possible pour bien décrire la liaison entre le nickel(II) et les ligands NCS^- liés par l'atome d'azote. Celles-ci pourront donc être réutilisées pour l'analyse des spectres d'absorption du complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4-}$ (voir chapitre 4).

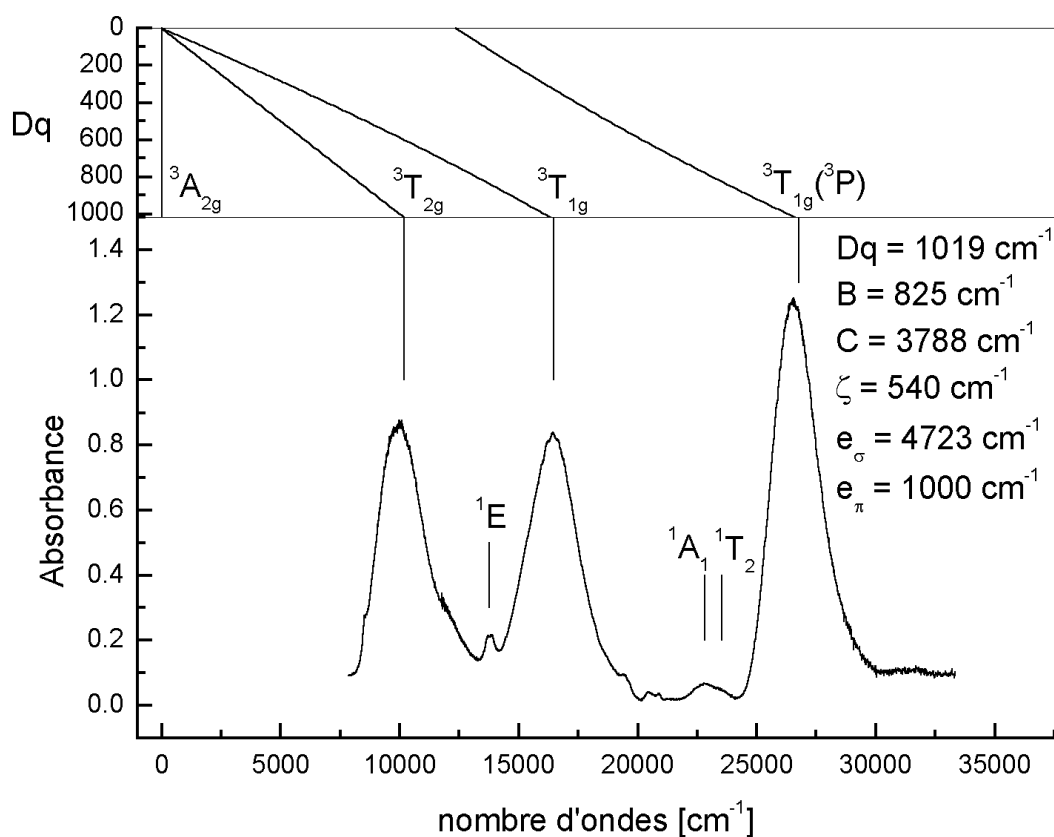


Figure 3.30 : En haut : Diagramme Tanabe-Sugano. (calculé à partir des équations 3.11 à 3.14). En bas : Spectre d'absorption du $(\text{Et}_4\text{N})_4\text{Ni}(\text{NCS})_6$ en phase solide à 5 K et résultat du calcul effectué par la méthode AOM.

Tableau 3.14 : Évolution des états électroniques excités du nickel(II) en fonction de différentes perturbations^(a).

Ion libre ^(b)	Complexe, symétrie O_h	Complexe, symétrie O_h , couplage spin-orbite
3F	$^3A_{2g}$	T_{2g}
	$^3T_{2g}$	$A_{2g}, E_g, T_{1g}, T_{2g}$
	$^3T_{1g}$	$A_{1g}, E_g, T_{1g}, T_{2g}$
1D	1E_g	E_g
	$^1T_{2g}$	T_{2g}
3P	$^3T_{1g}$	$A_{1g}, E_g, T_{1g}, T_{2g}$
1G	$^1A_{1g}$	A_{1g}
	$^1T_{1g}$	T_{1g}
	$^1T_{2g}$	T_{2g}
1S	$^1A_{1g}$	A_{1g}

a- Les états ne sont pas nécessairement placés en ordre énergétique. b- États électroniques (termes) du nickel(II) en phase gazeuse.

CHAPITRE 4 : SPECTROSCOPIE DES COMPLEXES BINUCLÉAIRES $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4-}$.

4.1 Introduction

Ce chapitre présente les structures ainsi que les résultats spectroscopiques obtenus pour le complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4-}$ dans les composés $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ et $\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$. L'attribution des spectres est essentielle dans le but d'établir des relations entre les propriétés spectroscopiques et magnétiques de ces complexes tel que discuté dans le chapitre 5. Cette analyse constitue aussi un modèle de base pour l'étude des propriétés thermochromiques de ces composés présentée au chapitre 6.

La détermination d'une combinaison de valeurs e_π et e_σ pour le ligand NCS^- , effectuée au chapitre 3, est essentielle à l'attribution des spectres d'absorption du complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4-}$ où chaque nickel(II) est coordonné au ligand NCS^- mais de deux façons différentes (par l'atome d'azote et par l'atome de soufre). Enfin, l'étude des spectres Raman des complexes thiocyanato de nickel(II) effectuée précédemment est très utile pour l'étude des nombreuses vibrations du complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4-}$.

4.2 Structures

Le complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4-}$ a été cristallisé avec Cat^{2+} et avec $(\text{AsPh}_4)^+$. Les structures de ces composés ont été résolues dans le cadre de ce projet, en collaboration avec Dominique Luneau CEA-Grenoble, et sont présentées aux figures 4.1 et 4.2 respectivement. Dans les deux cas, le complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4-}$ possède un centre d'inversion comme élément de symétrie. D'autre part, on remarque que la géométrie de coordination des ions nickel(II) dans le cas du $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ est près d'une pyramide à base carré alors que pour le $\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$, la symétrie autour du nickel(II) est un intermédiaire entre une pyramide à base carré et une bipyramide triangulaire. Les longueurs des liaisons Ni – N et Ni – S sont très semblables dans les deux cas, tel que montré dans le tableau 4.1. Les principaux angles sont aussi présentés dans le tableau 4.2. En observant ce tableau, on remarque que la principale différence entre ces deux

complexes est l'angle N(3) – Ni – S(1A). Les différences structurales du complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4-}$ dans ces deux composés se reflètent dans la spectroscopie Raman et d'absorption ainsi que dans les mesures magnétiques.

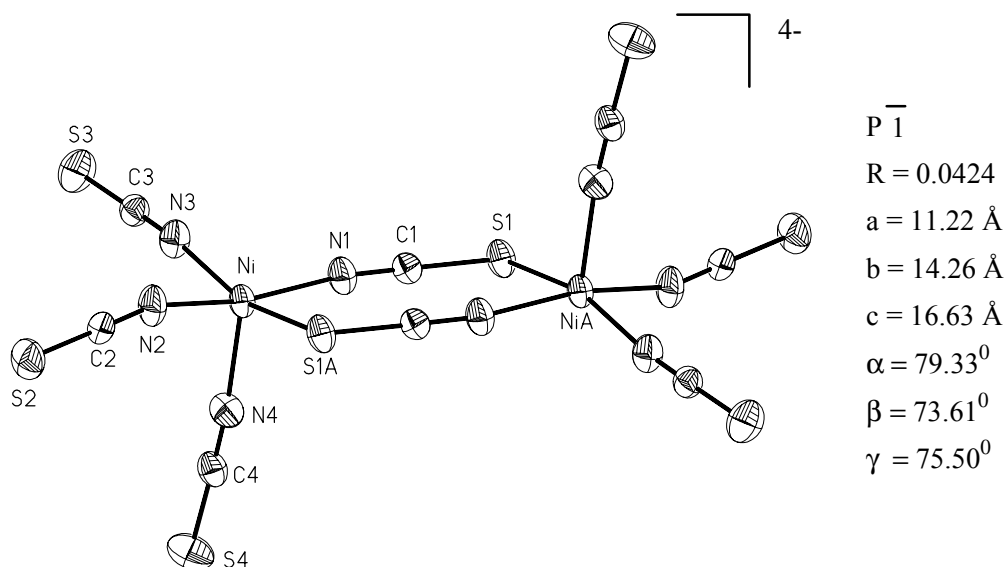


Figure 4.1 : Structure du complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4-}$ dans $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ à 300 K.

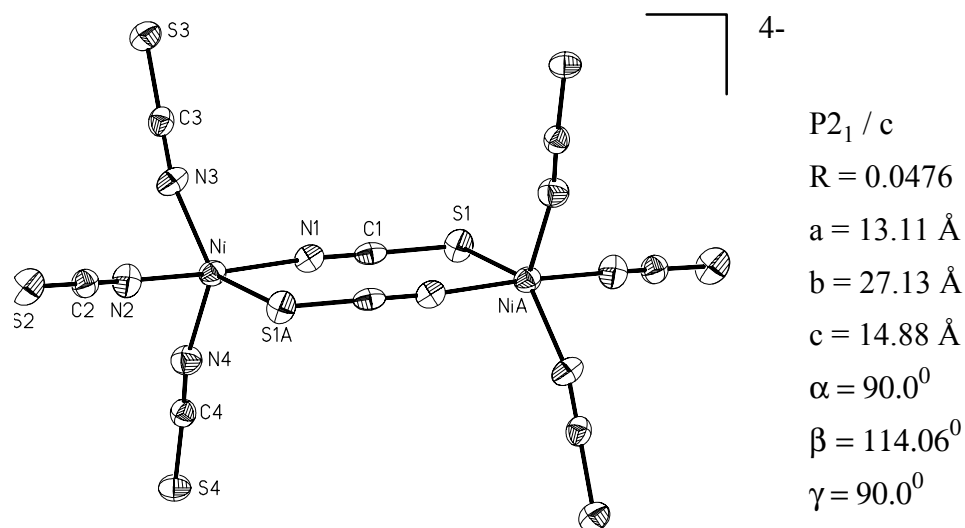


Figure 4.2 : Structure du complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4-}$ dans $\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ à 300 K. Note : les cristaux contiennent deux molécules de CH_3NO_2 par dimère.

Tableau 4.1 : Longueurs de liaison principales dans le complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4-}$ des composés $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ et $\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ à 300 K. Les longueurs sont en Å. La numérotation des atomes est donnée dans les figures 4.1 et 4.2.

Lien	$(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$	$\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$
Ni – N(1)	1.994 (2)	2.039 (4)
Ni – N(2)	1.990 (3)	2.016 (5)
Ni – N(3)	2.025 (3)	1.997 (4)
Ni – N(4)	1.983 (3)	1.997 (5)
Ni – S(1A)	2.5319 (9)	2.4846 (13)

Tableau 4.2 : Angles principaux dans le complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4-}$ des composés $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ et $\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ à 300K. Les angles sont en degrés. La numérotation des atomes est donnée dans les figures 4.1 et 4.2.

angle	$(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$	$\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$
N(4) – Ni – N(2)	96.19 (12)	96.81 (18)
N(4) – Ni – N(1)	97.12 (11)	91.76 (17)
N(2) – Ni – N(1)	165.46 (12)	169.81 (17)
N(4) – Ni – N(3)	99.22 (12)	110.36 (17)
N(2) – Ni – N(3)	91.51 (11)	92.17 (17)
N(1) – Ni – N(3)	92.11 (10)	89.99 (16)
N(4) – Ni – S(1A)	99.93 (9)	112.68 (12)
N(2) – Ni – S(1A)	81.17 (8)	80.95 (12)
N(1) – Ni – S(1A)	90.78 (7)	90.68 (11)
N(3) – Ni – S(1A)	160.11 (9)	136.91 (13)
C(1A) – S(1A) – Ni	104.36 (10)	105.25 (16)
C(1) – N(1) – Ni	165.9 (2)	165.4 (4)
C(2) – N(2) – Ni	162.7 (3)	169.5 (4)
C(3) – N(3) – Ni	173.7 (3)	164.1 (4)
C(4) – N(4) – Ni	172.1 (3)	169.1 (4)
N(1) – C(1) – S(1)	178.6 (3)	178.3 (5)
N(2) – C(2) – S(2)	179.3 (3)	179.4 (5)
N(3) – C(3) – S(3)	179.2 (3)	179.6 (5)
N(4) – C(4) – S(4)	178.6 (3)	177.5 (5)

% d'écart 1-4% , % d'écart 5% et +. Note : % d'écart est entre les angles des deux complexes.

4.3 Spectroscopie Raman

Le nombre de vibrations d'une molécule non-linéaire composée de 26 atomes, correspondant au $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4-}$, est de 78. Dans le cas où cette molécule possède un centre d'inversion, et appartient au groupe C_i , seulement 39 vibrations sont observables en spectroscopie Raman. En termes d'attribution des vibrations, le complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4-}$ est comparable au complexe

$[\text{Ni}(\text{NCS})_4]^{2-}$. Les différences majeures sont : les liaisons du nickel(II) avec un atome de soufre ainsi que la géométrie de coordination. Le complexe $[\text{Ni}(\text{NCS})_4]^{2-}$ constitue donc un bon modèle (voir section 3.4.2) pour l'attribution des spectres Raman du complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4-}$.

Les figures 4.3 et 4.4 montrent la région des vibrations Ni-NCS pour les composés $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ et $\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$. On note la présence de pics dans les environs de 260 et 273 cm^{-1} , attribuables au complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4-}$, pour les deux composés. Ces pics se situent dans la même région que les fréquences de vibration Ni-NCS pour le complexe $[\text{Ni}(\text{NCS})_4]^{2-}$ (voir figure 3.23 et 3.24) et elles sont probablement attribuables aux vibrations Ni-NCS. Normalement, la fréquence de vibration Ni-SCN attendue[31] est plus basse en énergie (vers 200 cm^{-1}). Par contre, dans le cas présent, le ligand NCS^- est pontant entre deux atomes de nickel(II), ce qui rend la situation différente de la littérature. On note tout de même la présence de pics aux environs de 139 et 150 cm^{-1} dans les deux composés.

Les figures 4.5 et 4.6 présentent la région des fréquences de vibration δ_{NCS} et ν_{CS} (voir section 3.4.2) du complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4-}$ dans les composés $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ et $\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$. En ce qui concerne le composé $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$, il semble clair que la fréquence de déformation δ_{NCS} est située à 469 cm^{-1} (voir figure 4.5). Pour ce qui est du composé $\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$, la situation semble être moins évidente, mais on remarque tout de même la présence d'un pic à 472 cm^{-1} , une fréquence semblable à celle observée pour le $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$. En ce qui concerne la vibration d'étirement ν_{CS} , on observe des pics dans les régions de 820 et 850 cm^{-1} pour le composé $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ qui semblent être attribuables au complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4-}$. Ceci correspond à la région attendue (780-860 cm^{-1}) pour ces vibrations. Dans le cas du $\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ (voir figure 4.6), on observe environ quatre pics entre 700 et 800 cm^{-1} qui sont attribués au complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4-}$. Les fréquences de ces vibrations se situent légèrement en bas de la région des fréquences attendues pour la vibration ν_{CS} . On observe aussi la présence d'un pic à 852 cm^{-1} comme dans le cas du $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$.

La figure 4.7 présente la région attendue des fréquences de vibrations ν_{CN} pour le complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4-}$. Les fréquences exactes de ces pics sont présentées au tableau 4.3. On note la présence de quatre pics correspondant aux quatre ligands NCS^- non-équivalents pour chaque nickel (en tenant compte du centre d'inversion). L'intensité de ces pics n'est pas comparable d'un composé à l'autre puisqu'elle dépend de l'orientation du cristal par rapport à la polarisation du laser.

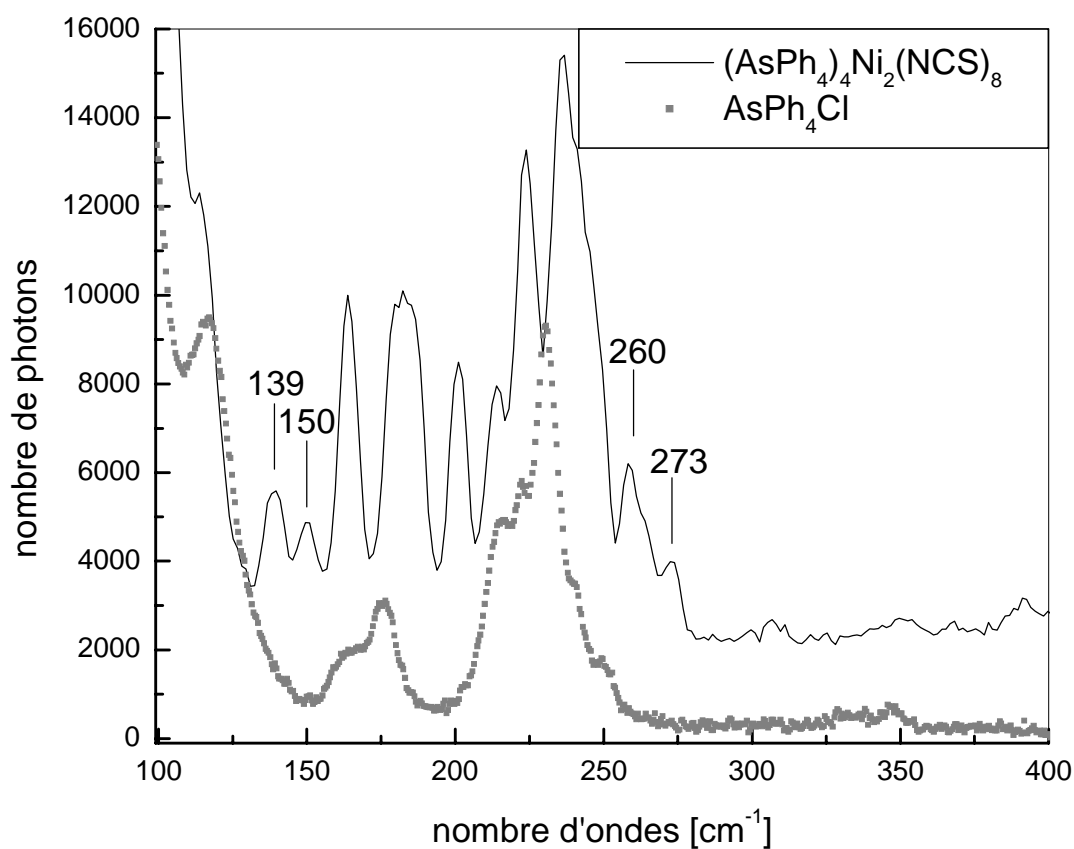


Figure 4.3 : Spectre Raman, à 77 K, du $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ (laser 514 nm) et du AsPh_4Cl (laser 782 nm) de 100 à 400 cm^{-1} .

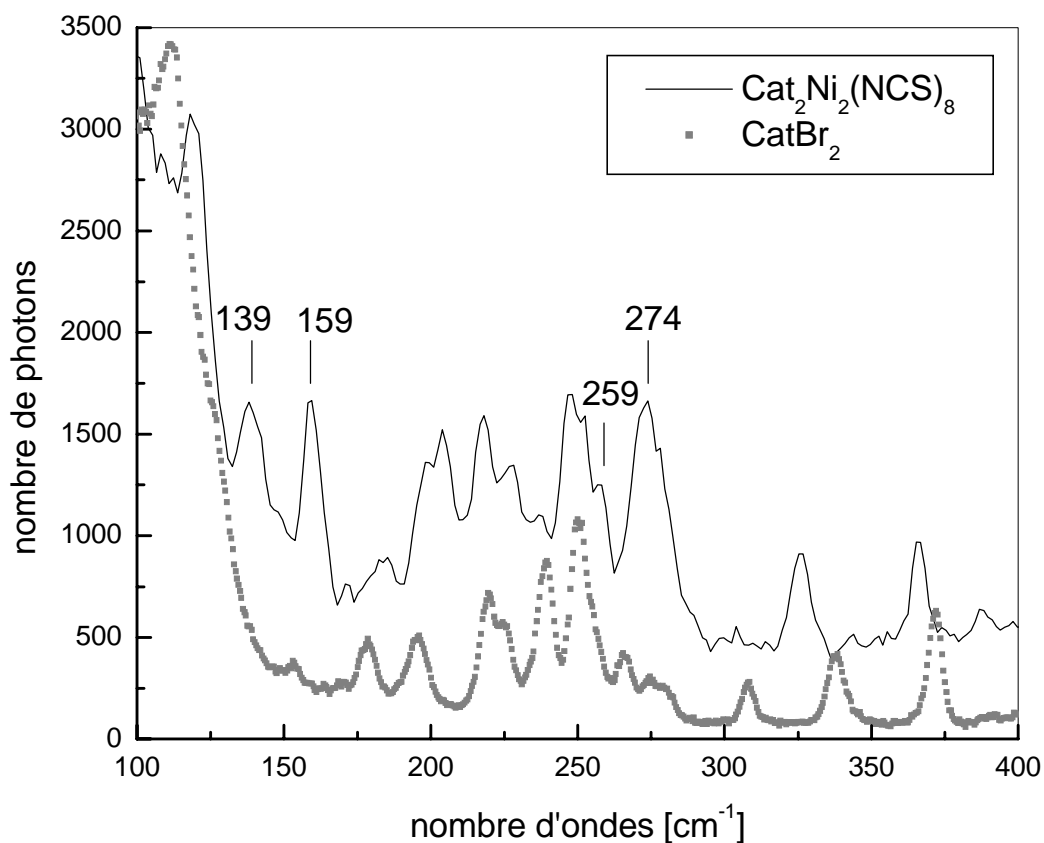


Figure 4.4 : Spectre Raman, à 77 K, du $\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ (laser 514 nm) et du Cat_2Br_2 (laser 782 nm) de 100 à 400 cm^{-1} .

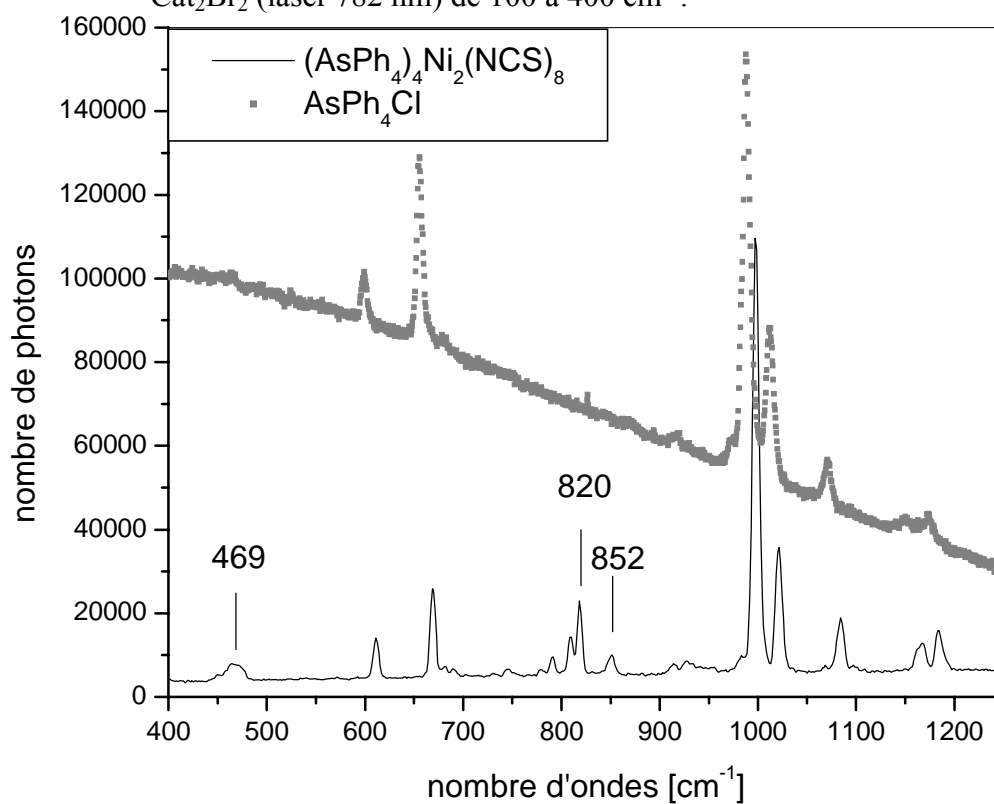


Figure 4.5 : Spectre Raman, à 77 K, du $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ (laser 514 nm) et du AsPh_4Cl (laser 782 nm) de 400 à 1250 cm^{-1} .

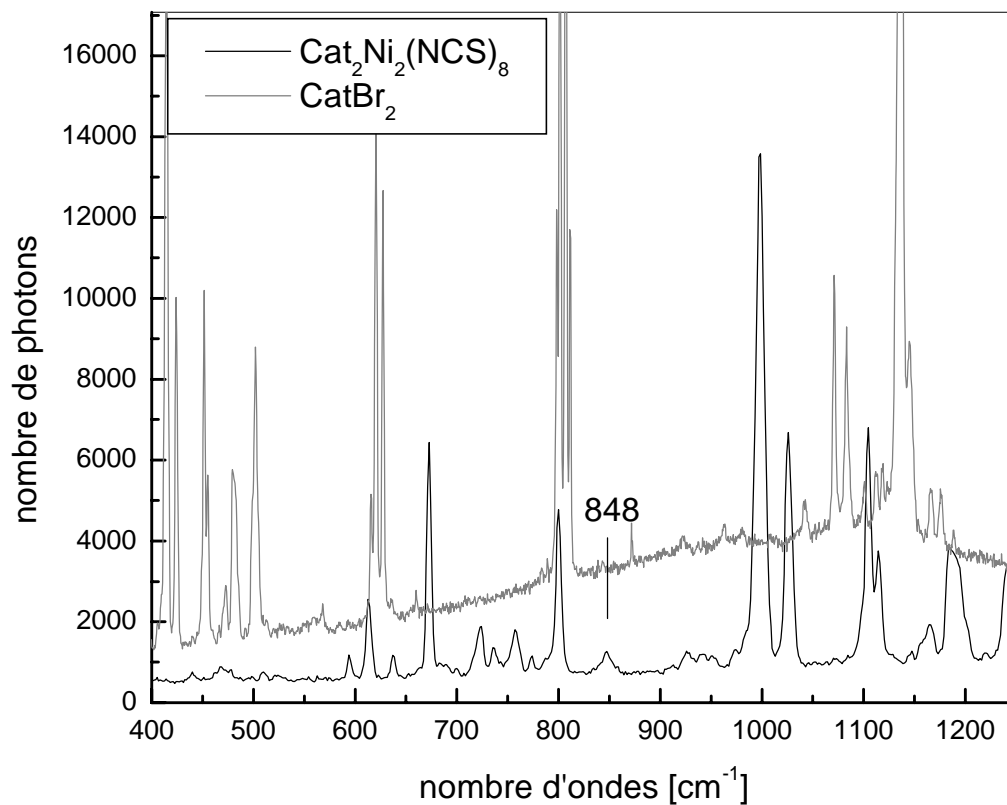


Figure 4.6 : Spectre Raman, à 77 K, du $\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ (laser 514 nm) et du CatBr_2 (laser 782 nm) de 400 à 1250 cm^{-1} .

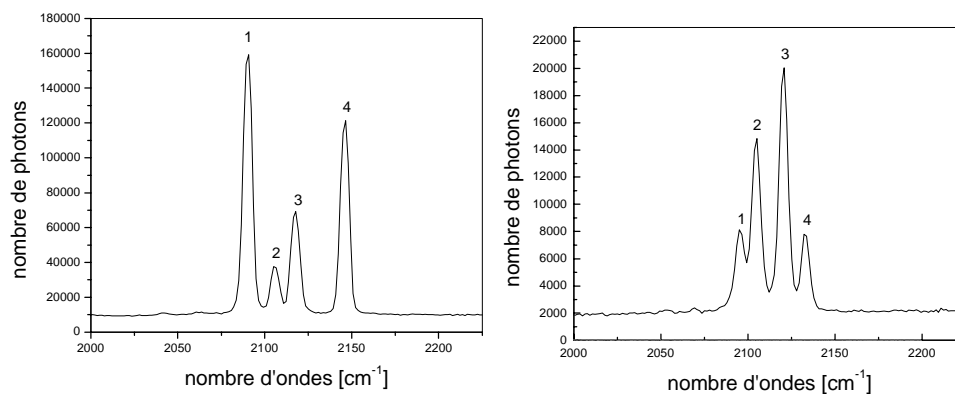


Figure 4.7 : Spectre Raman à 77 K avec laser 514 nm du $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}(\text{NCS})_8$ (à gauche) et du $\text{Cat}_2\text{Ni}(\text{NCS})_8$ (à droite).

Tableau 4.3 : Fréquences de vibration ν_{CN} du complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4-}$ présentées à la figure 4.7. Les valeurs sont en cm^{-1} .

Composé	Pic 1	Pic 2	Pic 3	Pic 4
$(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$	2090	2106	2118	2146
$\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$	2096	2105	2121	2133

4.4 Spectroscopie d'absorption

L'analyse du spectre d'absorption du composé $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ se fait en considérant, en approximation, une géométrie de coordination de forme pyramide à base carrée pour l'ion nickel(II). Un diagramme Tanabe-Sugano pour ce type de géométrie est présenté en littérature[14]. Dans ce cas-ci, l'attribution des bandes d'absorption est basée sur un article de la littérature[33] qui décrit l'étude du composé $[(\text{Ph}_2\text{MeAsO})_4\text{NiNO}_3]\text{NO}_3$ qui possède une géométrie pyramide à base carrée pour le nickel(II). Le tableau 4.4 présente l'évolution des états électroniques excités du nickel(II) en fonction de la déformation C_{4v} . Dans le cas où un des ligands situé dans le plan de la pyramide est différent des autres, tous les états excités de symétrie E se divisent en deux états distincts. Les paramètres du champ des ligands sont déterminés par calcul à l'aide du logiciel AOMX en considérant quatre ligands NCS^- liés par l'atome d'azote et un ligand SCN^- lié par l'atome de soufre ; le résultat de ce calcul est présenté dans le tableau 4.6. La figure 4.8 présente le spectre d'absorption du composé $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ ainsi que la position des maxima des bandes calculées à partir de la méthode AOM. Pour ce calcul, les quantités constantes sont : $e_\sigma(\text{N})$, $e_\pi(\text{N})$ (préalablement déterminés ; voir chapitre 3 figure 3.30) et ζ étant fixé à 0. Les paramètres variables sont B, C, $e_\sigma(\text{S})$ et $e_\pi(\text{S})$. Le tableau 4.5 présente les valeurs des maxima des bandes d'absorption expérimentales utilisés pour effectuer le calcul.

D'autre part, il n'existe pas d'équations analytiques pouvant être utilisées pour calculer les paramètres du champ des ligands approximatifs comme dans le cas des complexes octaédriques et tétraédriques.

Tableau 4.4 : Évolution des états électroniques excités du nickel(II) en fonction de la déformation C_{4v} . Les états ne sont pas placés en ordre énergétique.

Ion libre ^(a)	Complexe, symétrie C_{4v}
3F	$^3E, ^3B_2, ^3A_2, ^3E$
1D	$^1A_1, ^1B_1, ^1E, ^1B_2$
3P	$^3A_2, ^3E$
1G	$^1A_2, ^1A_1, ^1B_1, ^1E, ^1A_1, ^1E, ^1B_2$
1S	1A_1

a : États électroniques (termes) du nickel(II) en phase gazeuse.

Tableau 4.5 : Données expérimentales servant au calcul des états excités présentés à la figure 4.8.

État excité	Énergie exp. [cm^{-1}]	Pondération ^a
$(^3F) ^3E$ (1)	5220	1.0
$(^3F) ^3E$ (2)	6425	1.0
$(^3F) ^3B_2$	10142	1.0
$(^3F) ^3A_2$	11919	1.0
$(^3F) ^3E$ (3)	14040	1.0
$(^3F) ^3E$ (4)	14140	1.0
$(^3P) ^3A_2$	20964	1.0
$(^3P) ^3E$ (1)	23475	1.0
$(^3P) ^3E$ (2)	23755	1.0
$(^1D) ^1A_1$	12920 ^(b)	0.75
$(^1D) ^1B_1$	16500 ^(b)	0.75
$(^1D) ^1E$	17800	1.0

a : Pondération importante si le maximum de la bande d'absorption expérimentale peut être déterminé avec précision.

b : Maxima des bandes d'absorption déterminés à partir des spectres polarisés (voir figure 4.10).

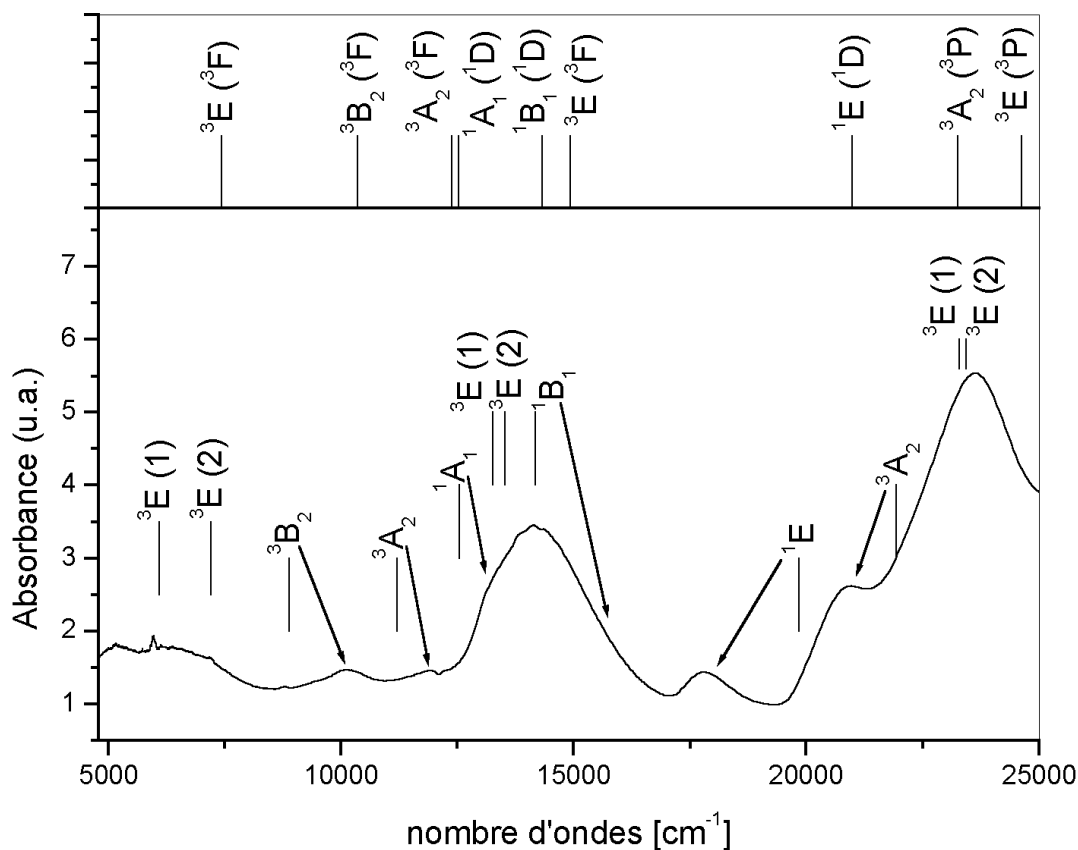


Figure 4.8 : En haut : Énergies des états calculés avec la méthode AOM en considérant cinq ligands identiques NCS^- liés par l'atome d'azote (voir tableau 4.6). En bas : Spectre d'absorption du $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ en phase solide à 5 K et résultat du calcul effectué par la méthode AOM en considérant un ligand différent dans la base de la pyramide. Note : Le tableau 4.6 présente les paramètres du champ des ligands utilisés dans ce calcul.

Tableau 4.6 : Paramètres du champ des ligands déterminés par la méthode AOM en considérant 4 ligands NCS^- liés par l'atome d'azote et un ligand NCS^- lié par l'atome de soufre. Les paramètres B et C résultant sont par la suite réutilisés pour calculer l'énergie des états montrés à la figure 4.8 (en haut). Note : les valeurs sont exprimées en cm^{-1} .

$e_\sigma(\text{N})^{(a)}$	$e_\pi(\text{N})^{(a)}$	$e_\sigma(\text{S})^{(b)}$	$e_\pi(\text{S})^{(b)}$	B	C	ζ
4723	1000	3987	1715	825	4020	0

a : ligand NCS^- lié par l'atome d'azote.

b : ligand NCS^- lié par l'atome de soufre.

En observant la figure 4.8, on voit que le calcul donne de bons résultats pour les états excités 3E provenant des termes 3F et 3P . Par contre, en ce qui concerne les autres états excités de spin 1, la corrélation est moins bonne. Il existe aussi un décalage énergétique important pour les états singulets 1B_1 et 1E . Enfin, les paramètres de Racah obtenus en littérature[33] pour le composé $[(Ph_2MeAsO)_4NiNO_3]NO_3$ sont : $B = 850 \text{ cm}^{-1}$, $C/B=4.5$ et $\zeta = -568 \text{ cm}^{-1}$ comparativement à $B = 825 \text{ cm}^{-1}$, $C = 4020 \text{ cm}^{-1}$, $C/B = 4.9$ et $\zeta = 0$ (fixé) pour le composé $(AsPh_4)_4Ni_2(NCS)_8$ (voir tableau 4.6).

Les spectres d'absorption polarisés du composé $(AsPh_4)_4Ni_2(NCS)_8$ ont aussi été mesurés dans le but de vérifier si l'attribution des bandes, établie dans cette étude, est en accord avec les polarisations observées. Le tableau 4.7 montre quelles transitions, de l'état fondamental vers l'état excité, sont permises par la règle de symétrie. Cette règle stipule que pour qu'une transition entre deux états soit permise, l'intégrale du moment de transition doit être totalement symétrique. Le produit des symétries implique les représentations irréductibles de l'état initial et de l'état final de la transition, ainsi que la représentation irréductible du dipôle électrique de la lumière. Ce dernier transforme comme (x,y,z) et peut être identifié facilement à partir des tables de caractères.

Tableau 4.7 : Analyse de symétrie des transitions, d'un état fondamental vers un état excité, dans le cas d'une molécule appartenant au groupe de symétrie C_{4v} et ayant un état fondamental de symétrie B_1 .

État fondamental	Dipôle	État excité
B_1	_____	A_1
B_1	_____	A_2
B_1	<u>$A_1(Z)$</u>	$B_1^{(a)}$
B_1	_____	B_2
B_1	<u>$E(x,y)$</u>	$E^{(b)}$

a : La transition vers l'état excité B_1 est permise et polarisée selon l'axe z.

b : La transition vers l'état excité E est permise et polarisée selon les axes x et y.

La figure 4.9 présente la structure du complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4-}$ dans le composé $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ ainsi que les axes cristallographiques a , b et c . Les spectres polarisés de la figure 4.10 ont été mesurés selon les axes a et b du cristal, qui correspondent aux directions d'extinction. De plus, tel que mentionné à la section 4.4, l'interprétation des spectres d'absorption de ce complexe se fait en considérant, en approximation, une géométrie de coordination pyramide à base carrée pour l'ion nickel(II). Le système de coordination x,y,z pour définir les étiquettes des orbitales moléculaires à caractère principal 3d est choisi de façon que l'axe z est approximativement parallèle à l'axe cristallographique a .

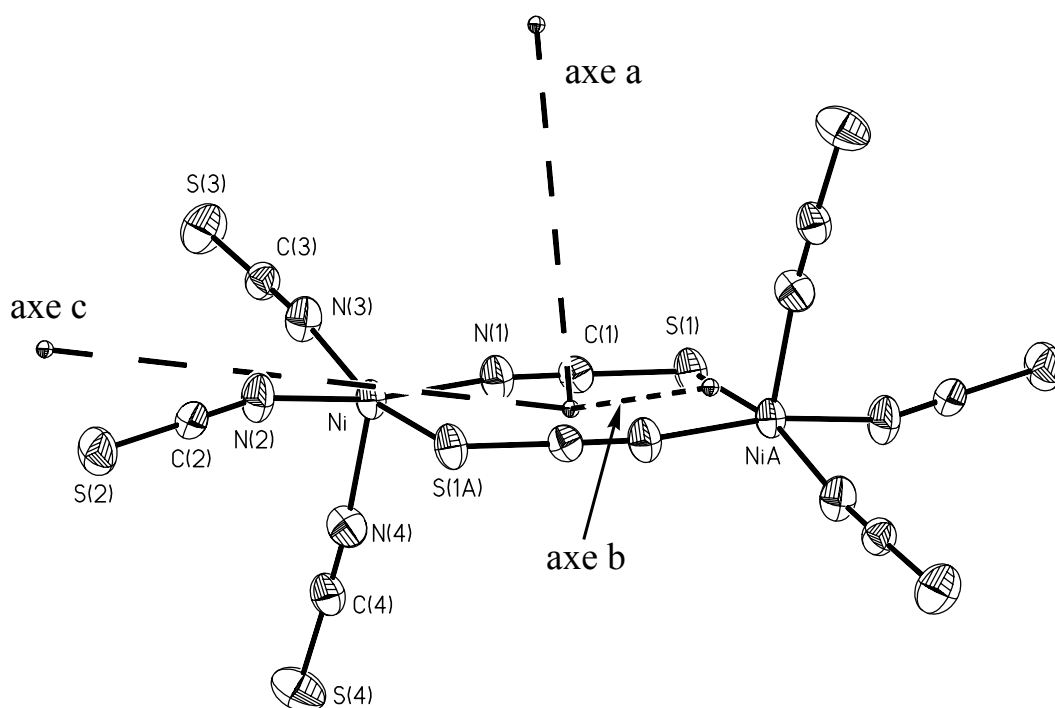


Figure 4.9 : Structure du complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4-}$ dans $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ à 300 K et axes de la maille cristallographique.

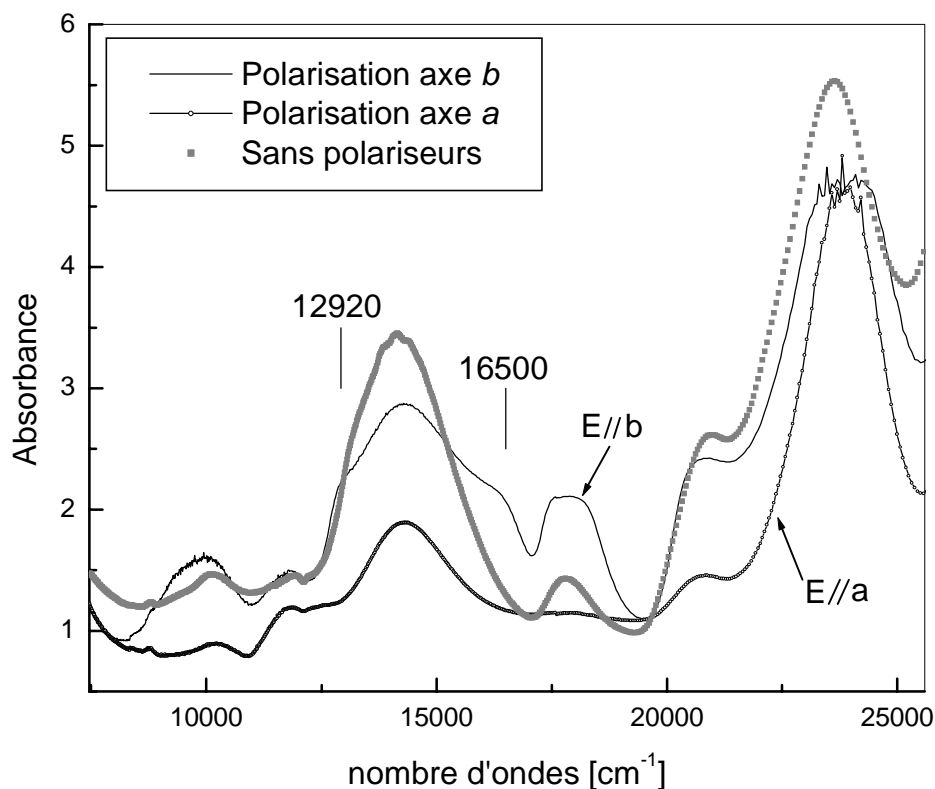


Figure 4.10 : Spectres d'absorption polarisés du $(\text{AsPh}_4)_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ en phase solide à 5 K. La courbe en trait continu du haut est la polarisation b alors que celle du bas est la polarisation a .

Selon l'analyse effectuée au tableau 4.7, les transitions de l'état fondamental 3B_1 vers les états excités 3E provenant des termes 3F et 3P devraient être plus intenses dans la polarisation parallèle à l'axe b que dans celle parallèle à l'axe a . Ceci correspond à ce qui est observé. Les transitions vers les états excités 3B_2 et 3A_2 , qui ne sont pas permises par la règle de symétrie, devraient avoir des intensités constantes dans les deux polarisations ; ce qui correspond à nos observations. Pour ce qui est des transitions vers les états singulet 1A_1 et 1B_1 , elles ne sont pas permises par la règle de symétrie. On remarque la présence de deux épaulements (à gauche et à droite) de la bande située à 14000 cm^{-1} . Ces épaulements correspondent bien aux transitions vers les états excités 1A_1 et 1B_1 . Le fait que ces transitions gagnent de l'intensité dans la polarisation parallèle à l'axe b ne correspond pas aux prédictions de l'analyse présentée dans le tableau 4.7. D'autre part, il a été démontré que dans le cas de certains composés tel : $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6\text{NO}_3$, $\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ et $\text{CsMgCl}_3:\text{CsNiCl}_3$ [33], que le couplage entre deux états excités permet à un des deux états de gagner de l'intensité à condition

que ces deux états soient de même symétrie. Lorsqu'on analyse le couplage spin-orbite de l'état excité 3E , on obtient les quatre états suivant : A_1 , A_2 , B_1 , B_2 . Il semble donc que l'augmentation d'intensité des transitions ${}^3B_1 \rightarrow {}^1A_1$ et ${}^3B_1 \rightarrow {}^1B_1$ pourrait être attribuable à un couplage avec les sous-états provenant de la transition ${}^3B_1 \rightarrow {}^3E$, lorsque la lumière est polarisée dans la direction de l'axe b du cristal. Enfin, on remarque que la transition ${}^3B_1 \rightarrow {}^1E$ (vers 17800 cm^{-1}) perd beaucoup d'intensité dans la polarisation parallèle à l'axe a tel que prévu dans le tableau 4.7.

La symétrie de coordination du nickel(II) dans le cas du composé $\text{Cat}_2\text{Ni}(\text{NCS})_8$ se situe entre la pyramide à base carrée et la bipyramide trigonale, ce qui rend l'interprétation du spectre d'absorption beaucoup plus difficile. En effet, plus la symétrie d'une molécule est basse, plus le nombre d'états électroniques distincts est grand et plus difficile est l'attribution des bandes d'absorption du composé. De plus, étant donné les difficultés rencontrées pour mesurer le spectre d'absorption d'un cristal du composé $\text{Cat}_2\text{Ni}(\text{NCS})_8$, le spectre obtenu n'est pas de très grande qualité (voir figure 4.11). On remarque quand même que l'allure générale de ce spectre est semblable à celle du spectre du composé $(\text{AsPh}_4)_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$.

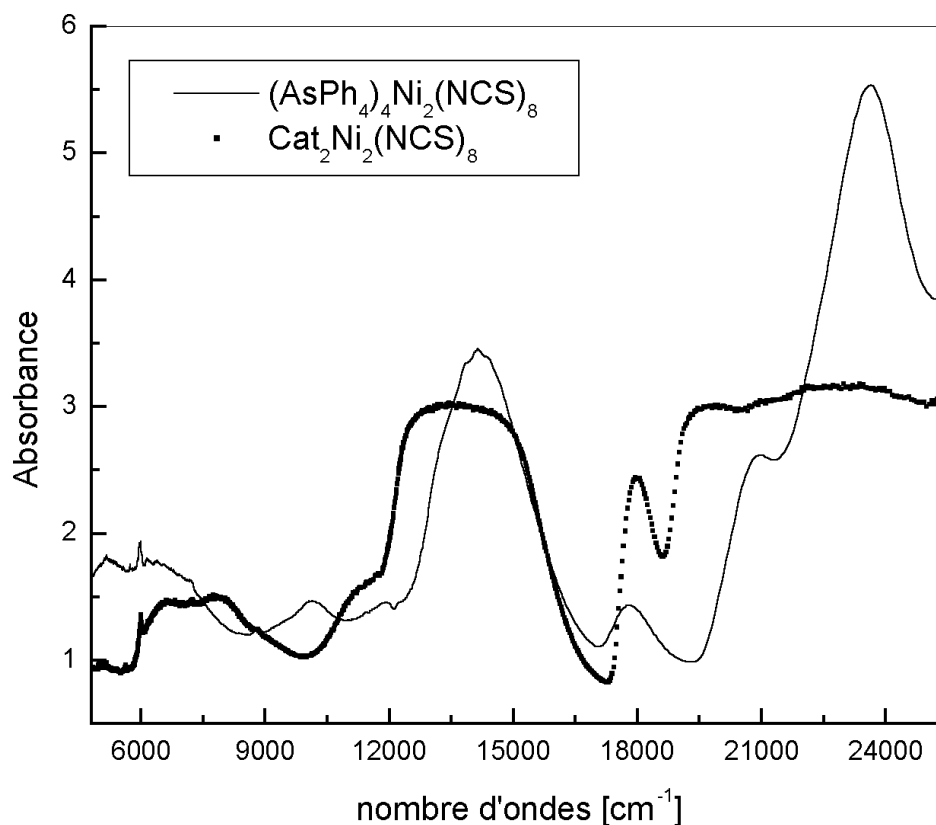


Figure 4.11 : Spectres d'absorption du $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ et du $\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ à 5 K.

4.5 Propriétés magnétiques

Le magnétisme est une propriété importante de la matière qui nous permet de connaître l'interaction entre tous les spins et moments angulaires des électrons non-pairés dans un cristal. Une des quantités les plus souvent mesurées pour connaître les propriétés magnétiques est la susceptibilité magnétique molaire χ_M . Cette mesure inclut aussi une contribution diamagnétique provenant de tous les électrons appariés de l'échantillon. Celle-ci doit donc être soustraite de la valeur totale de χ_M dans le but de connaître la contribution des électrons non appariés seulement. Le moment magnétique effectif μ_{eff} peut par la suite être déduit à partir des relations 4.1 et 4.2, où N est le nombre d'Avogadro, R est la constante des gaz parfaits et T est la température en K. Dans le cas où une molécule a un comportement paramagnétique, la valeur de $\chi \cdot T$ devrait donc être constante. De plus, de façon générale (en tenant compte seulement des interactions spin-spin),

une augmentation de cette valeur signifie une interaction ferromagnétique alors qu'un abaissement représente une interaction antiferromagnétique.

$$\chi_M = \frac{N^2 \mu^2}{3RT} \quad (4.1)$$

$$\mu_{eff} = \left(\frac{3RT\chi_M}{N^2} \right)^{1/2} = 2,84(\chi_M T)^{1/2} \quad (4.2)$$

La quantité μ_{eff} provient des spins ainsi que des mouvements orbitales des électrons célibataires. Ces phénomènes peuvent être couplés de la façon suivante : spin-spin, orbitale-orbitale et spin-orbite. En tenant compte de toutes ces interactions, la quantité μ se définit tel que représenté aux équations 4.3 et 4.4, où g est le facteur de Landé, J est le nombre quantique du moment angulaire total, L est le nombre quantique du moment angulaire orbital total et S est le nombre quantique de moment angulaire de spin total.

$$\mu = g[J(J+1)]^{1/2} \quad (4.3)$$

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (4.4)$$

D'autre part, la quantité S est reliée au nombre d'électrons célibataires (n) par la relation suivante : $S = n/2$. Dans le cas où les interactions orbitale-orbitale et spin-orbite sont négligeables par rapport aux interactions spin-spin, une valeur approximative de n peut être obtenue à partir de l'équation 4.5. On représente souvent la variation thermique de la susceptibilité magnétique sous la forme du produit $\chi \cdot T$.

$$\mu = [n(n+2)]^{1/2} \quad (4.5)$$

Les composés du nickel(II) étudiés dans ce projet sont tous paramagnétiques. Le complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4+}$ dans les composés de $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ et de $\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ a un comportement ferromagnétique à

basse température (en bas de 50 K) suivi d'un abaissement de la valeur de χ^*T à très basse température (en bas de 20 K), tel que présenté aux figures 4.12 et 4.13. Ces mesures magnétiques sont interprétées à l'aide de l'équation 4.7[34] qui tient compte des interactions spin-spin (J), spin-orbite (D) et intermoléculaires (ZJ'). Cette relation ne tient pas compte de l'anisotropie des interactions. L'Hamiltonien menant à cette équation est représenté dans l'équation 4.6.

$$H' = -2J\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 - D(\hat{s}_{1Z}^2 + \hat{s}_{2Z}^2) - 2ZJ'\hat{S}_i \cdot \hat{S}_i > - g_i\beta H \hat{S}_i \quad (4.6)$$

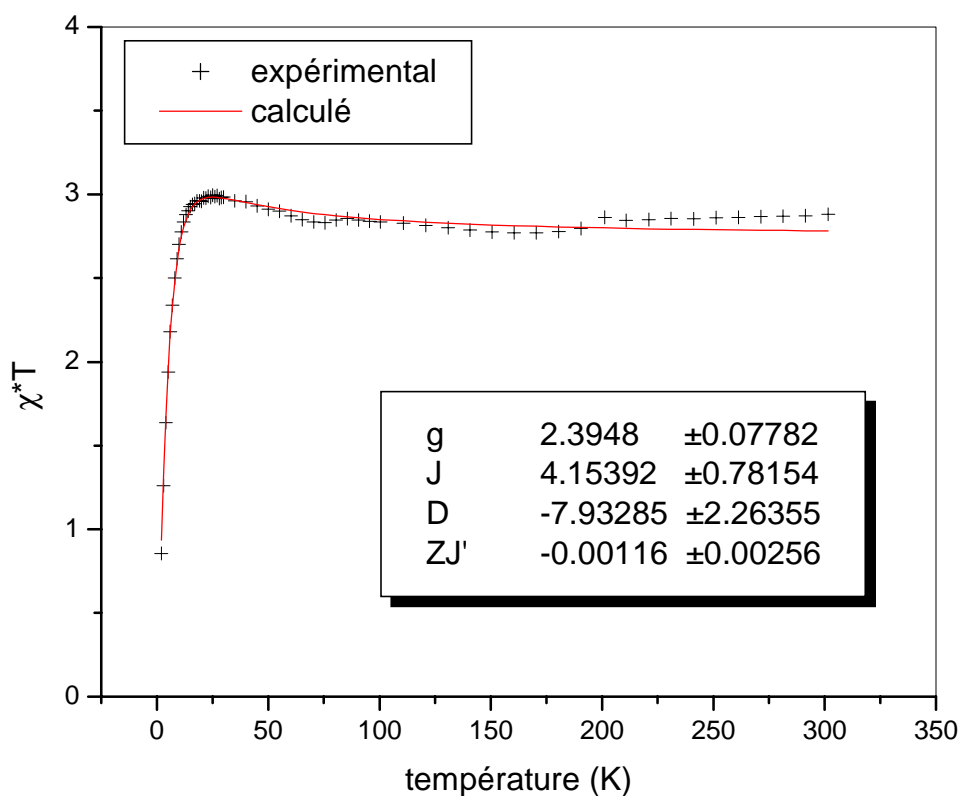


Figure 4.12 : Mesures magnétiques du composé $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ à basses températures et la courbe calculée.

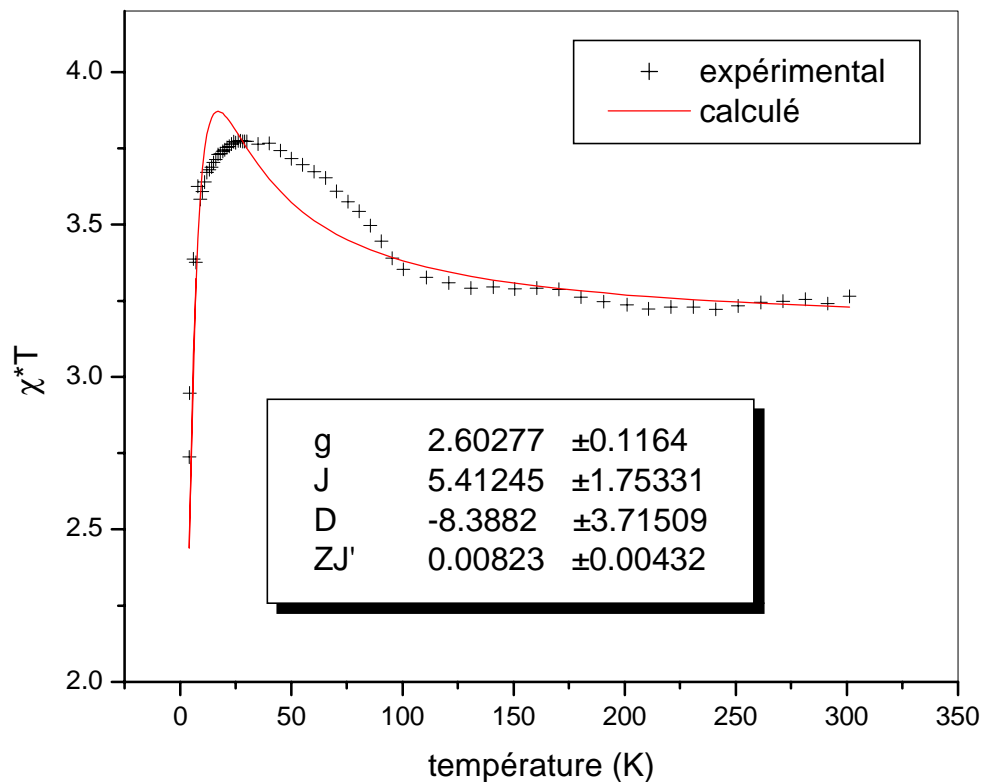


Figure 4.13 : Mesures magnétiques pour le composé $\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ à basses températures.

$$\chi_A' = \frac{Ng^2\beta^2}{3k} \left\{ \frac{F_1(J, D, T)}{T - 4ZJ'F_1(J, D, T)} + \frac{2F'(J, D, T)}{1 - 4ZJ'F'(J, D, T)} \right\} + N\alpha \quad (4.7)$$

où :

$$F_1(J, D, T) = \frac{1 + e^{AJ/kT} + 4e^{AJ/kT}e^{D/kT}}{2 + e^{D/kT} + e^{J/kT}e^{-\delta/kT} + e^{J/kT}e^{\delta/kT} + 2e^{AJ/kT} + 2e^{AJ/kT}e^{D/kT}} \quad (4.8)$$

$$F_2(J, D, T) = \frac{2e^{AJ/kT}e^{D/kT} + e^{D/kT} - 1 - 2e^{AJ/kT}}{2 + e^{D/kT} + e^{J/kT}e^{-\delta/kT} + e^{J/kT}e^{\delta/kT} + 2e^{AJ/kT} + 2e^{AJ/kT}e^{D/kT}} \quad (4.9)$$

$$F_3(J, D, T) = \frac{e^{AJ/kT} - e^{J/kT}e^{\delta/kT}}{2 + e^{D/kT} + e^{J/kT}e^{-\delta/kT} + e^{J/kT}e^{\delta/kT} + 2e^{AJ/kT} + 2e^{AJ/kT}e^{D/kT}} \quad (4.10)$$

$$F_4(J, D, T) = \frac{e^{AJ/kT} - e^{J/kT}e^{-\delta/kT}}{2 + e^{D/kT} + e^{J/kT}e^{-\delta/kT} + e^{J/kT}e^{\delta/kT} + 2e^{AJ/kT} + 2e^{AJ/kT}e^{D/kT}} \quad (4.11)$$

$$F'(J, D, T) = \frac{1}{D} F_2(J, D, T) + \frac{3C_2^2}{3J - \delta} F_3(J, D, T) + \frac{3C_1^2}{3J + \delta} F_4(J, D, T) \quad (4.12)$$

$$\delta = [(3J + D)^2 - 8JD]^{1/2} \quad (4.13)$$

$$C_1 = \frac{2\sqrt{2}D}{[(9J - D + 3\delta)^2 + 8D^2]^{1/2}} \quad (4.14)$$

$$C_2 = \frac{9J - D + 3\delta}{[(9J - D + 3\delta)^2 + 8D^2]^{1/2}} \quad (4.15)$$

Le terme $N\alpha$, de l'équation 4.7, est une correction servant à tenir compte du paramagnétisme indépendant de la température. Par observation de la figure 4.12 on remarque que l'affinement de l'équation 4.7 est en bon accord avec les données expérimentales. Pour ce calcul la valeur de g a été fixée. La valeur de J de 4.2 cm^{-1} correspond bien à un comportement ferromagnétique. Cette interaction se produit entre les deux ions de nickel(II) du complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4+}$. D'autre part, la valeur de la séparation énergétique de l'état fondamental (D) déterminée à partir de cette méthode est de $-8 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$, ce qui signifie que ce paramètre contribue à abaisser la valeur de χ^*T . Les deux états obtenus du couplage spin-orbite de l'état fondamental 3B_1 sont B_2 et E , séparés par la différence d'énergie D . Dans le cas où un des ligands NCS^- est lié par l'atome de soufre, l'état E se sépare en deux états distincts. L'état le plus bas en énergie est celui où le spin est de zéro. Une valeur de D peut aussi être déterminée en introduisant une constante de couplage spin-orbite dans le calcul effectué à la figure 4.8 et en notant la différence d'énergie moyenne entre les trois états qui proviennent de l'état fondamental 3B_1 . En utilisant une constante de couplage spin-orbite ζ égale à 568 cm^{-1} , tel que déterminé en littérature[33], la différence d'énergie moyenne obtenue est de 5.8 cm^{-1} , ce qui est du même ordre de grandeur que les valeurs déterminées par les mesures magnétiques. Enfin, la valeur de ZJ' , correspondant à l'interaction intermoléculaire, déterminée à partir de ce calcul est très petite, en accord avec le fait que les dimères sont assez éloignés dans la

structure cristalline. Par exemple, dans le composé $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$, la distance entre les deux ions nickel(II) dans le complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4-}$ est de 5.715 Å alors la distances Ni(II) – Ni(II) la plus proche entre deux dimères est de 11.218 Å.

Dans le cas du composé $\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$, les mesures magnétiques ne sont pas de très bonne qualité (voir figure 4.13). Ceci est peut-être dû au fait que ces mesures ont été faites en augmentant la température, après un refroidissement rapide, de 2 à 300 K et non pas en refroidissant lentement de 300 à 2 K. Il est aussi possible que le taux de chauffage a été trop élevé. En conséquence, le calcul effectué n'est pas bien corrélé aux mesures expérimentales. On observe tout de même un comportement ferromagnétique suivi d'une chute dans la valeur de χ^*T à très basse température, comparable au comportement du composé $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$.

Des mesures magnétiques ont aussi été effectuées sur le composé $\text{CatNi}(\text{NCS})_4$ contenant le complexe pseudo-tétraédrique $[\text{Ni}(\text{NCS})_4]^{2-}$ (voir figure 4.14). En comparant ce résultat avec les mesures magnétiques des composés $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ et $\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ (voir figure 4.12 et 4.13), on en déduit qu'il n'y a pas de couplage magnétique important entre les électrons célibataires de différents ions nickel(II) dans le composé $\text{CatNi}(\text{NCS})_4$. Ce résultat était attendu parce que la distance entre les ions nickel(II) est élevée (8.126 Å) et il n'y a pas de ligands pontants. L'abaissement de la quantité χ^*T à très basse température est dû à un ordre antiferromagnétique et à la séparation d'énergie du niveau fondamental D.

Enfin, une mesure du champ de saturation a été effectuée sur le composé $\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$. La constante de couplage J n'est pas très élevée (environ 5 cm^{-1}), et aucune saturation n'a été observée dans la plage de champs magnétiques appliqués. Chaque complexe se comporte comme s'il n'interagissait pas avec son entourage, ce qui justifie l'analyse avec les équations 4.7 à 4.15.

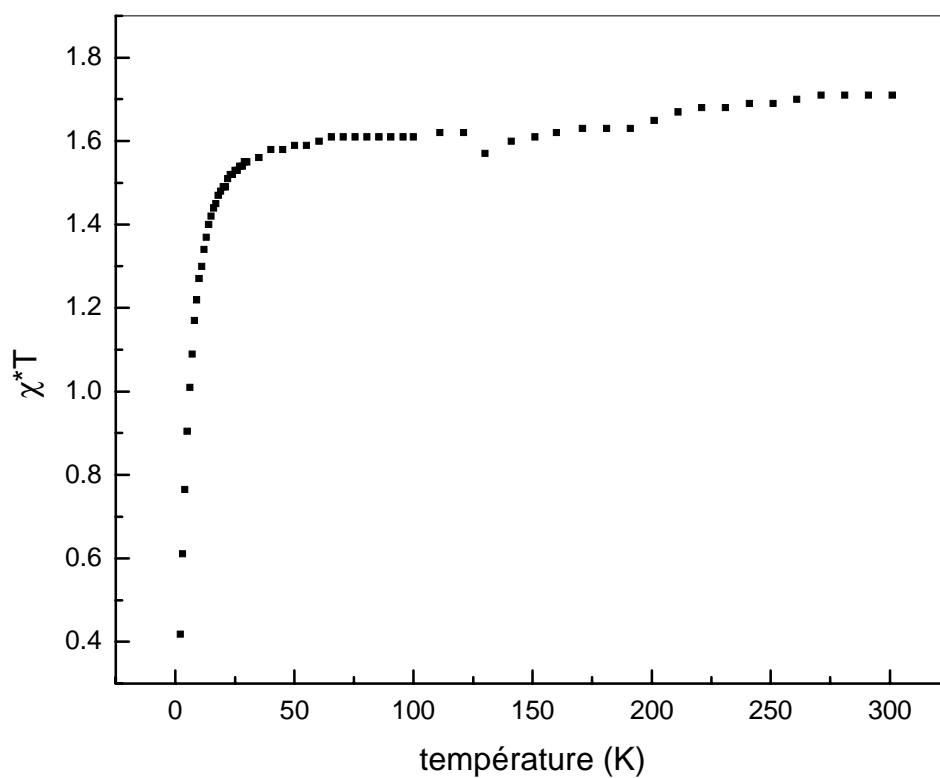


Figure 4.14 : Mesure magnétique pour le composé CatNi(NCS)_4 .

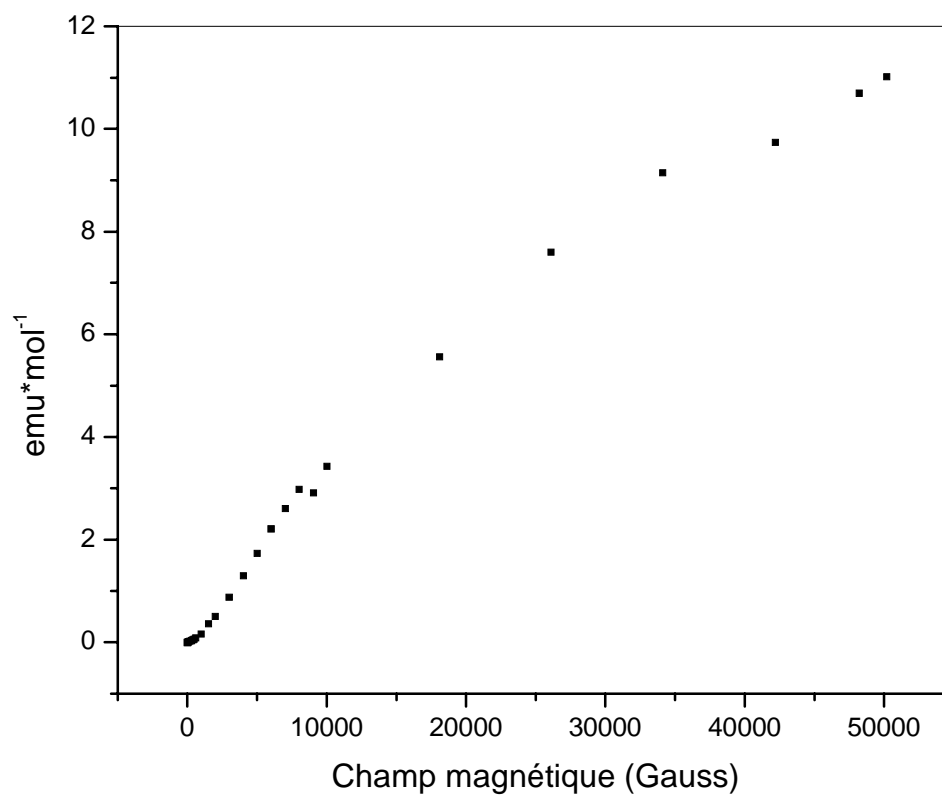


Figure 4.15 : Mesure du champ de saturation pour le composé $\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ à 300 K.

CHAPITRE 5 : STRUCTURE ÉLECTRONIQUE ET PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DU COMPLEXE $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4-}$.

5.1 Introduction

Le but de ce chapitre est de mettre en relation les propriétés magnétiques et spectroscopiques du complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4-}$, déterminées précédemment, pour le composé $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$. En ce qui concerne la spectroscopie d'absorption, la bande d'absorption de la transition de l'état fondamental vers l'état excité ^1E (groupe de symétrie C_{4v}) montre une variation en intensité qui a pu être corrélée avec la population thermique du niveau électronique le plus bas en énergie. Pour ce qui est de la spectroscopie Raman, les intensités des vibrations d'étirement ν_{CN} centrées sur les ligands NCS^- varient de la même façon que la quantité χ^*T .

5.2 Spectres d'absorption à différentes températures

La figure 5.3 présente les spectres d'absorption du composé $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ à différentes températures dans la région de la transition électronique de l'état fondamental vers l'état excité ^1E (voir figure 5.1). Cette transition est d'intérêt particulier parce que son intensité varie de façon très significative avec la température. L'ensemble du spectre d'absorption est présenté à la figure 4.8. On observe une augmentation de l'intensité de la bande d'absorption avec l'abaissement de température. D'autre part, les mesures magnétiques effectuées montrent un comportement ferromagnétique à basse température (voir figure 4.12). Ceci implique que le spin total du niveau le plus bas en énergie provenant de l'état fondamental est égal à deux. Par ailleurs, la règle de sélection de spin concernant les transitions électroniques pour un dimère est : $\Delta S = 0, \pm 1$ [35].

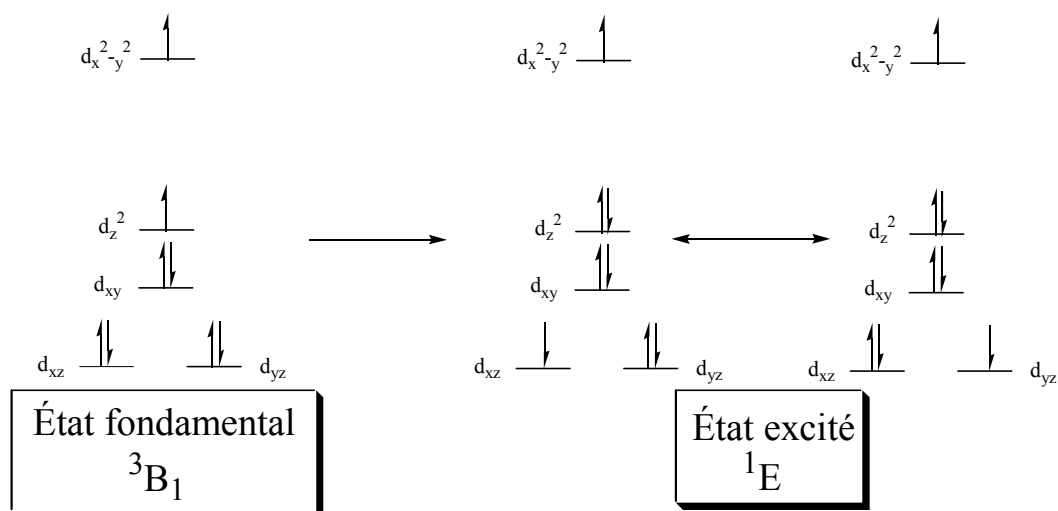


Figure 5.1 : Configurations électroniques de l'état fondamental et d'un état excité pour un complexe de nickel(II) en coordination pyramide à base carré.

Selon l'équation 4.8, les énergies des états en considérant une interaction spin-spin et spin-orbite de l'état électronique fondamental sont telles que présentées à la figure 5.2 (voir aussi équation 5.2). Les valeurs de D et de J proviennent de l'affinement d'un modèle aux mesures magnétiques, présentées à la figure 4.12. Si on pose $D = 0$, on a que $J - \delta = -2J$ et $J + \delta = 4J$. La population $P_i(T)$ du niveau le plus bas en énergie en fonction de la température peut être calculée à partir de l'équation 5.1, où k est la constante de Boltzmann ($0.693816 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}$), ΔE_i est l'énergie (en cm^{-1}) du niveau considéré (dans ce cas-ci c'est le niveau le plus bas en énergie, $J - \delta$, ayant été placé à zéro cm^{-1} arbitrairement pour le calcul), a est la dégénérescence du niveau et T est la température (en K). Cette équation est multipliée par une constante C_0 servant à affiner la corrélation avec la variation de l'intensité de la bande d'absorption présentée à la figure 5.3. Cette comparaison est présentée à la figure 5.4.

$$P_i(T) = \frac{C_0 * a_i e^{(-\Delta E_i / kT)}}{a_1 e^{(-\Delta E_1 / kT)} + a_2 e^{(-\Delta E_2 / kT)} + \dots} \quad (5.1)$$

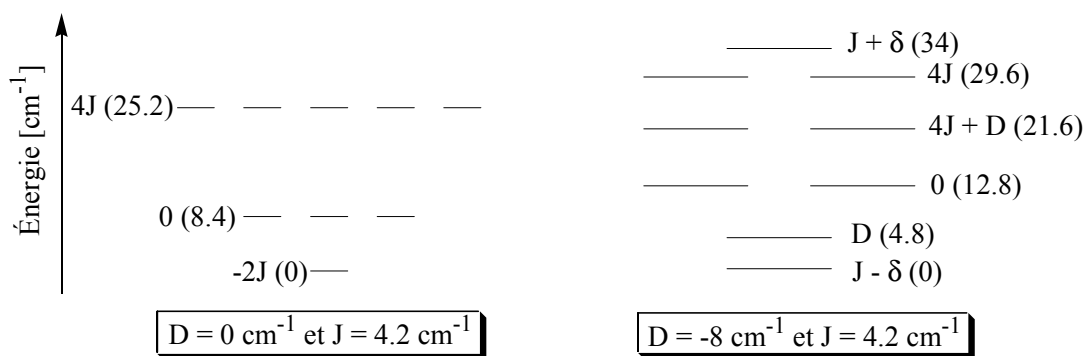


Figure 5.2: Schéma de l'énergie des états, en considérant une interaction spin-spin et spin-orbite, de l'état électronique fondamental. La quantité entre parenthèse est la valeur de l'énergie exprimé en cm^{-1} .

$$E_1 = J - \delta ; E_2 = D ; E_3 = 0 ; E_4 = 4J + D ; E_5 = 4J ; E_6 = J + \delta \quad (5.2)$$

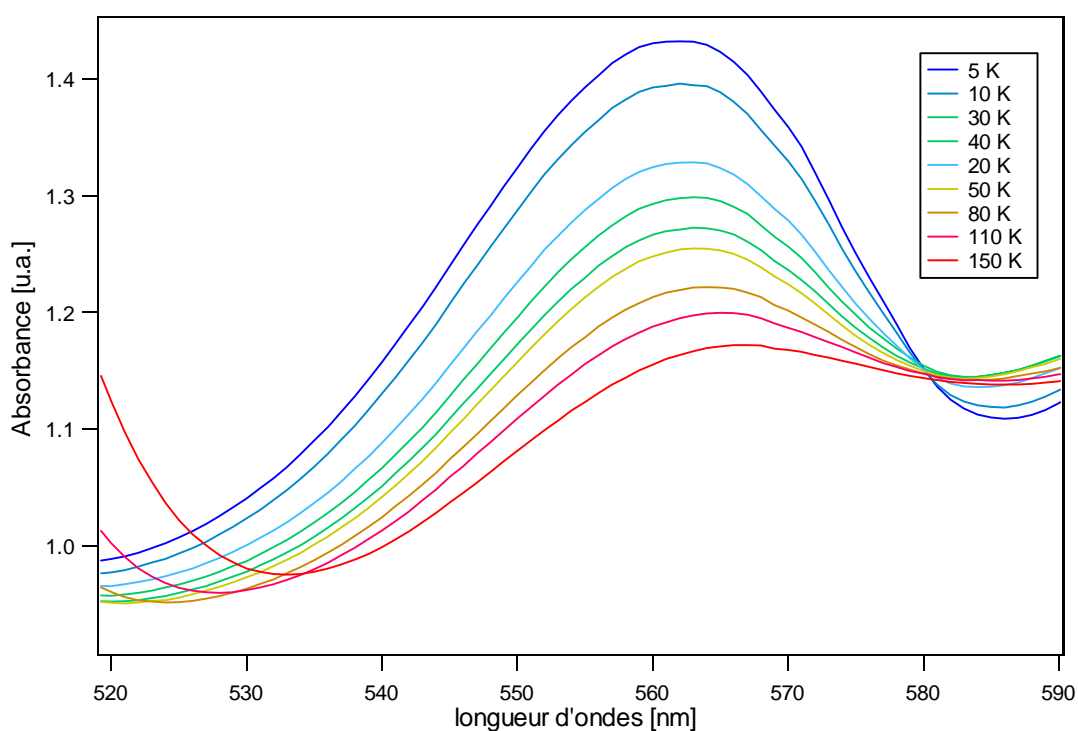


Figure 5.3 : Spectre d'absorption du composé $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ dans la région de la transition de l'état fondamental vers l'état excité 1E à différentes températures.

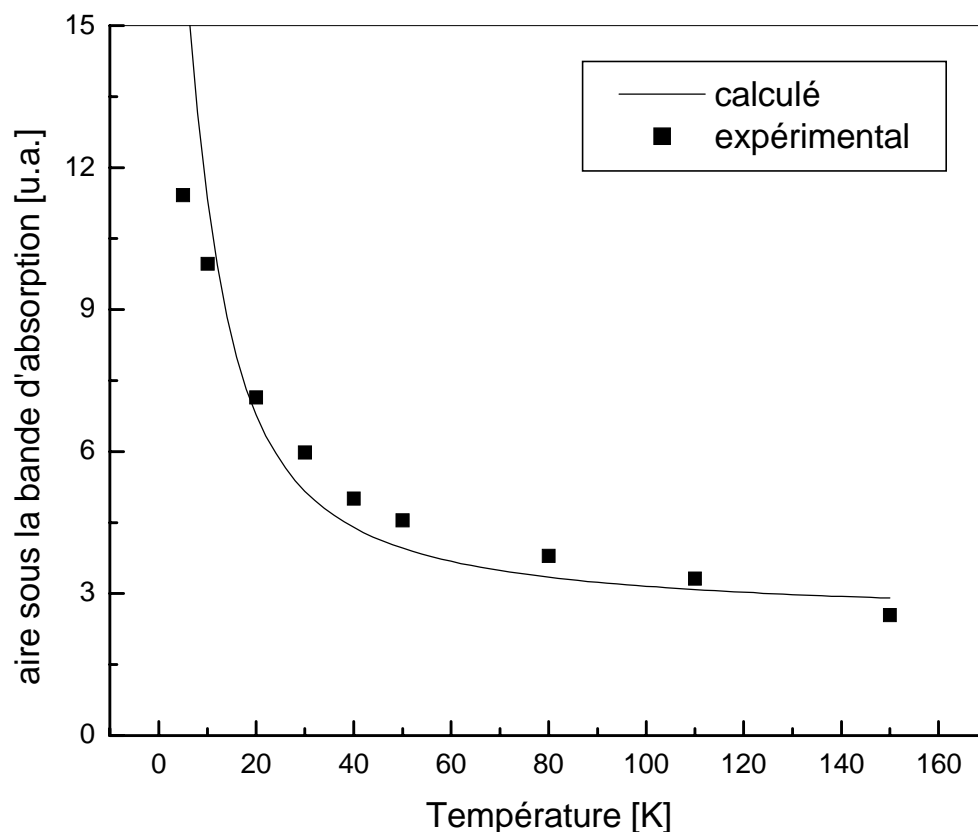


Figure 5.4 : Aire sous la bande d'absorption de la figure 5.2 et courbe calculée à l'aide de la relation 5.1.

Le résultat du calcul présenté à la figure 5.4 a été effectué en utilisant les paramètres J et D déterminés par les mesures magnétiques (voir figure 4.12). La constante C_0 a une valeur de 22. Étant donné que l'accord entre le calcul effectué et les résultats expérimentaux présentés à la figure 5.4 est bon, on peut en conclure que les paramètres J et D déterminés par les mesures magnétiques sont acceptables. Cette comparaison démontre qu'il existe un lien entre les propriétés magnétiques et la spectroscopie optique.

5.3 Spectres Raman à différentes températures

La figure 5.5 présente la variation d'intensité des bandes de vibrations d'étirement ν_{CN} centrées sur le ligand NCS^- en fonction de la température. On constate une augmentation dans l'intensité pour un abaissement de température. Une somme de quatre gaussiennes a été affinée aux spectres présentés à la figure 5.5. La variation en intensité de ces gaussiennes a été corrélée avec les

mesures magnétiques (voir figure 5.6). En observant cette comparaison, on constate qu'il existe une corrélation entre les taux de variation de ces deux quantités. Par ailleurs, le paramètre qui est principalement responsable de la chute du $\chi_m \cdot T$ dans cette région de température est D. Ce phénomène semble donc être relié à la séparation énergétique de l'état fondamental où le niveau le plus bas a une multiplicité de 1. Il y a donc un effet des électrons d sur les vibrations du ligand.

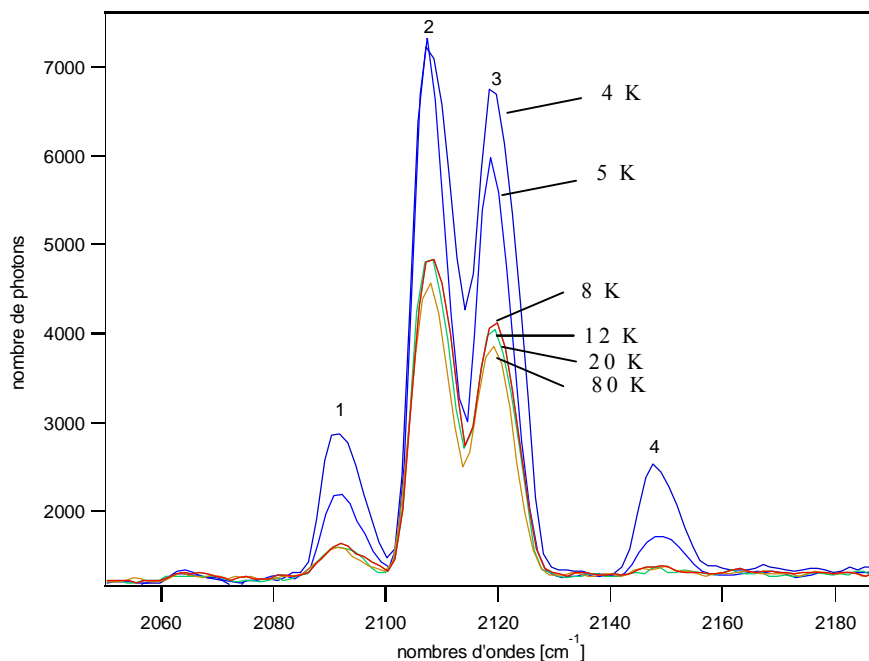


Figure 5.5 : Spectre Raman du composé $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ dans la région des vibrations d'étirement ν_{CN} à différentes températures.

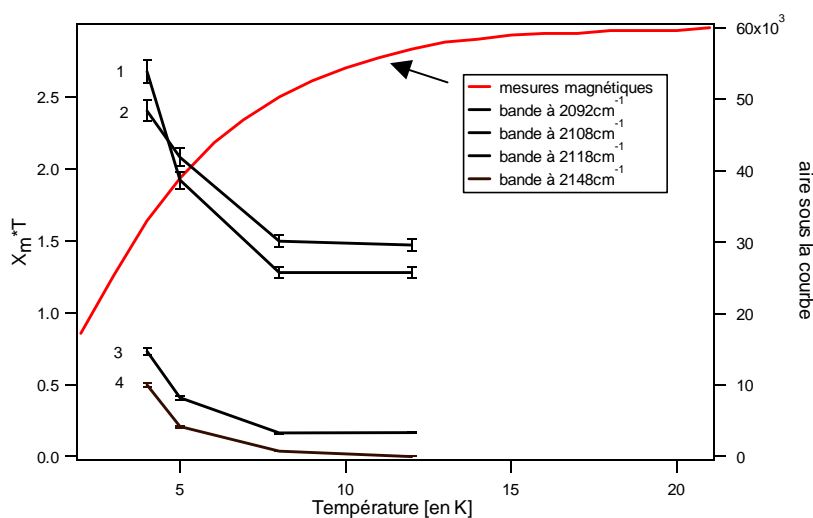


Figure 5.6 : Aire sous les bandes de vibrations Raman à différentes température versus mesures magnétiques du composé $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$.

Le composé CsNiCl_3 a aussi été étudié en spectroscopie Raman. Ce produit cristallise en formant des chaînes linéaires d'ions nickel(II) pontés par trois ions Cl[37]. Les cristaux obtenus sont en forme d'aiguilles et les chaînes sont orientées de façon parallèle à l'axe des aiguilles. La géométrie de coordination des ions chlorure autour du nickel(II) dans la structure cristallographique est pseudo-octaédrique (D_{3d}). Dans le cas d'une géométrie octaédrique (O_h), trois modes de vibrations sont observables en spectroscopie Raman (voir figure 5.7). L'ordre énergétique croissant de ces modes est : T_{2g} , E_g et A_{1g} . Lorsqu'on passe de la symétrie O_h à la symétrie D_{3d} , le mode de déformation T_{2g} se sépare en modes E_g et A_{1g} . La figure 5.8 présente les spectres Raman de deux orientations différentes du cristal par rapport à la polarisation du laser; i.e. parallèle à l'axe de l'aiguille et perpendiculaire à l'axe de l'aiguille du complexe. On remarque que l'intensité des modes d'étirements E_g et A_{1g} varie en fonction de ces deux orientations. L'interprétation de ce résultat à partir de la théorie des groupes n'est pas trivial. Des spectres Raman ont aussi été pris à différentes températures dans l'orientation perpendiculaire (voir figure 5.9). On remarque une distribution des intensités des pics différentes pour les deux températures. Or, ce composé a un comportement antiferromagnétique dans les environs de 80 K. Certaines bandes Raman semblent donc être affectées par le fait que l'état fondamental de ce composé tend vers un spin de 1. D'autre part, la variation d'intensité d'absorption du CsNiCl_3 correspond à un ordre antiferromagnétique.

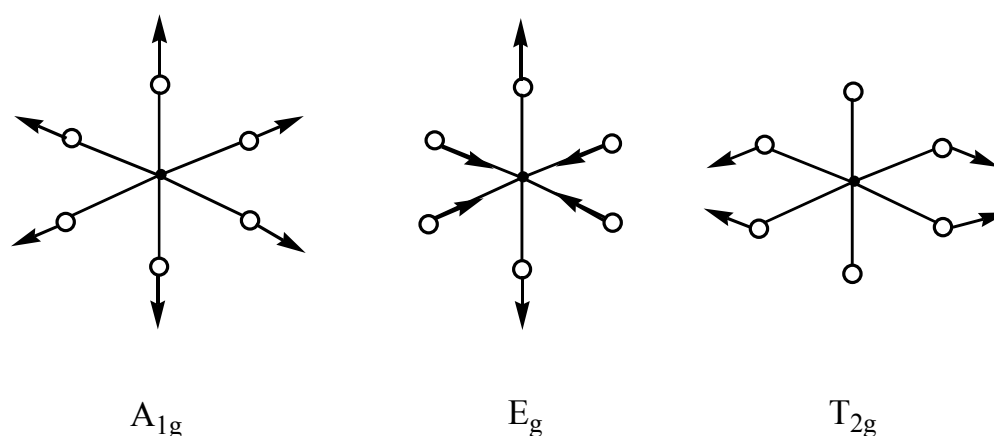


Figure 5.7 : Modes vibrationnels du CsNiCl_3 observables en spectroscopie Raman[12].

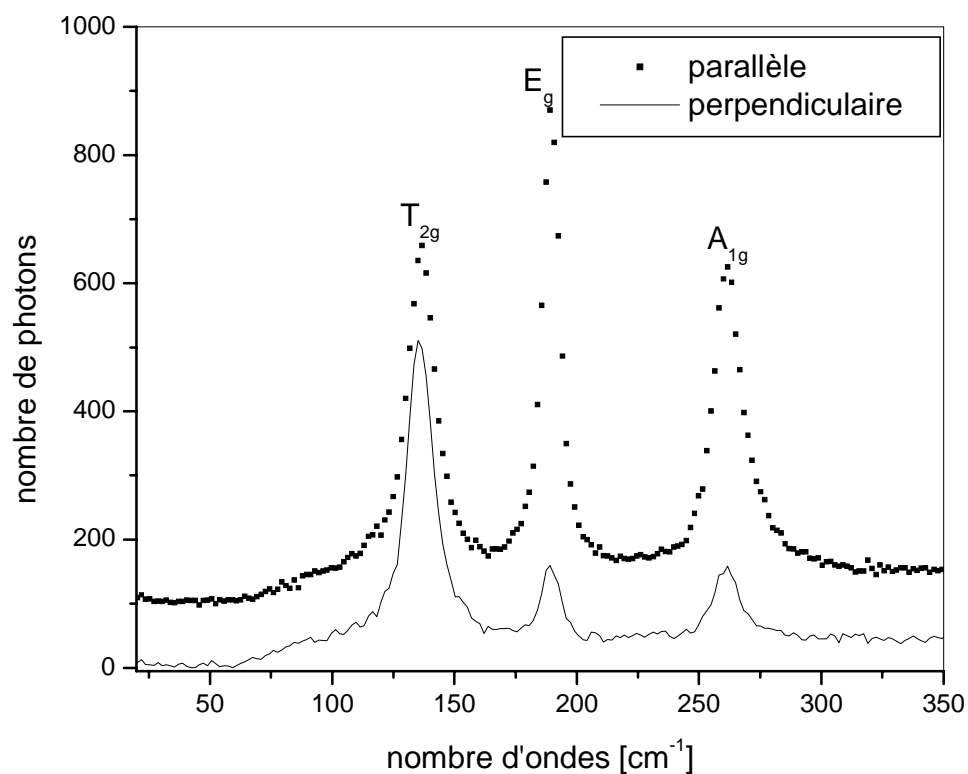


Figure 5.8 : Spectres Raman du composé CsNiCl₃ en phase solide avec laser 514 nm dans deux orientations différentes.

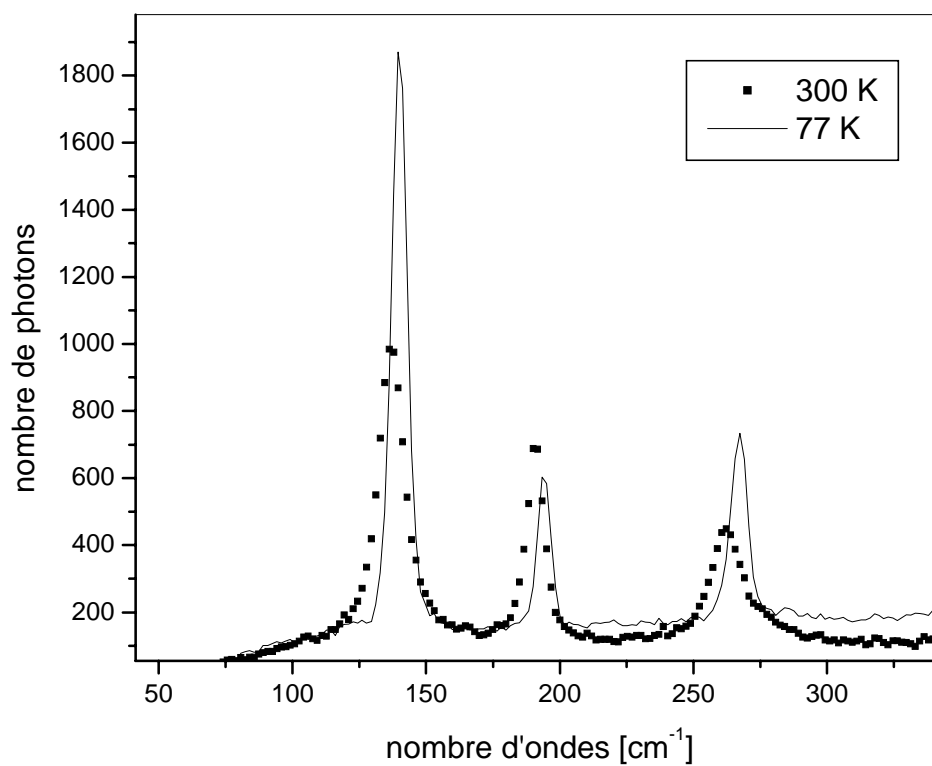


Figure 5.9 : Spectres Raman du composé CsNiCl₃ en phase solide avec laser 514 nm à différentes températures dans l'orientation perpendiculaire.

En résumé, dans le cas des composés $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ et CsNiCl_3 , la variation d'intensité de certaines bandes Raman semble être reliée à l'état de spin de l'état fondamental. En effet, lorsque le spin total de l'état fondamental tend vers zéro, que ce soit dû à la séparation de l'état fondamental D (comme dans le cas du $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$) ou à un arrangement antiferromagnétique $J < 0$ (comme dans le cas du CsNiCl_3), l'intensité de certaines bandes est affectée. À notre connaissance, ce phénomène n'est que très rarement rapporté en littérature[9].

CHAPITRE 6 : TRANSITION THERMOCHROMIQUE DU COMPLEXE $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4+}$

6.1 Introduction

Ce chapitre final contient un modèle théorique servant à mieux comprendre la transition thermochromique du composé $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ (voir section 4.2), au cours de laquelle ce produit passe de la couleur vert olive à bleu foncé de façon irréversible. Le modèle théorique est une application de la théorie du champ des ligands, dont les paramètres nécessaires ont été déterminés dans les chapitres 3 et 4.

Il existe différents types de transitions thermochromiques. Elles peuvent être continues ou discontinues et réversibles ou irréversibles[6]. Celles qui sont discontinues et irréversibles, comme c'est le cas pour le composé $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$, peuvent avoir des applications intéressantes, par exemple, pour des cartes à débits, des indicateurs de température révélant si une limite supérieure est dépassée et enfin le stockage optique d'information. Certains composés de fer(II)[7] en coordination octaédrique ont la caractéristique de posséder une transition thermochromique discontinue et réversible. Dans ce cas précis, la longueur de liaison métal-ligand varie avec la température, ce qui implique une variation suffisante de la quantité $10Dq$ pour passer de la configuration électronique spin haut à spin bas et vice versa, comme illustré à la figure 6.1. Cette transition thermochromique n'implique pas de changement dans la structure cristallographique du composé, ce qui en fait un cas plus simple que le composé $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$.

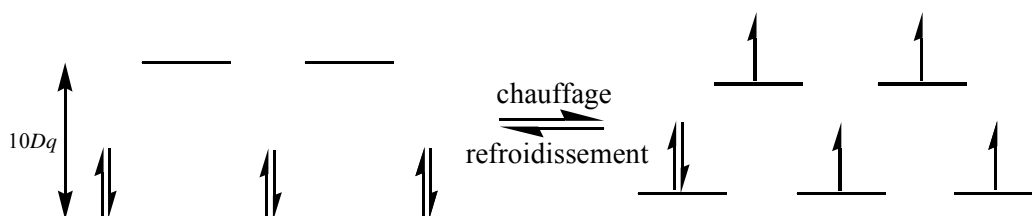


Figure 6.1 : Modification de la structure électronique des composés de fer(II) en coordination octaédrique[7] lors de la transition thermochromique.

Lorsqu'on chauffe le composé $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ à $160\text{ }^\circ\text{C}$, celui-ci passe de la couleur vert olive à la couleur bleu foncé de façon irréversible. Le produit obtenu lorsqu'on mélange AsPh_4NCS et $\text{Ni}(\text{NCS})_2$ à haute température ($70\text{ }^\circ\text{C}$) est de couleur bleu foncé. Si le mélange se fait à température ambiante ($25\text{ }^\circ\text{C}$), on obtient le composé vert olive $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$. L'analyse par diffraction des rayons X du produit bleu foncé ainsi obtenu a démontré qu'il s'agissait du composé $(\text{AsPh}_4)_2\text{Ni}(\text{NCS})_4$ de coordination quasi-tétraédrique (voir section 3.4.1). Un diagramme de diffraction de poudre de ce produit ainsi que du produit obtenu lorsqu'on chauffe le $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ en phase solide à $160\text{ }^\circ\text{C}$ a donc été effectué et les résultats ont été comparés (voir figure 6.2). En observant ces données, on voit que la majorité des pics sont situés au même endroit, ce qui confirme qu'il s'agit du même composé. Les intensités exactes dépendent de la façon dont l'échantillon a été broyé et ne sont donc pas un facteur de comparaison. Il en ressort donc que lorsqu'on chauffe le composé $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ à $160\text{ }^\circ\text{C}$, la structure du complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4+}$ passe d'un dimère dont les ions nickel(II) sont coordonnés aux ligands de façon pyramide à base carré à deux monomères de coordination tétraédrique.

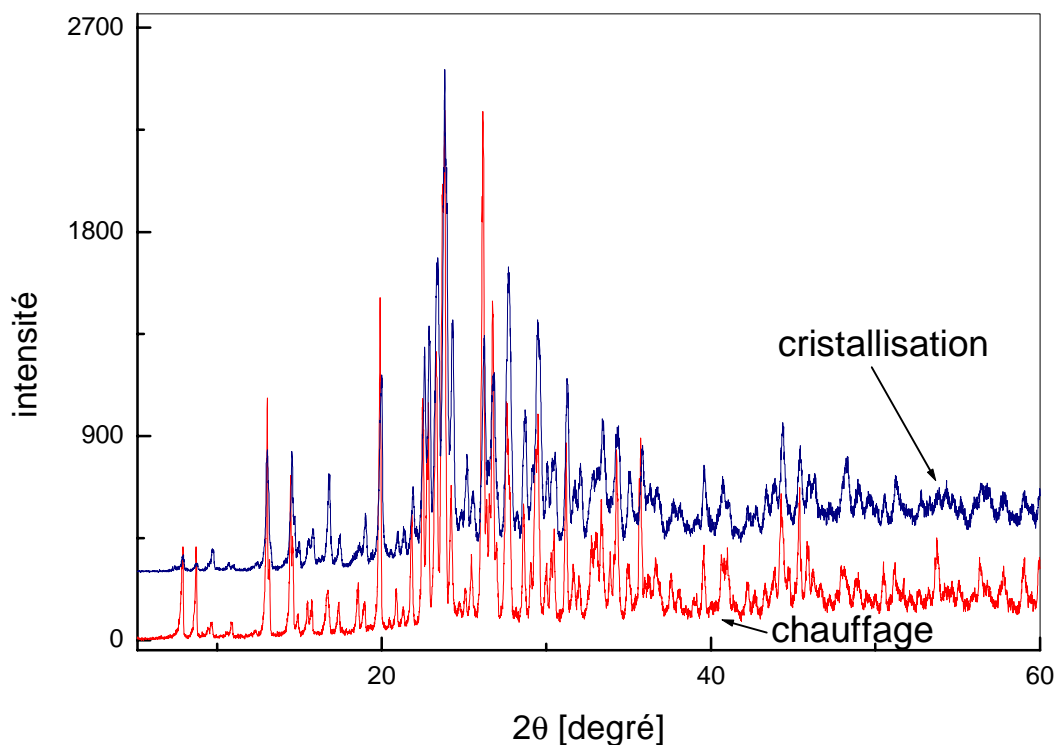


Figure 6.2 : Diagramme de diffraction de poudre à 300 K. En haut : produit obtenu par cristallisation. En bas : produit obtenu par chauffage.

D'autre part, lorsqu'on observe l'évolution de la couleur en fonction de la température du composé $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ au microscope, on remarque qu'aux environs de $115\text{ }^\circ\text{C}$, celle-ci est passée du vert olive à orange, ce qui correspond à la couleur du composé $\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ (voir section 4.2), dont la coordination des ligands autour du nickel(II) se situe quelque part entre une pyramide à base carré et une bipyramide trigonale. Ceci nous amène à poser l'hypothèse suivante concernant la construction de notre modèle théorique : lors de la transition thermo-chromique du composé $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$, la structure du complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4-}$ passe d'une pyramide à base carré à une bipyramide trigonale pour finalement se transformer en deux monomères de coordination tétraédrique de façon irréversible. Cette hypothèse est soutenue par le fait qu'il existe un équilibre fragile entre les deux modes de coordination d'un complexe ayant cinq ligands. C'est cette hypothèse qui sera étudiée à la section 6.3.

6.2 Mesures magnétiques

Le composé $\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$, dont l'ion $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4+}$ est soupçonné d'être un intermédiaire dans la transition de phase du composé $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$, montre aussi une transition thermochromique. En effet, lorsqu'on le chauffe à 388 K, celui-ci passe de la couleur orange à la couleur bleu foncé. Le produit bleu foncé a été identifié comme étant le composé $\text{CatNi}(\text{NCS})_4$ de coordination tétraédrique (voir section 3.4.1). Cette transition thermochromique a été suivie par mesures magnétiques, illustrées à la figure 6.3. En observant ces résultats, on remarque une augmentation de la quantité χ^*T aux environs de 350 K suivie d'un retour à la valeur initiale. Un phénomène semblable, se situant dans la même gamme de températures, est aussi observé lorsqu'on refroidit l'échantillon. Ces changements semblent être occasionnés par la présence d'une forme intermédiaire étant impliquée dans la transition thermochromique puisqu'ils ne sont pas observés lorsqu'on refait la même expérience avec le composé $\text{CatNi}(\text{NCS})_4$. Un abaissement de la quantité χ^*T signifie que le complexe tend vers un état diamagnétique.

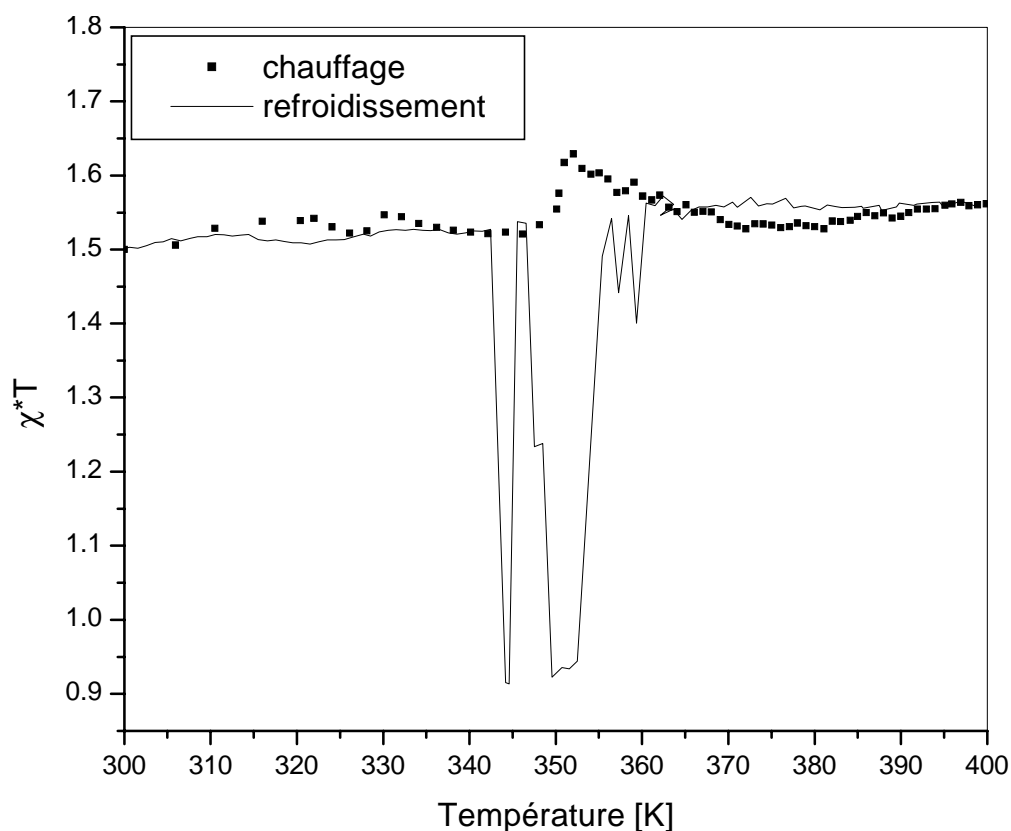


Figure 6.3 : Mesures magnétiques du composé $\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ dans la région de la transition thermochromique ($\approx 115\text{ }^\circ\text{C} \equiv 388\text{ K}$).

6.3 Calorimétrie

Des mesures de calorimétrie à balayage sur le composé $\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ ont aussi été effectuées et le résultat est présenté à la figure 6.4. Durant la montée, on remarque la présence d'un pic aux environs de 370 K et un autre aux environs de 420 K. Le pic se situant vers 370 K correspond à peu près à celui observé par les mesures magnétiques.

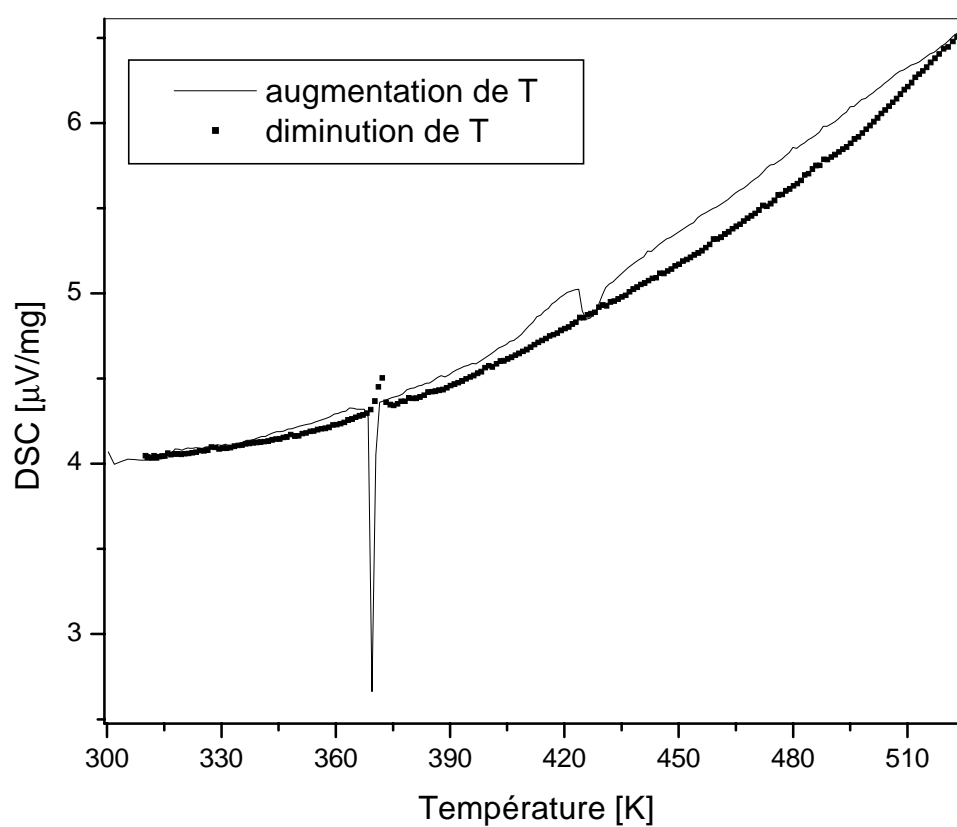


Figure 6.4 : Mesures de DSC du composé $\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$.

6.4 Modélisation de la barrière énergétique de cette transition.

Notre modèle théorique, servant à mieux comprendre la transition thermochromique du composé $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$, est basé sur l'étude des structures électroniques impliquées dans ce processus. La figure 6.5 présente les structures électroniques des trois géométries de coordination soupçonnées d'être impliquées dans la transition. En comparant ces structures, on voit que l'arrangement des électrons dans les orbitales de la géométrie bipyramide trigonale correspond à une première configuration excitée du tétraèdre $(d_z^2)^1, (d_{xy})^1$, alors que la distribution des électrons dans le cas de la pyramide à base carrée correspond à une deuxième configuration excitée du tétraèdre $(d_z^2)^1, (d_x^2-y^2)^1$. La structure électronique de la bipyramide trigonale est donc plus près du tétraèdre que dans le cas de la pyramide à base carré. Un calcul avec le logiciel AOMX a été effectué dans le but de suivre l'évolution de la structure électronique des orbitales d lors du passage de la pyramide à base carré vers la bipyramide trigonale. Les paramètres du champ des ligands utilisés pour ce calcul sont présentés dans le tableau 4.6. La figure 6.6 présente le résultat de ce calcul.

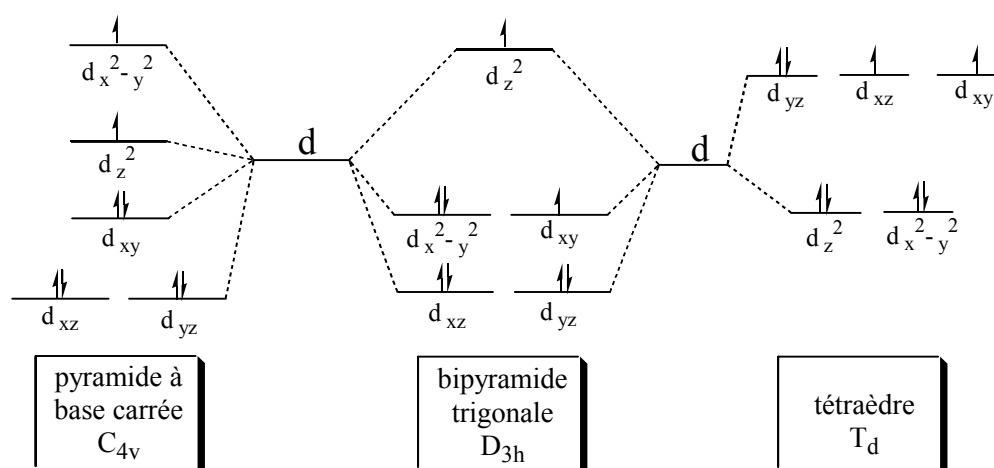


Figure 6.5 : Structures électroniques de trois types de coordination avec l'ion nickel(II).

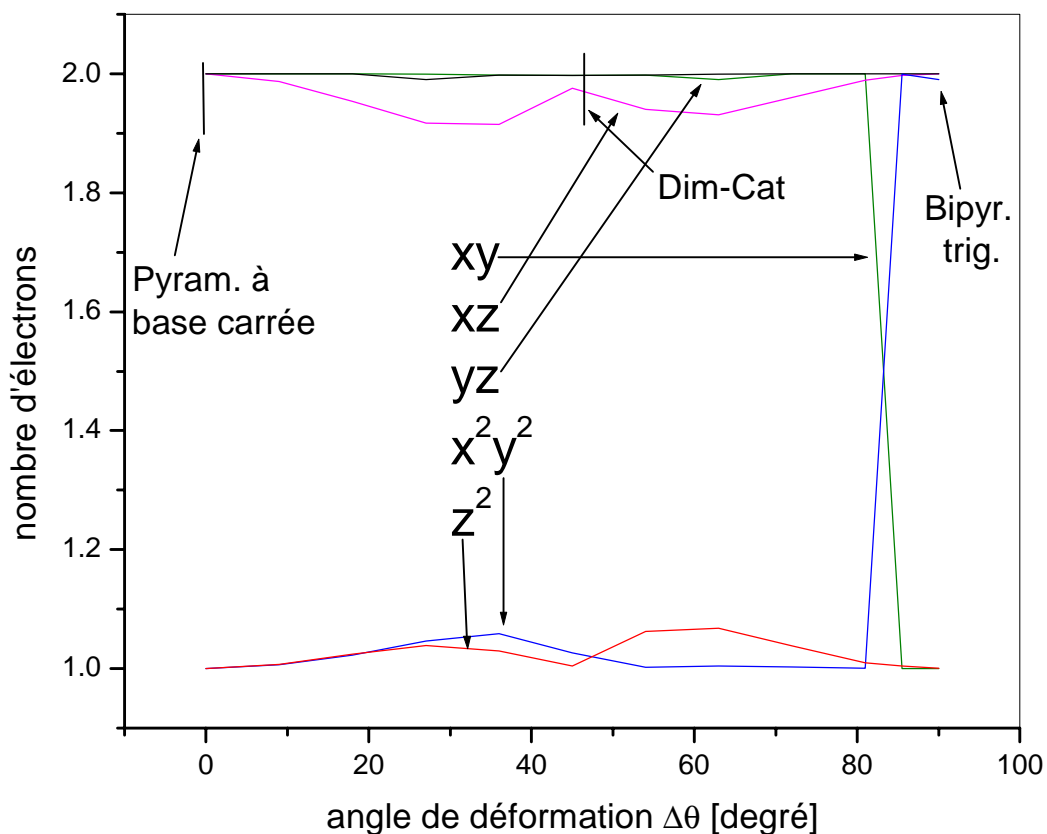


Figure 6.6 : Évolution de la structure électronique des orbitales d de l'état fondamental lors du passage de la pyramide à base carrée (symétrie C_{4v}) vers la bipyramide trigonale (symétrie D_{3h}). Voir figure 6.7 pour la signification de angle de déformation $\Delta\theta$. Pour ce diagramme nous avons utilisé $\Delta\phi = \Delta\theta / 3$. Note : Dim-Cat \equiv $\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$.

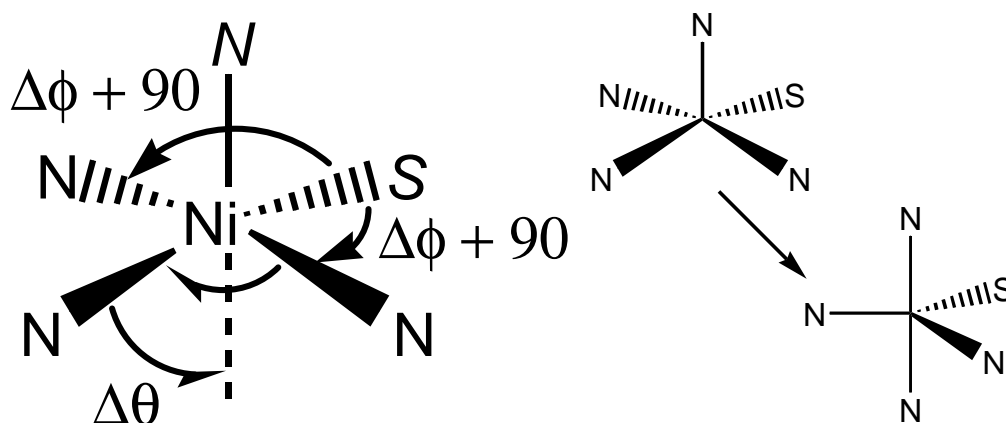


Figure 6.7 : Angles de déformations θ et ϕ utilisés pour le calcul présenté à la figure 6.6. Pour la pyramide à base carrée, $\Delta\theta = 0^\circ$ et $\Delta\phi = 0^\circ$, tandis que pour la bipyramide trigonale, $\Delta\theta = 90^\circ$ et $\Delta\phi = 30^\circ$. Note : Les deux atomes en italiques (S et N) ne bougent pas.

En observant la figure 6.6, on constate que l'ordre énergétique de ces orbitales est quasi constant jusqu'à un angle de déformation θ de 80° puisque le nombre d'électrons dans chaque orbitale est presque constant jusqu'à cet angle de déformation.

Enfin, l'énergie de l'état fondamental a été calculée en fonction de cette même déformation en utilisant le logiciel AOMX avec les paramètres présentés dans le tableau 4.6. Le résultat est présenté à la figure 6.8. On remarque la présence d'un état métastable vers $\theta = 70^\circ$. De plus, on note une déstabilisation énergétique entre 80° et 90° . La structure du $\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$, quant à elle, se situe au sommet de la montée de 0 à 45° . L'énergie calculée pour le $\text{Ni}(\text{NCS})_4^{2-}$ de géométrie quasi tétraédrique est de 8213 cm^{-1} , beaucoup plus élevée que pour les dimères. Par contre, ces énergies ne tiennent compte que des orbitales moléculaires à caractère d du complexe et non pas des énergies du système cristallin en entier. L'énergie de l'état fondamental d'un complexe tétraédrique ne peut donc pas être comparée avec les énergies calculées du dimère puisque les interactions intermoléculaires doivent aussi être considérées.

En résumé, le modèle théorique développé ne semble pas démontrer de contradiction majeure avec ce qui est observé expérimentalement. Il semble être possible que la bipyramide trigonale soit un intermédiaire dans la transition thermochromique. Il est important de noter que les calculs ont été effectués en utilisant les paramètres déterminés à partir des spectres d'absorption.

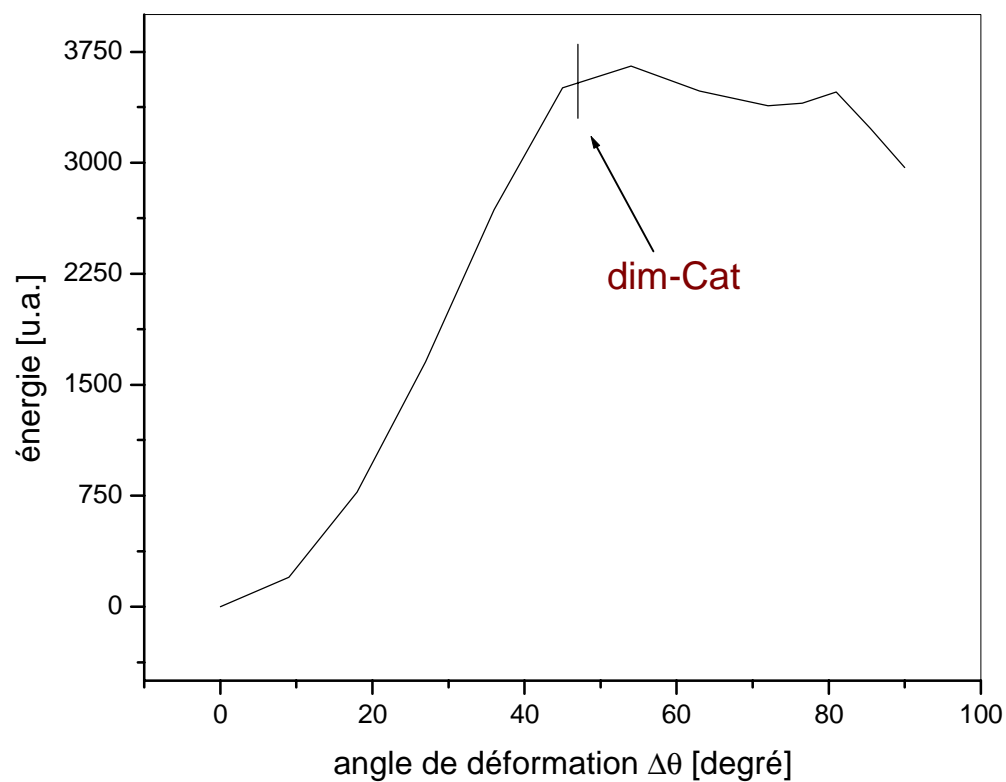


Figure 6.8 : Évolution de l'énergie de l'état fondamental lors du passage de la pyramide à base carré (symétrie C_{4v}) vers la bipyramide trigonale (symétrie D_{3h}). Note : L'angle θ est défini à la figure 6.7.

CHAPITRE 7 : CONCLUSION

Dans la première partie de ce travail, le complexe $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ a été étudié dans le but d'appliquer avec précision le modèle AOM. Pour effectuer un calcul, on doit fournir au programme AOMX certaines données de départ dont les maxima de bandes d'absorption tirés du spectre expérimental. Or, ces maxima doivent être déterminés avec précision pour que le calcul soit juste. Dans le cas du complexe $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, l'état excité ${}^3\text{T}_1({}^3\text{P})$ se sépare en neuf états distincts en considérant le couplage spin-orbite et la déformation D_{2d} , ce qui rend très difficile l'attribution de cette section du spectre essentielle à l'exécution du calcul. Ceci constitue donc une limitation majeure à la précision des résultats obtenus. D'autre part, l'angle de déformation α par rapport au tétraèdre, illustré à la figure 3.1, a été établi en tant que variable et le meilleur affinement fut obtenu pour un angle de 100.7° au lieu de 106.83° comme déterminé par les expériences de rayons X effectués à 300 K. Ceci suggère que la structure à très basse température pourrait être différente de celle déterminée à température ambiante. Par ailleurs, la résolution des bandes d'absorption du complexe $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ varie beaucoup d'une transition à l'autre. Or, selon le modèle théorique développé à la section 3.3, basé encore sur la méthode de calcul AOM, les imperfections dans les cristaux ainsi que les vibrations dans les molécules font varier l'énergie des états excités. Ce modèle reproduit assez bien ce qui est observé expérimentalement.

L'analyse du spectre d'absorption du complexe de géométrie de coordination octaédrique $[\text{Ni}(\text{NCS})_6]^{4-}$ a permis de déterminer des valeurs de e_π (1000 cm^{-1}) et e_σ (4723 cm^{-1}), pour le ligand NCS^- lié par l'atome d'azote, étant valables aussi pour l'analyse du complexe de géométrie de coordination quasi tétraédrique $[\text{Ni}(\text{NCS})_4]^{2-}$. Ces valeurs ont été réutilisées pour l'analyse du spectre d'absorption du complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4-}$ dans le composé $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$, où la géométrie de coordination autour des ions nickel(II) est une pyramide à base carrée. Cette attribution a aussi permis de déterminer une paire de valeurs e_π (1715 cm^{-1}) et e_σ (3987 cm^{-1}) pour le ligand NCS^- lié par l'atome de soufre.

Les mesures magnétiques des composés $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ et $\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ montrent une interaction ferromagnétique à basse température. L'ordre de grandeur de la constante de couplage J ($\sim 4 \text{ cm}^{-1}$) déterminée nous indique que cette interaction est faible. La chute observée dans les mesures magnétiques de χ^*T à très basse température ($\sim 10 \text{ K}$) est attribuable à la séparation énergétique de l'état fondamental représentée par le paramètre D , dont l'ordre de grandeur dans ce cas-ci est de -8 cm^{-1} . De plus, la valeur de l'interaction intermoléculaire ZJ' (-0.001 cm^{-1}) est très faible par rapport aux autres interactions magnétiques.

D'autre part, la variation en intensité de la transition de l'état fondamental vers l'état excité ${}^1E({}^1D)$ pour le composé $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ a été reliée à la population du sous-état de l'état fondamental, provenant de l'interaction magnétique, le plus bas en énergie. Cette population est calculée en fonction des paramètres J et D déterminés à partir des mesures magnétiques. Il en ressort que cette transition électronique est favorisée lorsque le spin de l'état fondamental du complexe binucléaire $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4+}$ est de 2. Ceci s'explique par le fait que les règles de sélection dans le cas d'un dimère sont $\Delta S = 0, \pm 1$. Des variations de l'intensité de certaines bandes Raman ont aussi été observées pour ce même complexe. Les fréquences des vibrations concernées correspondent à des vibrations d'étirements $\nu_{\text{C-N}}$ centrées sur le ligand NCS^- . Ces variations ont été reliées à la variation de la quantité χ^*T , dont le comportement est relié au paramètre D dans la gamme de température concernée. Le composé CsNiCl_3 montre aussi une variation dans l'intensité Raman qui semble être relié avec la quantité χ^*T . Par contre, la variation de cette quantité dans la région de température considérée est due à la constante de couplage antiferromagnétique J . En résumé, il semble donc que l'intensité des bandes Raman augmente lorsque le spin total du cristal diminue.

La transition thermochromique du complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4+}$, notre modèle théorique à l'effet que la géométrie autour de chaque nickel(II) varie de pyramide à base carrée à bipyramide trigonale pour ensuite se transformer en tétraèdre ne semble pas montrer de lacune majeure. La structure du complexe $[\text{Ni}_2(\text{NCS})_8]^{4+}$,

dans le composé $\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$, semble être un intermédiaire dans la transition thermochromique du composé $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ d'après les observations microscopiques de changements de couleurs. D'autre part, les mesures magnétiques effectuées sur le composé $\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ montrent une variation importante dans les environs de $80\text{ }^\circ\text{C}$, qui semble être due à un autre intermédiaire impliqué dans la transition thermochromique. Les mesures de DSC montrent aussi une transition dans cette même gamme de température.

Certains résultats obtenus au cours de ce travail nécessitent un approfondissement. Dans le cas du complexe $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, une expérience de diffraction des rayons X à 5 K pourrait permettre de vérifier l'hypothèse du changement de structure à basse température et aussi de faire un meilleur affinement du spectre d'absorption. Pour ce qui est du modèle théorique servant à expliquer les différences dans la résolution des différentes transitions, il serait intéressant de le tester sur d'autres complexes simples montrant aussi le même genre de différences dans le but de voir s'il est reproductible et aussi s'il est possible d'établir des liens entre la symétrie des états excités et la résolution des bandes d'absorption.

Les mesures magnétiques du composé $\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$, doivent être refaites pour voir si ce comportement inhabituel est reproductible ou non. Pour ce qui est de la variation de l'intensité Raman observée dans le cas du composé CsNiCl_3 , plusieurs autres spectres sont à mesurer dans différentes orientations et avec différents lasers dans le but d'en tirer des conclusions plus instructives en comparant avec le spectre d'absorption et les mesures magnétiques. Ce composé a l'avantage d'être très simple du point de vue structural, ce qui rend l'interprétation des résultats moins laborieuse. De plus, le nombre de vibrations observé en spectroscopie Raman n'est que de trois.

Enfin, la transition thermochromique du composé $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ est très intéressante puisque qu'on a observé plusieurs faits expérimentaux étant reliés à des intermédiaires de cette transition, ce qui nous permet de mieux comprendre la force motrice de ce phénomène. Il serait très intéressant de mesurer des spectres d'absorption de ce composé de 30 à $160\text{ }^\circ\text{C}$ de façon à en apprendre plus

à ce sujet et à voir si on retrouve le spectre d'absorption du composé $\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ dans cette gamme de températures. Il est important de perfectionner les mesures magnétiques du composé $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$ dans cette même région de température et aussi de refaire cette mesure avec le composé $\text{Cat}_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$.

Références

- [1] S.F.A. Kettle, *Physical Inorganic Chemistry*, Spektrum : Oxford (1996).
- [2] *Coord. Chem. Rev.* 216-217 (2001), numéro spécial "International Conference of Coordination Chemistry XXXIV".
- [3] *Polyhedron.* 20 (2001), numéro spécial "International conference on molecule-based magnets".
- [4] M. Evangelisti, J. Bartolomé, F. Mettes, L.J. de Jongh, M.L. Kahn, C. Mathonière, O. Khan, *Polyhedron.* 20 (2001) 1447.
- [5] A. Goujon, F. Varret, V. Escax, A. Bleuzen, M. Verdaguer, *Polyhedron.* 20 (2001) 1347.
- [6] D.R. Bloomquist, R.D. Willett, *Coord. Chem. Rev.* 47 (1982) 125.
- [7] Gütlich P., Y. Garcia, H. A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* 29 (2000) 419.
- [8] D. Forster, D.M.L. Goodgame, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 823.
- [9] V. Dediu, C. Ferdeghini, F.C. Maticotta, P. Nozar, G. Ruani, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 4489.
- [10] V.J. Koester, T.M. Dunn, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 1811.
- [11] G.D. Stucky, J.B. Folkers, T.J. Kistenmacher, *Acta Cryst.* 23 (1967) 1064.
- [12] R.S. Drago, *Physical Methods for Chemists*, Saunders College Publishing: Florida (1977)
- [13] SPARTAN 5.1, Wavefunction, inc., 18401 Von Karman Ave., Suite 370, Irvine, CA 92612. La méthode de fonctionnelle de la densité, SVWN, et la base DN ont été utilisées.
- [14] L. Sacconi, *Transition Met. Chem. (London)* 4 (1968) 199.
- [15] C.E. Schäffer, *Struct. Bonding (Berlin)* 5 (1968) 68.

- [16] E. Larsen, G.N. La Mar, *J. Chem. Educ.* 51 (1974) 633.
- [17] A. Abragam, *Résonance paramagnétique électronique des ions de transition*, Presses Universitaires de France: Paris (1971)
- [18] G. Pedro Smith, C.H. Liu, Trevor R. Griffiths, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 4796.
- [19] N. Islam, M.R. Islam, S. Ahmad, B. Waris, *J. Appl. Spectr.* 29 (1975) 68.
- [20] T. W. Couch, G. P. Smith, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1336.
- [21] A.B.P. Lever, E.I. Solomon, *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*, John Wiley & Sons: New York (1999)
- [22] M.D. Sturge, *Solid State Physics, Advances in Research and Applications.* 20 (1967) 91.
- [23] J. McHale, *Molecular Spectroscopy*; Prentice Hall: New Jersey (1999) 120.
- [24] Adamsky, H. AOMX – an angular overlap program; Institut für Theoretische Chemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Germany, **1995**.
Ce programme est disponible à :
<http://www.theochem.uniduesseldorf.de/Computing/Progs/aomx/Welcome.html>
- [25] D. Reinen, R. Allmann, G. Baum, B. Jakob, U. Kaschuba, W. Massa, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 548 (1987) 7.
- [26] N. Nakamoto, Y. Morimoto, A. E. Martell, *J. Am Chem. Soc.* 83 (1961) 4528.
- [27] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectroscopy of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons: New York (1978) 270.
- [28] D.W. Hoffman, J.S. Wood, *Cryst. Struct. Comm.* 11 (1982) 691.
- [29] P.E. Kruger, V. Mckee, *Acta Cryst.* C52 (1996) 617.
- [30] R. Vicente, A. Escuer, X. Solans, M. Font-Bardia, *Inorg. Chim. Acta* 248 (1996) 59.

- [31] D. Forster, D.M.L. Goodgame, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 715.
- [32] M. Gerloch, J. Kohl, J. Lewis, W. Umland, *J. Chem. Soc. (A)* (1970) 3269.
- [33] G. Bussière, C. Reber, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6306.
- [34] A.P. Ginsberg, R.L. Martin, R.W. Brookes, R.C. Sherwood, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 2884.
- [35] P.J. McCarthy, H.U. Güdel, *Coord. Chem. Rev.* 88 (1988) 69.
- [36] G.L. McPherson, G.D. Stucky, *J. Chem. Phys.* 57 (1972) 3780.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de recherche le Professeur Christian Reber pour m'avoir permis de travailler dans son laboratoire de recherche. Il a été un guide exemplaire tout en me laissant la liberté requise à l'approfondissement de mes connaissances. Je tiens aussi à le remercier pour m'avoir permis de faire deux stages de un mois chacun en France, ce qui est loin d'être commun.

J'aimerais remercier le Docteur Dominique Luneau du Commissariat à l'Énergie Atomique, à Grenoble en France, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire de recherche. Au cours de ce projet, Dominique a été directement impliqué dans la résolution de structures et les mesures magnétiques. Sa bonne humeur rend le travail encore plus intéressant qu'il ne l'est déjà.

D'autre part, je tiens à remercier Guillaume Bussière pour m'avoir grandement aidé tout au long de ce projet. Il m'a fourni de précieux conseils et a ravivé mon sens de l'observation si essentiel en recherche. Je remercie aussi le Docteur Myriam Triest pour les discussions intéressantes ainsi que Rémi Beaulac, Hugo Bélisle et Julie Landry-Hum, tous membres du groupe de Christian Reber, avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler.

Je remercie aussi tous les gens des ailes D-600 et A-600 de l'université de Montréal qui rendent mes journées encore plus intéressantes par leurs bonne humeur et leurs bonnes compagnies. Je remercie le fond FCAR pour m'avoir fournis un soutien financier.

Enfin, je tiens sincèrement à remercier ma famille, Robert, Pierrette, Chantale et Caroline, pour m'avoir encouragé et soutenu dans cette aventure. Vous m'avez apporté certainement plus que vous ne pensez.

Annexe 1**Table 1:** Résumé des données cristallographiques pour le composé $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$.

Formule brute	$\text{C}_{104}\text{H}_{80}\text{As}_4\text{N}_8\text{Ni}_2\text{S}_8$
Masse moléculaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	2115.34
Température (K)	300(2)
Longueur d'onde (Å)	0.71073
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	$\text{P}\bar{1}$ (no.2)
a (Å)	11.2183(6)
b (Å)	14.2551(8)
c (Å)	16.6290(10)
α ($^\circ$)	79.3260(10)
β ($^\circ$)	73.6050(10)
γ ($^\circ$)	75.4960(10)
Volume (Å^3)	2451.0(2)
Z	2
Densité calculée (g/cm^3)	1.433
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	1.945
F(000)	1076
Taille du cristal (mm)	0.50 x 0.50 x 0.50
θ ($^\circ$)	2.57 à 29.01
Indices limites	$-14 \leq h \leq 6$, $-19 \leq k \leq 19$, $-21 \leq l \leq 19$
Nombre de réflexions collectées	15972
Nombre de réflexions indépendantes	11237 [R(int) = 0.0343]
Correction d'absorption	Aucune
Méthode d'affinement	Moindres carrés sur F^2
Données/Contraintes/Paramètres	11237 / 0 / 568
Goodness-of-fit on F^2	0.833
R1 pour $[I > 2\sigma(I)]$ wR2(F^2)	0.0424, 0.1127
R1 toutes les données wR2(F^2)	0.0616, 0.1241
Densité électronique résiduelle, $e/\text{Å}^3$	0.655 et -0.484

Table 2 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement isotrope (\AA^2) pour le composé $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$; $U(\text{eq})$ est défini comme le tiers de la trace du tenseur orthogonal des U_{ij} .

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Ni	0.00662(3)	0.11111(3)	-0.16090(2)	0.04389(10)
As1	0.49790(2)	-0.283742(19)	-0.450330(16)	0.03825(9)
As2	0.22237(3)	-0.77117(2)	0.117236(17)	0.04313(9)
S1	-0.07489(8)	0.07307(6)	0.13819(4)	0.05209(19)
S2	0.12123(10)	0.05083(8)	-0.44419(5)	0.0707(3)
S3	-0.22512(10)	0.43709(7)	-0.21835(7)	0.0746(3)
S4	0.38720(10)	0.22671(8)	-0.22407(7)	0.0790(3)
N1	-0.0414(3)	0.11630(18)	-0.03663(15)	0.0523(6)
N2	0.0240(3)	0.0832(2)	-0.27709(15)	0.0614(7)
N3	-0.1023(3)	0.2453(2)	-0.18233(16)	0.0579(7)
N4	0.1738(3)	0.1475(2)	-0.18508(17)	0.0574(6)
C1	-0.0559(3)	0.09970(19)	0.03509(17)	0.0427(6)
C2	0.0648(3)	0.0692(2)	-0.34638(17)	0.0444(6)
C3	-0.1540(3)	0.3245(2)	-0.19699(17)	0.0468(6)
C4	0.2626(3)	0.1792(2)	-0.20067(18)	0.0493(7)
C5	0.4326(3)	-0.3765(2)	-0.36069(17)	0.0449(6)
C6	0.3372(4)	-0.4175(3)	-0.3641(2)	0.0744(11)
C7	0.2925(6)	-0.4848(4)	-0.2988(3)	0.1048(17)
C8	0.3462(5)	-0.5121(3)	-0.2321(3)	0.0910(15)
C9	0.4382(5)	-0.4703(4)	-0.2272(3)	0.0916(14)
C10	0.4842(4)	-0.4025(3)	-0.2920(2)	0.0766(11)
C11	0.3962(2)	-0.25597(19)	-0.52944(16)	0.0391(6)
C12	0.3023(3)	-0.1724(2)	-0.5301(2)	0.0551(8)
C13	0.2255(3)	-0.1578(3)	-0.5848(2)	0.0692(10)
C14	0.2427(3)	-0.2263(3)	-0.6376(2)	0.0629(9)
C15	0.3373(3)	-0.3081(3)	-0.6381(2)	0.0620(8)
C16	0.4145(3)	-0.3236(2)	-0.58390(19)	0.0534(7)
C17	0.4946(2)	-0.1724(2)	-0.40041(17)	0.0419(6)
C18	0.6040(3)	-0.1379(3)	-0.4147(2)	0.0614(9)
C19	0.6008(4)	-0.0590(3)	-0.3762(3)	0.0747(11)
C20	0.4901(4)	-0.0146(3)	-0.3246(2)	0.0691(10)
C21	0.3813(3)	-0.0504(3)	-0.3100(2)	0.0657(9)
C22	0.3833(3)	-0.1298(3)	-0.3468(2)	0.0575(8)
C23	0.6678(2)	-0.3390(2)	-0.50770(17)	0.0409(6)
C24	0.7265(3)	-0.4334(2)	-0.4818(2)	0.0512(7)
C25	0.8475(3)	-0.4716(3)	-0.5266(2)	0.0664(9)
C26	0.9098(3)	-0.4157(3)	-0.5949(2)	0.0685(10)
C27	0.8521(3)	-0.3229(3)	-0.6202(2)	0.0649(9)
C28	0.7302(3)	-0.2836(2)	-0.57681(19)	0.0542(7)
C29	0.3777(3)	-0.7245(2)	0.08635(18)	0.0478(7)
C30	0.4698(3)	-0.7712(3)	0.1288(2)	0.0675(9)
C31	0.5880(4)	-0.7476(3)	0.1030(3)	0.0805(11)
C33	0.6123(4)	-0.6788(4)	0.0354(3)	0.0863(13)
C34	0.5228(5)	-0.6326(4)	-0.0051(3)	0.0917(14)
C35	0.4035(4)	-0.6540(3)	0.0199(2)	0.0732(10)
C36	0.2684(3)	-0.9046(2)	0.09723(19)	0.0473(6)
C37	0.2709(4)	-0.9291(3)	0.0206(2)	0.0652(9)
C38	0.3129(5)	-1.0249(3)	0.0051(3)	0.0870(13)
C39	0.3469(5)	-1.0957(3)	0.0670(3)	0.0917(13)
C40	0.3406(5)	-1.0721(3)	0.1434(3)	0.1016(15)
C41	0.3015(4)	-0.9762(3)	0.1599(3)	0.0829(12)
C42	0.1469(3)	-0.7604(2)	0.23360(17)	0.0473(7)
C43	0.1668(3)	-0.6874(2)	0.2695(2)	0.0600(8)

C44	0.1094(4)	-0.6787(3)	0.3537(2)	0.0729(10)
C45	0.0372(4)	-0.7419(3)	0.4016(2)	0.0758(11)
C46	0.0159(4)	-0.8137(3)	0.3668(2)	0.0783(11)
C47	0.0709(4)	-0.8243(3)	0.2823(2)	0.0644(9)
C48	0.1059(3)	-0.6951(2)	0.05396(17)	0.0437(6)
C49	0.1401(3)	-0.6853(2)	-0.03411(18)	0.0516(7)
C50	0.0520(3)	-0.6337(2)	-0.0780(2)	0.0587(8)
C51	-0.0669(3)	-0.5909(3)	-0.0359(2)	0.0629(9)
C52	-0.1000(3)	-0.6000(3)	0.0504(2)	0.0647(9)
C53	-0.0149(3)	-0.6521(2)	0.0961(2)	0.0552(8)

Table 3: Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) pour le composé $(\text{AsPh}_4)_4\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$.

Longueurs de liaisons

Ni	N4	1.983(3)
Ni	N2	1.990(3)
Ni	N1	1.994(2)
Ni	N3	2.025(3)
Ni	S1#1	2.5319(9)
As1	C11	1.902(3)
As1	C5	1.910(3)
As1	C17	1.911(3)
As1	C23	1.914(3)
As2	C42	1.899(3)
As2	C48	1.906(3)
As2	C36	1.908(3)
As2	C29	1.921(3)
S1	C1	1.650(3)
S1	Ni#1	2.5319(9)
S2	C2	1.615(3)
S3	C3	1.627(3)
S4	C4	1.622(3)
N1	C1	1.145(3)
N2	C2	1.148(3)
N3	C3	1.149(4)
N4	C4	1.141(4)
C5	C6	1.359(5)
C5	C10	1.374(5)
C6	C7	1.378(5)
C7	C8	1.359(7)
C8	C9	1.342(7)
C9	C10	1.382(5)
C11	C12	1.379(4)
C11	C16	1.383(4)
C12	C13	1.377(5)
C13	C14	1.376(5)
C14	C15	1.365(5)
C15	C16	1.372(4)
C17	C18	1.379(4)
C17	C22	1.385(4)
C18	C19	1.381(5)
C19	C20	1.373(5)
C20	C21	1.380(5)
C21	C22	1.375(4)

C23	C28	1.386(4)
C23	C24	1.390(4)
C24	C25	1.379(4)
C25	C26	1.381(5)
C26	C27	1.365(5)
C27	C28	1.383(4)
C29	C35	1.367(4)
C29	C30	1.380(5)
C30	C31	1.380(5)
C31	C33	1.361(6)
C33	C34	1.335(7)
C34	C35	1.379(5)
C36	C37	1.374(4)
C36	C41	1.378(5)
C37	C38	1.376(5)
C38	C39	1.366(6)
C39	C40	1.353(6)
C40	C41	1.381(6)
C42	C43	1.383(4)
C42	C47	1.392(4)
C43	C44	1.380(5)
C44	C45	1.356(6)
C45	C46	1.363(5)
C46	C47	1.387(5)
C48	C53	1.382(4)
C48	C49	1.395(4)
C49	C50	1.376(5)
C50	C51	1.366(5)
C51	C52	1.367(5)
C52	C53	1.373(5)

Angles

N4	Ni	N2	96.19(12)
N4	Ni	N1	97.12(11)
N2	Ni	N1	165.46(12)
N4	Ni	N3	99.22(12)
N2	Ni	N3	91.51(11)
N1	Ni	N3	92.11(10)
N4	Ni	S1#1	99.93(9)
N2	Ni	S1#1	81.17(8)
N1	Ni	S1#1	90.78(7)
N3	Ni	S1#1	160.11(9)
C11	As1	C5	107.95(12)
C11	As1	C17	113.66(12)
C5	As1	C17	106.99(12)
C11	As1	C23	107.53(11)
C5	As1	C23	109.97(12)
C17	As1	C23	110.69(11)
C42	As2	C48	108.47(12)
C42	As2	C36	110.68(13)
C48	As2	C36	111.80(12)
C42	As2	C29	108.27(13)
C48	As2	C29	111.14(12)
C36	As2	C29	106.43(12)
C1	S1	Ni#1	104.36(10)
C1	N1	Ni	165.9(2)
C2	N2	Ni	162.7(3)
C3	N3	Ni	173.7(3)
C4	N4	Ni	172.1(3)

N1	C1	S1	178.6(3)
N2	C2	S2	179.3(3)
N3	C3	S3	179.2(3)
N4	C4	S4	178.6(3)
C6	C5	C10	119.8(3)
C6	C5	As1	121.3(2)
C10	C5	As1	119.0(3)
C5	C6	C7	120.1(4)
C8	C7	C6	119.8(5)
C9	C8	C7	120.5(4)
C8	C9	C10	120.4(4)
C5	C10	C9	119.3(4)
C12	C11	C16	120.5(3)
C12	C11	As1	120.9(2)
C16	C11	As1	118.5(2)
C13	C12	C11	119.2(3)
C14	C13	C12	120.0(3)
C15	C14	C13	120.7(3)
C14	C15	C16	119.9(3)
C15	C16	C11	119.6(3)
C18	C17	C22	120.4(3)
C18	C17	As1	120.1(2)
C22	C17	As1	119.5(2)
C17	C18	C19	119.3(3)
C20	C19	C18	120.7(3)
C19	C20	C21	119.6(3)
C22	C21	C20	120.5(3)
C21	C22	C17	119.5(3)
C28	C23	C24	120.6(3)
C28	C23	As1	118.6(2)
C24	C23	As1	120.8(2)
C25	C24	C23	118.9(3)
C24	C25	C26	120.2(3)
C27	C26	C25	120.8(3)
C26	C27	C28	119.9(3)
C27	C28	C23	119.5(3)
C35	C29	C30	119.7(3)
C35	C29	As2	122.5(3)
C30	C29	As2	117.5(2)
C29	C30	C31	119.8(4)
C33	C31	C30	119.3(4)
C34	C33	C31	121.0(4)
C33	C34	C35	120.9(4)
C29	C35	C34	119.3(4)
C37	C36	C41	120.3(3)
C37	C36	As2	120.4(2)
C41	C36	As2	119.4(3)
C36	C37	C38	119.6(4)
C39	C38	C37	120.1(4)
C40	C39	C38	120.3(4)
C39	C40	C41	120.7(4)
C36	C41	C40	119.0(4)
C43	C42	C47	120.1(3)
C43	C42	As2	119.3(2)
C47	C42	As2	120.6(2)
C44	C43	C42	118.9(3)
C45	C44	C43	121.0(3)
C44	C45	C46	120.6(3)
C45	C46	C47	120.1(3)
C46	C47	C42	119.2(3)
C53	C48	C49	119.9(3)

C53	C48	As2	119.4(2)
C49	C48	As2	120.7(2)
C50	C49	C48	119.3(3)
C51	C50	C49	120.5(3)
C50	C51	C52	120.1(3)
C51	C52	C53	120.8(3)
C52	C53	C48	119.4(3)

Table 4: Résumé des données cristallographiques pour le composé $(\text{Cat})_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$.

Formule brute	$\text{C}_{96}\text{H}_{76}\text{P}_4\text{N}_8\text{Ni}_2\text{S}_8$
Masse moléculaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1839.5
Température (K)	298(2)
Longueur d'onde (\AA)	0.71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$\text{P2}_1/\text{c}$ (no.14)
a (\AA)	13.1148(9)
b (\AA)	27.128(2)
c (\AA)	14.8816(10)
α ($^\circ$)	90
β ($^\circ$)	114.056(2)
γ ($^\circ$)	90
Volume (\AA^3)	4834.8(6)
Z	4
Densité calculée(g/cm^3)	1.345
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	0.684
F(000)	2024
Taille du cristal (mm)	0.20 x 0.20 x 0.20
θ ($^\circ$)	1.70 à 29.57
Indices limites	$-16 \leq h \leq 12$, $-35 \leq k \leq 33$, $-20 \leq l \leq 7$
Nombre de réflexions collectées	19801
Nombre de réflexions indépendantes	9381 [R(int) = 0.0694]
Correction d'absorption	Aucune
Méthode d'affinement	Moindres carrés sur F^2
Données/Contraintes/Paramètres	9381 / 0 / 568
Goodness-of-fit on F^2	0.725
R1 pour [$I > 2\sigma(I)$] wR2(F) ²	0.0476, 0.1155
R1 toutes les données wR2(F) ²	0.1455, 0.1568
Densité électronique résiduelle, $\text{e}/\text{\AA}^3$	0.529 et -0.316

Table 5 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement isotrope (\AA^2) pour le composé $(\text{Cat})_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$; $U(\text{eq})$ est défini comme le tiers de la trace du tenseur orthogonal des U_{ij} .

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Ni	-0.04548(5)	0.43693(2)	-0.16571(4)	0.0396(2)
P1	-0.39039(9)	0.41143(4)	0.26524(7)	0.0303(3)
P2	0.22856(9)	0.36565(4)	0.53693(8)	0.0343(3)
S1	0.03566(11)	0.59222(5)	0.00410(9)	0.0498(4)
S2	-0.17539(13)	0.27051(5)	-0.22440(10)	0.0633(4)
S3	-0.35510(11)	0.50454(5)	-0.43088(9)	0.0569(4)
S4	0.31810(11)	0.43057(5)	-0.16380(9)	0.0485(4)
N1	-0.0097(3)	0.50708(15)	-0.1130(3)	0.0416(10)
N2	-0.0956(4)	0.36673(17)	-0.2022(3)	0.0561(12)
N3	-0.1628(3)	0.46276(16)	-0.2908(3)	0.0544(12)
N4	0.1004(4)	0.43099(16)	-0.1775(3)	0.0513(12)
C1	0.0099(4)	0.54242(19)	-0.0655(3)	0.0379(12)
C2	-0.1292(4)	0.3263(2)	-0.2111(3)	0.0448(13)
C3	-0.2421(4)	0.47979(18)	-0.3484(3)	0.0426(13)
C4	0.1913(5)	0.43170(17)	-0.1705(3)	0.0403(13)
C5	-0.3865(3)	0.36628(15)	0.3541(3)	0.0299(11)
C6	-0.4004(4)	0.38114(17)	0.4380(3)	0.0402(12)
C7	-0.3845(4)	0.3481(2)	0.5118(3)	0.0568(15)
C8	-0.3578(4)	0.2997(2)	0.5039(3)	0.0611(16)
C9	-0.3456(4)	0.28492(19)	0.4208(3)	0.0593(16)
C1S	-0.7552(11)	0.3311(5)	-0.0167(7)	0.237(8)
C10	-0.3607(4)	0.31736(16)	0.3455(3)	0.0420(13)
C11	-0.5257(4)	0.43746(16)	0.2012(3)	0.0299(11)
C12	-0.5398(4)	0.47603(18)	0.1372(3)	0.0466(13)
C13	-0.6441(4)	0.49696(18)	0.0858(3)	0.0511(15)
C14	-0.7327(4)	0.4795(2)	0.0997(4)	0.0575(16)
C15	-0.7193(4)	0.4423(2)	0.1664(4)	0.0692(18)
C16	-0.6153(4)	0.4205(2)	0.2159(4)	0.0574(15)
C17	-0.3436(4)	0.38530(15)	0.1784(3)	0.0332(11)
C18	-0.2368(4)	0.36499(17)	0.2115(4)	0.0485(14)
C19	-0.2001(5)	0.3460(2)	0.1434(5)	0.0647(17)
C20	-0.2687(6)	0.3474(2)	0.0433(5)	0.0702(18)
C21	-0.3721(6)	0.3666(2)	0.0122(4)	0.0719(18)
C22	-0.4113(4)	0.38554(19)	0.0790(3)	0.0519(14)
C23	-0.3031(3)	0.46206(15)	0.3307(3)	0.0378(12)
C24	-0.1800(4)	0.45164(15)	0.3830(3)	0.0325(11)
C25	-0.1359(4)	0.43138(16)	0.4759(3)	0.0356(12)
C26	-0.0218(4)	0.42270(16)	0.5238(3)	0.0364(12)
C27	-0.1085(4)	0.46381(15)	0.3392(3)	0.0385(13)
C28	0.0057(4)	0.45567(16)	0.3874(3)	0.0385(12)
C29	0.0511(4)	0.43473(15)	0.4801(3)	0.0327(11)
C30	0.1758(3)	0.42772(16)	0.5347(3)	0.0448(14)
C31	0.3710(3)	0.36572(16)	0.6263(3)	0.0339(11)
C32	0.4198(4)	0.32284(19)	0.6753(3)	0.0540(14)
C33	0.5308(5)	0.3225(2)	0.7398(4)	0.0684(18)
C34	0.5926(4)	0.3646(3)	0.7555(3)	0.0626(17)
C35	0.5461(4)	0.4074(2)	0.7086(3)	0.0513(14)
C36	0.4356(4)	0.40840(18)	0.6433(3)	0.0443(13)
C37	0.2266(4)	0.34723(16)	0.4204(3)	0.0338(11)
C38	0.3158(4)	0.32191(19)	0.4174(3)	0.0484(14)
C39	0.3144(5)	0.3054(2)	0.3291(4)	0.0674(17)
C40	0.2233(5)	0.3142(2)	0.2432(4)	0.0639(17)
C41	0.1331(5)	0.3397(2)	0.2445(3)	0.0620(16)
C42	0.1331(4)	0.35606(19)	0.3329(3)	0.0520(14)
C43	0.1460(4)	0.32455(16)	0.5720(3)	0.0353(11)
C44	0.0668(4)	0.29398(19)	0.5046(3)	0.0525(14)
C45	-0.0080(5)	0.2678(2)	0.5307(4)	0.0679(18)
C46	-0.0062(5)	0.2725(2)	0.6227(4)	0.0672(17)

C47	0.0733(5)	0.3022(2)	0.6911(4)	0.0589(15)
C48	0.1490(4)	0.32786(18)	0.6671(3)	0.0480(14)
O1S	-0.6159(7)	0.3004(3)	0.1159(6)	0.175(3)
O2S	-0.5961(12)	0.2929(4)	-0.0163(10)	0.336(8)
N1S	-0.6530(11)	0.3038(3)	0.0347(7)	0.157(4)

Table 6: Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) pour le composé $(\text{Cat})_2\text{Ni}_2(\text{NCS})_8$.

Longueurs de liaisons

Ni	N4	1.997(5)
Ni	N3	1.997(4)
Ni	N2	2.016(5)
Ni	N1	2.039(4)
Ni	S1#1	2.4846(13)
P1	C11	1.782(4)
P1	C17	1.787(5)
P1	C5	1.787(4)
P1	C23	1.799(4)
P2	C43	1.774(5)
P2	C37	1.795(4)
P2	C31	1.798(4)
P2	C30	1.815(4)
S1	C1	1.651(6)
S1	Ni#1	2.4846(13)
S2	C2	1.612(6)
S3	C3	1.634(5)
S4	C4	1.626(6)
N1	C1	1.157(6)
N2	C2	1.170(6)
N3	C3	1.142(5)
N4	C4	1.154(6)
C5	C10	1.388(6)
C5	C6	1.394(6)
C6	C7	1.367(6)
C7	C8	1.374(7)
C8	C9	1.370(7)
C9	C10	1.374(6)
C1S	N1S	1.448(15)
C11	C16	1.360(6)
C11	C12	1.376(6)
C12	C13	1.388(6)
C13	C14	1.347(7)
C14	C15	1.377(7)
C15	C16	1.390(6)
C17	C22	1.381(6)
C17	C18	1.395(6)
C18	C19	1.386(7)
C19	C20	1.392(8)
C20	C21	1.347(7)
C21	C22	1.390(7)
C23	C24	1.506(6)
C24	C25	1.377(6)
C24	C27	1.383(6)

C25	C26	1.390(6)
C26	C29	1.397(6)
C27	C28	1.389(6)
C28	C29	1.382(6)
C29	C30	1.513(6)
C31	C32	1.384(6)
C31	C36	1.396(6)
C32	C33	1.379(7)
C33	C34	1.366(8)
C34	C35	1.363(7)
C35	C36	1.378(6)
C37	C38	1.373(6)
C37	C42	1.398(6)
C38	C39	1.381(7)
C39	C40	1.370(7)
C40	C41	1.377(7)
C41	C42	1.388(7)
C43	C44	1.387(6)
C43	C48	1.403(6)
C44	C45	1.387(7)
C45	C46	1.367(7)
C46	C47	1.381(7)
C47	C48	1.373(7)
O1S	N1S	1.107(9)
O2S	N1S	1.296(12)

Angles

N4	Ni	N3	110.36(17)
N4	Ni	N2	96.81(18)
N3	Ni	N2	92.17(17)
N4	Ni	N1	91.76(17)
N3	Ni	N1	89.99(16)
N2	Ni	N1	169.81(17)
N4	Ni	S1#1	112.68(12)
N3	Ni	S1#1	136.91(13)
N2	Ni	S1#1	80.95(12)
N1	Ni	S1#1	90.68(11)
C11	P1	C17	109.3(2)
C11	P1	C5	112.9(2)
C17	P1	C5	110.3(2)
C11	P1	C23	105.20(19)
C17	P1	C23	111.3(2)
C5	P1	C23	107.63(19)
C43	P2	C37	109.8(2)
C43	P2	C31	110.9(2)
C37	P2	C31	108.4(2)
C43	P2	C30	108.3(2)
C37	P2	C30	112.6(2)
C31	P2	C30	106.6(2)
C1	S1	Ni#1	105.25(16)
C1	N1	Ni	165.4(4)
C2	N2	Ni	169.5(4)
C3	N3	Ni	164.1(4)
C4	N4	Ni	169.1(4)
N1	C1	S1	178.3(5)
N2	C2	S2	179.4(5)
N3	C3	S3	179.6(5)
N4	C4	S4	177.5(5)

C10	C5	C6	119.0(4)
C10	C5	P1	121.5(3)
C6	C5	P1	119.3(3)
C7	C6	C5	119.8(5)
C6	C7	C8	121.2(5)
C9	C8	C7	119.0(5)
C8	C9	C10	121.1(5)
C9	C10	C5	119.8(4)
C16	C11	C12	119.2(4)
C16	C11	P1	121.2(3)
C12	C11	P1	119.7(4)
C11	C12	C13	121.1(5)
C14	C13	C12	119.4(5)
C13	C14	C15	120.2(5)
C14	C15	C16	120.2(5)
C11	C16	C15	119.8(5)
C22	C17	C18	119.6(4)
C22	C17	P1	120.8(4)
C18	C17	P1	119.6(3)
C19	C18	C17	119.2(5)
C18	C19	C20	120.4(5)
C21	C20	C19	120.0(5)
C20	C21	C22	120.8(6)
C17	C22	C21	120.1(5)
C24	C23	P1	116.6(3)
C25	C24	C27	118.7(4)
C25	C24	C23	121.1(5)
C27	C24	C23	120.1(4)
C24	C25	C26	120.4(4)
C25	C26	C29	121.3(4)
C24	C27	C28	120.9(4)
C29	C28	C27	121.1(5)
C28	C29	C26	117.5(4)
C28	C29	C30	121.3(4)
C26	C29	C30	121.1(4)
C29	C30	P2	116.6(3)
C32	C31	C36	119.0(4)
C32	C31	P2	120.5(4)
C36	C31	P2	120.4(3)
C33	C32	C31	120.2(5)
C34	C33	C32	119.8(5)
C35	C34	C33	121.0(5)
C34	C35	C36	120.1(5)
C35	C36	C31	119.8(5)
C38	C37	C42	119.4(4)
C38	C37	P2	119.6(3)
C42	C37	P2	120.9(4)
C37	C38	C39	120.8(4)
C40	C39	C38	119.9(5)
C39	C40	C41	120.2(5)
C40	C41	C42	120.3(5)
C41	C42	C37	119.3(5)
C44	C43	C48	118.2(5)
C44	C43	P2	122.0(4)
C48	C43	P2	119.2(3)
C45	C44	C43	120.7(5)
C46	C45	C44	120.6(5)
C45	C46	C47	119.4(5)
C48	C47	C46	120.9(5)
C47	C48	C43	120.3(5)

O1S	N1S	O2S	121.2(16)
O1S	N1S	C1S	121.2(11)
O2S	N1S	C1S	115.9(12)

Table 7: Résumé des données cristallographiques pour le composé $(\text{AsPh}_4)_2\text{Ni}(\text{NCS})_4$.

Formule brute	$\text{C}_{52}\text{H}_{40}\text{As}_2\text{N}_4\text{NiS}_4$
Masse moléculaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1057.67
Température (K)	298(2)
Longueur d'onde (Å)	0.71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$\text{C}2/c$ (no.15)
a (Å)	22.7611(16)
b (Å)	15.0552(11)
c (Å)	15.0537(10)
α ($^\circ$)	90
β ($^\circ$)	108.9150(10)
γ ($^\circ$)	90
Volume (Å^3)	4879.9(6)
Z	4
Densité calculée (g/cm^3)	1.440
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	1.954
F(000)	2152
Taille du cristal (mm)	0.07 x 0.07 x 0.15
θ ($^\circ$)	1.65 à 28.87
Indices limites	$-24 \leq h \leq 27$, $-20 \leq k \leq 10$, $-18 \leq l \leq 20$
Nombre de réflexions collectées	9703
Nombre de réflexions indépendantes	5229 [R(int) = 0.0413]
Correction d'absorption	Aucune
Méthode d'affinement	Moindres carrés sur F^2
Données/Contraintes/Paramètres	5229 / 0 / 365
Goodness-of-fit on F^2	0.970
R1 pour $[I > 2\sigma(I)]$ wR2(F) ²	0.0478, 0.1155
R1 toutes les données wR2(F) ²	0.0729, 0.1395
Densité électronique résiduelle, $e/\text{Å}^3$	0.792 et -0.632

Table 8 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement isotrope (\AA^2) pour le composé $(\text{AsPh}_4)_2\text{Ni}(\text{NCS})_4$; $U(\text{eq})$ est défini comme le tiers de la trace du tenseur orthogonal des U_{ij} .

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Ni	0.0000	0.10171(5)	0.7500	0.0642(2)
S1	0.12271(7)	0.29718(9)	0.97571(8)	0.0793(4)
S2	0.12454(7)	-0.05822(9)	0.61455(12)	0.0950(5)
N1	0.0466(2)	0.1816(3)	0.8466(3)	0.0857(12)
N2	0.0565(2)	0.0380(3)	0.7022(3)	0.0838(12)
C1	0.0775(2)	0.2290(3)	0.9020(3)	0.0626(11)
C2	0.0848(2)	-0.0023(3)	0.6665(4)	0.0661(12)
As	0.335688(17)	0.12627(2)	0.65160(2)	0.04156(14)
C11	0.38150(16)	0.0424(2)	0.7436(2)	0.0449(8)
C12	0.4030(2)	-0.0362(3)	0.7154(3)	0.0630(11)
C13	0.4360(2)	-0.0955(3)	0.7819(4)	0.0728(13)
C14	0.4477(2)	-0.0792(3)	0.8763(4)	0.0694(12)
C15	0.4267(2)	-0.0024(4)	0.9030(3)	0.0718(13)
C16	0.3936(2)	0.0584(3)	0.8374(3)	0.0573(10)
C21	0.27427(17)	0.1823(2)	0.6949(2)	0.0439(8)
C22	0.2119(2)	0.1647(3)	0.6499(3)	0.0527(9)
C23	0.1676(2)	0.1992(3)	0.6848(4)	0.0675(12)
C24	0.1873(3)	0.2498(3)	0.7665(4)	0.0740(15)
C25	0.2488(3)	0.2680(3)	0.8105(3)	0.0670(12)
C26	0.2931(2)	0.2354(3)	0.7740(3)	0.0570(10)
C31	0.29486(16)	0.0638(2)	0.5378(2)	0.0427(8)
C32	0.2609(2)	-0.0117(3)	0.5401(3)	0.0585(11)
C33	0.2284(2)	-0.0549(3)	0.4585(3)	0.0655(12)
C34	0.2292(2)	-0.0219(3)	0.3736(3)	0.0657(12)
C35	0.2636(2)	0.0537(3)	0.3711(3)	0.0670(12)
C36	0.2962(2)	0.0971(3)	0.4529(3)	0.0524(9)
C41	0.39037(17)	0.2139(2)	0.6293(2)	0.0477(9)
C42	0.4463(2)	0.1874(4)	0.6187(4)	0.0724(13)
C43	0.4829(3)	0.2499(4)	0.5957(4)	0.0890(17)
C44	0.4648(3)	0.3373(4)	0.5827(4)	0.0868(16)
C45	0.4100(3)	0.3634(3)	0.5946(4)	0.0833(16)
C46	0.3730(2)	0.3014(3)	0.6183(4)	0.0692(13)

Table 9 : Longueurs de liaisons (\AA) et angles ($^\circ$) pour le composé $(\text{AsPh}_4)_2\text{Ni}(\text{NCS})_4$.

Longueurs de liaisons

Ni	N4	1.921(4)
Ni	N2	1.921(4)
Ni	N1	1.919(4)
Ni	N3	1.919(4)
S1	C1	1.613(5)
S2	C2	1.612(5)
N1	C1	1.150(6)
N2	C2	1.139(6)

As	C31	1.911(3)
As	C11	1.914(3)
As	C21	1.919(3)
As	C41	1.916(4)
C11	C16	1.370(5)
C11	C12	1.398(5)
C12	C13	1.370(6)
C13	C14	1.380(7)
C14	C15	1.359(7)
C15	C16	1.378(6)
C21	C26	1.382(5)
C21	C22	1.386(5)
C22	C23	1.381(6)
C23	C24	1.393(7)
C24	C25	1.369(7)
C25	C26	1.383(6)
C31	C32	1.381(5)
C31	C36	1.381(5)
C32	C33	1.376(6)
C33	C34	1.378(6)
C34	C35	1.389(6)
C35	C36	1.379(6)
C41	C46	1.371(6)
C41	C42	1.391(6)
C42	C43	1.374(7)
C43	C44	1.373(8)
C44	C45	1.376(8)
C45	C46	1.379(7)

Angles

N4	Ni	N2	120.0(3)
N4	Ni	N1	107.57(19)
N2	Ni	N1	108.93(19)
N4	Ni	N3	108.93(19)
N2	Ni	N3	107.57(19)
N1	Ni	N3	102.4(3)
C1	N1	Ni	175.6(4)
C2	N2	Ni	173.1(4)
N1	C1	S1	176.8(4)
N2	C2	S2	179.1(5)
C31	As	C11	108.46(15)
C31	As	C21	108.97(15)
C11	As	C21	109.27(15)
C31	As	C41	109.65(15)
C11	As	C41	110.38(15)
C21	As	C41	110.08(15)
C16	C11	C12	119.2(4)
C16	C11	As	120.7(3)
C12	C11	As	120.1(3)
C13	C12	C11	119.5(4)
C12	C13	C14	120.9(4)
C15	C14	C13	119.1(4)
C14	C15	C16	121.1(5)
C11	C16	C15	120.2(4)
C26	C21	C22	121.0(4)
C26	C21	As	119.4(3)
C22	C21	As	119.5(3)
C23	C22	C21	120.0(4)

C22	C23	C24	118.5(5)
C25	C24	C23	121.4(4)
C24	C25	C26	120.0(4)
C21	C26	C25	119.0(4)
C32	C31	C36	120.2(3)
C32	C31	As	119.7(3)
C36	C31	As	120.0(3)
C33	C32	C31	120.7(4)
C32	C33	C34	119.5(4)
C33	C34	C35	119.9(4)
C36	C35	C34	120.5(4)
C35	C36	C31	119.2(4)
C46	C41	C42	120.0(4)
C46	C41	As	120.3(3)
C42	C41	As	119.6(3)
C43	C42	C41	119.1(5)
C42	C43	C44	120.9(5)
C45	C44	C43	119.8(5)
C44	C45	C46	119.8(5)
C41	C46	C45	120.3(5)

Annexe 2

Fichiers de données de départ pour les calculs des énergies des états électroniques avec le logiciel AOMX.

```
(Et4N)2NiCl4
pseudo tetraedre

8 D4
VAR OPT
C = 3550.97
B = 768
alpha = 106.83
esig(Cl) = 3910
*
epi(Cl) = 1000
zeta = 550
Dq = 3 * esig(Cl) - 4 * epi(Cl)
beta = alpha / 2
gamma = 180 - beta

TPP
beta 45 0
beta -135 0
gamma 135 0
gamma -45 0

AOM
esig(Cl) epi(Cl) epi(Cl)
esig(Cl) epi(Cl) epi(Cl)
esig(Cl) epi(Cl) epi(Cl)
esig(Cl) epi(Cl) epi(Cl)

VEE 0 B C

BAS 1

HSO zeta

EXP
3A2g 7200 1 B2 3
1D 11700 0.2 B2 4
1G 22137 0.2 A1 8
3P1 14164 0.2 B2 5
3P2 15516 0.2 A1 5

CTL PTRM

RUN
```

(AsPh₄)₂Ni(NCS)₄
pseudo tetraedre

8 D4
VAR OPT
C = 3550.97
B = 768
alpha = 106.83
esig(N) = 4723
*
epi(N) = 1000
zeta = 550
Dq = 3 * esig(N) - 4 * epi(N)
beta = alpha / 2
gamma = 180 - beta

TPP
beta 45 0
beta -135 0
gamma 135 0
gamma -45 0

AOM
esig(N) epi(N) epi(N)
esig(N) epi(N) epi(N)
esig(N) epi(N) epi(N)
esig(N) epi(N) epi(N)

VEE 0 B C

BAS 1

HSO zeta

EXP
3A2g 10030 1 E 5
3T2 4817 1 B1 2
1D 12165 0.8 B2 4
3P1 15600 0.2 B2 5
3P2 17700 0.2 A1 6

CTL PTRM

RUN

```
Ni(NCS)6
octaedre

8 O
VAR OPT
B = 825
C = 3788
esig(N) = 4731
epi(N) = 1000
*
zeta = 540
Dq = 3 * esig(N) - 4 * epi(N)

TPP
 90 0
 90 90
 90 180
 90 -90
 0 0
180 0

AOM
esig(N) epi(N) epi(N)
esig(N) epi(N) epi(N)
esig(N) epi(N) epi(N)
esig(N) epi(N) epi(N)
esig(N) epi(N) epi(N)
esig(N) epi(N) epi(N)

VEE 0 B C

BAS 1

HSO zeta

EXP
3T2g 10000 1 T1 1
3T1g 16480 1 T1 2
3T1g 26540 1 T1 3
1E 13800 0.8 E 2

CTL PTRM

RUN
```

(AsPh₄)₄Ni₂(NCS)₈
 pseudo pyramide à base carré

8 D4
 VAR OPT
 esig(S) = 4731
 epi(S) = 1000
 B = 825
 C = 4020
 *
 esig(N) = 4731
 epi(N) = 1000
 Dq = 3 * esig(N) - 4 * epi(N)
 zeta = 0

TPP
 90 0
 90 90
 90 180
 90 -90
 0 0

AOM
 esig(S) epi(S) epi(S)
 esig(N) epi(N) epi(N)
 esig(N) epi(N) epi(N)
 esig(N) epi(N) epi(N)
 esig(N) epi(N) epi(N)

VEE 0 B C

BAS 1

HSO zeta

EXP
 3E 5220 1 3? 1
 3E 6425 1 3? 2
 3B2 10142 1 3B2 1
 3A2 11919 1 3A2 1
 3E 14040 1 3? 3
 3E 14140 1 3? 4
 3E 23475 1 3? 5
 3E 23755 1 3? 6
 1E 17800 1 1? 2
 3A2 20964 1 3A2 2
 1A1 12920 0.75 1A1 1
 1B1 16500 0.75 1? 1

CTL PTRM

RUN

Modèle transition thermochromique
bipyramide trigonale

```
8 D4
VAR
*
esig(S) = 4731
epi(S) = 1000
B = 825
C = 4020
esig(N) = 4731
epi(N) = 1000
Dq = 3 * esig(N) - 4 * epi(N)
zeta = 0

TPP
180 0
90 0
90 120
90 240
0 0

AOM
esig(S) epi(S) epi(S)
esig(N) epi(N) epi(N)
esig(N) epi(N) epi(N)
esig(N) epi(N) epi(N)
esig(N) epi(N) epi(N)

VEE 0 B C

BAS 1

HSO zeta

CTL PTRM

RUN
```
