



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Collégium Sciences et Technologies

Ecole doctorale SESAMES

THÈSE

Présentée pour l'obtention du titre de
Docteur de l'Université de Lorraine

en Physique

par

Nicolas CASARETTO

Dynamique structurale par photocristallographie stationnaire et résolue en temps :

Développements instrumentaux et applications aux matériaux moléculaires
photoisomérisables.

*Soutenance publique le 25 Octobre 2017 à 14h30, Amphi 8
Faculté des Sciences et Technologies*

Membres du jury :

Rapporteurs :

Marylise BURON

Professeur, IPR, Université de Rennes I

Anne BLEUZEN

Professeur, ICMMO, Université de Paris Sud

Examineurs :

Philippe GROS

Directeur de recherche CNRS, SRSMC, Université de Lorraine

Isabelle Malfant

Professeur, LCC, Université de Toulouse

Dominik Schaniel (*)

Professeur, CRM², Université de Lorraine

Sébastien Pillet ()**

Chargé de recherche CNRS, CRM², Université de Lorraine

Invité :

Pierre FERTEY

Responsable de Ligne CRISTAL, synchrotron SOLEIL

(*) : directeur de thèse (**) : co-directeur de thèse

Table des matières

Table des matières.....	3
Remerciements.....	9
Introduction générale	11
Références bibliographiques.....	17
I.1 Introduction	25
I.1.1 Photo-isomérisation des ligands nitrosyles	25
I.1.2 Problématique de la double photo-isomérisation.....	30
I.1.3 Doubles photo-isomérisation connues	31
I.1.4 But de l'étude	32
I.1.5 Approche expérimentale	33
I.1.5.1 Choix des composés.....	33
I.1.5.2 Synthèse	41
I.1.5.3 Spectroscopie d'absorption UV-visible.....	42
I.1.5.4 Spectroscopie infrarouge à basse température.....	44
I.1.5.5 Photo-cristallographie.....	47
I.2 [RuCl(NO) ₂ (PPh ₃) ₂]BF ₄	49
I.2.1 Spectroscopie d'absorption UV-visible.....	50
I.2.2 Spectroscopie Infrarouge	52
I.2.2.1 Vue d'ensemble	52
I.2.2.2 Décorrélacion des différents états PLI	55
I.2.2.3 Interprétation structurale.....	61
I.2.2.4 Détermination de la barrière énergétique	63
I.2.3 Photo-cristallographie	65
I.2.3.1 Vue d'ensemble	65

I.2.3.2	Signature structurale de la photo-isomérisation	71
I.2.3.2.1	Cartes de densité électronique totale	72
I.2.3.2.2	Cartes de photo-différence	73
I.2.3.2.3	Choix du modèle structural	74
I.2.3.2.4	Influence de l'environnement cristallin.....	86
I.2.4	Conclusions	89
I.3	[RuBr(NO) ₂ (PCyp ₃) ₂]BF ₄	91
I.3.1	Spectroscopie d'absorption UV-visible.....	92
I.3.2	Spectroscopie IR à basse température.....	93
I.3.3	Photo-cristallographie	97
I.3.3.1	Vue d'ensemble	97
I.3.3.2	Signature structurale de la photo-isomérisation	105
I.3.3.2.1	Cartes de densité électronique totale.....	106
I.3.3.2.2	Cartes de photo-différence	107
I.3.3.2.3	Choix du modèle structural	109
I.3.3.2.4	Analyse structurale de l'état PLI.....	122
I.3.3.2.5	Analyse DFT de l'état fondamental et de l'état métastable	124
I.3.4	Conclusion.....	127
I.4	[RuCl(NO) ₂ (PCy ₃) ₂]BF ₄	129
I.4.1	Spectroscopie IR à basse température.....	131
I.4.1.1	Vue d'ensemble	131
I.4.1.2	Décorrélacion des différents états PLI	134
I.4.2	Photo-cristallographie	145
I.4.2.1	Vue d'ensemble	145
I.4.2.2	Signature structurale de l'état PLI-1	150

I.4.2.2.1 Cartes de photo-différence	151
I.4.2.2.2 Analyse structurale le l'état PLI-1	154
I.4.2.3 Signature structurale de l'état PLI-2	158
I.4.2.3.1 Carte de photo-différence	159
I.4.2.3.2 Analyse structurale de l'état PLI-2	161
I.4.2.4 Signature structurale de l'état PLI-3	165
I.4.2.4.1 Carte de photo-différence	166
I.4.3 Conclusion.....	167
I.5 Conclusion	168
I.5.1 Conformation vOC-5	168
I.5.1.1 Généralisation de l'état PLI-1 dans la famille vOC-5	169
I.5.1.2 Généralisation de l'état PLI-2 dans la famille vOC-5	172
I.5.1.3 Preuve d'une double photo-isomérisation	172
I.5.2 Conformation TBPY-5	173
I.5.3 Géométrie des états PLIs.....	175
I.5.4 Discussion	176
Références bibliographiques.....	178
II.1 Introduction	185
II.2 Vue d'ensemble du dispositif et de son implantation	189
II.3 Dispositif optique	190
II.3.1 Dispositif de pompe	191
II.3.2 Expérience de spectroscopie d'absorption transitoire (salle optique)	193
II.3.3 Acheminement et stabilité du faisceau de pompe dans la salle XPAD	195
II.3.4 Spectroscopie d'absorption transitoire in-situ (salle XPAD)	200
II.4 Diffraction des rayons-X résolue en temps : montage expérimental	213

II.4.1	Vue générale du dispositif expérimental	213
II.4.2	Source de rayons-X.....	214
II.4.3	Détecteur XPAD	214
II.4.3.1	Détecteur à pixels hybrides	214
II.4.3.2	Chaîne de comptage et absence de bruit	216
II.4.3.3	<i>Shutter</i> électronique et temps résolu	217
II.4.3.4	Spécificités du détecteur XPAD	218
II.5	Mise en place de l'expérience	221
II.5.1	Le rapport signal sur bruit.....	221
II.5.2	La résolution temporelle	226
II.5.3	Optimisation des paramètres.....	228
II.5.3.1	Synchronisation du système	228
II.5.3.2	Température.....	229
II.5.3.3	Puissance du laser.....	231
II.5.3.3	Position du détecteur et goniomètre	233
II.5.3.4	Configuration des fenêtres de mesure	239
II.5.3.5	Nombre N de cycles de mesure.....	242
II.6	Validation de l'expérience	245
II.6.1	Expérience type.....	245
II.6.2	Choix du composé : $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (SNP).....	247
II.6.2.1	Structure	247
II.6.2.2	Photo-commutation	249
II.6.3	Mesure des états photo-stationnaire.....	252
II.6.3.1	État fondamental (GS).....	255
II.6.3.2	État métastable iso-nitrosyle (MS1)	256

II.6.3.3 État métastable « side-bonded » (MS2)	260
II.6.4 Simulation et préparation de la mesure résolue en temps.....	265
II.6.5 Validation de l'expérience	270
II.6.6 Recul critique	277
II.7 Perspectives	282
Références bibliographiques.....	283
Conclusion générale.....	285

Remerciements

Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit ont été effectués au laboratoire de cristallographie, résonance magnétique et modélisations, (CRM2) UMR UL-CNRS 7036, avec un support financier du ministère de l'éducation nationale, de l'enseignement supérieur et de la recherche.

Je souhaite tout d'abord remercier Dr. Sébastien Pillet, qui a été mon mentor depuis mon arrivée au laboratoire en 2012 à l'occasion de mon stage de master 1. Il a été, tout au long de ces quatre années, un encadrant patient, pédagogue, et à l'écoute. Il a toujours su stimuler ma curiosité et m'a donné le goût de la recherche scientifique.

Je remercie également le professeur Dominik Schaniel, qui a dirigé cette thèse en plus d'assumer ses responsabilités en tant que directeur du laboratoire. Il a été un encadrant disponible et enthousiaste. Il m'a aidé à rester pragmatique et méthodique devant les difficultés, et à mettre en perspectives chaque avancée.

Je tiens à remercier Dr. Paul Allé, sans qui cette thèse n'aurait pas vu le jour. Il est à l'origine de l'acquisition du détecteur XPAD au laboratoire, et a conçu le dispositif expérimental de diffraction résolue en temps. Il m'a aidé à dompter le détecteur XPAD, à adapter son dispositif à la photo-cristallographie, et à interpréter les résultats. Je remercie également Dr. Emmanuel Wenger, qui a travaillé durant sa thèse à l'installation et à la mise en œuvre du détecteur X²PAD au sein du CRM². Il m'a partagé son expérience de la diffraction des rayons-X et du développement expérimental. Je remercie Cyril Palin, dont l'expertise a permis la réalisation de nombreux montages, et sans qui un trajet optique de 20 mètres n'aurait pas été possible. Je remercie Dr. Pascal Parois et Dr. Bertrand Fournier qui ont permis le développement de la partie logiciel et traitement de données de l'expérience résolue en temps. Je remercie Dr. El-Eulmi Bendeif et Prof. Theo Woike, avec qui j'ai eu le grand plaisir de travailler, et qui m'ont beaucoup appris.

Je remercie tous les membres du laboratoire CRM² que j'ai eu le plaisir de côtoyer, et qui ont fait de ces quatre années une magnifique expérience.

Tous mes remerciements vont à ma famille, qui m'a toujours soutenue. Merci de m'avoir permis de grandir dans un foyer où je n'ai jamais manqué de rien, merci de m'avoir poussé à m'instruire et à toujours faire mon maximum. C'est grâce à leurs sacrifices que j'ai pu faire de longues études et aboutir à ce travail. Papa, Maman, Papi, Mamie, c'est aussi votre thèse.

Je remercie spécialement ma compagne, Amanda, qui a partagé ma vie et ma thèse durant ces quatre années. Elle m'a donné le courage et la volonté de persévérer. Elle m'a toujours aidé à ne pas perdre de vue les choses importantes. Elle a été mon oxygène.

Merci à Aurélie, qui m'a supporté, même lorsque ma santé mentale était en péril, et qui m'a toujours encouragé.

Je remercie bien évidemment mes amis, qui ont malgré tout été d'une importance capitale. Ils ont toujours su me donner le sourire et m'apporter la joie. Merci Quentin, Thibaut, Élodie, Mathieu, Maxime, Mégane, Alexandre, Florian, Déborah, Éric, Romain, Caroline... Merci aussi à Watson, qui m'accueillait en ronronnant lorsque je rentrais à 3 h du matin du laboratoire.

À toutes et tous, merci.

Nicolas Casaretto

Introduction générale

Un des défis actuels en science des matériaux, qui plus est en science des matériaux moléculaires, est le contrôle réversible et persistant des propriétés physiques de la matière par application d'un stimulus externe, tel que la pression, la température, l'excitation optique... L'objectif est d'exploiter un couple stimulus/propriété physique où le stimulus représente le moyen d'action sur le matériau en question dont au moins une propriété physique présente une forte modification induite. De tels matériaux peuvent présenter des applications dans le domaine des capteurs, des commutateurs, des actuateurs, ou des mémoires (Bousseksou *et al.*, 2011). Par exemple, un matériau thermochromique présente une forte modification de sa couleur (et donc de son spectre d'absorption optique) lors d'une variation de température ; il peut être exploité en tant que capteur de température (Salmon *et al.*, 2010). L'efficacité de ce genre de comportement repose sur plusieurs critères importants :

- La sensibilité du matériau au stimulus externe : quelle variation des propriétés est induite par une variation donnée du stimulus ? Cette notion correspond au concept général de susceptibilité
- La dynamique temporelle de la commutation, qui dicte ainsi le temps de réponse du système
- Le contraste dans les propriétés physiques, c'est-à-dire l'amplitude de modification des propriétés physiques lors de l'application du stimulus.

Dans ce contexte, différents stimulus ont été proposés et rapportés dans la littérature, tels que la température, la pression, une excitation optique, un champ électrique, un champ magnétique, la présence de vapeurs de solvant... (Sato *et al.*, 2003; Real *et al.*, 2005; Bartual-Murgui *et al.*, 2015). Parmi ceux-ci, l'excitation optique est le stimulus le plus adéquat car de nombreuses sources laser de longueur d'onde, durée d'impulsion, puissance sont disponibles sur le marché. Ces lasers permettent par ailleurs d'exciter l'échantillon à distance sans besoin de contact physique direct. (Fomitchev *et al.*, 2000; Cormary *et al.*, 2012; Schaniel *et al.*, 2002; Schaniel, Nicoul *et al.*, 2010)

Diverses propriétés physiques peuvent être contrôlées par une excitation optique externe, et de nombreux matériaux présentant une sensibilité optique ont été proposés dans la littérature. Il est par exemple possible de modifier les propriétés structurales (photostriction), optiques (photochromisme), optiques non linéaires, magnétiques (photomagnétisme), électriques (photoconductivité ou photorésistivité) (Sato, 2004; Einaga, 2006; Kundys, 2015; Aldoshin, 2008).

Afin de maîtriser les propriétés de photocommutation, il est absolument indispensable de bien comprendre au préalable les différents mécanismes mis en jeu. Le schéma 1 illustre d'une manière générale ces différents processus successifs. L'absorption du photon par le matériau est le tout premier évènement à considérer. Il est fonction de la section efficace d'absorption de l'échantillon et du rendement quantique associé.

D'une manière générale, il consiste en un transfert d'électron d'une orbitale atomique ou moléculaire vers une autre orbitale au moins partiellement disponible. Ce peut être un transfert de type $\pi \rightarrow \pi^*$, MLCT (« Metal to Ligand Charge Transfer »), MMCT (« Metal to Metal Charge Transfer » nommé également transfert intervalence), $d \rightarrow d$ (transfert d'un électron d'une orbitale d d'un métal vers une autre orbitale d du même métal). Ces transitions correspondent à des bandes identifiables sur un spectre d'absorption optique (UV-visible) de l'échantillon en question. Le premier phénomène correspond à un transfert de la molécule absorbante vers l'état excité nommé état de Franck-Condon ; dans ce cas, le système est dans une configuration structurale identique à celle de l'état fondamental. S'ensuit un certain nombre de relaxations internes (relaxations vibrationnelles), croisements intersystèmes via différents niveaux électroniques intermédiaires vers le produit final (processus irréversible) ou le retour vers l'état fondamental (processus réversible). Ces différents processus se déroulent soit sans émission de photons (relaxation non radiative) ou par émission de photons (relaxation radiative). La dynamique complète de la photoexcitation dépend ainsi des durées de vie des différents états intermédiaires, ainsi que de la durée des transferts entre ces états.

L'absorption du photon et le peuplement de l'état de Franck-Condon est un processus ultra-rapide (femtoseconde ou sub-femtoseconde), les transferts entre états se déroulent dans les échelles de la centaine de femtosecondes ou de la picoseconde. Les durées de vie des états excités sont extrêmement variables en fonction des processus mis en jeu (tunnel, franchissement de barrière, ...) allant de la picoseconde à des durées de vie quasiment infinies pour certains états métastables.

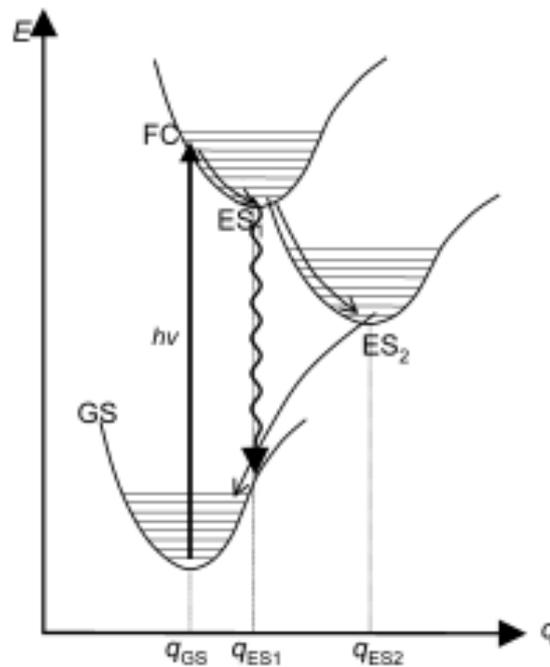


Schéma 1. Interaction de la lumière avec une molécule dans l'état fondamental (GS). q est un degré de liberté structural (distance de liaison, angle de torsion, ...). FC est l'état excité de courte durée de vie de Franck-Condon, ES1 et ES2 les premiers et seconds états excités après relaxation thermique. (Chen, 2004)

Il est usuel d'étudier de tels processus physiques par des expériences de spectroscopie optique d'absorption transitoire résolue en temps. L'évolution en fonction du temps du spectre d'absorption optique permet en effet de déterminer les différents états impliqués dans le processus complet ainsi que les différentes cinétiques d'évolution correspondantes (taux de transition).

Une parfaite compréhension des propriétés de la matière condensée requière une connaissance approfondie de son organisation structurale. Dans le cas des solides cristallins, la diffraction des rayons X sur monocristal ou sur poudre est la technique de choix pour déterminer avec précision la position des atomes dans le solide, ainsi que les propriétés de symétrie (symétrie de translation et groupe d'espace). Par nature, la diffraction des rayons X permet d'étudier différents aspects de la structure de matériaux cristallins. La position des pics de diffraction (ou pics de Bragg) dans l'espace réciproque est relative à la maille élémentaire du cristal, c'est-à-dire aux paramètres de maille. La forme des pics de diffraction renseigne quant à elle sur la microstructure du cristal. L'intensité intégrée des pics de diffraction révèle la nature et la position des atomes dans la maille cristalline, ainsi que certaines propriétés de symétrie (extinctions systématiques, écart à la symétrie). (Collet *et al.*, 2009)

Dans le contexte des matériaux commutables, il devient important non seulement d'étudier la structure cristalline de l'état fondamental à l'équilibre du système, mais également de suivre la réponse structurale à la stimulation (perturbation) : on parle alors de dynamique structurale. L'objectif est de pouvoir suivre l'évolution de la structure du matériau lors de l'application de la perturbation avec des échelles de temps pertinentes par rapport aux phénomènes physiques mis en jeu. Avec les progrès instrumentaux récents, notamment dans le domaine des sources à rayons X de type synchrotron, l'étude des dynamiques structurales par diffraction des rayons X résolue en temps devient de plus en plus courant en chimie, biochimie, ou science des matériaux (Kim *et al.*, 2013; Genick *et al.*, 1997; Cannizzo *et al.*, 2010; Šrajter *et al.*, 1996).

Ces approches utilisent en général un schéma de mesure de type pompe sonde où l'échantillon est successivement soumis à une contrainte de pompe (le plus souvent un faisceau laser pulsé, mais ce peut être aussi un champ électrique alternatif, ...) puis à une impulsion de rayons X sonde après un délai Δt . L'échantillon cristallin est ainsi perturbé par la pompe, puis l'évolution structurale déterminée par le faisceau de sonde. La résolution temporelle est dans ce cas déterminée par la durée des impulsions de pompe et de sonde, ainsi que par le délai temporel ajustable Δt entre pompe et sonde.

Ces expériences sont en général réalisées sur source synchrotron, en exploitant la structure temporelle intrinsèque du faisceau de rayons X (Ejdrup *et al.*, 2009; Ichiyanagi *et al.*, 2009). Pour les synchrotrons de troisième génération, les impulsions de rayons X sont de l'ordre de la centaine de picosecondes, ce qui indique la résolution temporelle accessible sur ce type de dispositif. Plusieurs lignes de lumières sont spécifiquement dédiées aux expériences de diffraction ou de diffusion des rayons X résolue en temps. Le développement récent de sources de lumière de type laser à électron libre (XFEL : X-ray Free Electron Laser) représente une avancée phénoménale en termes de possibilités grâce aux durées extrêmement brèves et à l'extrême intensité des impulsions de rayons X délivrées, ce qui permet à l'heure actuelle d'atteindre des résolutions temporelles sub-picosecondes. (Bressler *et al.*, 2009; Uemura *et al.*, 2016)

Des expériences de diffractions des rayons X résolue en temps basées sur des diffractomètres de laboratoire ont été développées depuis les années 1980. Les premiers schémas utilisaient un diffractomètre à rayons X classique équipé d'un chopper mécanique afin de cadencer le faisceau de rayons X incident. Seules quelques études ont été réalisées avec ce type de dispositif. (Basuroy *et al.*, 2017; Kamiński *et al.*, 2014) Plus récemment, des sources plasma ont été mises au point, dont le principe repose sur l'excitation d'une cible métallique (Cu par exemple) par un faisceau laser pulsé très intense (Gordon *et al.*, 1995). Tout comme dans un tube à rayons X classique ou dans une anode tournante, l'excitation produit un rayonnement X dont la longueur d'onde est caractéristique de la cible métallique (raies caractéristiques Cu K- α par exemple). Ce type de générateur fournit des impulsions de rayons X ultra-brèves,

en lien direct avec les caractéristiques du laser d'excitation. Un tel dispositif a récemment été utilisé principalement pour l'étude des phonons cohérents dans des matériaux inorganiques (Si, Ge, ...) (Lindenberg *et al.*, 2000). Ce type de source entraîne cependant une divergence du faisceau de rayons-X, nécessaire pour pondérer son intensité.

Les avancées technologiques récentes en termes de détecteur à rayons X, notamment la mise au point de détecteurs à comptage de photons offre de nouvelles opportunités dans le domaine de la diffraction des rayons X résolue en temps (Medjoubi *et al.*, 2010; Henrich *et al.*, 2009). Ces détecteurs disposent d'une chaîne de comptage et de validation interne propre à chaque pixel et dont la résolution temporelle est de l'ordre de la nanoseconde. Le détecteur peut être déclenché par un signal électrique externe pour permettre une accumulation du signal de diffraction uniquement durant des fenêtres de mesure bien définies. Ce mode de mesure peut être exploité pour réaliser des expériences de diffraction des rayons X résolue en temps sans avoir besoin de recourir à une source de rayons X pulsée : un dispositif résolu en temps de laboratoire est ainsi concevable.

L'objectif de ce travail de thèse est dans un premier temps de développer une expérience de diffraction de rayons X résolue en temps faisant appel à un diffractomètre à rayons X conventionnel de laboratoire. Pour cela, un détecteur à pixels hybrides (XPAD) sera utilisé. Ces travaux seront présentés dans la deuxième partie du manuscrit. Le premier chapitre sera quant à lui consacré à l'étude de nouveaux matériaux photocommutables de type di-nitrosyle, c'est-à-dire des matériaux moléculaires présentant plusieurs fonctions photosensibles sur une même molécule par des techniques photocristallographiques. L'objectif est d'étudier les mécanismes de photocommutation, et en particulier de détecter le couplage entre les états métastables propres à chacune de ces fonctions.

Références bibliographiques

- Aldoshin, S. M. (2008). *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **200**, 19–33.
- Bartual-Murgui, C., Akou, A., Thibault, C., Molnár, G., Vieu, C., Salmon, L. & Bousseksou, A. (2015). *J. Mater. Chem. C*, **3**, 1277–1285.
- Basuroy, K., Chen, Y., Sarkar, S., Benedict, J. & Coppens, P. (2017). *Struct. Dyn.* **4**, 024501.
- Bousseksou, A., Molnár, G., Salmon, L. & Nicolazzi, W. (2011). *Chem. Soc. Rev.* **40**, 3313–3335.
- Bressler, C., Milne, C., Pham, V.-T., ElNahhas, A., Veen, R. M. van der, Gawelda, W., Johnson, S., Beaud, P., Grolimund, D., Kaiser, M., Borca, C. N., Ingold, G., Abela, R. & Chergui, M. (2009). *Science*. **323**, 489–492.
- Cannizzo, A., Milne, C. J., Consani, C., Gawelda, W., Bressler, C., van Mourik, F. & Chergui, M. (2010). *Coord. Chem. Rev.* **254**, 2677–2686.
- Chen, L. X. (2004). *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2886–2905.
- Collet, E., Buron-Le, C. M., Lorenc, M. & Cailleau, H. (2009). *Z. Krist. - Cryst. Mater.* **223**, 272–282.
- Cormary, B., Ladeira, S., Jacob, K., Lacroix, P. G., Woike, T., Schaniel, D. & Malfant, I. (2012). *Inorg. Chem.* **51**, 7492–7501.
- Einaga, Y. (2006). *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **7**, 69–88.
- Ejdrup, T., Lemke, H. T., Haldrup, K., Nielsen, T. N., Arms, D. A., Walko, D. A., Miceli, A., Landahl, E. C., Dufresne, E. M. & Nielsen, M. M. (2009). *J. Synchrotron Rad.* **16**, 387–390.
- Fomitchev, D. V., Novozhilova, I. & Coppens, P. (2000). *Tetrahedron*. **56**, 6813–6820.
- Genick, U. K., Borgstahl, G. E. O., Ng, K., Ren, Z., Pradervand, C., Burke, P. M., Šrajer, V., Teng, T.-Y., Schildkamp, W., McRee, D. E., Moffat, K. & Getzoff, E. D. (1997). *Science*. **275**, 1471–1475.
- Gordon, C. L., Yin, G. Y., Lemoff, B. E., Bell, P. M. & Barty, C. P. J. (1995). *Opt. Lett.* **20**, 1056–1058.
- Henrich, B., Bergamaschi, A., Broennimann, C., Dinapoli, R., Eikenberry, E. F., Johnson, I., Kobas, M., Kraft, P., Mozzanica, A. & Schmitt, B. (2009). *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* **607**, 247–249.

- Ichiyanagi, K., Sato, T., Nozawa, S., Kim, K. H., Lee, J. H., Choi, J., Tomita, A., Ichikawa, H., Adachi, S., Ihee, H. & Koshihara, S. (2009). *J. Synchrotron Rad.* **16**, 391–394.
- Kamiński, R., Nottingham, G. & Coppens, P. (2014). *J. Appl. Crystallogr.* **47**, 1765–1768.
- Kim, K. H., Ki, H., Oang, K. Y., Nozawa, S., Sato, T., Kim, J., Kim, T. K., Kim, J., Adachi, S. & Ihee, H. (2013). *ChemPhysChem.* **14**, 3687–3697.
- Kundys, B. (2015). *Appl. Phys. Rev.* **2**, 011301.
- Lindenberg, A. M., Kang, I., Johnson, S. L., Missalla, T., Heimann, P. A., Chang, Z., Larsson, J., Bucksbaum, P. H., Kapteyn, H. C., Padmore, H. A., Lee, R. W., Wark, J. S. & Falcone, R. W. (2000). *Phys. Rev. Lett.* **84**, 111–114.
- Medjoubi, K., Bucaille, T., Hustache, S., Bérar, J.-F., Boudet, N., Clemens, J.-C., Delpierre, P. & Dinkespiler, B. (2010). *J. Synchrotron Rad.* **17**, 486–495.
- Real, J. A., Gaspar, A. B. & Muñoz, M. C. (2005). *Dalton Trans.* **0**, 2062–2079.
- Salmon, L., Molnár, G., Zitouni, D., Quintero, C., Bergaud, C., Micheau, J.-C. & Bousseksou, A. (2010). *J. Mater. Chem.* **20**, 5499–5503.
- Sato, O. (2004). *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **5**, 203–223.
- Sato, O., Hayami, S., Einaga, Y. & Gu, Z.-Z. (2003). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **76**, 443–470.
- Schaniel, D., Nicoul, M. & Woike, T. (2010). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 9029–9033.
- Schaniel, D., Schefer, J., Delley, B., Imlau, M. & Woike, T. (2002). *Phys. Rev. B.* **66**, 085103.
- Šrajer, V., Teng, T., Ursby, T., Pradervand, C., Ren, Z., Adachi, S., Schildkamp, W., Bourgeois, D., Wulff, M. & Moffat, K. (1996). *Science.* **274**, 1726–1729.
- Uemura, Y., Kido, D., Wakisaka, Y., Uehara, H., Ohba, T., Niwa, Y., Nozawa, S., Sato, T., Ichiyanagi, K., Fukaya, R., Adachi, S., Katayama, T., Togashi, T., Owada, S., Ogawa, K., Yabashi, M., Hatada, K., Takakusagi, S., Yokoyama, T., Ohtani, B. & Asakura, K. (2016). *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 1364–1367.

Partie I

I.1 Introduction	25
I.1.1 Photo-isomérisation des ligands nitrosyles	25
I.1.2 Problématique de la double photo-isomérisation	30
I.1.3 Doubles photo-isomérisation connues	31
I.1.4 But de l'étude	32
I.1.5 Approche expérimentale	33
I.1.5.1 Choix des composés	33
I.1.5.2 Synthèse	41
I.1.5.3 Spectroscopie d'absorption UV-visible	42
I.1.5.4 Spectroscopie infrarouge à basse température	44
I.1.5.5 Photo-cristallographie	47
I.2 $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$	49
I.2.1 Spectroscopie d'absorption UV-visible	50
I.2.2 Spectroscopie Infrarouge	52
I.2.2.1 Vue d'ensemble	52
I.2.2.2 Décorrélation des différents états PLI	55
I.2.2.3 Interprétation structurale	61
I.2.2.4 Détermination de la barrière énergétique	63
I.2.3 Photo-cristallographie	65
I.2.3.1 Vue d'ensemble	65
I.2.3.2 Signature structurale de la photo-isomérisation	71
I.2.3.2.1 Cartes de densité électronique totale	72
I.2.3.2.2 Cartes de photo-différence	73
I.2.3.2.3 Choix du modèle structural	74
I.2.3.2.4 Influence de l'environnement cristallin	86

I.2.4 Conclusions	89
I.3 [RuBr(NO) ₂ (PCyp ₃) ₂]BF ₄	91
I.3.1 Spectroscopie d'absorption UV-visible.....	92
I.3.2 Spectroscopie IR à basse température.....	93
I.3.3 Photo-cristallographie	97
I.3.3.1 Vue d'ensemble	97
I.3.3.2 Signature structurale de la photo-isomérisation	105
I.3.3.2.1 Cartes de densité électronique totale.....	106
I.3.3.2.2 Cartes de photo-différence	107
I.3.3.2.3 Choix du modèle structural	109
I.3.3.2.4 Analyse structurale de l'état PLI.....	122
I.3.3.2.5 Analyse DFT de l'état fondamental et de l'état métastable	124
I.3.4 Conclusion.....	127
I.4 [RuCl(NO) ₂ (PCy ₃) ₂]BF ₄	129
I.4.1 Spectroscopie IR à basse température.....	131
I.4.1.1 Vue d'ensemble	131
I.4.1.2 Décorrélacion des différents états PLI	134
I.4.2 Photo-cristallographie	145
I.4.2.1 Vue d'ensemble	145
I.4.2.2 Signature structurale de l'état PLI-1	150
I.4.2.2.1 Cartes de photo-différence	151
I.4.2.2.2 Analyse structurale le l'état PLI-1	154
I.4.2.3 Signature structurale de l'état PLI-2.....	158
I.4.2.3.1 Carte de photo-différence.....	159
I.4.2.3.2 Analyse structurale de l'état PLI-2	161

I.4.2.4	Signature structurale de l'état PLI-3	165
I.4.2.4.1	Carte de photo-différence	166
I.4.3	Conclusion.....	167
I.5	Conclusion	168
I.5.1	Conformation vOC-5	168
I.5.1.1	Généralisation de l'état PLI-1 dans la famille vOC-5	169
I.5.1.2	Généralisation de l'état PLI-2 dans la famille vOC-5	172
I.5.1.3	Preuve d'une double photo-isomérisation	172
I.5.2	Conformation TBPY-5	173
I.5.3	Géométrie des états PLIs.....	175
I.5.4	Discussion	176
	Références bibliographiques.....	178

I.1 Introduction

Ce chapitre traite des mécanismes de photo-isomérisation dans les complexes de ruthénium di-nitrosyle. Il est indispensable de commencer par présenter nos connaissances actuelles concernant l'isomérisation photo-induite.

I.1.1 Photo-isomérisation des ligands nitrosyles

La photo-isomérisation est un processus de conversion d'une espèce moléculaire en un de ses isomères par illumination. Il est bien établi depuis deux décennies que les complexes nitrosyles forment des isomères à longue durée de vie lorsqu'on les irradie avec une longueur d'onde appropriée. (Carducci *et al.*, 1997; Delley *et al.*, 1997; Gütllich *et al.*, 2001; Coppens *et al.*, 2002; Schaniel, Woike, Delley *et al.*, 2005; Bitterwolf, 2006). En effet, dans un complexe mono-nitrosyle, le ligand NO coordonné au métal de transition central peut adopter trois configurations (figure I.1.1) :

- nitrosyle M-N-O pour l'état fondamental (GS) avec un mode de liaison κN
- iso-nitrosyle M-O-N (MS1) avec un mode de liaison κO
- « side-on » $\text{M}^{\leftarrow}\text{N}^{\text{O}}$ (MS2) avec un mode de liaison $\kappa^2\text{N},\text{O}$

Ces trois géométries du ligand NO ont été caractérisées grâce à des techniques photo-cristallographiques (c'est-à-dire l'utilisation de la diffraction de rayons X après irradiation à une température où l'état métastable a une durée de vie suffisamment longue). (Carducci *et al.*, 1997; Formitchev & Coppens, 1996; Schaniel, Woike, Schefer *et al.*, 2005; Schaniel *et al.*, 2006).

Chaque état métastable dispose alors de propriétés physiques spécifiques. Le contrôle de leurs propriétés optiques par la lumière ou la température (photochromisme par exemple comme illustré sur la figure I.1.2) rend ces composés très intéressants pour des applications comme dispositif optique ou dans le domaine de l'électronique moléculaire.

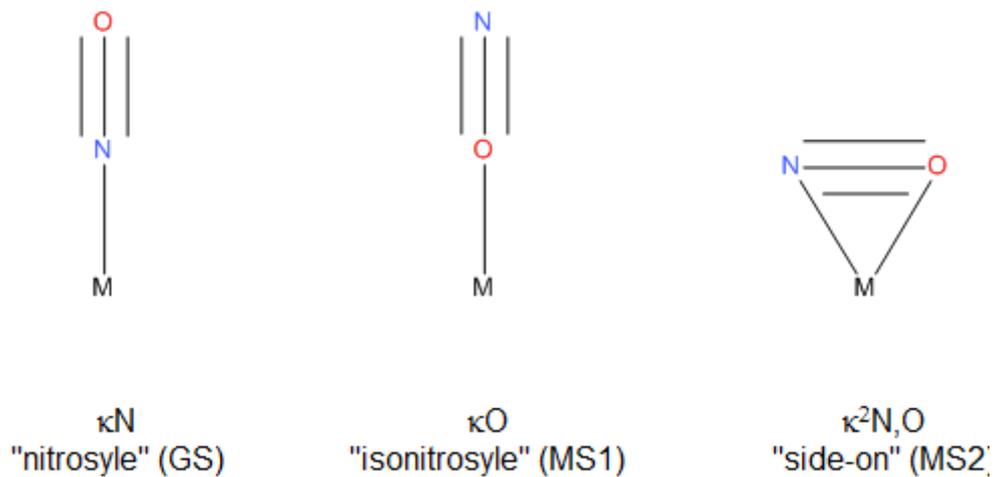


Figure I.1.1 : Illustration des trois configurations possibles pour le ligand NO dans un complexe nitrosyle.

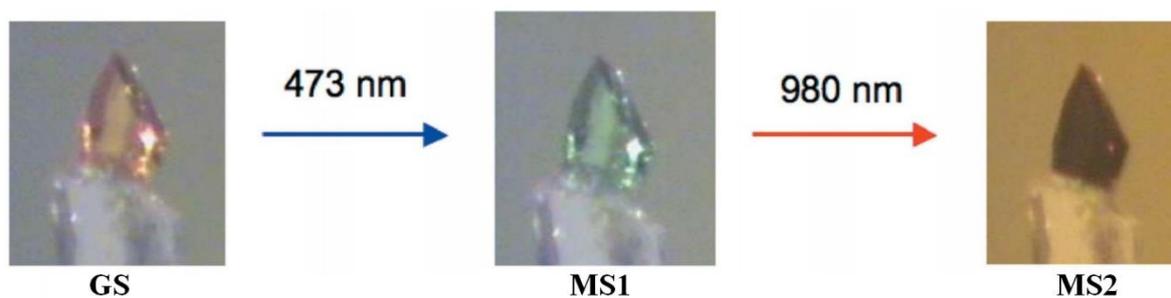


Figure I.1.2 : Illustration du photochromisme avec le composé $[\text{Ru}(\text{py})_4\text{Cl}(\text{NO})][\text{PF}_6]_2$. Ce dernier a une couleur orange dans son état fondamental, verte dans son MS1 après illumination à 473 nm, et noire dans son MS2 après illumination à 980 nm. (Cormary *et al.*, 2009).

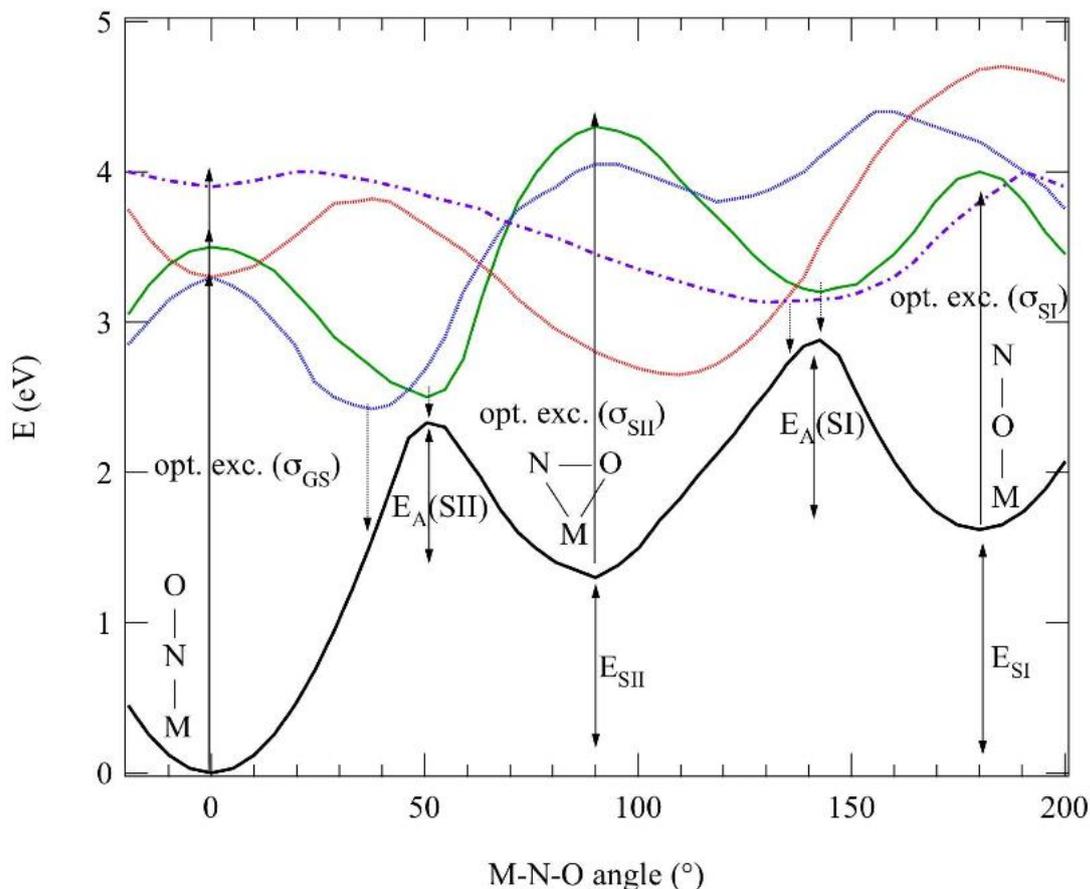


Figure I.1.3 : Schéma de la génération d'isomères MS1 et MS2 dans un complexe ML_5NO (Schaniel & Woike, 2009).

En termes d'énergie potentielle, l'isomérisation d'un ligand NO se fait grâce à une transition optique de type métal-ligand (MLCT) depuis une orbitale d occupée du métal central vers une orbitale libre anti-liante $\pi^*(NO)$. Ce transfert se fait par une relaxation depuis un état excité d plus énergétique. Ce type de transfert est schématisé dans la figure I.1.3.

La formation des états MS1 et MS2 est rapide (200-500 fs) et se fait par conversion interne entre les états excités adjacents GS^* , $MS1^*$ et $MS2^*$. Une relaxation plus lente ($\sim 10ps$) vers les minima d'énergie se fait ensuite (Gallé *et al.*, 2012; Schaniel, Nicoul *et al.*, 2010). Ces résultats ont été obtenus par spectroscopie UV-visible, infrarouge et par spectroscopie d'absorption transitoire (pompe-sonde femto-seconde).

Il a été montré que pour les complexes mono-nitrosyles, les différents états métastables (MS1 et MS2) sont séparés de l'état fondamental par une barrière énergétique E_a . Celle-ci vaut 0.42 eV entre les états MS2 et GS du sodium nitroprusside (SNP) (Tahri *et al.*, 2012). La relaxation de chacun de ces états métastables vers l'état fondamental suit donc un comportement thermiquement activé. Ce comportement est décrit par une loi d'Arrhenius :

$$\ln\left(\frac{1}{\tau}\right) = \ln(Z) - \frac{E_a}{k_b T}$$

Avec $\frac{1}{\tau}$ le taux de relaxation (τ la durée de vie), donné par la relation :

$$\tau = \frac{1}{Z} e^{\frac{E_a}{k_b T}}$$

Où E_a est l'énergie d'activation et Z le facteur de fréquence (en s^{-1}).

Ce phénomène de photo-isomérisation est également connu dans d'autres types de composés. Des complexes nitro, avec un ligand NO_2 et un mode de liaison κN , peuvent présenter des isomères nitrito avec une liaison κO (figure I.1.4). Des complexes avec des ligands SO_2 et un mode de liaison κS présentent des isomères avec une liaison $\kappa^2\text{S,O}$ (Boldyreva *et al.*, 1994, 1998; Brayshaw *et al.*, 2011; Fomitchev *et al.*, 2000; Hatcher, Bigos *et al.*, 2014; Kovalevsky *et al.*, 2002, 2005; Schaniel *et al.*, 2008; Schaniel, Mockus *et al.*, 2010; Warren *et al.*, 2014).

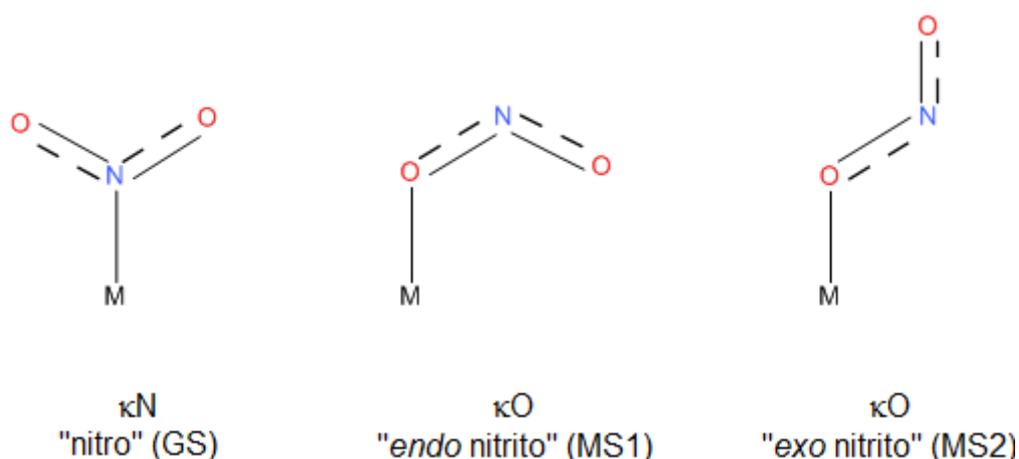


Figure I.1.4 : Illustration des différents isomères du ligand NO_2 .

Un autre phénomène photo-induit est important à évoquer : la libération du ligand nitrosyle. Il est en effet possible de détacher un ligand NO du complexe par illumination. Celle-ci doit être assez longue, ou à une longueur d'onde très énergétique, typiquement dans la gamme de l'ultraviolet. Ce phénomène a une grande importance dans le domaine de la médecine, le monoxyde d'azote (NO) ayant des propriétés de vasodilatation, c'est pourquoi il est beaucoup étudié. Dans le contexte de notre étude, ce mécanisme n'est pas recherché, et est traité comme une dégradation de l'échantillon. Dans un solide, ce phénomène est minoritaire, mais ne doit pas être ignoré. La libération du NO peut être caractérisée par spectroscopie infrarouge : les bandes de vibrations caractéristiques de la liaison NO diminuent de manière irréversible. (Giglmeier *et al.*, 2009).

I.1.2 Problématique de la double photo-isomérisation

Ce phénomène de photo-commutation a été largement étudié dans des complexes de coordination disposant d'un ligand capable de photo-isomérisation. Cependant, une question fondamentale se pose : que se passe-t-il lorsque deux ligands capables de photo-isomérisation sont présents sur une même molécule ? Cette question en cache beaucoup d'autres. Quels sont les mécanismes mis en jeu pour un tel composé ? Peut-on générer un isomère pour l'un des deux ligands sélectivement en utilisant une longueur d'onde spécifique ? Est-il possible d'induire un isomère pour les deux ligands simultanément sur la même molécule ?

I.1.3 Doubles photo-isomérisation connues

Des composés disposant de plusieurs ligands isomérisables sont connus, ont été étudiés, et présentent des comportements variés. Le principe de double photo-isomérisation a été démontré par photo-cristallographie sur une série de complexes dinitrato de nickel(II) et palladium(II) (Brayshaw *et al.*, 2011; Warren *et al.*, 2012, 2014). Les ligands NO₂ passent alors d'une configuration liée κN dans l'état fondamental à une configuration liée κO (endo ou exo) dans l'état métastable. La possibilité d'une double photo-isomérisation nitrito $\kappa\text{N}\rightarrow\kappa\text{O}$ dans des complexes de fer porphyrine de coordination 6 avait d'abord été discutée par Lee en 2004 (Lee *et al.*, 2004) grâce à l'utilisation combinée de la spectroscopie infrarouge et de calculs DFT (Density Functional Theory). La première caractérisation par photo-cristallographie d'une double isomérisation photo-induite date de 2005 par Kovalevsky (Kovalevsky *et al.*, 2005). Il s'agit d'un complexe iso-nitrosyle-nitrito subissant une réaction d'oxydoréduction intramoléculaire entre ses ligands NO et NO₂ à basse température. Nous assistons alors à un transfert d'oxygène du ligand nitrito devenant iso-nitrosyle vers le ligand iso-nitrosyle devenant nitrito.

Il a été montré que le diagramme d'énergie potentiel (figure I.1.3) peut être généralisé à l'isomérisation des ligands NO₂. La possibilité d'une double photo-isomérisation $\kappa\text{N}\rightarrow\kappa\text{O}$ dans le composé trans[Ru(py)₄(NO₂)₂] a été montrée, ainsi que le processus de photo-isomérisation inverse ($\kappa\text{O}\rightarrow\kappa\text{N}$). (Schaniel, Nicoul *et al.*, 2010).

Parfois, seul un des deux ligands est touché par l'irradiation. Dans le cas du composé Ni(NO₂- κN)(NO₂- $\kappa^2\text{O},\text{O}$), seul le ligand NO₂ lié κN présente une isomérisation, le ligand lié $\kappa^2\text{O},\text{O}$ restant « verrouillé ». (Hatcher *et al.*, 2011; Hatcher, Christensen *et al.*, 2014). Une isomérisation nitrito $\kappa\text{N}\rightarrow\kappa\text{O}$ simple a été observée dans le composé cis-[Ru(bpy)₂(NO)(NO₂)](PF₆)₂, le ligand nitrosyle est alors spectateur (Ooyama *et al.*, 1995). Ces cas posent une question intéressante : qu'est ce qui empêche un des deux ligands de former un isomère, et quel mécanisme détermine lequel ?

Il a été montré par l'utilisation de calculs DFT dans des complexes de ruthénium nitrosyle que la nature des ligands trans et équatoriaux ont une influence directe sur la densité électronique de toute la molécule, et plus spécifiquement autour du centre {Ru-NO}⁶ (Caramori *et al.*, 2013). Ainsi, des ligands trans/équatoriaux plus ou moins électronégatifs donnent lieu à une liaison Ru-NO plus ou moins forte, et donc des propriétés d'isomérisation différentes. Ainsi, le choix des ligands est primordial lors de l'étude des transformations structurales photo-induites de ces composés.

Cette constatation a une importance particulière dans le cas de la double photo-isomérisation. En effet, si un des deux ligands NO change de configuration, alors la structure électronique de la molécule change avec lui, et la capacité du deuxième ligand à commuter également. En d'autres termes, la commutation d'un ligand pourrait bloquer ou favoriser la commutation de l'autre : leurs comportements sont étroitement liés.

L'environnement cristallin et l'encombrement stérique peuvent également avoir un grand impact sur la capacité de photo-commutation d'un ligand. En effet, il a été montré, par combinaisons de calculs DFT et de diffraction des rayons X, que des interactions intermoléculaires comme des liaisons hydrogène peuvent stabiliser une configuration particulière. (Kawano *et al.*, 2000; Phillips *et al.*, 2010).

I.1.4 But de l'étude

Nous l'avons vu, les mécanismes liés à la double photo-isomérisation ne sont pas entièrement compris, notamment l'influence des ligands trans/équatoriaux ainsi que la géométrie du complexe. Notre étude a pour but d'explorer ces problématiques grâce à l'étude d'une série de composés de ruthénium di-nitrosyle. Trois composés ont été étudiés selon une démarche systématique. Cette approche expérimentale est développée ci-après.

I.1.5 Approche expérimentale

Nous aurons une approche expérimentale similaire pour les trois composés étudiés. Elle se base sur la complémentarité entre les techniques de spectroscopie infrarouge et celle de photo-cristallographie. Notre démarche systématique est développée ici.

I.1.5.1 Choix des composés

La publication de Gallien en 2014 dans *Dalton Transactions* constitue le point de départ de notre étude (E. Gallien *et al.*, 2014). 14 composés du type $[\text{RuX}(\text{NO})_2(\text{PR}_3)_2]\text{BF}_4$ ont été synthétisés, avec X : Cl, Br ou I, et PR_3 : PPh_3 , PCy_3 , PCyp_3 , P^iPr_3 ou PPh_2Bn . Il s'agit de complexes de ruthénium penta-coordinés, avec deux ligands nitrosyles (NO), un halogénure (X), et deux ligands tri-phosphanes (PR_3). Ces composés ont été caractérisés par diffraction des rayons X afin d'en déterminer la structure moléculaire dans l'état fondamental, puis par spectroscopie infrarouge.

Une observation des modèles structuraux issus de la diffraction des rayons X permet de séparer ces 14 composés en deux groupes, correspondant à deux géométries distinctes :

- ***νOC-5***, pyramide à base carrée (ou octaèdre vacant). Les ligands PR_3 , X, et un des deux NO forment la base carrée de cette pyramide distordue. Le deuxième ligand NO constitue quant à lui l'apex de la pyramide. L'atome de Ru se trouve ainsi au centre de la base, légèrement déplacé vers l'apex. Dans cette configuration, le premier ligand nitrosyle (celui de la base) est quasi linéaire, là où le deuxième (celui de l'apex) est coudé et orienté vers le ligand linéaire. L'angle Ru-N-O du ligand linéaire vaut entre 175° et 180° et celui du ligand coudé entre 135° et 150° . La différence d'angle ΔRuNO vaut alors entre 26 et 44° pour cette géométrie. Les valeurs des angles sont regroupées dans le tableau I.1.1.

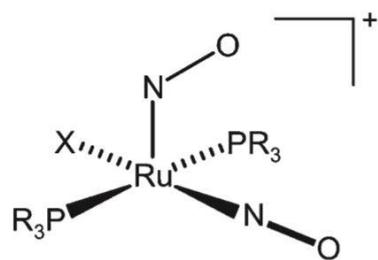
- **TBPY-5**, bipyramide trigonale. Les deux ligands NO et le ligand X forment la base triangulaire de cette double pyramide déformée. Les deux ligands PR₃ constituent les pointes de cette géométrie. Dans cette configuration, les deux ligands nitrosyles sont quasi-linéaires. L'angle Ru-N1-O1 vaut entre 165° et 171° et Ru-N2-O2 entre 162° et 167°. On constate que ces valeurs d'angle sont moins proches de 180° que celles du ligand linéaire de la géométrie **νOC-5**. De plus, on observe une légère différence d'angle entre les deux ligands linéaires. Pour ce groupe, ΔRuNO vaut entre 0 et 7.2°.

Cette différence de géométrie s'explique par la structure électronique du cation RuX(NO)₂(PR₃)₂⁺. En effet, dans le cas où l'halogénure et les phosphanes sont moins riches en électron (Cl < Br < I), le complexe va adopter une géométrie **νOC-5**. Dans le cas contraire, où l'halogénure est plus lourd, ou que le phosphane est un fort donneur d'électrons, le complexe va adopter une configuration **TBPY-5**.

Dans un complexe nitrosyle M-N-O, le ligand NO peut adopter trois charges formelles NO⁻, NO⁺, ou NO⁰. Sa nature est déterminée formellement d'après la répartition des électrons entre les orbitales *d* du métal M et celles du ligand NO (Enemark & Feltham, 1974). Dans le cas d'un NO⁺, la liaison avec le métal est plus forte que pour un NO⁻. De la même manière, il y a un lien entre la nature du ligand nitrosyle et l'angle M-N-O.

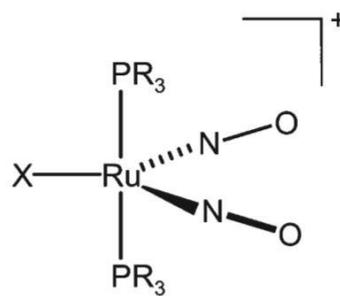
Dans le groupe **νOC-5**, nous sommes en présence d'un couple NO⁻ coudé / NO⁺ linéaire (ce qui rappelle les di-nitrosyles prototypes étudiés par Pierpont en 1972 (Pierpont & Eisenberg, 1972)). Dans le groupe **TBPY-5**, les deux ligands nitrosyles sont indiscernables électroniquement (mais possèdent en général une légère différence d'angle Ru-N-O).

La liste des 14 composés séparés en deux groupes est présentée dans la figure I.1.5.



$\nu OC-5$

	PR ₃ /X
1	PPh ₃ /Cl
2	PPh ₃ /Br
5	PCy ₃ /Cl
6	PCy ₃ /Br
8a	PCyp ₃ /Cl
11	P ⁱ Pr ₃ /Cl
12a	P ⁱ Pr ₃ /Br



$TBPY-5$

	PR ₃ /X
3	PPh ₂ Bn/Cl
4	PPh ₂ Bn/Br
7	PCy ₃ /I
8b	PCyp ₃ /Cl
9	PCyp ₃ /Br
10	PCyp ₃ /I
12b	P ⁱ Pr ₃ /Br

Figure I.1.5 : Les 14 composés étudiés par Gallien, séparés en deux groupes correspondant aux deux géométries : $\nu OC-5$ à gauche et $TBPY-5$ à droite. Les trois composés encadrés sont ceux choisis pour notre étude.

L'utilisation de la spectroscopie infrarouge est commune pour l'étude de complexes nitrosyles. En effet, elle permet de sonder les bandes d'absorption caractéristiques des liaisons dans le composé, comme M-N, ou principalement la liaison N-O qui est particulièrement sensible aux changements structuraux que l'on souhaite observer. Dans le cas d'un complexe di-nitrosyle, nous sommes en présence d'un couplage vibrationnel entre les deux ligands. Ainsi, deux bandes d'absorption peuvent être observées : une caractéristique du couplage vibrationnel symétrique entre les deux NO, et une caractéristique du couplage antisymétrique. En étudiant les spectres infrarouges de nos 14 composés, on constate à nouveaux une différence entre les groupes ν_{OC-5} et ***TBPY-5***.

- Pour la géométrie ν_{OC-5} , la bande de vibration symétrique se trouve entre 1785 et 1842 cm^{-1} . La bande antisymétrique se trouve quant à elle entre 1681 et 1765 cm^{-1} . La différence de fréquence $\Delta\nu(\text{NO})$ entre les deux bandes de vibration vaut alors entre 71 et 157 cm^{-1} pour cette géométrie.
- Pour ***TBPY-5***, la fréquence de la bande symétrique vaut entre 1788 et 1817 cm^{-1} , et celle de la bande antisymétrique entre 1751 et 1776 cm^{-1} . La différence de fréquence $\Delta\nu(\text{NO})$ vaut alors entre 28 et 41 cm^{-1} , ce qui est plus faible que pour le premier groupe de composés.

On constate que la bande antisymétrique est à plus haute énergie pour ***TBPY-5*** que pour ν_{OC-5} . La bande symétrique se trouve à des fréquences similaires pour les deux géométries, n'atteignant des plus hautes énergies que pour deux composés ν_{OC-5} . La séparation entre les deux géométries est clairement caractérisée par l'observation du paramètre $\Delta\nu(\text{NO})$.

L'un des composés, $[\text{RuBr}(\text{NO})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$, présente une particularité utile. La diffraction des rayons X nous apprend que la structure cristalline du composé est constituée de deux molécules dans l'unité asymétrique, une dans la conformation $\nu\text{OC-5}$, et une dans la conformation TBPY-5 . Ainsi, l'étude par spectroscopie infrarouge de $[\text{RuBr}(\text{NO})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ nous permet d'obtenir plusieurs informations :

- Pour la géométrie $\nu\text{OC-5}$ (coudé/linéaire), la bande de vibration symétrique est dominée par le ligand NO^+ linéaire, et a une plus grande énergie (plus grand nombre d'onde) que pour la géométrie TBPY-5 (linéaire/linéaire).
- La bande antisymétrique de la conformation $\nu\text{OC-5}$ est dominée par le ligand NO^- coudé et est observée à une plus basse énergie que pour la conformation TBPY-5 .
- La différence en fréquence entre les deux conformations pour les bandes de vibration symétrique est assez faible, les bandes sont presque superposées. Les bandes antisymétriques sont clairement séparées et on observe une différence marquée.

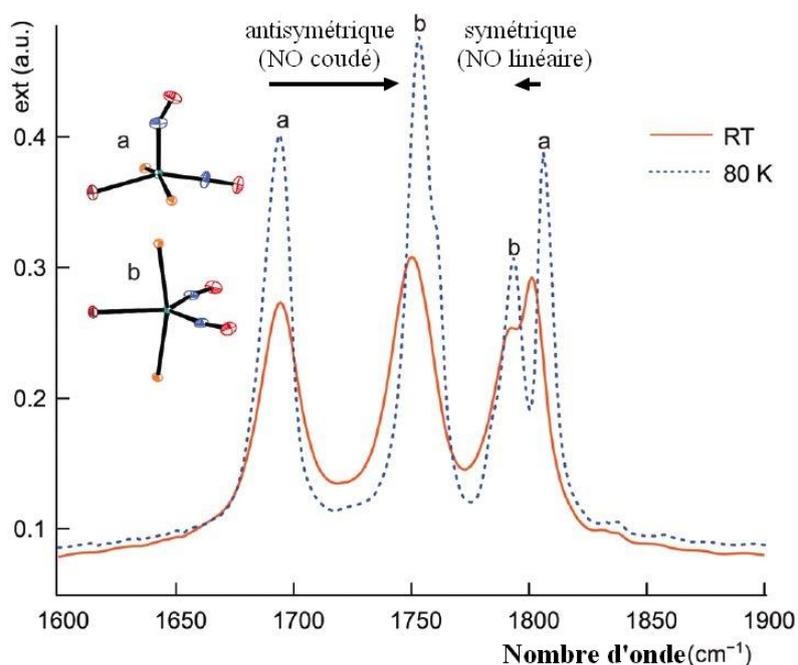


Figure I.1.6 : Spectre infrarouge du composé $[\text{RuBr}(\text{NO})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ stable dans les deux géométries $\nu\text{OC-5}$ (a) et TBPY-5 (b). Figure issue de (E. Gallien *et al.*, 2014).

La figure I.1.7 représente chacun des 14 composés par ses valeurs caractéristiques $\Delta RuNO$ et $\Delta \nu(NO)$. On constate une séparation claire des deux conformations $\nu OC-5$ et $TBPY-5$. Le tableau 1 regroupe les angles Ru-N-O et distances Ru-N pour les 14 composés. Le tableau I.1.2 regroupe les fréquences $\nu(NO)$ des bandes de vibration symétrique et antisymétrique pour chacun des composés.

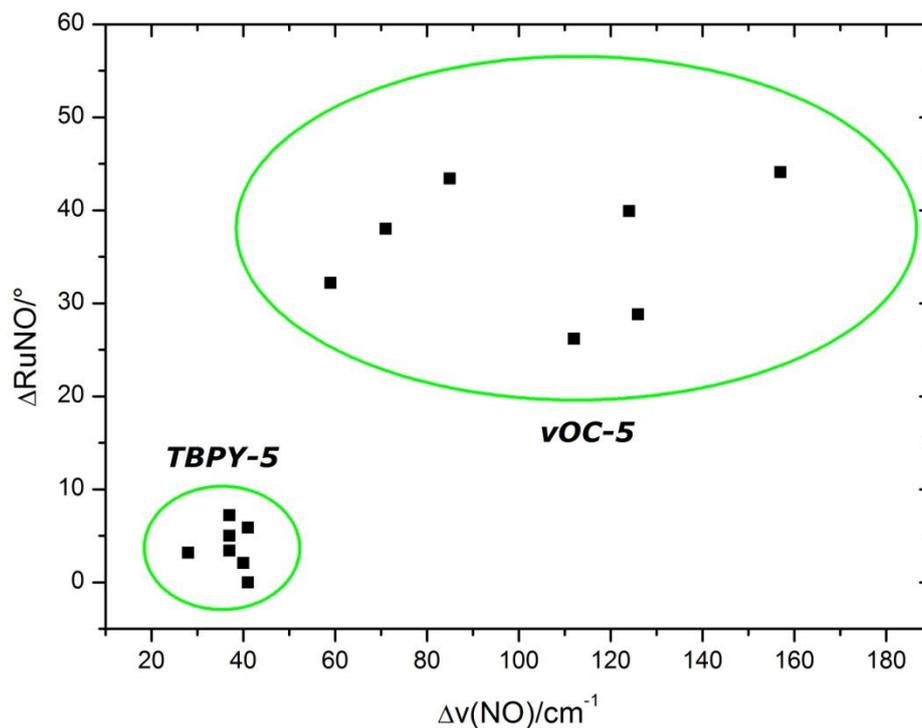


Figure I.1.7 : Différence angulaire $\Delta RuNO$ entre Ru-N1-O1 et Ru-N2-O2 en fonction de la différence en nombre d'onde $\Delta \nu(NO)$ entre les bandes de vibration caractéristiques du couplage symétrique et antisymétrique des deux nitrosyles, pour chacun des 14 composés. On retrouve les deux groupes établis précédemment.

PR ₃ /X	Ru-N1-O1/°	Ru-N2-O2/°	ΔRuNO/°	Ru-N1/Å	Ru-N1/Å	ΔRU-N/Å
PPh₃/Cl	178.9(2)	134.8(2)	44.1	1.746(2)	1.872(2)	0.126
PPh ₃ /Br	175.3(3)	143.1(2)	32.2	1.753(2)	1.854(2)	0.101
PPh ₂ Bn/Cl	167.2(2)	164.0(2)	3.2	1.781(2)	1.785(2)	0.004
PPh ₂ Bn/Br	168.3(3)	162.4(3)	5.9	1.766(3)	1.781(3)	0.005
PCy₃/Cl	179.9(3)	136.5(2)	43.4	1.739(3)	1.870(3)	0.131
PCy ₃ /Br	177.3(6)	139.3(6)	38.0	1.756(6)	1.846(6)	0.090
PCy ₃ /I <i>a</i>	170.9(8)	165.9(8)	5.0	1.773(8)	1.789(9)	0.016
PCy ₃ /I <i>b</i>	170.3(9)	163.1(8)	7.2	1.791(9)	1.790(7)	0.001
PCyp ₃ /Cl <i>a</i>	176.9(4)	137.0(4)	39.9	1.758(3)	1.850(4)	0.092
PCyp ₃ /Cl <i>b</i>	168.1(2)	164.4(2)	3.7	1.775(2)	1.783(2)	0.008
PCyp₃/Br	168.7(3)	166.6(3)	2.1	1.779(3)	1.780(3)	0.001
PCyp ₃ /I	168.9(4)	165.5(4)	3.4	1.779(4)	1.787(4)	0.008
P ⁱ Pr ₃ /Cl	178.0(9)	149.2(8)	28.8	1.740(8)	1.831(8)	0.091
P ⁱ Pr ₃ /Br <i>a</i>	177(1)	150.8(3)	26.2	1.72(1)	1.860(5)	0.140
P ⁱ Pr ₃ /Br <i>b</i>	165.34(3)	165.31(3)	0.0	1.785(3)	1.785(3)	0.000

Tableau I.1.1 : Valeurs des angles Ru-N-O et des distances Ru-N pour chacun des 14 composés étudiés par Gallien *et al.*. La géométrie *νOC-5* est indiquée par du **bleu**, et la géométrie *TBPY-5* par de l'**orange**. Le composé PCy₃/I a deux molécules (*a* et *b*) dans son unité asymétrique. Le composé PCyp₃/Cl cristallise majoritairement dans la conformation *νOC-5* (*a*) mais est accompagné d'un polymorphe, dans la conformation *TBPY-5* (*b*). Nous l'avons vu plus haut, le composé PⁱPr₃/Br a deux molécules dans son unité antisymétrique, une *νOC-5* (*a*) et une *TBPY-5* (*b*).

PR ₃ /X	$\nu(\text{NO})_{\text{sym}}/\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{NO})_{\text{asym}}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$
PPh₃/Cl	1842	1685	157
PPh ₃ /Br	1824	1765	59
PPh ₂ Bn/Cl	1799	1771	28
PPh ₂ Bn/Br	1817	1776	41
PCy₃/Cl	1789	1704	85
PCy ₃ /Br	1785	1714	71
PCy ₃ /I	1788	1751	37
PCyp ₃ /Cl <i>a</i>	1805	1681	124
PCyp₃/Br	1810	1770	40
PCyp ₃ /I	1809	1772	37
P ⁱ Pr ₃ /Cl	1808	1682	126
P ⁱ Pr ₃ /Br <i>a</i>	1806	1694	112
P ⁱ Pr ₃ /Br <i>b</i>	1794	1753	41

Tableau I.1.2 : Valeurs des fréquences $\nu(\text{NO})$ pour chacun des 14 composés étudiés par Gallien *et al.*. La géométrie ***νOC-5*** est indiquée par du **bleu**, et la géométrie ***TBPY-5*** par de l'**orange**.

L'objectif de notre travail est d'étudier les mécanismes de photo-commutation dans ces complexes de ruthénium di-nitrosyle. Disposant d'une distinction claire entre deux conformations, nous avons d'abord décidé d'étudier un représentant de chacun des groupes. Des mesures infrarouges post-irradiation ont été effectuées sur chacun des composés, afin de déterminer lesquels atteignaient les meilleurs taux de conversion. En se basant sur ces résultats ainsi que sur la qualité cristalline des échantillons disponibles, nous avons sélectionné deux spécimens : PPh₃/Cl pour le groupe *νOC-5* et PCyp₃/Br pour le groupe *TBPY-5*. Dans un second temps, un troisième composé a également été sélectionné : PCy₃/Cl (*νOC-5*). La motivation de l'étude de ce troisième complexe di-nitrosyle sera développée plus tard dans ce chapitre. Ces trois composés sont signalés en bleu dans les figures I.1.5 et I.1.7, et en gras dans les tableaux I.1.1 et I.1.2.

I.1.5.2 Synthèse

Tous les cristaux utilisés dans cette étude ont été synthétisés par Gallien selon les procédures décrites dans sa publication de 2014. Des cristaux adaptés à la diffraction des rayons X ont été formés par refroidissement de solution à température ambiante.

I.1.5.3 Spectroscopie d'absorption UV-visible

La spectroscopie d'absorption UV-visible utilise un rayonnement d'une longueur d'onde allant de l'ultraviolet (350 nm) au proche infrarouge (800 nm). Chaque bande d'absorption correspond alors à une transition électronique dans l'échantillon. Cette caractérisation nous permet ainsi de connaître les longueurs d'onde les plus efficaces pour irradier le composé et induire ses états métastables.

Le spectre de l'état fondamental ne nous permet cependant pas d'affirmer avec certitude quelle longueur d'onde est la plus adaptée. En effet, si une bande d'absorption est présente dans l'état irradié, le phénomène de photo-commutation inverse peut alors être aussi, voire plus efficace. Ainsi, les spectres d'absorption de tous les états doivent être connus.

À titre d'exemple, les bandes d'absorption du SNP sont données dans la figure I.1.8.

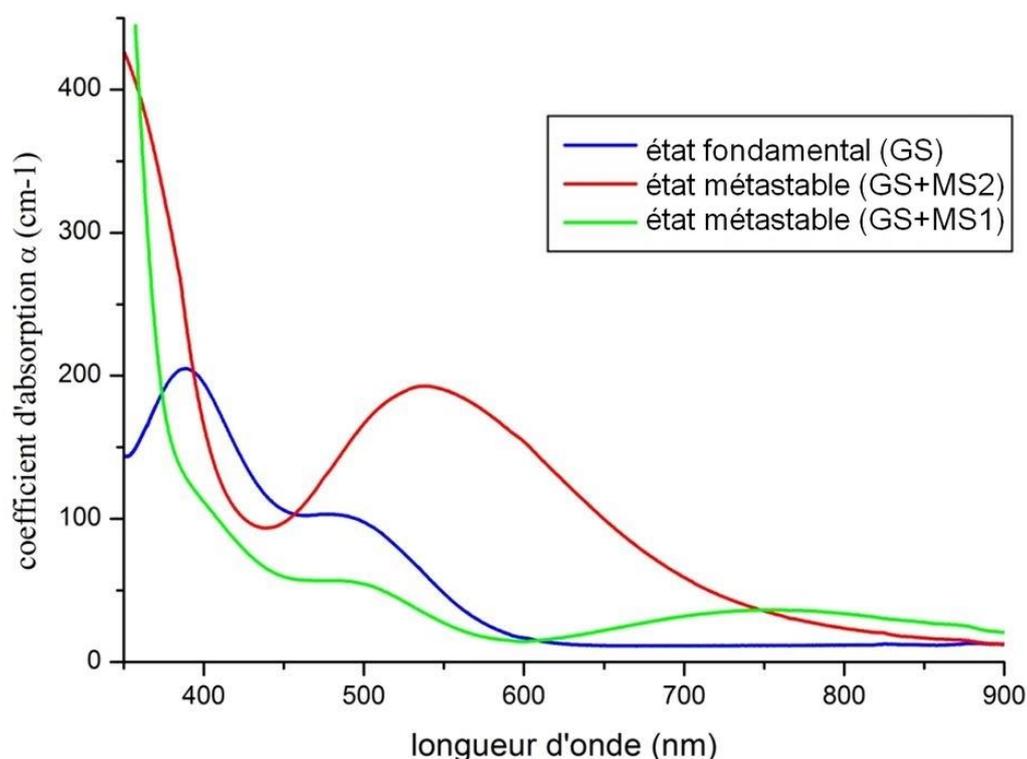


Figure I.1.8 : Spectre d'absorption UV-visible du SNP dans les états GS (bleu), GS+MS1 (vert) et GS+MS2 (rouge) pour une polarisation parallèle à l'axe cristallographique c .

La figure I.1.8 nous indique par exemple que l'état MS1 peut être peuplé avec une longueur d'onde entre 400 et 530 nm : cette gamme correspond à une bande d'absorption dans l'état fondamental, mais pas dans l'état MS1.

Un spectromètre CARY 4000 a été utilisé pour les mesures d'absorption UV-visible. Ce dernier dispose d'une gamme de longueur d'onde de 350 à 800 nm. Un cryostat fermé amovible (Oxford Diffraction, Oxfordshire, UK) est installé sur le spectromètre et permet de maintenir l'échantillon sous vide ($P = \sim 10^{-5}$ bar) et à basse température ($T = 10$ K). Les échantillons sont broyés, mélangés à une poudre KBr puis pressés en pastilles. Ces pastilles ont ensuite été collées au doigt froid du cryostat avec de la pâte d'argent pour assurer une bonne conductivité thermique. L'échantillon peut être irradié à travers une fenêtre en quartz afin de peupler le ou les états métastables.

I.1.5.4 Spectroscopie infrarouge à basse température

La spectroscopie d'absorption infrarouge nous informe sur les liaisons présentes dans le composé étudié. Chaque bande d'absorption correspond à un mode de vibration de la molécule.

Grâce aux spectres avant et après irradiation, il est possible de déduire des informations sur les changements structuraux photo-induits dans la molécule ainsi que sur les changements de symétrie. Le renforcement d'une liaison s'accompagnera d'un déplacement de la bande d'absorption correspondante vers les plus hautes fréquences, et inversement. La bande caractéristique de la liaison N-O est particulièrement sensible aux changements structuraux, c'est pourquoi la spectroscopie infrarouge est une technique de choix pour l'étude des complexes nitrosyles.

Dans le cas de complexes nitrosyles de Fe, Ru, Os ou Ni, la génération d'un état MS1 (iso-nitrosyle κO) s'accompagne d'un décalage $\Delta\nu(\text{NO})$ de -100 à -200 cm^{-1} de la bande d'absorption caractéristique de la liaison N-O par rapport à l'état GS. La génération d'un état MS2 ($\kappa^2\text{N,O}$) induit quant à elle un décalage de -150 à -350 cm^{-1} (toujours par rapport au GS). Par exemple, pour le SNP, $\nu(\text{NO})$ passe de 1950 cm^{-1} dans le GS à 1835 cm^{-1} dans le MS1 et 1663 cm^{-1} dans le MS2 (Guida *et al.*, 1986; Woike *et al.*, 1983, 1984). Dans des complexes nitrosyles de Pt, où le ligand NO est coudé, la génération d'un MS1 iso-nitrosyle (κO) induit un décalage vers les hautes fréquences d'environ 100 cm^{-1} (entre 70 et 120 cm^{-1}). (Schaniel *et al.*, 2007, 2009).

Nous l'avons vu plus haut avec les travaux de Gallien, dans le cas de complexes di-nitrosyles, deux bandes d'absorption sont présentes dues au couplage symétrique/antisymétrique des deux ligands NO. La photo-isomérisation dans ce type de composé est peu connue en termes de spectroscopie d'absorption infrarouge, et il nous faudra adapter nos connaissances du phénomène dans des complexes mono-nitrosyles à ces nouveaux cas.

Par intégration de l'aire sous la bande caractéristique de l'état fondamental dans le GS (A_{GS}) et dans l'état photo-induit (A_{PI}), nous pouvons également déduire la population P_{MS} des états métastables ($(A_{\text{GS}} - A_{\text{PI}}) / A_{\text{GS}} = P_{\text{MS}}$).

Dans le cadre de notre travail, la spectroscopie infrarouge va nous permettre plusieurs choses :

- Mettre en évidence le ou les isomères de liaison photo-induits.
- En étudiant les spectres en fonction de la température et de la longueur d'onde d'excitation, déterminer le nombre de PLIs et leurs liens (chemins de photo-excitation et de relaxation), et s'il existe des états intermédiaires.
- Par analogie avec des cas connus, formuler une hypothèse quant à la réorganisation structurale pour les différents PLIs.
- En relation avec les données de spectroscopie UV-visible, déterminer les longueurs d'onde d'irradiation les plus efficaces afin de peupler les différents PLIs.
- Grâce à des mesures de relaxation thermique, déterminer les énergies d'activation E_a séparant les différents états.

Le spectromètre utilisé pour les mesures IR est un Nicolet 5700 FT-IR d'une résolution de 2 cm^{-1} . Les mesures ont été réalisées sur les mêmes pastilles de KBr que pour la spectroscopie UV-visible, en utilisant le même cryostat (pouvant aisément être déplacé entre les deux spectromètres). L'irradiation a été faite cette fois à travers des fenêtres en KBr.



Figure I.1.9 : spectromètre Nicolet 5700 FT-IR présent au laboratoire CRM2, disposant d'un cryostat fermé amovible.

I.1.5.5 Photo-cristallographie

Les techniques photo-cristallographiques désignent les techniques utilisées pour aboutir à un modèle structural pour un état métastable photo-induit. Elles ont déjà été évoquées dans le chapitre précédent lors de l'étude sur le SNP. Il s'agit tout d'abord de diffraction des rayons X dans l'état fondamental, puis dans l'état photo-induit, le tout à basse température. Une carte de photo-différence (calculée grâce à la formule I.1.1) nous permet ensuite d'observer les modifications structurales photo-induites au sein de la molécule. Enfin un modèle structural peut être établi. Cette étape passe par l'affinement de deux structures superposées (GS+MS), et nécessite d'établir un certain nombre de contraintes comme des groupements rigides afin de converger vers un modèle.

$$\Delta\rho = \mathcal{F}\{[|F_{photo-induit}^{obs}| - |F_{fondamental}^{obs}|]e^{i\varphi_{fondamental}^{calc}}\}$$

Formule I.1.1 : Variation de la densité électronique entre les états fondamentaux et photo-induits calculée par transformée de Fourier de la différence des facteurs de structure observés.

Les données de diffraction des rayons X monocristal ont été collectées sur un diffractomètre SuperNovaMicrofocus (Agilent, Oxfordshire, UK) équipé d'un détecteur ATLAS bidimensionnel, utilisant une source Mo K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) et une soufflette Hélium Helijet (Oxford Diffraction, Oxfordshire, UK). La température a été fixée à 10 K pour toutes les mesures de ce travail. Les monocristaux ont été montés sur des tiges de verre avec de la graisse à vide.

Les collectes de données de diffraction ont été réalisées d'abord dans l'état fondamental (GS) puis dans l'état photo-induit en utilisant des ω scans. La détermination des mailles ainsi que la réduction des données ont été effectuées avec la suite CrysAlisPRO (Oxford Diffraction, 2011) sur des ensembles complets de données.

Les structures ont été résolues en utilisant les méthodes directes avec le programme SHELXS97 (Sheldrick, 2008), puis affinées en utilisant les programmes SHELXL97 et JANA 2006. Les stratégies d'affinement seront détaillées pour chaque composé.

I.2.1 Spectroscopie d'absorption UV-visible

Une première mesure a tout d'abord été réalisée dans l'état fondamental à 9K. Deux bandes d'absorption ont alors été localisées à 544 et 405 nm, comme nous pouvons le voir dans le spectre de la figure I.2.2 (à gauche). Par analogie avec des composés mono-nitrosyles, ces bandes d'absorption correspondent à des transitions métal-ligand des orbitales *d* du ruthénium vers des orbitales π vacantes des ligands nitrosyles. Ne connaissant pas la structure électronique exacte du composé, nous ne pouvons être plus précis sur ces transitions.

L'échantillon a ensuite été irradié avec un laser 445 nm afin de peupler les différents états métastables par photo-isomérisation des ligands nitrosyles. Le spectre après irradiation présente des modifications significatives par rapport au spectre de l'état fondamental. On constate une disparition des bandes à 405 nm et 544 nm, et conjointement l'apparition de deux nouvelles bandes à 603 et 482 nm (voir les spectres de différence dans la figure I.2.2 à droite). Ces modifications spectrales traduisent une réorganisation électronique du cœur Ru-(NO)₂ après irradiation à 405 nm.

Afin de vérifier la réversibilité du processus, et de caractériser spectralement la relaxation des états métastables vers l'état fondamental, l'échantillon a ensuite été réchauffé progressivement jusqu'à 100 K, tout en suivant le spectre d'absorption UV-vis. Comme illustré sur la figure I.2.2 à droite, on observe une diminution progressive des bandes centrées à 482 nm et 603 nm, et en parallèle, une réapparition des bandes à 405 nm et 610 nm, ce qui prouve la réversibilité du processus.

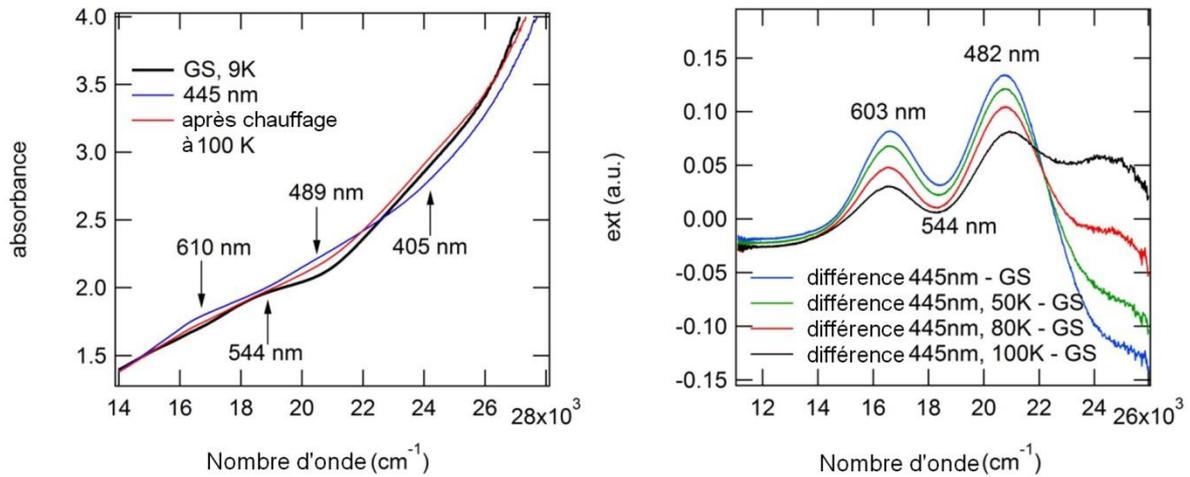


Figure I.2.2. A gauche : spectre d'absorption UV-visible en transmission à travers une pastille de KBr dans l'état fondamental (GS), après photo-excitation à 445 nm, puis après chauffage à 100 K. À droite : spectre de différence.

Cette étude permet de définir précisément les conditions optimales pour les études ultérieures de photo-cristallographie, et en particulier les gammes spectrales favorables pour la population (centrée autour de 405 nm) et la dépopulation de l'état photo-induit (centrée autour de 603 nm). Elles donnent également une indication sur les températures de relaxation des états métastables. Étant donnée la largeur des bandes d'absorption UV-vis, il n'est pas possible de déterminer ici le nombre d'états photo-induits impliqués, ainsi que leur signature spectrale individuellement.

I.2.2 Spectroscopie Infrarouge

Afin d'identifier précisément le nombre d'états métastables impliqués dans la photo-excitation détectée en spectroscopie UV-visible, et de caractériser les réorganisations structurales associées, nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge en fonction de la température sous irradiation in-situ. Cette technique s'est révélée très importante dans la littérature pour étudier les complexes mono-nitrosyles, comme nous avons pu le voir dans l'introduction du chapitre

I.2.2.1 Vue d'ensemble

Afin de déterminer la longueur d'onde optimale pour la population de l'état métastable, plusieurs longueurs d'onde ont été utilisées dans la gamme 385-532 nm. Le maximum de population a été atteint avec $\lambda = 405$ nm, ce qui est cohérent avec nos mesures d'absorption UV-visible.

Un des objectifs de cette étude est de déterminer le nombre d'états photo-induits impliqués, ainsi que d'identifier leur signature spectrale individuellement. Pour cela, nous allons dans un premier temps peupler à 405 nm l'ensemble des différents états métastables à très basse température. Nous tenterons dans un deuxième temps de faire relaxer individuellement les différents états métastables en remontant progressivement la température, tout en suivant le spectre infrarouge correspondant. On devrait de cette manière pouvoir déconvoluer les spectres infrarouges des différentes espèces moléculaires en présence. De la même manière, nous essayerons de dépeupler sélectivement les différents états métastables par irradiation dans la gamme 660-1064 nm.

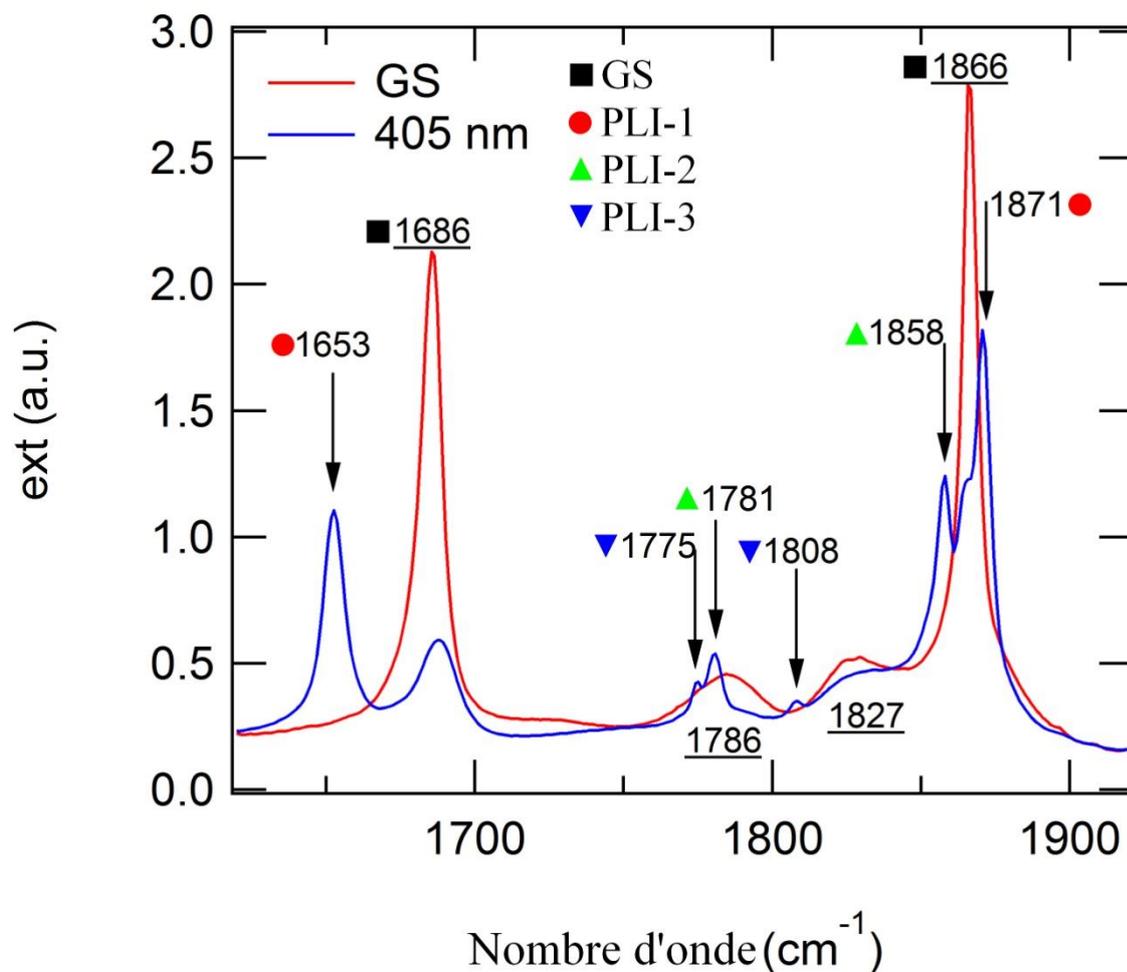


Figure I.2.3 : Spectre infrarouge (gamme 1620-1920 cm^{-1}) de $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ à 10 K. Les flèches indiquent les nouvelles bandes résultant de l'illumination avec une lumière de longueur d'onde 405 nm. Les nombres soulignés font référence aux positions des bandes de l'état fondamental (GS).

Dans l'état fondamental, nous trouvons deux bandes principales à 1866 et 1686 cm^{-1} . D'après l'interprétation de Gallien et al. (2014), ces deux bandes correspondent aux modes symétriques (1866 cm^{-1}) et antisymétrique (1686 cm^{-1}) du couplage vibrationnel des deux liaisons NO du composé. Le décalage $\Delta\nu(\text{NO})$ entre les deux bandes vaut 180 cm^{-1} . Cette valeur est différente de celle de Gallien *et al.* (157 cm^{-1} , voir tableau I.2.1). Cela est dû à la différence de température entre les deux mesures : 300 K pour celle de (E. Gallien *et al.*, 2014) et 10 K pour la nôtre. Cette valeur pour $\Delta\nu(\text{NO})$ est la plus grande parmi tous les composés ruthénium di-nitrosyles de cette étude. Ceci est cohérent avec nos constatations concernant la nature des ligands Cl/PPh₃ et la différence d'angle ΔRuNO . Deux bandes plus larges sont également présentes à 1786 et 1827 cm^{-1} .

Après photo-excitation à 405 nm, nous constatons une modification importante du spectre infrarouge dans la région spectrale correspondant aux liaisons NO ; la photo-excitation induit donc une réorganisation électronique accompagnée d'une modification structurale qui influence fortement les fréquences de vibration. L'état photo-induit obtenu est la somme de plusieurs états métastables qu'il convient de décorréler. Nous appellerons par la suite PLIs (Photo-induced Linkage Isomers) les différents isomères de liaison photo-induits.

I.2.2.2 Décorrélation des différents états PLI

Après photo-excitation à 405 nm on observe une diminution de l'aire des quatre bandes présentes dans l'état fondamental, et l'apparition de six nouvelles bandes. En mesurant l'aire de la bande à 1686 cm^{-1} dans l'état fondamental ($A_{1686\text{GS}}$) et dans l'état photo-induit ($A_{1686\text{PI}}$), on constate que $A_{1686\text{PI}} = 0,28A_{1686\text{GS}}$. Ceci nous permet de déduire une population totale de 72% pour tous les états PLIs. Le choix de cette bande pour la détermination de la population vient du fait qu'elle est isolée, ce qui rend l'intégration plus précise.

Nous grouperons dans la suite de la discussion les six bandes photo-induites en trois paires : 1871 et 1653 cm^{-1} , 1858 et 1781 cm^{-1} , et 1808 et 1775 cm^{-1} . Ces trois paires montrent des comportements différents en fonction de la température et de la longueur d'onde d'illumination, nous les considérons donc comme des signatures de trois différents états PLIs.

Le premier état PLI, que nous appellerons PLI-1, est identifié via les deux bandes à 1871 et 1653 cm^{-1} . Il s'agit de l'état PLI majoritaire en termes de population. Cette paire de bandes présente un large décalage de -33 cm^{-1} pour le mode antisymétrique (de 1686 à 1653 cm^{-1}) et un plus faible décalage de 5 cm^{-1} pour le mode symétrique (de 1866 à 1871 cm^{-1}). D'après ce que nous connaissons de la relation entre $\Delta\nu(\text{NO})$ et ΔRuNO , un tel décalage implique un angle Ru-N-O plus faible pour le NO courbé dans le PLI-1. Ces deux bandes disparaissent après chauffage à une température d'environ 110 K avec retour complet dans l'état fondamental, comme on peut le voir dans la figure I.2.4. De plus, nous pouvons observer un point isosbestique à 1660 cm^{-1} . Cette particularité implique que nous sommes en présence de deux espèces, GS et PLI-1, et que le transfert de l'une à l'autre se fait sans intermédiaire. En outre, les deux bandes ne sont pas affectées par une irradiation avec des longueurs d'onde dans la gamme 780-1064 nm, mais peuvent être re-transférées vers l'état fondamental par irradiation à 660 nm comme montré dans la figure I.2.5. Cette longueur d'onde correspond à la bande d'absorption à 603 nm dans le spectre UV-visible après irradiation. Le retour dans l'état fondamental n'est pas complet dans la figure I.2.5 car l'illumination a été brève, le transfert vers GS est bien complet pour une irradiation plus longue. Aucun état intermédiaire n'a été observé.

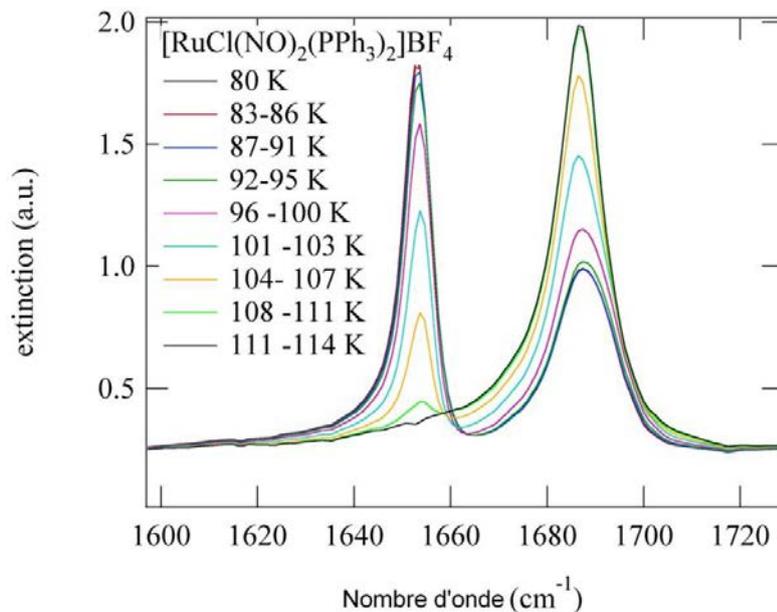


Figure I.2.4 : Dépopulation de l'état métastable PLI-1 en fonction de la température dans la gamme 80-114 K. On peut identifier un point isosbestique à 1660 cm^{-1} . La mesure a été faite dynamiquement lors de la hausse constante de la température sur une durée de 15 minutes (vitesse de rampe de 2.67 K/min).

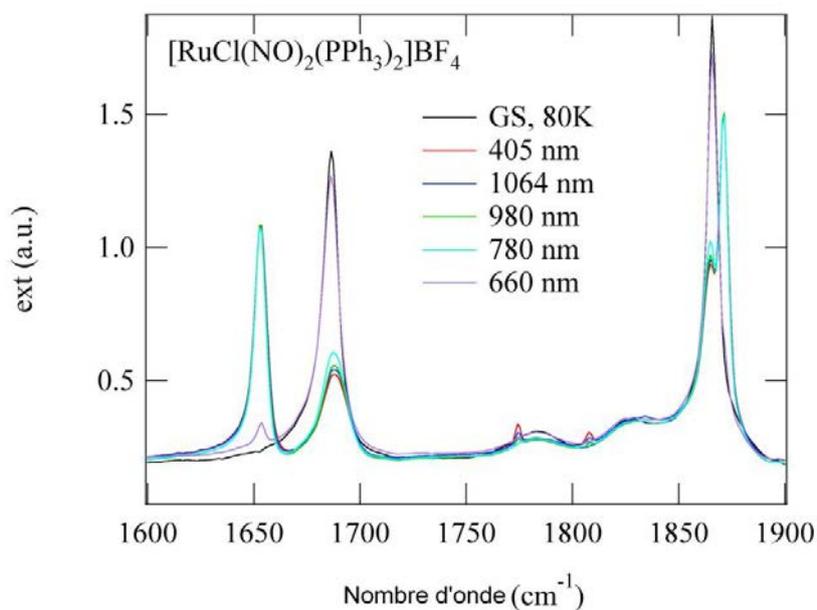


Figure I.2.5 : Spectre IR de $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ à 80 K dans l'état fondamental GS (courbe noire), après illumination à 405 nm pour peupler l'état PLI-1 (courbe rouge), et après plusieurs illuminations à 660, 780, 980 et 1064 nm. Le transfert le plus efficace vers l'état fondamental est observé à 660 nm.

La paire de bandes à 1858 et 1781 cm^{-1} est assignée à l'état PLI-2. Elle présente à nouveau un grand décalage de 95 cm^{-1} pour le mode antisymétrique (de 1686 à 1781 cm^{-1}) et un plus faible décalage de -8 cm^{-1} pour le mode symétrique (de 1866 à 1858 cm^{-1}). Un décalage $\Delta\nu(\text{NO})$ plus faible est jusqu'ici assigné à un angle plus grand pour le ligand coudé. Ces deux bandes disparaissent totalement en chauffant au-dessus de 50 K comme on peut le voir dans la figure I.2.6. Lors de leur disparition, on observe que l'aire des bandes 1866 et 1686 cm^{-1} de l'état fondamental augmente légèrement, de l'ordre de 8 (2)%, là où les autres bandes photo-induites ne sont pas affectées. Ceci nous indique la population de cet état PLI-2. En outre, ces deux bandes peuvent être effacées par illumination à 830 nm, et transférées vers l'état fondamental comme montré dans la figure I.2.7. Aucun état intermédiaire n'a été détecté.

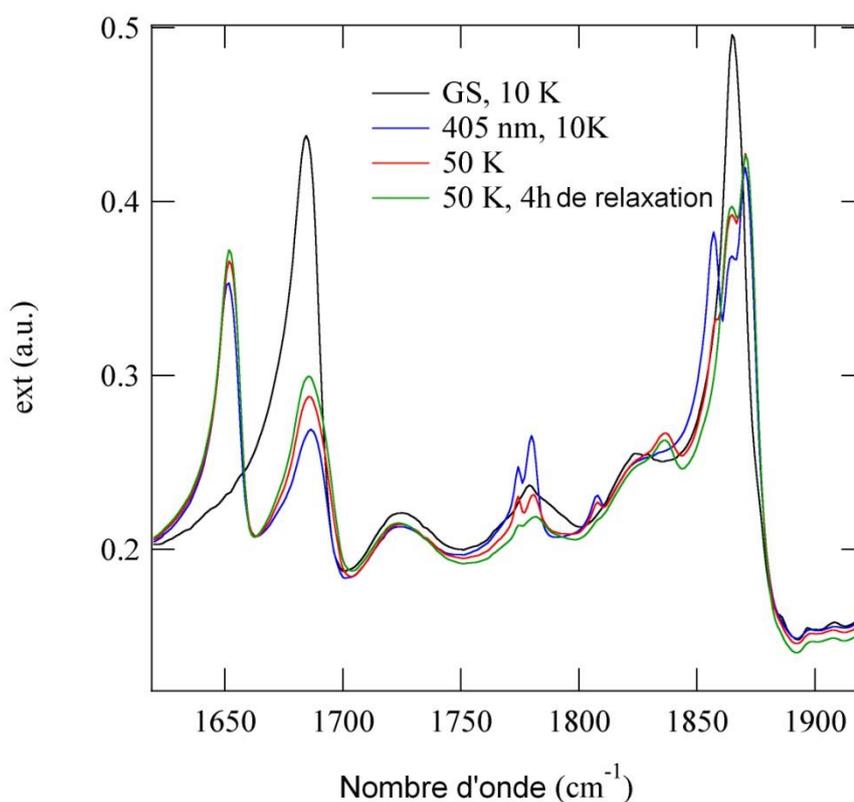


Figure I.2.6 : Relaxation thermique de l'état PLI-2 : spectre infrarouge de $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ à 10K dans l'état fondamental (en noir) et après illumination à 405 nm pour peupler les états PLIs (en bleu). Disparition des bandes à 1858 cm^{-1} et 1781 cm^{-1} après chauffage à 50 K (en rouge et vert après 4 heures de relaxation).

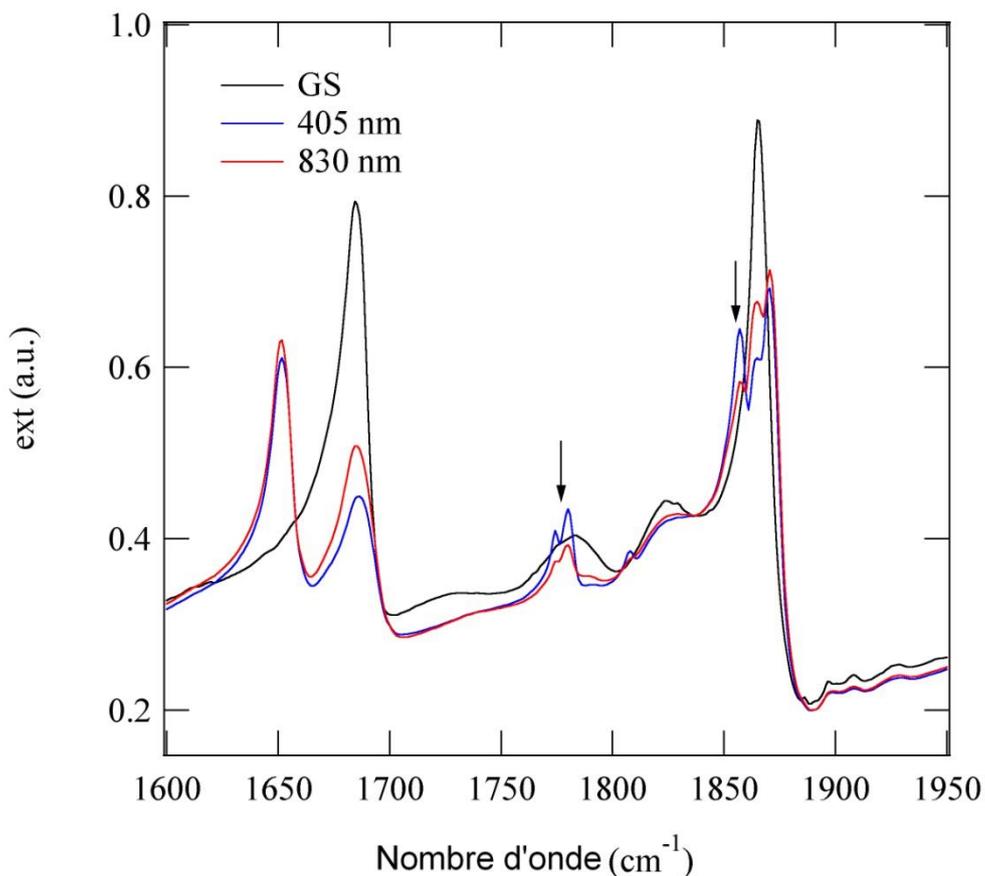


Figure I.2.7 : Relaxation photo-induite de l'état PLI-2 : spectre infrarouge de $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ à 10K dans l'état fondamental (en noir) et après illumination à 405 nm pour peupler les états PLIs (en bleu). Transfert inverse des bandes 1858 cm^{-1} et 1781 cm^{-1} par illumination à 830 nm.

La troisième paire à 1808 et 1775 cm^{-1} correspond à l'état PLI-3. Elle présente un décalage de 89 et -58 cm^{-1} . La paire diminue à environ 90 K , comme présenté dans la figure I.2.8, et peut être effacée par irradiation IR dans la gamme $780\text{-}1064\text{ nm}$, comme présenté dans la figure I.2.9. En mesurant l'augmentation de l'aire des bandes de l'état fondamental lors de la dépopulation thermique du PLI-3, on peut déterminer une population de l'ordre de $4\text{-}5\%$ pour ce dernier.

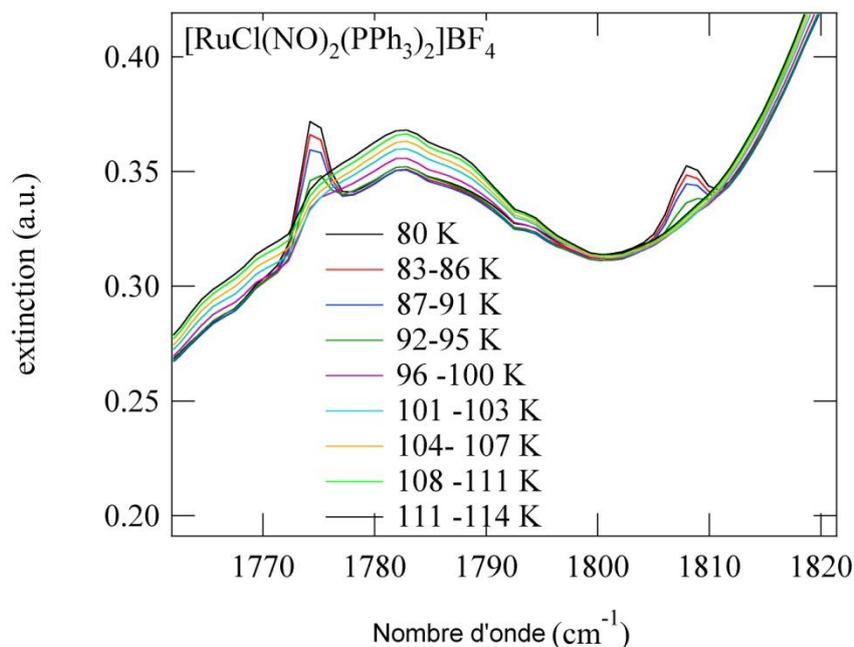


Figure I.2.8 : Relaxation thermique de l'état PLI-3 : Diminution des bandes 1808 cm^{-1} et 1775 cm^{-1} à environ 90 K (vitesse de rampe de 2.67 K/min).

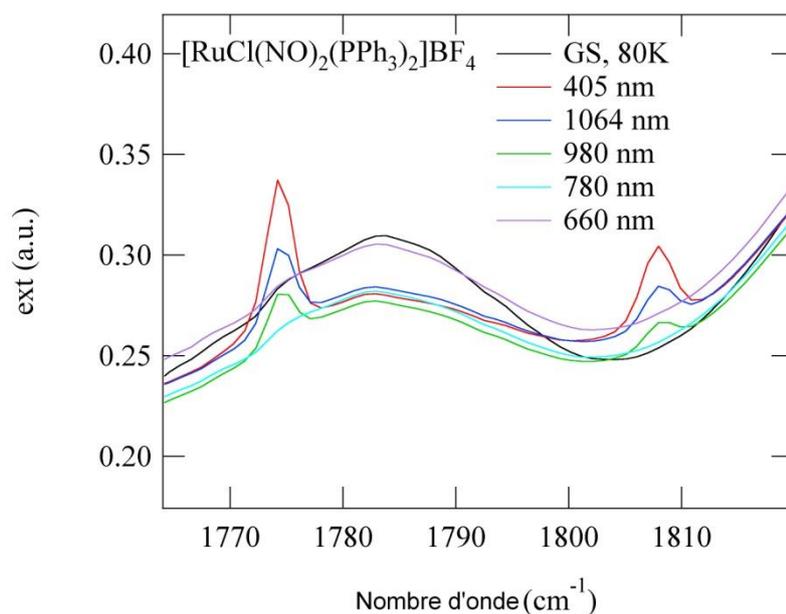


Figure I.2.9 : Relaxation photo-induite de l'état PLI-3 : Spectre infrarouge de $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ à 80 K dans l'état fondamental (en noir) et après illumination à 405 nm pour peupler les états PLIs (en rouge). Transfert inverse des bandes 1808 cm^{-1} et 1775 cm^{-1} par illumination avec des lumières infrarouges dans la gamme 780-1064 nm.

I.2.2.3 Interprétation structurale

En se basant sur ces observations, on peut tenter d'assigner ces nouvelles bandes à des possibles configurations PLI des deux ligands NO. Par analogie avec les complexes mono-nitrosyles, il est nécessaire d'envisager des possibles configurations linéaires, coudées (similaires à un état MS2 d'un complexe mono-nitrosyle) ou iso-nitrosyle pour les 2 ligands nitrosyles du complexe $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$.

a) PLI-1

Comme nous l'avons vu avec le travail de Gallien, dans les complexes $\{\text{Ru}(\text{NO})_2\}^8$ de type vOC-5, plus l'angle du NO coudé est petit, plus basse est la fréquence de la bande du mode antisymétrique (tableaux I.2.1 et I.2.2). Le déplacement observé vers les basses fréquences (-33 cm^{-1}) du mode antisymétrique pourrait donc indiquer une nouvelle configuration pour le NO coudé, avec un angle Ru-N-O plus faible. En suivant cette hypothèse, le faible déplacement vers les hautes fréquences (5 cm^{-1}) du mode symétrique peut être interprété comme une réponse du ligand NO linéaire au fort changement de densité électronique induit par la rotation du NO coudé. En suivant cette hypothèse, il n'est donc pas nécessaire de présumer de changement structural pour le NO linéaire.

Nous l'avons vu avec le cas des complexes de platine nitrosyle dans l'introduction, la génération d'une configuration iso-nitrosyle à partir d'un ligand NO coudé induit un déplacement important vers les hautes fréquences (environ 100 cm^{-1}). Ainsi, rien ne nous indique la présence d'un isomère iso-nitrosyle pour l'état PLI-1.

b) PLI-2

Nous avons constaté pour le PLI-2 un déplacement de 95 cm^{-1} de la bande du mode antisymétrique vers les hautes fréquences. Nous apprendrons dans la partie I.4, avec l'étude du troisième composé, qu'il s'agit très probablement d'une nouvelle configuration pour le ligand linéaire. De la même manière que pour le PLI-1, le faible déplacement (8 cm^{-1}) de la bande du mode symétrique peut s'expliquer par une réponse du ligand coudé au changement subit par le ligand linéaire.

Sachant que la population est relativement faible (environ 8%) et que la géométrie chevauche fort probablement celles de l'état PLI-1 et de l'état fondamental, il y a peu de chances que nous puissions distinguer cette configuration structurale par diffraction des rayons X.

c) PLI-3

Le troisième état PLI (PLI-3), avec une signature IR à 1808 et 1775 cm^{-1} , correspond possiblement à un isomère du NO linéaire. En effet, le déplacement vers les bas nombres d'onde du mode symétrique de l'ordre de 100 cm^{-1} fait penser aux comportements observés dans les composés mono-nitrosyles, évoqués dans l'introduction. Le fait que cet état puisse être dépeuplé par illumination infrarouge étaye cette comparaison.

Tout comme l'état PLI-2, la faible population de cet isomère nous empêchera probablement d'en savoir plus par diffraction des rayons X.

I.2.2.4 Détermination de la barrière énergétique

Nous avons vu dans l'introduction que la relaxation des états MS1 et MS2 dans les complexes mono-nitrosyles suit un comportement de type Arrhenius. Nous pouvons supposer qu'il en est de même pour la relaxation des états PLIs dans les complexes de ruthénium di-nitrosyle de cette étude. D'après nos études par spectroscopie infrarouge, nous pouvons conclure que les barrières énergétiques suivent l'ordre :

$$E_a(\text{PLI-1}) > E_a(\text{PLI-3}) > E_a(\text{PLI-2})$$

Afin de valider cette hypothèse, nous avons analysé l'évolution des spectres infrarouges en fonction du temps à différentes températures dans la gamme 80-114 K. La figure I.2.10 à gauche montre l'évolution du spectre infrarouge en fonction du temps lors de la relaxation à 87.5 K. À partir de l'évolution de l'aire des bandes à 1653 cm^{-1} et 1686 cm^{-1} , nous pouvons déterminer l'évolution temporelle de la population de l'état PLI-1 en condition iso-thermale. Cette évolution est donnée dans la figure I.2.10 à droite, toujours pour $T = 87.5 \text{ K}$.

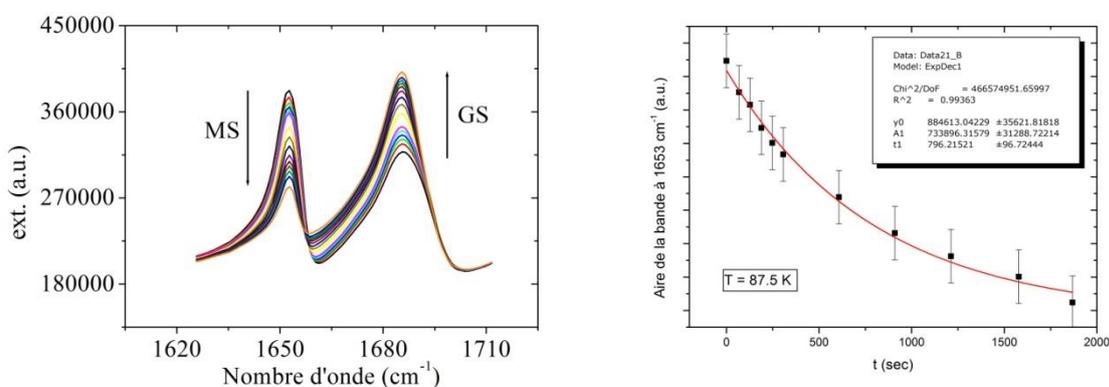


Figure I.2.10 : à gauche, spectre IR de $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ à 87.5 K en fonction du temps après illumination à 405 nm. La décroissance de l'aire sous la bande à 1653 cm^{-1} et l'augmentation de l'aire sous celle à 1686 cm^{-1} ont permis de dériver l'évolution temporelle de la population d'état PLI-1, et de déterminer le taux de relaxation ($k = 1/\tau$) de l'état PLI-1. À droite, aire de la bande à 1653 cm^{-1} en fonction du temps à $T = 87.5 \text{ K}$.

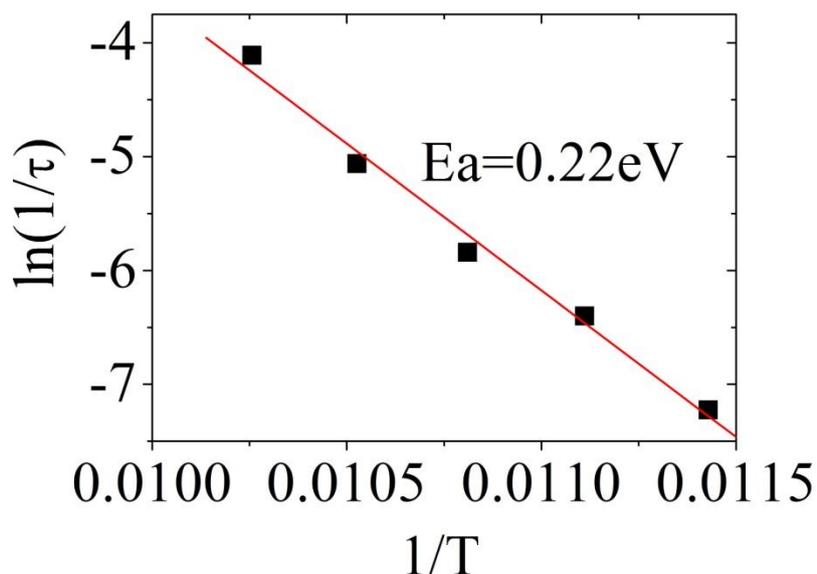


Figure I.2.11 : Graphique d'Arrhenius ($\ln(1/\tau)$ en fonction de $1/T$) utilisé pour déterminer la hauteur de la barrière énergétique E_a entre l'état fondamental et l'état PLI-1.

Comme on peut le voir, la dépopulation de l'état PLI-1 suit une réaction du premier ordre (dépendance exponentielle), comme tous les autres isomères de complexes mono-nitrosyles photo-induits. Cette analyse a été reproduite pour toutes les températures dans la gamme 80-114 K (non montré ici). L'évolution du taux de relaxation ainsi déterminé pour chaque température est donnée sur la figure I.2.11 en fonction de $1/T$. Étant donné la dépendance parfaitement linéaire du logarithme du taux de relaxation $\ln(k)$ en fonction de $1/T$, on peut en conclure que la relaxation des états PLI dans les complexes di-nitrosyle suit une loi d'Arrhenius, signature d'un processus thermiquement activé. L'énergie d'activation, correspondant à la pente de la droite sur la figure I.2.11, est de 0.22 eV. Le facteur de fréquence Z vaut $4 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$. Cette énergie plutôt faible peut être attendue à partir de la température de relaxation assez basse, et est en accord avec les observations faites sur les états PLI des ligands NO coulés des composés $\{\text{PtNO}\}^8$ (Schaniel *et al.*, 2007, 2009), où des énergies d'activation de 0.27(3) et 0.18(3) eV ont été trouvées.

I.2.3 Photo-cristallographie

I.2.3.1 Vue d'ensemble

Afin de déterminer les structures moléculaires des différents états PLIs identifiés par spectroscopie infrarouge, nous avons utilisé la diffraction des rayons X sous excitation in-situ. Tout d'abord, comme nous avons pu le voir précédemment, les 3 états PLIs relaxent vers l'état fondamental sur différentes gammes de température dont une est assez basse, proche de 50K. De plus nous avons vu que la population à saturation est assez loin de 100%, ce qui signifie que le cristal utilisé pour les études photo-cristallographiques contiendra différentes espèces moléculaires (fondamental, PLI-1, PLI-2, PLI-3) qu'il conviendra de déconvoluer. Pour cela, il est nécessaire de diminuer au maximum les effets d'agitation thermique, c'est-à-dire travailler à la température la plus basse possible. On peut en dernier lieu espérer augmenter la résolution maximale de la mesure à très basse température.

Une collecte complète de données de diffraction a d'abord été réalisée dans l'état fondamental (GS) à 10 K. 72353 (13009 uniques) réflexions ont été mesurées, jusqu'à un maximum de résolution de $\sin(\theta)/\lambda = 0.77 \text{ \AA}^{-1}$ ($R_{\text{int}} = 0.0408$). Une correction d'absorption numérique a été effectuée.

La structure a été résolue dans le groupe d'espace $P2_1/c$ et utilisant les méthodes directes avec le programme SHELXS97 (Sheldrick, 2008), puis affinée sur F^2 par la méthode des moindres carrés sur la matrice pondérée complète en utilisant le programme SHELXL97. Tous les atomes non hydrogènes ont été affinés avec des paramètres de déplacement atomique anisotropes. Les atomes d'hydrogène ont été localisés grâce aux cartes de Fourier différence puis contraints ; leurs paramètres de déplacement atomiques isotropes ont été fixés à $1.2 U_{\text{eq}}$ du Carbone parent. Les affinements convergent vers des facteurs d'accord de $R1 = 0.0345$ et $wR2 = 0.0663$.

Les données cristallographiques, ainsi que les résultats de l'affinement structural sont données dans le tableau I.2.1.

Tableau I.2.1 : Détails de l'affinement des données pour [RuCl(NO)₂(PPh₃)₂]₂BF₄ dans l'état fondamental et l'état photo-induit (modèle C).

	Etat fondamental	Etat photo-induit
T (K)	10	10
Système cristallin	Monoclinic	Monoclinic
Groupe d'espace	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
Z	4	4
a (Å)	19.0673 (6)	19.111 (2)
b (Å)	9.8391 (2)	9.8741 (6)
c (Å)	20.5654 (6)	20.588 (2)
β (°)	117.580 (4)	117.169 (14)
V (Å ³)	3419.7 (2)	3456.4 (6)
μ (mm ⁻¹)	0.684	0.681
Taille du cristal (mm)	0.19 × 0.46 × 0.48	0.18 × 0.04 × 0.04
No. de réflexions mesurées	72 353	28 875
θ range (°)	2.87–33.14	2.85–29.57
No. de réflexions uniques ; R _{int}	13 009 ; 0.0408	8635 ; 0.0987
No. de réflexions avec I > obs × σ(I) ^a	11370	5511
Programme d'affinement	SHELXL97	JANA2006
No. de variables	442	80
R ₁ [F ² > obs × σ(F ²)] ^{a,b}	0.0345 [0.0275]	0.1581 [0.0912]
wR ₂ [F ² > obs × σ(F ²)] ^{a,c}	0.0663 [0.0625]	0.1055 [0.0945]
GoF	1.059 ^d	1.88 ^e

^a : obs = 2 pour l'affinement SHELXL97 et obs = 3 pour l'affinement JANA2006.

^b : $R_1 = \sum |F_o - F_c| / F_o$.

^c : $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$.

^d : $GoF = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_{obs} - N_{var})\}^{1/2}$.

^e : $GoF = \{\sum [w(F_o - F_c)^2] / (N_{obs} - N_{var})\}^{1/2}$.

La structure cristalline de $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ est constituée de cations $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ penta-coordinés et de contre ions BF_4^- . La figure suivante montre la représentation ORTEP de la structure moléculaire du cation $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ dans l'état fondamental. Les paramètres structuraux sont donnés dans le tableau I.2.2.

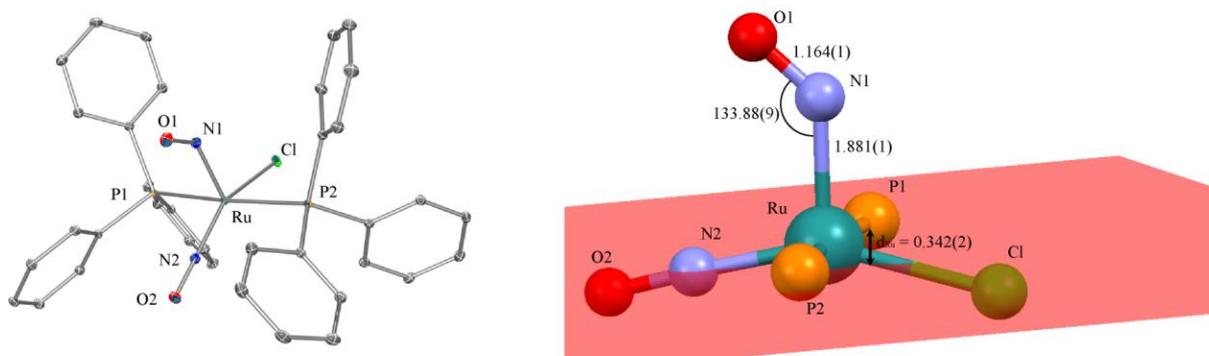


Figure I.2.12 : Représentation ORTEP (Burnett & Johnson, 1996) de l'état fondamental de $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ à 10 K. Les paramètres structuraux pertinents ont été joints (les distances sont en Å et les angles en °). Le plan de base est représenté en rouge. Les ellipsoïdes sont tracés au niveau de probabilité 50%.

Tableau I.2.2 : Distances (Å) et angles (°) de la structure de l'état fondamental.

Ru—Cl	2.3520 (3)
Ru—P1	2.4512 (4)
Ru—P2	2.4436 (7)
Ru—N1	1.881 (1)
Ru—N2	1.762 (1)
N1—O1	1.164 (1)
N2—O2	1.145 (1)
Ru—N1—O1	133.88 (9)
Ru—N2—O2	178.5 (1)
P1—Ru—P2	172.97 (1)
Cl—Ru—N1	106.06 (4)
Cl—Ru—N2	151.50 (1)

Le complexe cationique peut être décrit comme une pyramide à base carrée distordue, un octaèdre vacant (vOC-5), dans laquelle deux ligands phosphanes en position *trans*, un atome de Cl et un ligand nitrosyle forment le plan de base. Le second groupe nitrosyle est situé à l'apex, avec l'atome de Ru déplacé de 0.342 (2) Å par rapport au plan de base vers le nitrosyle apical (d_{Ru} dans la figure I.2.12). Bien que le packing cristallin soit très différent, la structure moléculaire du cation $[RuCl(NO)_2(PPh_3)_2]^+$ dans ce composé rappelle celle de son analogue $[RuCl(NO)_2(PPh_3)_2]PF_6$. Comme vu dans l'analogue au PF_6^- , le groupe nitrosyle apical N1-O1 est coordonné de manière coudée, avec une distance Ru-N1 de 1.881 (1) Å plus longue par rapport à celle du nitrosyle linéaire Ru-N2 de 1.762 (1) Å. Les angles Ru-N-O sont respectivement de 133.88 (9) et 178.5 (1)° pour le nitrosyle coudé et le linéaire. La géométrie coudée et la différence de distance de liaison sont attribuées à une forte rétro-donation π de Ru vers le nitrosyle linéaire présenté comme NO^+ , tandis qu'une rétro-donation bien plus faible a lieu pour le nitrosyle coudé NO^- . Cette différence est à l'origine des charges formelles +1 et -1 des nitrosyles linéaire et coudé respectivement. L'hybridation sp^2 de l'atome N mène à la géométrie coudée Ru-N-O proche de 120°. De plus, le nitrosyle coudé est orienté vers le groupe N2-O2 équatorial. Ce comportement est commun pour un complexe pyramidal à base carrée comme celui-ci, le nitrosyle coudé est orienté vers le ligand au plus grand pouvoir de rétro-donation π , résultant d'une faible interaction donneur-accepteur entre la paire libre de l'atome d'O du nitrosyle apical et l'orbital $\pi^*(NO)$ du nitrosyle linéaire (Pierpont & Eisenberg, 1972). Cette situation est analogue dans le composé au PF_6^- , et a également été rencontrée dans les complexes Ru-dinitrosyles similaires, examinés par (E. Gallien *et al.*, 2014).

Il est intéressant de noter que le graphique ORTEPIII (Burnett & Johnson, 1996) (figure I.2.12) montre une différence entre le paramètre de déplacement atomique des deux ligands nitrosyles, caractérisée par un ellipsoïde légèrement plus large pour le nitrosyle coudé [$U_{iso}(N1) = 0.0078$ (2), $U_{iso}(O1) = 0.0112$ (2), $U_{iso}(N2) = 0.0070$ (2) et $U_{iso}(O2) = 0.0110$ (2) Å²].

L'empilement cristallin de $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ est décrit dans la figure I.2.13. Il consiste en un réseau de cations $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ connectés par des liaisons hydrogène $\text{C—H}\cdots\text{F}$, $\text{C—H}\cdots\text{O}$ et $\text{C—H}\cdots\text{Cl}$ et par des interactions π - π . Dans l'état fondamental, aucun des nitrosyles n'est impliqué dans des liaisons hydrogène courtes. La distance $\text{O1}\cdots\text{H}$ la plus courte [$\text{O1}\cdots\text{H36} = 2.734(1)$, $\text{O1}\cdots\text{H6} = 2.790(1)$ et $\text{O1}\cdots\text{H21} = 2.735(1)$ Å] et la distance $\text{O2}\cdots\text{H}$ [$\text{O2}\cdots\text{H27} = 2.825(1)$ Å] correspondent à des liaisons hydrogène très faibles.

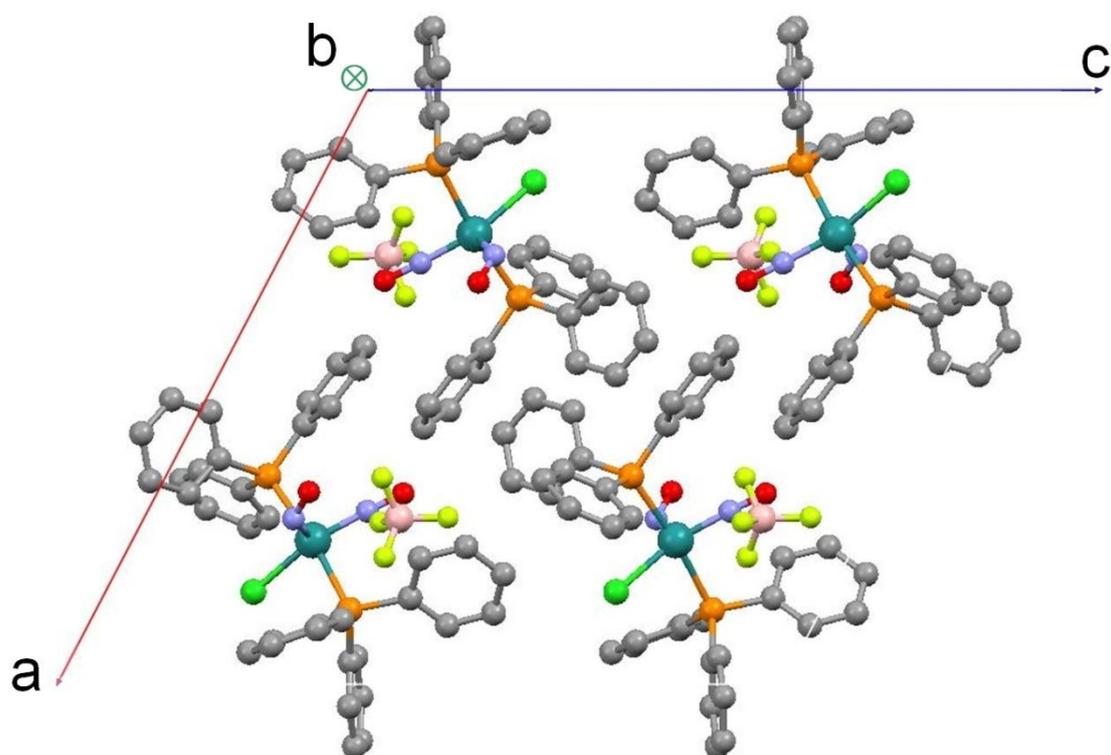


Figure I.2.13 : Diagramme de l'empilement de $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ dans le GS selon l'axe b.

I.2.3.2 Signature structurale de la photo-isomérisation

Un nouvel échantillon a été sélectionné et irradié à 10 K avec une diode laser à 405 nm ($P = 70$ mW) durant 40 minutes dans le noir, jusqu'à un état photo-stationnaire. La taille de l'échantillon a été sélectionnée comme un compromis entre profondeur de pénétration du laser d'excitation et pouvoir diffractant (rayons X). D'après des mesures de spectroscopie UV-visible (I.2.1), le maximum de conversion était attendu pour une illumination à 405 nm.

Une collecte complète de données de diffraction a été faite dans l'état photo-stationnaire. Aucun changement de groupe d'espace n'a lieu par rapport à l'état fondamental. Les paramètres de maille changent faiblement de $a = 19.0673$ (6), $b = 9.8391$ (2) et $c = 20.5654$ (6) Å dans le fondamental à $a = 19.111$ (2), $b = 9.8741$ (6) et $c = 20.588$ (2) Å dans le photo-induit. L'angle β diminue de 117.580 (4)° à 117.169 (14)°. Ainsi le volume de maille grandit marginalement de 1.1% (de 3419.7 (2) à 3456.4 (6) Å³). 28875 réflexions (8635 uniques) ont été mesurées jusqu'à un maximum de résolution de $\sin(\theta)/\lambda = 0.69$ Å⁻¹ ($R_{\text{int}} = 0.0987$). Une correction d'absorption empirique a été effectuée. Les données cristallographiques sont données dans le tableau I.2.1.

I.2.3.2.1 Cartes de densité électronique totale

Une première indication de la réorganisation structurale induite par l'excitation lumineuse peut être obtenue à partir des cartes de densité électronique totale. La figure I.2.14 montre les cartes expérimentales calculées par transformée de Fourier des facteurs de structure observés $F_{\text{fondamental}}^{\text{obs}}(hkl)$ dans l'état fondamental (figure I.2.14 gauche) et dans l'état photo-induit (figure I.2.14 droite). On constate bien évidemment dans l'état fondamental des pics très importants de densité électronique aux positions de tous les atomes de la structure. Par comparaison, dans l'état photo-induit, on observe une modification importante au niveau du groupement nitrosyle coudé N1O1 et à contrario, pratiquement aucune modification au niveau du nitrosyle linéaire N2O2.

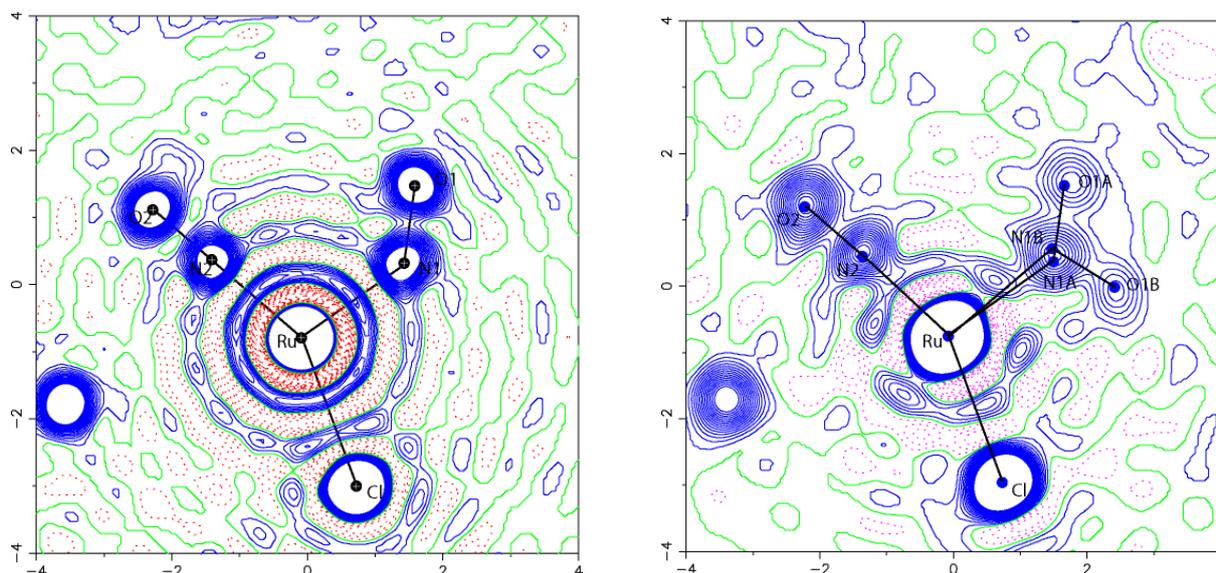


Figure I.2.14 : Carte de Fourier de densité électronique F_{obs} calculée dans le plan Ru-N1-N2, avec des contours de $\pm 1.00 \text{e}\text{\AA}^{-3}$ (négatif en rouge et positif en bleu) pour (à gauche) l'état fondamental et (à droite) l'état PLI-1.

I.2.3.2.2 Cartes de photo-différence

Des cartes de photo-différence ont été calculées afin de visualiser les changements de densité électronique photo-induits et d'identifier les changements structuraux respectifs entre l'état fondamental et l'état photo-induit. Les réflexions indépendantes communes entre les deux états ont été utilisées pour calculer les cartes de photo-différence expérimentales par transformée de Fourier de la différence $[F_{\text{photo-induit}}^{\text{obs}}(\text{hkl}) - F_{\text{fondamental}}^{\text{obs}}(\text{hkl})]$, en utilisant les phases des facteurs de structure de l'affinement structural de l'état fondamental. 8634 réflexions indépendantes communes ont été utilisées pour le calcul, soit 89% des réflexions possibles jusqu'à une résolution de $\sin(\theta)/\lambda = 0.69 \text{ \AA}^{-1}$. Les cartes de Fourier sont donc fiables.

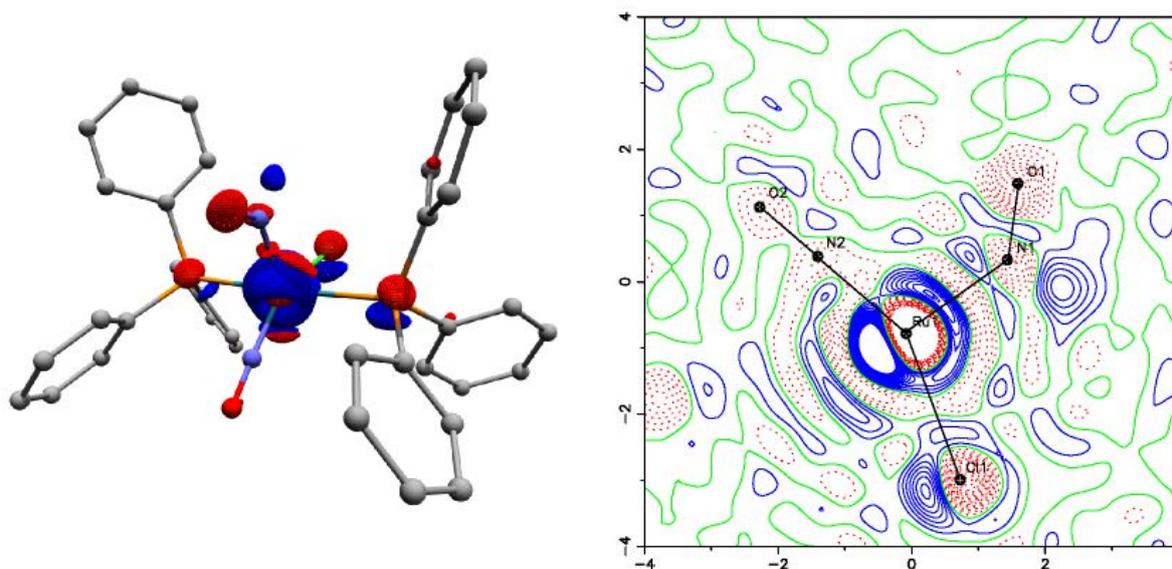


Figure I.2.15 : à gauche, Carte de photo-différence tridimensionnelle du composé $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$, avec une iso-surface de $\pm 4.0 \text{ e \AA}^{-3}$ (différences négatives en rouge et positives en bleu) faite à 10 K après irradiation à 405 nm. La carte est basée sur 8634 réflexions indépendantes mesurées. À droite, une section de la carte de photo-différence selon le plan Ru/N1/N2, avec un iso-contour de $\pm 1.0 \text{ e \AA}^{-3}$ (différences négatives en rouge et positives en bleu).

Les cartes de photo-différence révèlent une réorganisation structurale prononcée autour du ligand nitrosyle coudé, avec une indication claire de la présence de deux espèces moléculaires prédominantes, GS et PLI-1 (GS pour l'état fondamental et PLI-1 pour le premier isomère de liaison photo-induit). Aucun résidu de densité électronique n'a été trouvé autour du ligand nitrosyle linéaire (comme on pourrait s'y attendre pour le MS2 d'un nitrosyle linéaire). Il n'y a donc aucune indication de la présence d'une autre configuration structurale dans le modèle.

I.2.3.2.3 Choix du modèle structural

Nous pouvons nous baser sur les cartes de photo-différence pour construire le modèle structural le plus adapté, et tenter de l'affiner contre les données de diffraction mesurées sur l'état photo-induit.

Les cartes de photo-différence révèlent tout d'abord un léger déplacement de la molécule entière dans l'état PLI-1, comme le montrent les régions déficientes en électrons (en rouge) centrées sur les positions des atomes lourds dans l'état fondamental (*i.e.* Ru, P1, P2 et Cl), ainsi que les régions adjacentes d'accumulation de densité électronique (en bleu). Cela signifie que trop de densité électronique est soustraite des 100% de population du GS dans les zones rouges. De plus, des régions fortement déficientes en électron situées aux positions des atomes O1 et N1 du nitrosyle coudé du GS, en relation avec deux régions positives, indiquent une réorganisation structurale importante. Les deux régions positives dans la carte de photo-différence peuvent correspondre à un nitrosyle dans l'état PLI-1 avec une configuration coudée, orientée vers le Cl plutôt que vers le nitrosyle linéaire. On peut donc conclure que le cristal dans l'état photo-induit est constitué de la superposition de deux contributions moléculaires, une correspondant au GS inchangé et l'autre à l'état PLI-1.

En se basant sur les mesures de spectroscopie infrarouge, les conditions expérimentales devraient conduire à un taux de conversion relativement élevé dans la mesure photocristallographique. Dans leur étude de diffraction de neutrons sur les états MSI et MSII du sodium nitroprussiate, Schaniel et al. ont mesuré l'intensité lumineuse transmise à travers un échantillon monocristallin afin de fixer à priori la population de l'état métastable durant leurs affinements structuraux (Schaniel, Woike, Merschjann *et al.*, 2005; Schaniel *et al.*, 2006). Au contraire, dans le travail présenté, la population du PLI-1 n'a pu être déterminée précisément dans les conditions expérimentales de diffraction ; les populations respectives de GS (P_{GS}) et PLI-1 (P_{PLI-1}) sont ainsi des paramètres nécessaires de l'affinement structural (avec la contrainte $P_{GS} + P_{PLI-1} = 1$).

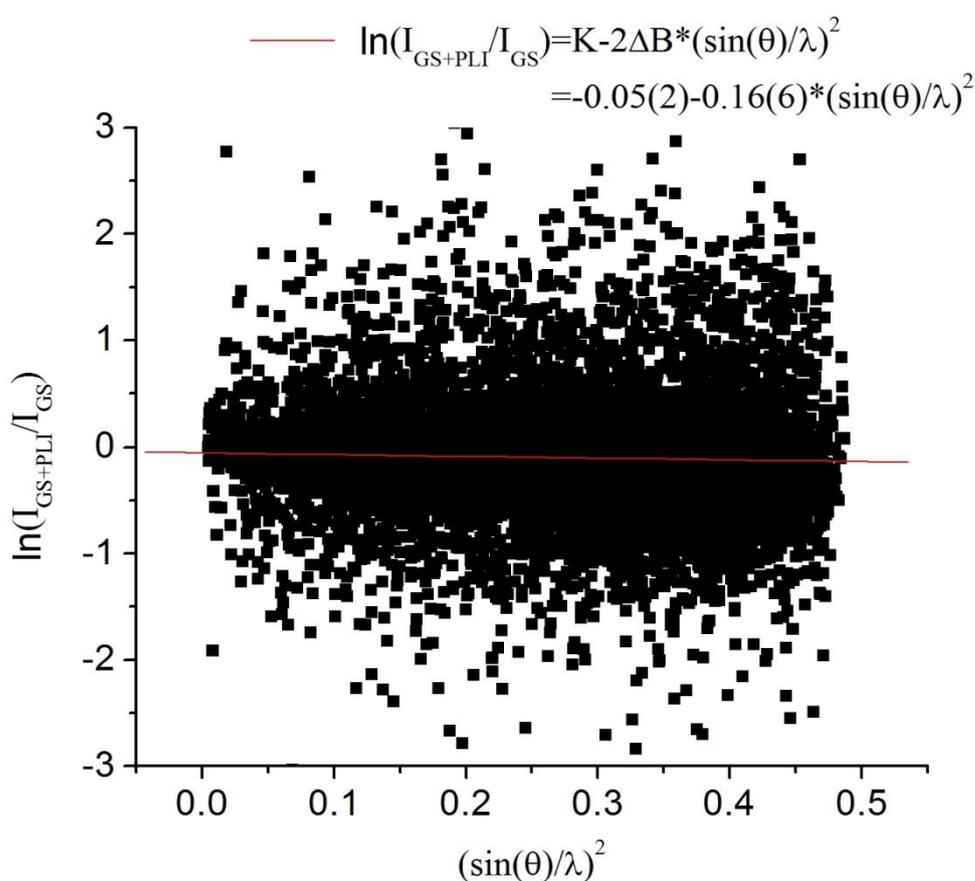


Figure I.2.16 : Graphique de Wilson de photo-différence sous la forme de $\ln(I_{GS+PLI-1}/I_{GS})$ en fonction de $(\sin(\theta)/\lambda)^2$, où les intensités de Bragg du GS I_{GS} et de l'état photo-induit $I_{GS+PLI-1}$ ont été normalisées à une échelle commune en utilisant SHELXL. ΔB est la différence entre le GS et l'état photo-induit de la moyenne des paramètres de déplacement atomique.

La représentation de Wilson de la photo-différence $\ln(I_{\text{GS+PLI-1}}/I_{\text{GS}})=K-2\Delta B*(\sin(\theta)/\lambda)^2$ a été calculée (figure I.2.16). I_{GS} et $I_{\text{GS+PLI-1}}$ sont les intensités de Bragg du GS et de l'état photo-induit respectivement, normalisées à une échelle commune, et ΔB est la différence entre le GS et l'état photo-induit des paramètres de déplacement atomique moyens. La valeur affinée obtenue pour $\Delta B=0.08\text{\AA}^2$ indique une hausse systématique dans les paramètres de déplacement atomique dans la structure de l'état photo-induit, résultant d'une hausse des effets de vibrations thermiques ou d'un désordre général généré par l'irradiation lumineuse. Il est peu probable que la hausse de ΔB résulte d'une hausse de température de l'échantillon, comme c'est souvent le cas pour les expériences de photo-cristallographie en temps résolu (Schmøkel *et al.*, 2010; Vorontsov *et al.*, 2005), sachant que notre collecte de données de diffraction n'a pas été faite sous irradiation laser permanente.

Plusieurs étapes de stratégies d'affinement ont été appliquées pour pouvoir déconvoluer correctement les structures moléculaires du GS et du PLI-1. Les résultats des affinements de ces différents modèles sont résumés dans le tableau I.2.3.

Tableau I.2.3 : Détails de l'affinement des données pour [RuCl(NO)₂(PPh₃)₂]₂BF₄ dans l'état fondamental et l'état photo-induit.

	GS	Etat photo-induit			
Stratégie d'affinement		A	B	C	D
No. de variables	442	442	439	80	80
Programme d'affinement	SHELXL	SHELXL	SHELXL	JANA2006	JANA2006
^{a,d} R1 [F ² > obs*σ(F ²)]	0.0816 [0.0522]	0.1238 [0.0728]	0.1174 [0.0664]	0.1581 [0.0912]	0.1577 [0.0910]
^{b,d} wR2 [F ² > obs*σ(F ²)]	0.1174 [0.1013]	0.1707 [0.1404]	0.1485 [0.1213]	0.1055 [0.0945]	0.1053 [0.0943]
GoF	^c 1.039	^c 1.043	^c 1.039	^e 1.88	^e 1.88
Δρ _{max, min} (eÅ ⁻³)	2.542 / -1.251	1.919 / -1.821	1.310 / -0.989	3.59 / -2.80	3.71 / -2.83
P _{PLI}	/	/	42.1(5)%	52(1)%	55(1)%
U _{eq} (Ru)	0.00820(7)	0.01812(14)	0.0180(1)	0.0107(3)	0.0107(3)
U _{eq} (N2)	0.0083(5)	0.021(1)	0.0211(9)	0.0083(4)	0.0083(4)
U _{eq} (O2)	0.0145(5)	0.0258(9)	0.0265(8)	0.0145(4)	0.0145(4)
U _{eq} (N1A)	0.0134(6)	0.135(6)	0.0206(13)	0.028(4)	0.018(4)
U _{eq} (O1A)	0.0279(6)	0.178(6)	0.0324(12)	0.029(4)	0.041(4)
U _{eq} (N1B)	/	/	0.0206(13)	0.028(4)	0.041(4)
U _{eq} (O1B)	/	/	0.0324(12)	0.029(4)	0.018(4)

^a: $R1 = \sum |F_o - F_c| / F_o$

^b: $wR2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$

^c: $GoF = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum (N_{obs} - N_{var}) \}^{1/2}$

^d: obs = 2 pour l'affinement SHELXL et obs = 3 pour l'affinement JANA2006

^e: $GoF = \{ \sum [w(F_o - F_c)^2] / \sum (N_{obs} - N_{var}) \}^{1/2}$

Stratégie d'affinement A : Modèle structure moyenne

Dans un premier temps, une structure moyenne a été affinée en partant du modèle structural de l'état fondamental, en utilisant des contraintes similaires pour les atomes d'hydrogène. Le groupement nitrosyle coudé a été affiné de manière anisotrope en assumant une configuration Ru-N1-O1. Dans ce modèle, on obtient des positions atomiques correspondant à une moyenne entre celles de l'état fondamental et celles de l'état photo-induit, pondérées par leurs populations respectives P_{GS} et P_{PLI-1} . La carte résiduelle de densité électronique correspondante (figure I.2.17) montre clairement des contributions résiduelles qui ne sont pas décrites correctement par le modèle. Les ellipsoïdes du nitrosyle coudé N1-O1 montrent des formes allongées exagérées, ce qui indique un désordre atomique important. Ceci résulte de la superposition des deux configurations structurales pour ce groupement nitrosyle. Au contraire, le groupement nitrosyle linéaire ne montre pas d'ellipsoïdes surdimensionnés.

À ce moment, on peut suspecter que seul un nitrosyle subit une transformation photo-induite. Ceci est également montré par les valeurs des paramètres de déplacement atomique données dans le tableau I.2.3.

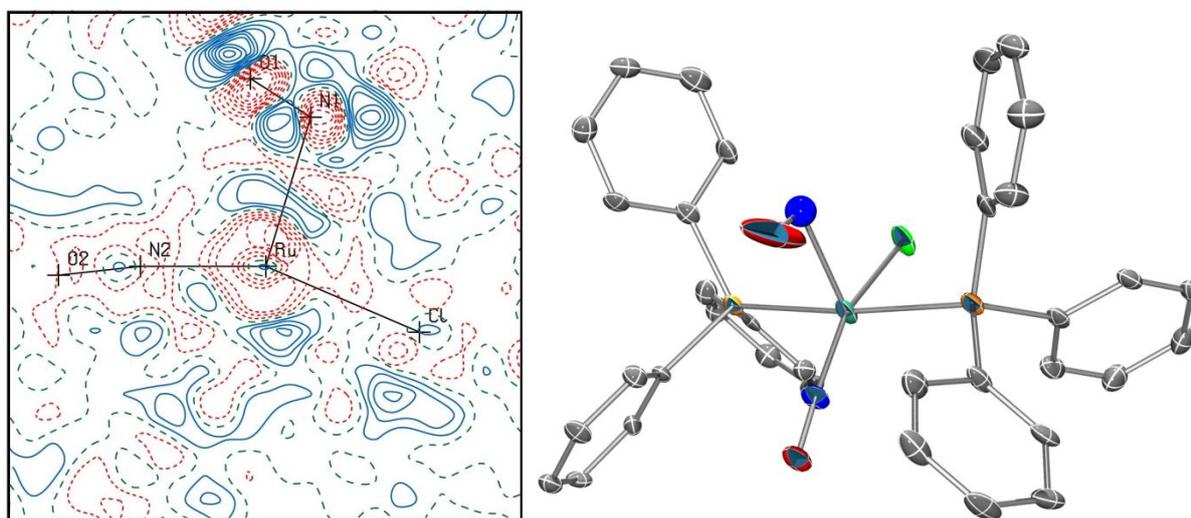


Figure I.2.17 : à gauche, carte de densité électronique résiduelle calculée dans le plan Ru-N1-N2, avec des contours de $\pm 0.25e\text{\AA}^{-3}$ (négatifs en rouge et positifs en bleu) pour la stratégie d'affinement "structure moyenne". À droite : représentation Ortep, les ellipsoïdes sont tracés au niveau de probabilité 50%.

Stratégie d'affinement B : Modèle structure moyenne plus deux nitrosyles N1-O1

Dans un second temps, deux configurations initiales ont été introduites pour le groupement nitrosyle coudé N1-O1 en se basant sur les positions des pics de diffraction dans la carte de photo-différence calculée (figure I.2.15), une correspondant à l'espèce moléculaire GS avec une configuration nitrosyle Ru-N1A-O1A, l'autre correspondant à l'espèce moléculaire PLI-1, en considérant une configuration nitrosyle Ru-N1B-O1B. Les deux groupes ont été affinés séparément et isotropiquement, avec une contrainte sur la distance N-O = 1.16Å. Pour l'affinement, une distribution spatiale aléatoire de l'espèce PLI-1 a été considérée avec le formalisme $F_{\text{photo-irradié}}(hkl) = P_{\text{GS}} * F_{\text{GS}}(hkl) + P_{\text{PLI-1}} * F_{\text{PLI-1}}(hkl)$ avec la contrainte $P_{\text{GS}} + P_{\text{PLI-1}} = 1$ (Vorontsov *et al.*, 2005).

Les facteurs d'accord R1 et wR2 correspondant diminuent par rapport au modèle structure moyenne, et la carte de densité électronique résiduelle (figure I.2.18) est bien plus nette. Les paramètres de déplacement atomique affinés pour N1-O1 et N2-O2 sont du même ordre de grandeur, ce qui indique que le modèle structural proposé est bien plus approprié. La population du PLI-1 est de 42.1(5)%.

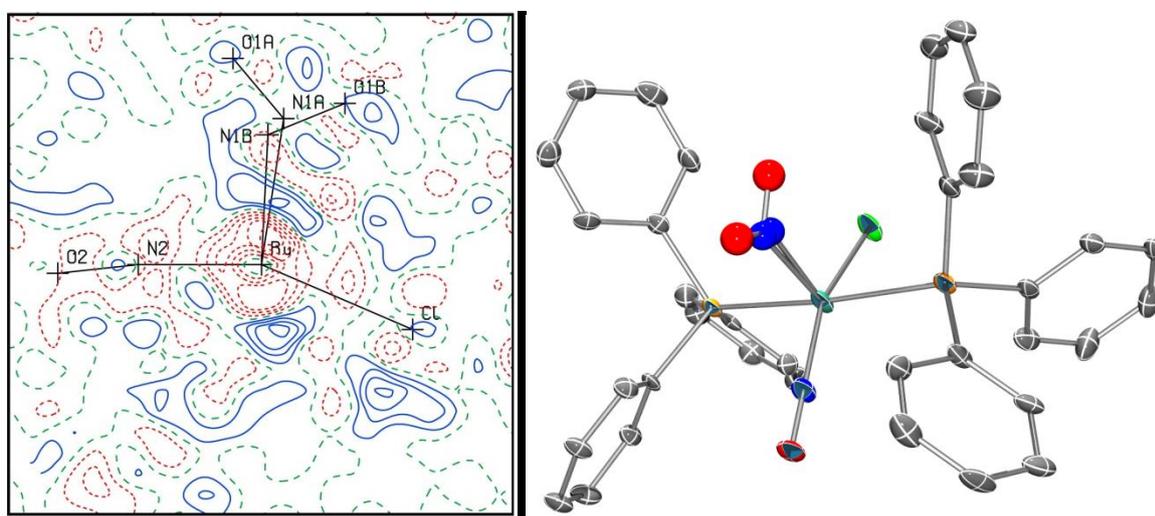


Figure I.2.18 : à gauche, Carte de densité électronique résiduelle calculée dans le plan Ru-N1-N2, avec des contours de $\pm 0.25 \text{e}\text{\AA}^{-3}$ (négatifs en rouge et positifs en bleu) pour la stratégie d'affinement “structure moyenne + deux nitrosyles N1-O1”. À droite, représentation Ortep, les ellipsoïdes sont tracés au niveau de probabilité 50%.

Stratégie d'affinement C : Modèle groupe rigide du GS plus groupe rigide du PLI-1 plus nitrosyle N1-O1

Dans un troisième modèle, la structure moléculaire complète de l'état fondamental, corrigée des changements de paramètres de maille dus à l'irradiation, a été introduite et affinée comme un groupement rigide (groupe rigide 1). Les paramètres de déplacement atomique ont été fixés aux valeurs de la structure du GS pour tous les atomes sauf pour O1A et N1A du nitrosyle coudé, qui sont affinés de manière anisotrope. Pour l'espèce PLI-1, les atomes Ru et O1B et N1B du nitrosyle coudé sont affinés librement et de manière anisotrope dans une configuration Ru-N1B-O1B. Les autres atomes de la molécule PLI-1 sont traités comme un groupement rigide (groupe rigide 2) en utilisant la structure du GS. Les paramètres de déplacement atomique de N1B et O1B du PLI-1 ont été contraints à la même valeur que celle affinée du GS N1A et O1A. La population affinée du PLI-1 est de 52(1)%. Les facteurs d'accord statistique pour ce modèle sont $R1=0.1581$, et $wR2=0.1055$. L'affinement du PLI-1 en tant que nitrosyle (Ru-N1B-O1B) résulte en des paramètres de déplacement atomique convenables pour N1B ($U_{iso}(N1B)=0.028(4) \text{ \AA}^2$) et O1B ($U_{iso}(O1B)=0.029(4) \text{ \AA}^2$). Ce modèle est bien plus contraint que le précédent, le nombre de paramètres affinés est drastiquement réduit (de 439 à 80). Le degré de liberté structural que nous introduisons, en affinant les positions et paramètres de déplacement atomique de N1, O1 et Ru, nous permet de décrire la réorganisation dans l'état photo-induit du nitrosyle coudé et du déplacement du Ru du plan de base contenant N2, O2, P1, P2 et Cl.

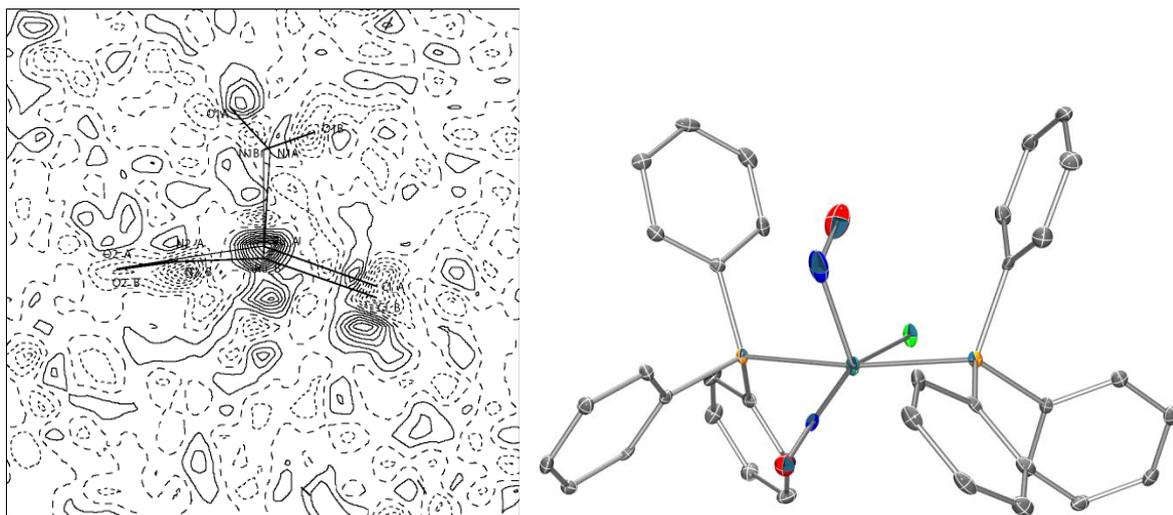


Figure I.2.19 : à gauche, carte de densité électronique résiduelle calculée dans le plan Ru-N1-N2, avec des contours de $\pm 0.25 e\text{\AA}^{-3}$ (négatifs en pointillés et positifs en continus) pour la stratégie d'affinement "groupe rigide du GS + groupe rigide du PLI-1 + nitrosyle N1-01". À droite, représentation Ortep de la molécule PLI-1 seulement (la molécule du GS a été omise pour plus de clarté, les ellipsoïdes sont tracés au niveau de probabilité 50%).

Stratégie d'affinement D : Modèle groupe rigide du GS plus groupe rigide du PLI-1 plus iso-nitrosyle N1-01

Dans un quatrième modèle, l'hypothèse pour une configuration iso-nitrosyle du PLI-1 a été testée, en utilisant la même stratégie que pour le modèle précédent (modèle groupe rigide GS + groupe rigide PLI-1 + nitrosyle N1-01). Les résultats de l'affinement structural sont très similaires, avec une population affinée du PLI-1 de 55(1)%, et des facteurs d'accord statistique de $R1=0.1577$, et $wR2=0.1053$, marginalement plus faibles que pour la configuration nitrosyle.

L'affinement du PLI-1 en tant que iso-nitrosyle (cas Ru-O1B-N1B), mène à des valeurs déraisonnablement élevées pour O1B ($U_{iso}(O1B)=0.041(4) \text{ \AA}^2$, $U_{iso}(N1B)=0.018(4) \text{ \AA}^2$). Ceci est une indication que l'affectation de l'atome connecté au Ru (O1B) en tant qu'oxygène est probablement faux, et doit plutôt être affecté en tant qu'azote.

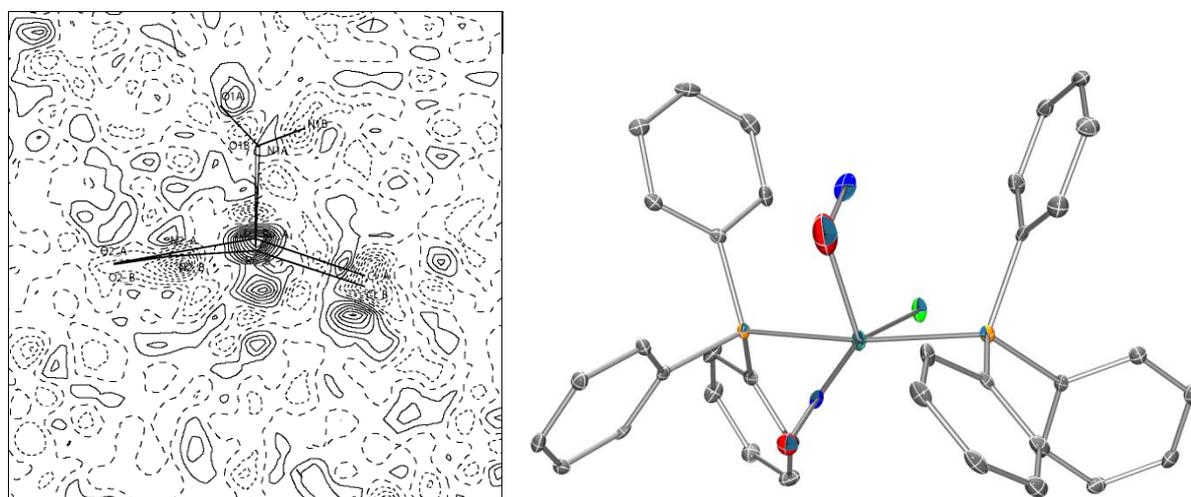


Figure I.2.20 : à gauche, carte de densité électronique résiduelle calculée dans le plan Ru-N1-N2, avec des contours de $\pm 0.25 e \text{ \AA}^{-3}$ (négatifs en pointillés et positifs en continus) pour la stratégie d'affinement "groupe rigide du GS + groupe rigide du PLI-1 + iso-nitrosyle N1-01". À droite, représentation Ortep de la molécule PLI-1 seulement (la molécule du GS a été omise pour plus de clarté, les ellipsoïdes sont tracés au niveau de probabilité 50%).

En conclusion, nous pouvons affirmer que le meilleur modèle structural, en termes de carte résiduelle, facteurs d'accord et paramètres structuraux est celui considérant des groupements rigides (GS et PLI-1), ainsi qu'une configuration nitrosyle Ru-N1B-O1B plutôt qu'iso-nitrosyle Ru-O1B-N1B pour l'état PLI-1. Le modèle structural affiné est schématisé dans la figure I.2.21.

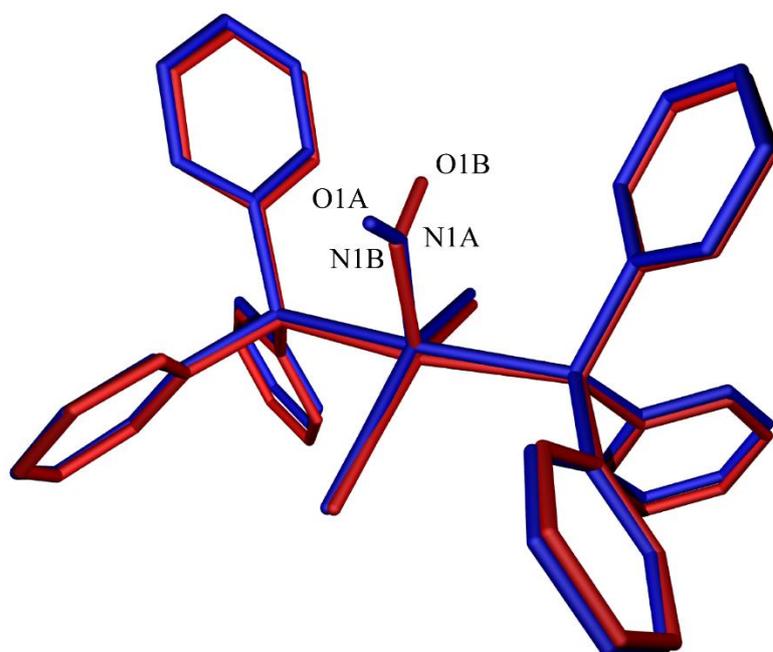


Figure I.2.21 : Modèle structural de l'état photo-induit après photo-excitation, correspondant à la superposition des espèces GS (en bleu, traité comme un groupement rigide de l'état fondamental, avec une population affinée de 48%) et PLI-1 (en rouge, avec une population affinée de 52%, avec les atomes Ru, N1B et O1B affinés librement et le reste traité comme un groupement rigide).

Comme montré dans la figure I.2.21, la particularité structurale majeure du PLI-1 est sa configuration coudée, avec un angle Ru—N1B—O1B bien plus faible [$109(1)^\circ$] que pour le GS [$133.88(9)^\circ$]. En particulier, le ligand NO est situé dans la direction du ligand Cl au lieu de celle du ligand NO linéaire comme dans la configuration du GS. Sur le ligand nitrosyle linéaire, aucun changement structural significatif n'a été détecté après photo-excitation, comme le confirment les cartes de photo-différence (figure I.2.15).

Tableau I.2.4 : Comparaison des distances (Å) et angles (°) entre l'état fondamental et l'état PLI-1 résultant de l'affinement (modèle C).

	GS	PLI-1
Ru—Cl	2.3520 (3)	2.331 (5)
Ru—P1	2.4512 (4)	2.442 (4)
Ru—P2	2.4436 (7)	2.457 (4)
Ru—N1	1.881 (1)	2.13 (1)
Ru—N2	1.762 (1)	1.729 (5)
N1—O1	1.164 (1)	1.06 (3)
N2—O2	1.145 (1)	1.145 (5)
Ru—N1—O1	133.88 (9)	109 (1)
Ru—N2—O2	178.5 (1)	175.0 (3)
P1—Ru—P2	172.97 (1)	171.7 (2)
Cl—Ru—N1	106.06 (4)	109.5 (5)
Cl—Ru—N2	151.50 (1)	158.4 (2)

Cela indique soit que ce ligand n'est pas soumis au PLI ou qu'il n'expose qu'une faible population d'une éventuelle configuration iso-nitrosyle, ce qui serait extrêmement difficile à détecter par diffraction des rayons X (Carducci *et al.*, 1997; Schaniel *et al.*, 2006). Comme présenté dans le tableau I.2.4, presque toutes les distances atomiques et angles de la première sphère de coordination du Ru sont touchés par l'isomérisation. Tout comme le GS, l'atome de Ru est localisé dans un vOC-5 distordu, déplacé de 0.218 (4) Å du plan de base formé par les deux atomes de P, l'atome de Cl et le ligand nitrosyle linéaire ; cette valeur est plus faible que pour le GS. La distance Ru—Cl est plus petite de 0.02 Å dans le PLI-1, alors que les distances Ru—P restent presque les mêmes et les angles Cl—Ru—N1 et Cl—Ru—N2 augmentent respectivement de 3.5° et 6.9°.

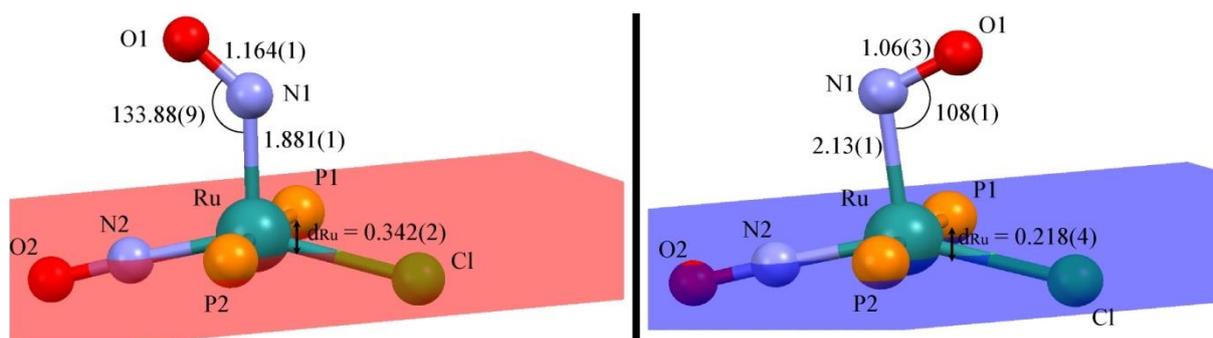


Figure I.2.22 : (à gauche) Modèle structural de l'état GS. Le plan de base est représenté en rouge. (à droite) Modèle structural de l'état PLI-1 après photo-excitation. Le plan de base est représenté en bleu (les distances sont en Å et les angles en °).

I.2.3.2.4 Influence de l'environnement cristallin

Le changement de conformation du ligand nitrosyle coudé est associé à la formation de deux liaisons hydrogène avec des distances de $O1 \cdots H21 = 2.29(1)$ et $O1 \cdots H22 = 2.51(1)$ Å, plus courtes que les liaisons hydrogène du GS. Ces interactions sont probablement à l'origine de la stabilisation de l'orientation du nitrosyle coudé dans le PLI-1. Elles sont représentées dans la figure I.2.23.

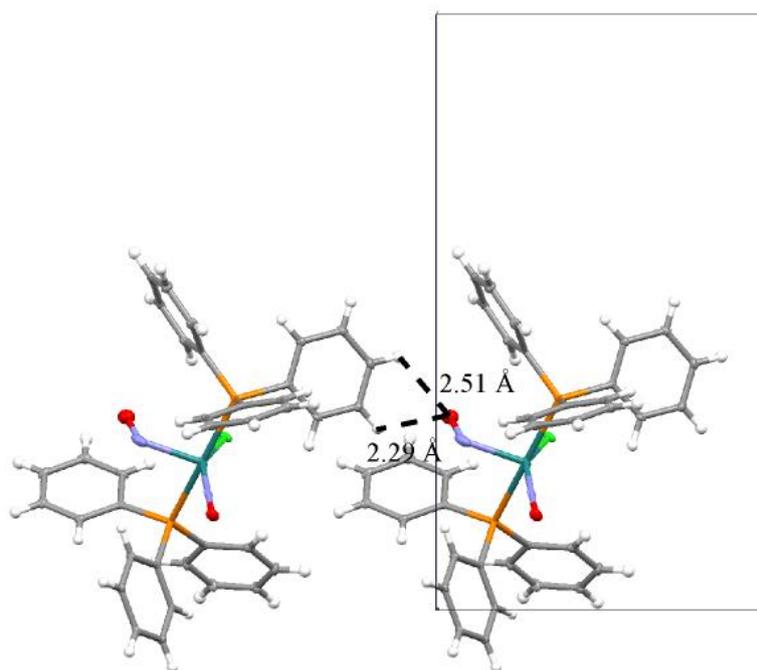


Figure I.2.23 : Contacts intermoléculaires où le nitrosyle coudé de $[RuCl(NO)_2(PPh_3)_2]BF_4$ dans le PLI-1 est impliqué.

Les conditions nécessaires à la photo-génération d'isomères de liaison dans les composés nitrosyles $[ML_5NO]$ ont été examinées par Schaniel et Woike (Schaniel & Woike, 2009), qui ont discuté les processus électroniques photo-induits fondamentaux (i.e. MLCT ou transitions $d \rightarrow d$) ainsi que la présence d'un minimum de potentiel dans l'état excité entre le GS et le MS2 ou MS1, les deux étant d'origine purement unimoléculaire. Il a en outre été montré théoriquement par des calculs de type DFT (Delley, 2009) que, bien que le comportement global soit retenu, l'environnement cristallin influence significativement les propriétés des composés nitrosyles, notamment les propriétés vibrationnelles du ligand NO (i.e. le décalage en fréquence des modes de vibration du NO en passant du GS au MS1 ou MS2). L'environnement cristallin peut même parfois empêcher la présence de certaines configurations (Phillips *et al.*, 2010; Kawano *et al.*, 2000). Contrairement aux réactions à l'état liquide, le facteur stérique peut jouer un rôle substantiel dans les cas d'isomérisation à l'état solide. La surface de van der Waals de l'espèce GS, calculée d'après la configuration structurale du GS dérivée de l'analyse photo-cristallographique, est donnée dans la figure I.2.24.

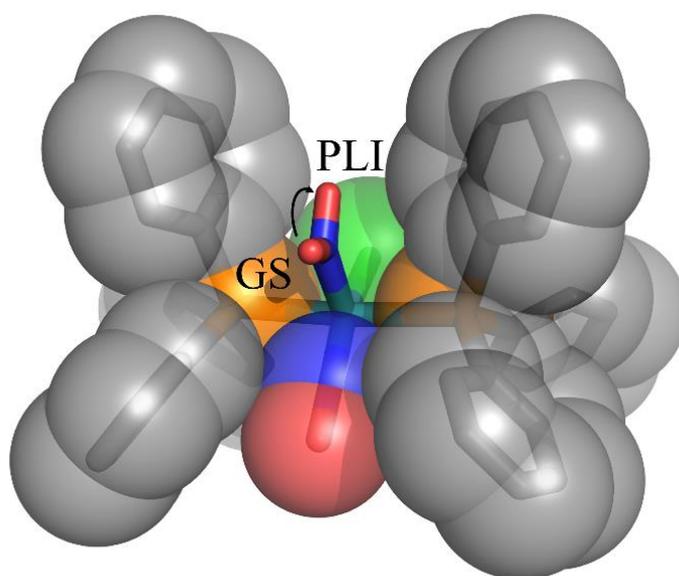


Figure I.2.24. La surface de van der Waals du GS. La flèche indique une trajectoire possible de l'isomérisation photo-induite.

Il est évident que cet effet stérique rend l'isomérisation à l'état solide possible par la rotation du nitrosyle coudé dans la configuration du PLI-1 dans le plan formé par l'atome de Ru, le NO coudé du GS et le NO coudé du PLI-1. Un examen attentif de la répartition des cavités libres à l'intérieur de la structure cristalline du GS peut aider à comprendre la possible photo-isomérisation.

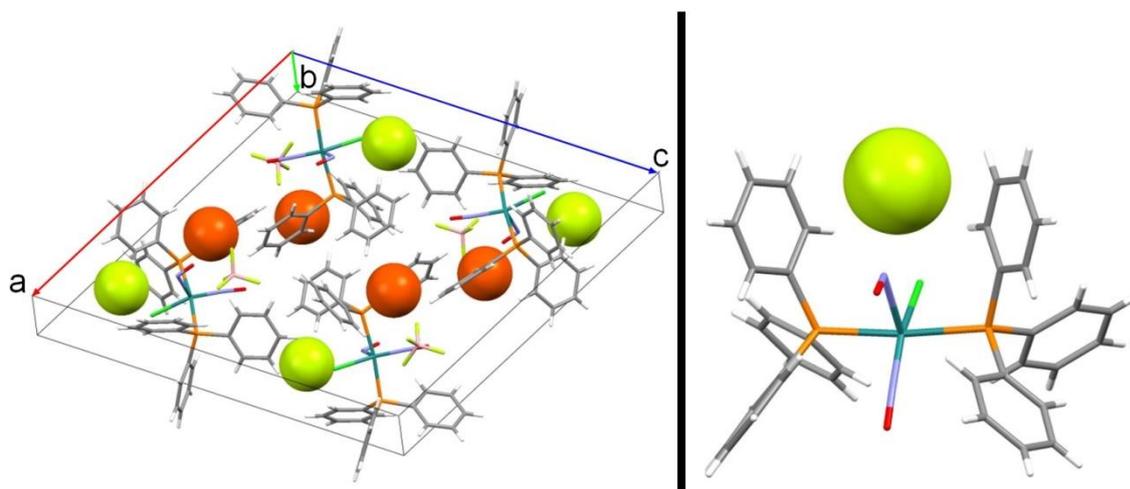


Figure I.2.25 : Localisation des cavités libres dans le packing cristallin. La sphère jaune-verte correspond à une cavité près de la position du groupement NO coudé après photo-isomérisation vers l'état PLI-1.

Ainsi qu'il apparaît dans la figure I.2.25, les cavités, définies comme les régions de la maille qui pourraient accueillir des sphères de 0.8 Å de rayon sans pénétrer la surface de van der Waals des atomes voisins, sont localisées à seulement deux positions, l'une d'elles étant proche de la position du NO coudé après photo-isomérisation vers l'état PLI-1. Par conséquent, l'effet stérique n'entrave pas la photo-isomérisation, et une trajectoire possible est décrite dans la figure I.2.24.

I.2.4 Conclusions

Ce travail traite de plusieurs questions fondamentales sur la possibilité d'isomérisation de liaison NO photo-induite dans les complexes di-nitrosyles, en utilisant $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ ou les $\{\text{Ru}(\text{NO})_2\}^8$ comme prototype. Dans le composé traité, le cation $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ expose une structure d'octaèdre vacant, avec un nitrosyle linéaire dans le plan de base de la pyramide et un nitrosyle coudé à l'apex.

Après illumination avec une lumière à 405 nm, plusieurs isomères de liaison photo-induits ont été détectés par spectroscopie IR à basse température, leur population totale étant de 72%.

La contribution majeure aux PLIs est l'état PLI-1. Dans le spectre IR, la bande du mode antisymétrique de couplage vibrationnel des NO se déplace de -33 cm^{-1} vers les bas nombres d'onde, alors que la bande du couplage symétrique se scinde et se déplace de 5 cm^{-1} vers les hautes valeurs et de -8 cm^{-1} vers les basses valeurs. Le déplacement vers le bas est une indication claire du changement structural et le faible déplacement vers le haut une réponse à la nouvelle configuration électronique de la structure de l'état métastable. Cette dernière a été déterminée par photo-cristallographie à 10 K. Le résultat cristallographique majeur est que seulement un des deux ligands nitrosyles, le coudé, subit un changement structural. Dans l'état fondamental, le nitrosyle coudé est orienté vers le ligand NO linéaire équatorial avec un angle Ru—N—O de $133.88(9)^\circ$ et après irradiation à 405 nm, l'orientation change par rotation vers le ligand Cl opposé au ligand NO. L'angle Ru—N—O dans cette nouvelle position est de $109(1)^\circ$. Cette nouvelle orientation est fort probablement stabilisée par deux liaisons hydrogène intermoléculaires, avec des distances O1...H de O1...H21 = $2.29(1)$ et O1...H22 = $2.51(1)$ Å. En se basant sur différents affinements structuraux, l'analyse photo-cristallographique fournit des preuves que, dans l'état métastable photo-induit PLI-1, le ligand nitrosyle coudé est attaché au Ru par l'atome N (Ru—N—O) plutôt que dans une configuration iso-nitrosyle Ru—O—N.

La deuxième contribution aux PLIs est l'état PLI-2. Il est caractérisé par un décalage de $+95 \text{ cm}^{-1}$ pour la bande du mode antisymétrique et un décalage de -8 cm^{-1} pour la bande du mode symétrique. La structure de cet état n'a pas pu être déterminée expérimentalement. Par analogie avec le troisième composé, que nous étudierons dans la partie I.4, nous avons formulé l'hypothèse qu'il s'agit d'une nouvelle configuration pour le ligand linéaire.

Le troisième état PLI (PLI-3) est caractérisé par un décalage de $+89 \text{ cm}^{-1}$ pour la bande du mode antisymétrique et un décalage de -58 cm^{-1} pour la bande du mode symétrique. Tout comme l'état PLI-2, la structure n'a pas pu être déterminée expérimentalement. Par analogie avec les complexes mono-nitrosyles, nous avons formulé l'hypothèse qu'il s'agit d'une configuration iso-nitrosyle pour le ligand linéaire.

I.3 $[\text{RuBr}(\text{NO})_2(\text{PCyp}_3)_2]\text{BF}_4$

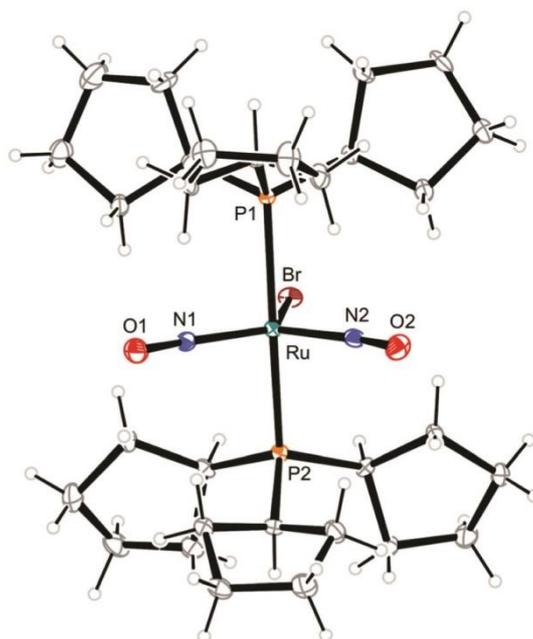


Figure I.3.1 : Représentation Ortep du cation $[\text{RuBr}(\text{NO})_2(\text{PCyp}_3)_2]^+$. (E. Gallien *et al.*, 2014)

Nous avons vu précédemment, dans le cas du composé $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ qui présente une conformation structurale pyramide à base carrée (**vOC-5**) avec un ligand coudé en position apicale et un ligand linéaire dans le plan de base, la présence de plusieurs états métastables dont la signature spectrale de 3 différents a été mise en évidence. Ces 3 états présentent des températures de relaxation différentes. La structure moléculaire de l'état majoritaire (en termes de population photo-induite) a montré que seul le ligand coudé se trouve modifié.

Nous avons choisi ici de traiter le cas du complexe $[\text{RuBr}(\text{NO})_2(\text{PCyp}_3)_2]\text{BF}_4$ qui présente une géométrie bipyramide trigonale (**TBPY-5**) avec les deux ligands nitrosyles linéaires dans l'état fondamental. Pour ce deuxième composé, aucun ligand n'est coudé à l'état fondamental, on peut donc s'attendre à ce que les 2 ligands nitrosyles répondent à la lumière de manière similaire. En revanche, comme on le verra par la suite, les 2 ligands ne sont pas reliés par symétrie dans l'état fondamental, si bien que même s'ils présentent tous 2 une configuration linéaire, ils sont intrinsèquement différents.

L'objectif de cette étude sur un composé **TBPY-5** est de voir si une configuration fondamentale avec deux ligands linéaires permettrait une double photo-isomérisation qui semblait inhibée pour un composé **vOC-5**.

I.3.1 Spectroscopie d'absorption UV-visible

Aucune mesure de spectroscopie UV-visible n'a été faite pour ce deuxième composé. Étant en présence d'un composé similaire au premier cas, la spectroscopie infrarouge a été jugée suffisante pour obtenir les informations recherchées.

I.3.2 Spectroscopie IR à basse température

Nous avons d'abord utilisé la spectroscopie infrarouge pour mettre en évidence la présence de PLIs, leur nombre et leur proportion. Nous pourrions également formuler des premières hypothèses quant à la structure des états photo-induits.

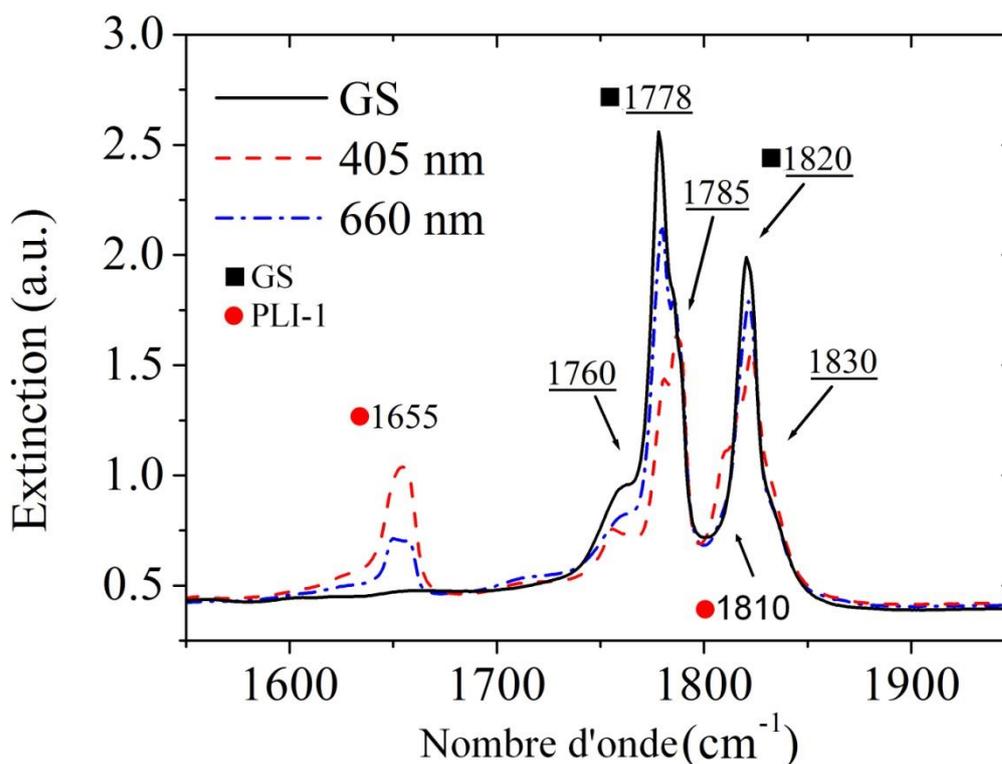


Figure I.3.2 : Spectre infrarouge $[\text{RuBr}(\text{NO})_2(\text{PCyp}_3)_2]\text{BF}_4$ à 10K dans le GS (en noir), après illumination à 405nm (en rouge), et après un transfert inverse partiel vers le GS dû à une illumination supplémentaire à 660nm (bleu).

Dans le GS, le ligand NO a un mode vibrationnel de couplage symétrique associé à une bande à 1820 cm^{-1} avec un épaulement à 1830 cm^{-1} , et un mode antisymétrique associé une bande à 1778 cm^{-1} avec un épaulement à 1785 cm^{-1} et une séparation à 1760 cm^{-1} . La différence entre les deux bandes principales est de 42 cm^{-1} , ce qui est typique pour un complexe de Ru penta-coordiné avec deux ligands NO linéaires (TBPY-5), et considérablement plus petite que pour les configurations vOC-5 comme nous l'avons vu dans l'introduction.

Après irradiation, seule une bande pousse à 1655 cm^{-1} que nous assignons à un décalage vers les basses fréquences de -123 cm^{-1} de la bande à 1778 cm^{-1} . La baisse de la bande à 1778 cm^{-1} n'est pas homogène, il subsiste un épaulement résiduel à 1785 cm^{-1} . En parallèle, l'aire sous la bande à 1820 cm^{-1} diminue alors que l'épaulement à 1830 cm^{-1} augmente et qu'un nouvel épaulement à 1810 cm^{-1} apparaît.

Plusieurs longueurs d'onde ont été utilisées pour l'irradiation (voir figure I.3.3). Une conversion maximum est atteinte avec une illumination à 405 nm . D'après les changements relatifs des aires des bandes, on estime une population de $39(1)\%$ à saturation en utilisant la longueur d'onde optimale pour la population de l'état PLI.

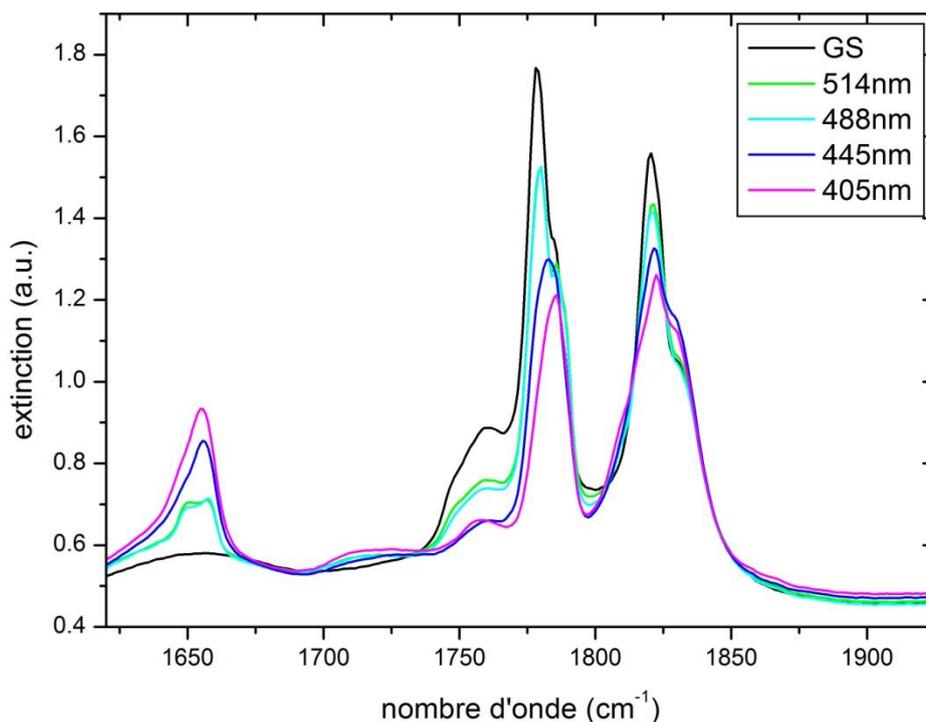


Figure I.3.3 : Spectres infrarouges du composé $[\text{RuBr}(\text{NO})_2(\text{PCyp}_3)_2]\text{BF}_4$ à 10K dans son état fondamental et après irradiation avec différentes longueurs d'onde.

Plusieurs longueurs d'onde dans la gamme 1064-660 nm ont été utilisées pour irradier l'état photo-induit. L'illumination à 660 nm nous a permis d'observer un transfert inverse partiel vers l'état fondamental, comme on peut le voir dans la figure I.3.2. Le spectre infrarouge reste inchangé avec les autres longueurs d'onde.

Le spectre infrarouge post irradiation ne nous indique la présence claire que d'une seule nouvelle espèce, caractérisée par la bande à 1655 cm^{-1} . Le décalage de -123 cm^{-1} associé à cette nouvelle bande laisse penser à une nouvelle configuration coudée pour l'un des deux nitrosyles. En effet un décalage vers les basses fréquences est caractéristique d'un angle Ru-N-O plus faible et d'un allongement de la distance N-O, comme nous l'avons vu dans l'introduction. Aucun autre décalage vers les basses fréquences n'ayant été observé, une configuration iso-nitrosyle κO n'est pas attendue. Tout comme pour le composé précédent, les faibles décalages en la présence des divers épaulements sont interprétés comme une réponse de la molécule à la nouvelle configuration PLI.

L'état PLI relaxe thermiquement vers l'état fondamental dans la gamme 70-100 K. Le retour est complet et aucun état intermédiaire n'a été observé. La barrière énergétique E_a qui sépare le GS du PLI n'a pas été déterminée lors de cette étude. Cette relaxation thermique est présentée dans la figure I.3.4.

Il semble que la bande à 1655 cm^{-1} soit en fait composée de deux contributions, une à 1650 cm^{-1} dont la décroissance se situe à 70 K, et une autre à 1658 cm^{-1} qui décroît entre 70 et 100 K. Nous sommes certainement en présence de deux états distincts mais proches structuralement, à en juger par le décalage inférieur à 10 cm^{-1} dans le spectre infrarouge, et énergétiquement, étant donné leurs relaxations thermiques rapprochées. Cependant, la résolution spectrale et thermique de notre dispositif ne nous permet pas d'apporter plus d'information sur ce sujet, et nous considérerons simplement l'état PLI par la suite.

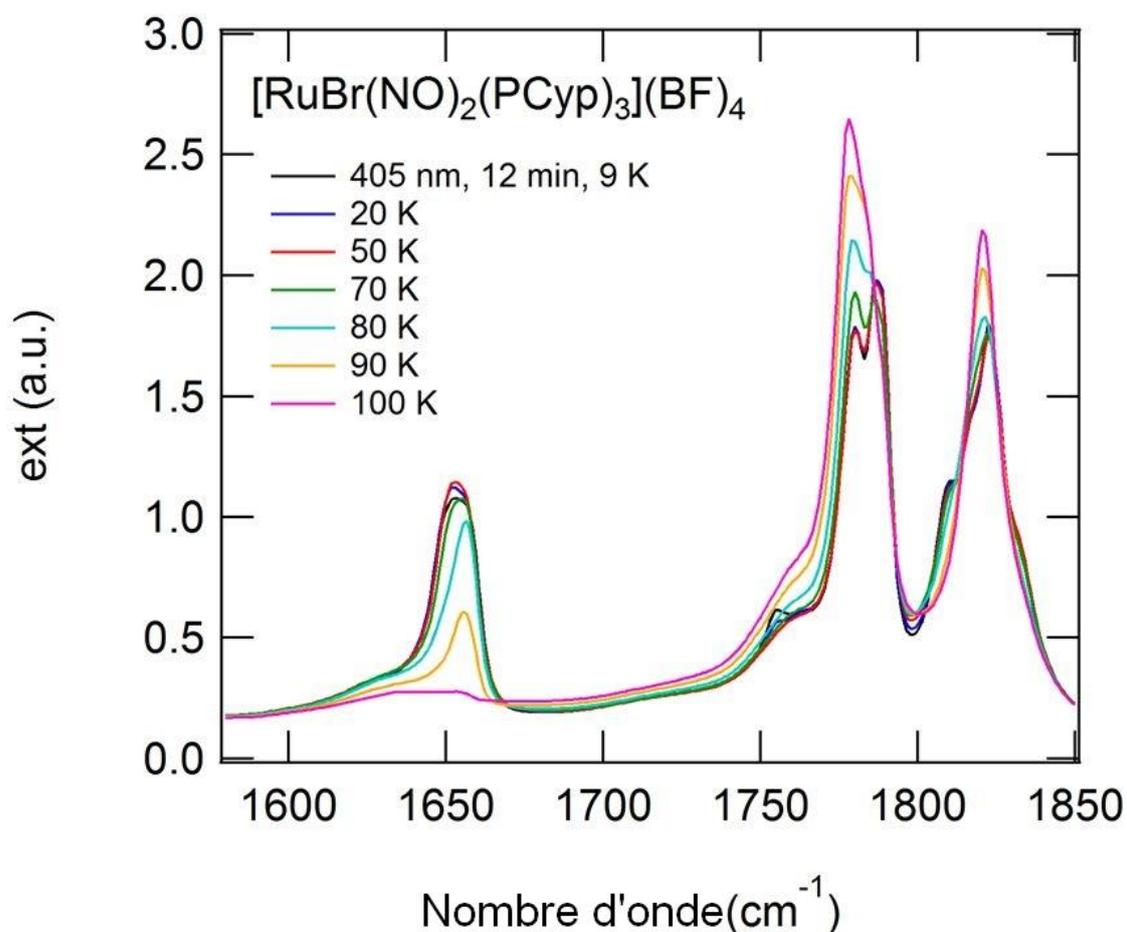


Figure I.3.4 : Relaxation thermique de l'état PLI. Diminution de la bande à 1655 cm^{-1} dans la gamme de température 70-100 K. La mesure a été faite dynamiquement lors de la hausse constante de la température sur une durée de 20 minutes (vitesse de rampe de 3 K/min).

Une faible bande est également présente à 1755 cm^{-1} . Celle-ci relaxe thermiquement avant 20 K, comme on peut le voir sur la figure I.3.4. Il pourrait s'agir d'un nouvel état photo-induit, mais n'étant pas stable dans le temps (durée de vie d'une dizaine de minutes), même à 10 K, nous ne pouvons pas être plus précis.

Ainsi, il semble que seul un des deux ligands soit touché et forme une nouvelle configuration. Comme nous en avons fait l'hypothèse, il est possible que la création d'un PLI sur un ligand NO « bloque » la molécule et empêche l'isomérisation de l'autre ligand. Ces hypothèses structurales doivent être investiguées par les méthodes de photo-cristallographie.

I.3.3 Photo-cristallographie

I.3.3.1 Vue d'ensemble

Une collecte complète de données de diffraction a d'abord été réalisée dans l'état fondamental (GS). 31 048 (13 859 uniques) réflexions ont été mesurées, jusqu'à un maximum de résolution de $\sin(\theta)/\lambda = 0.80 \text{ \AA}^{-1}$ ($R_{\text{int}} = 0.0458$). Une correction d'absorption numérique a été effectuée.

La structure a été résolue dans le groupe d'espace P-1 puis affinée de la même manière que pour le composé précédent. Les affinements convergent vers des facteurs d'accord de $R1 = 0.041$ et $wR2 = 0.108$.

Les données cristallographiques, ainsi que les résultats de l'affinement structural sont donnés dans le tableau I.3.1.

Tableau I.3.1 : Détails de l'affinement des données pour [RuBr(NO)₂(PCyp₃)₂]]BF₄ dans l'état fondamental et l'état photo-induit.

	Etat fondamental	Etat photo-induit
T (K)	10	10
Système cristallin	Triclinic	Triclinic
Groupe d'espace	P-1	P-1
Z	2	2
a (Å)	10.7965 (4)	10.7862 (4)
b (Å)	12.2449 (3)	12.2712 (5)
c (Å)	13.7452 (5)	13.7402 (5)
α (°)	104.778 (3)	104.562 (3)
β (°)	91.462 (3)	91.987 (3)
γ (°)	108.350 (3)	108.301 (3)
V (Å ³)	1656.57 (10)	1658.37 (11)
μ (mm ⁻¹)	1.83	1.83
Taille du cristal (mm)	0.32 × 0.24 × 0.20	0.28 × 0.19 × 0.14
No. de réflexions mesurées	31 048	25 540
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.794	0.769
No. de réflexions uniques, R _{int}	13 859, 0.046	12 568, 0.037
No. de réflexions avec I > 2σ(I)	11572	10 545
No. de variables	388	381
R ₁ [F ² > 2σ(F ²)]	0.041	0.043
wR ₂ [F ²]	0.108	0.111
GoF	1.04	1.05

Comme présentée dans (E. Gallien *et al.*, 2014), la structure cristalline de $[\text{RuBr}(\text{NO})_2(\text{PCyp}_3)_2]\text{BF}_4$ consiste en des cations $[\text{RuBr}(\text{NO})_2(\text{PCyp}_3)_2]^+$ penta-coordinés et des anions BF_4^- , situés sur des positions générales dans le groupe d'espace centro-symétrique $P-1$. Comme montré dans la figure I.3.1, la structure du cation peut être décrite comme une bipyramide trigonale (*TBPY-5*), où les ligands phosphane sont situés en position trans aux apex de la bipyramide, et le Br et les deux ligands NO forment la base trigonale. Les paramètres structuraux sont donnés dans le tableau I.3.2.

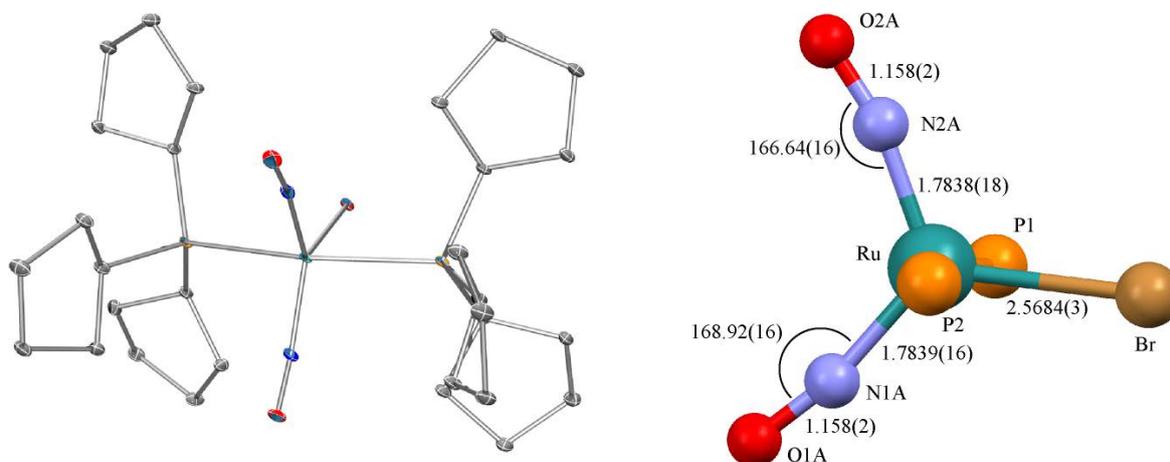


Figure I.3.5 : Représentation ORTEP (Burnett & Johnson, 1996) de l'état fondamental de $[\text{RuBr}(\text{NO})_2(\text{PCyp}_3)_2]^+$ à 10 K avec les distances atomiques (Å) et les angles (°). Angles: $\text{P1-Ru-P2} = 162.995(18)$ et $\text{P1-Ru-Br} = 81.971(13)$, $\text{P2-Ru-Br} = 81.117(13)$. Les ellipsoïdes sont représentés avec un niveau de probabilité de 50%.

Tableau I.3.2 : Distances (Å) et angles (°) de la structure de l'état fondamental.

Ru—Br	2.5684 (3)
Ru—P1	2.4381 (5)
Ru—P2	2.4444 (5)
Ru—N1A	1.7839 (16)
Ru—N1B	-
Ru—N2A	1.7838 (18)
Ru—N2B	-
N1A—O1A	1.158 (2)
N1B—O1B	-
N2A—O2A	1.158 (2)
N2B—O2B	-
Ru—N1A—O1A	168.92 (16)
Ru—N1B—O1B	-
Ru—N2A—O2A	166.64 (16)
Ru—N2B—O2B	-
P1—Ru—P2	162.995 (18)
Br—Ru—P1	81.971 (13)
Br—Ru—P2	81.117 (13)
Br—Ru—N1A	124.98 (6)
Br—Ru—N1B	-
Br—Ru—N2A	116.49 (6)
Br—Ru—N2B	-

Les groupements phosphanes sont légèrement distordus par rapport au Ru avec un angle P1-Ru-P2 de $162.995(18)^\circ$ (P1-Ru-Br = $81.971(13)^\circ$ et P2-Ru-Br = $81.117(13)^\circ$) et des distances de P1-Ru = $2.4381(5) \text{ \AA}$, P2-Ru = $2.4445(5) \text{ \AA}$. Les deux ligands nitrosyles adoptent une conformation linéaire, caractéristique d'une structure *TBPY-5*, qui est due à la considérable rétro-donation électronique du Br et des deux groupements phosphanes au Ru. Les distances Ru-N = $1.7839(16) \text{ \AA}$ et N-O = $1.158(2) \text{ \AA}$ sont égales pour les deux ligands, avec des angles Ru-N1-O1 = $168.92(16)^\circ$ et Ru-N2-O2 = $166.76(16)^\circ$ différents de 2.16° comme présenté dans la figure I.3.5, à droite. Dans le cadre de la notation de Enemark-Feltham (Enemark & Feltham, 1974), nous interprétons le compte électronique de $\{\text{Ru}(\text{NO})_2\}^8$ tel que les deux ligands NO sont des entités NO^+ . L'angle N1-Ru-N2 ($118.52(8)^\circ$) ne diffère que peu de 120° . Une déviation claire du groupe ponctuel C_{2v} est prouvée par la différence de plus de 8° entre Br-Ru-N1 ($124.98(6)^\circ$) et Br-Ru-N2 ($116.49(6)^\circ$), menant à une brisure de symétrie entre les deux ligands nitrosyles.

L'empilement cristallin de $[\text{RuBr}(\text{NO})_2(\text{PCyp}_3)_2]^+(\text{BF}_4)^-$ consiste en un réseau de molécules connectées par des contacts de van der Waals faibles H...O et aidé par les anions BF_4^- localisés dans les vides de la structure. Les plus courtes distances entre un oxygène de ligand NO et un hydrogène d'un cycle sont $\text{O2}\dots\text{H29A}^{\text{ii}} = 2.6354(12) \text{ \AA}$ et $\text{O2}\dots\text{H9B}^{\text{i}} = 2.6482(16) \text{ \AA}$ (figure I.3.6 a). De plus, les deux ligands NO sont impliqués dans quatre contacts intramoléculaires, tel que, dans chaque cas, deux sont significativement plus courts ($\sim 0.1 \text{ \AA}$) (figure I.3.6 b). Il est important de noter que les deux contacts les plus courts impliquent l'atome O1 ($\text{O1}\dots\text{H7B} = 2.5339(19) \text{ \AA}$ et $\text{O1}\dots\text{H27A} = 2.6015(14) \text{ \AA}$), comparé à l'atome O2 ($\text{O2}\dots\text{H10B} = 2.6390(16) \text{ \AA}$ et $\text{O2}\dots\text{H30A} = 2.6612(17) \text{ \AA}$). Il a été discuté que dans certains cas, l'environnement cristallin puisse influencer les propriétés des composés nitrosyles à travers les positions des cavités vides, et même parfois empêcher l'observation de certaines configurations (Phillips *et al.*, 2010; Kawano *et al.*, 2000). Nous avons étudié cette influence pour le précédent composé dans la partie I.2.3.2.4 : influence de l'environnement cristallin. Dans le cas présent, tous les contacts impliquant les groupements nitrosyles sont plutôt faibles, et ainsi ne contribuent en aucun cas aux processus de photo-isomérisation. La seule cavité vide observée (avec des sphères de sonde de 0.8 \AA de rayon) est localisée loin des deux ligands nitrosyles (à 3.52 \AA et 3.44 \AA de N1O1 et N2O2 respectivement), et ne peut ainsi pas être impliquée.

Les paramètres de déplacement atomique (ADPs) pour N1, O1 et N2, O2, présentés dans le tableau I.3.3, ne montrent aucune particularité dans le GS. Il s'agit bien d'ellipsoïdes et aucune valeur aberrante n'apparaît. Ces ellipsoïdes sont visibles dans la représentation ORTEP (figure I.3.5, à gauche).

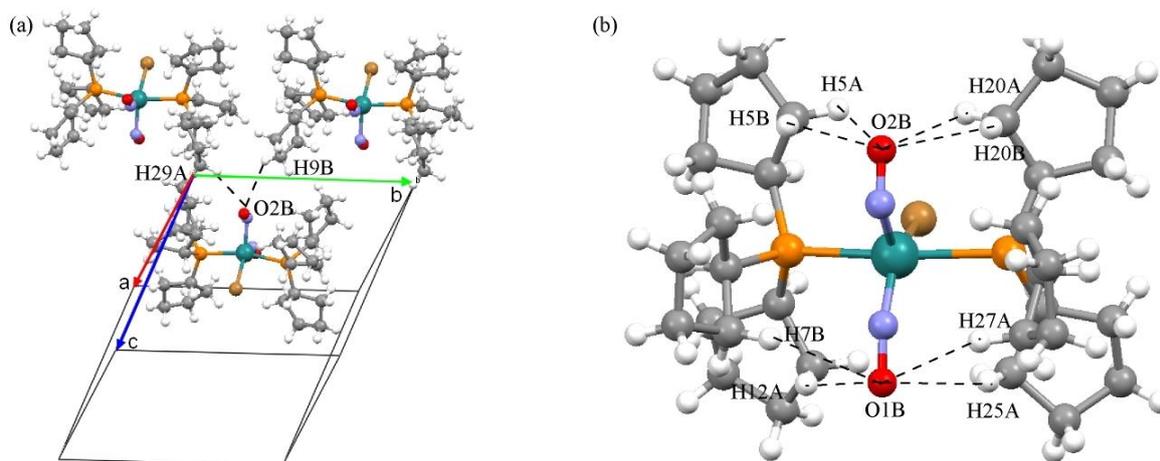


Figure I.3.6 : (a) Empilement cristallin de l'état fondamental, montrant les contacts O2...H29Aⁱⁱ et O2...H9Bⁱ. (b) Contacts intramoléculaires dans l'état fondamental. Codes de symétrie : (i) $-x, 1-y, -z$; (ii) $-x, -y, -z$.

Tableau I.3.3 : Paramètres de déplacements atomiques (ADPs) pour les deux ligands nitrosyles. Ces paramètres sont isotropes pour le PLI.

		U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
GS	N1	0.0073 (7)	0.0055 (6)	0.0075 (7)	0.0023 (5)	0.0022 (5)	-0.0002 (5)
	O1	0.0108 (7)	0.0091 (6)	0.0110 (6)	0.0045 (5)	0.0063 (5)	0.0020 (5)
	N2	0.0080 (7)	0.0048 (6)	0.0102 (7)	0.0023 (5)	0.0022 (6)	0.0007 (5)
	O2	0.0076 (6)	0.0087 (6)	0.0120 (6)	0.0024 (5)	-0.0018 (5)	-0.0008 (5)
PLI	N1A/N1B	0.0096 (5)	-	-	-	-	-
	O1A/O1B	0.0090 (4)	-	-	-	-	-
	N2A/N2B	0.0088 (5)	-	-	-	-	-
	O2A/O2B	0.0113 (4)	-	-	-	-	-

I.3.3.2 Signature structurale de la photo-isomérisation

Un nouvel échantillon a été sélectionné et irradié à 10 K avec une diode laser à 405 nm ($P = 70$ mW) durant 45 minutes dans le noir, jusqu'à un état photo-stationnaire. D'après des mesures de spectroscopie infrarouge (I.3.2), le maximum de conversion était attendu pour une illumination à 405 nm.

Une collecte complète de données de diffraction a été faite dans l'état photo-stationnaire. Aucun changement de groupe d'espace n'a lieu par rapport à l'état fondamental. Les paramètres de maille changent faiblement de $a = 10.7965$ (4), $b = 12.2449$ (3) et $c = 13.7452$ (5) Å dans le GS à $a = 10.7862$ (4), $b = 12.2712$ (5) and $c = 13.7402$ (5) Å dans l'état photo-induit. Les angles changent également faiblement de $\alpha = 104.778$ (3), $\beta = 91.462$ (3) et $\gamma = 108.350$ (3) dans le GS à $\alpha = 104.562$ (3), $\beta = 91.987$ (3) et $\gamma = 108.301$ (3) dans l'état photo-induit. Ainsi le volume de maille grandit marginalement de 0.1% [de 1656.57 (10) à 1658.37 (11) Å³]. 25 540 réflexions (12 568 uniques) ont été mesurées jusqu'à un maximum de résolution de $\sin(\theta)/\lambda = 0.77$ Å⁻¹ ($R_{\text{int}} = 0.0373$). Une correction d'absorption empirique a été effectuée. Les données cristallographiques sont données dans le tableau I.3.1.

I.3.3.2.1 Cartes de densité électronique totale

Dans l'état photo-induit, on observe sur la carte de densité électronique totale une modification importante au niveau de l'un des deux groupements nitrosyle (N2O2) et pratiquement aucune modification au niveau de l'autre ligand (N1O1).

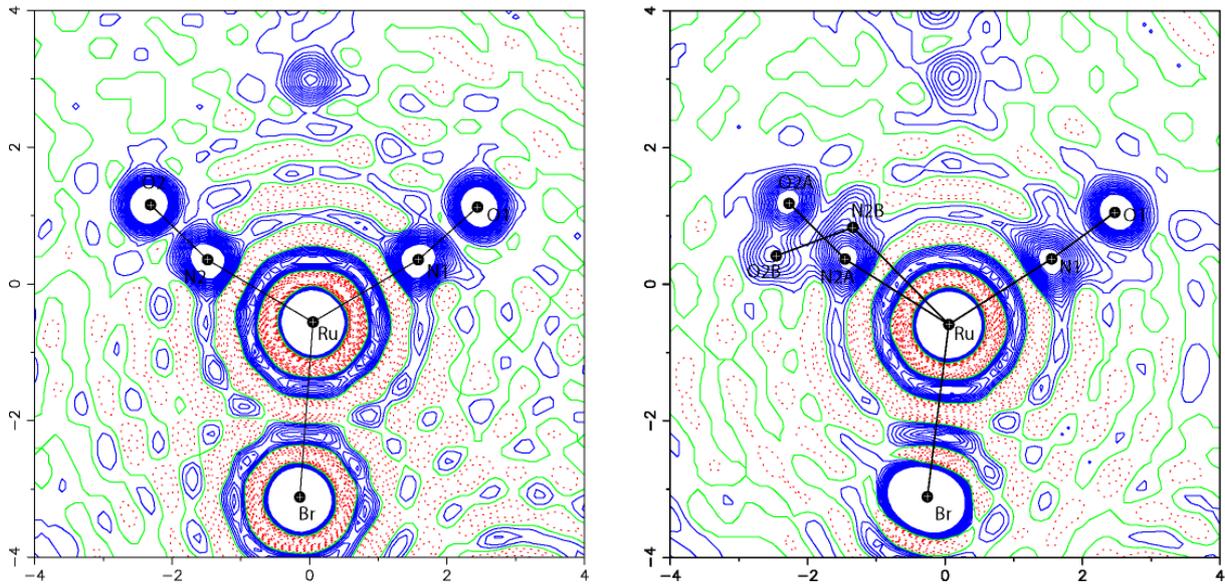


Figure I.3.7 : Carte de Fourier de densité électronique F_{obs} calculée dans le plan Ru-N1-N2, avec des contours de $\pm 1.00 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ (négatif en rouge et positif en bleu) pour (à gauche) l'état fondamental et (à droite) l'état PLI.

I.3.3.2 Cartes de photo-différence

Les réflexions indépendantes communes entre les deux états ont été utilisées pour calculer les cartes de photo-différence expérimentales. 12 563 réflexions indépendantes communes ont été utilisées pour le calcul, soit 91% des réflexions possibles jusqu'à une résolution de $\sin(\theta)/\lambda = 0.79 \text{ \AA}^{-1}$. Les cartes de Fourier sont donc fiables.

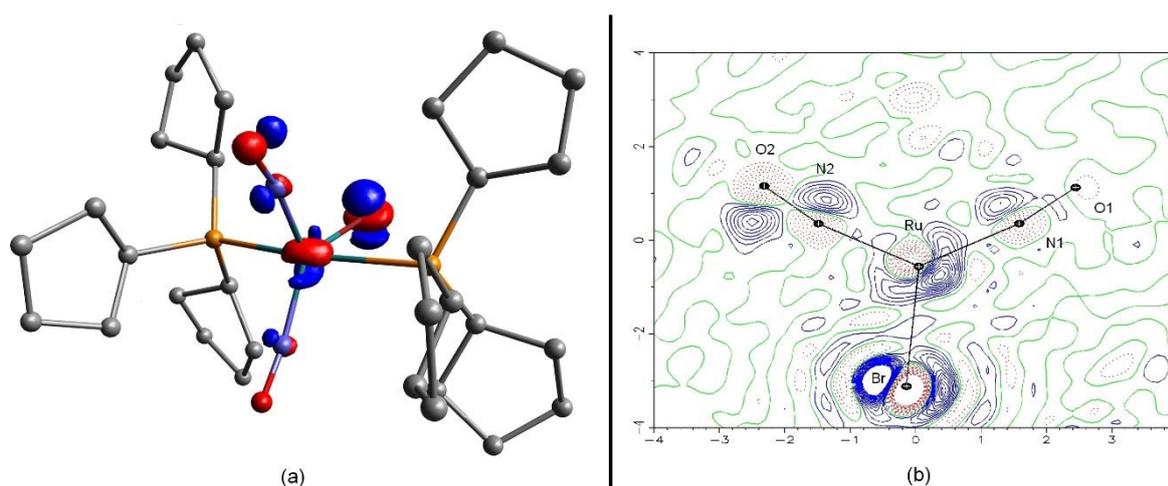


Figure I.3.8 : (a) Carte de photo-différence tridimensionnelle, avec une isosurface de $\pm 4.0 \text{ e\AA}^{-3}$ (négatif en rouge qui dénote une baisse de la densité électronique, positif en bleu qui dénote une hausse) à 10 K après irradiation à 405 nm. (b) Section de la carte de photo-différence dans le plan Ru-N1-N2 avec un isocontour de $\pm 1.0 \text{ e\AA}^{-3}$ (densité électronique négative en rouge et positive en bleu).

La carte de photo-différence montre plusieurs caractéristiques importantes. Premièrement, elle révèle une réorganisation structurale prononcée autour du ligand nitrosyle N2-O2, avec une indication claire de la présence de deux espèces moléculaires prédominantes, GS et PLI-1. Par comparaison, seulement une faible densité électronique résiduelle apparaît au voisinage du nitrosyle N1-O1 avec une petite contribution de l'atome N1, mais aucune sur l'atome O1. La carte révèle également un déplacement de la molécule entière dans l'état PLI, comme en témoigne les régions déficientes en électrons (en rouge) centrées sur les positions des atomes lourds dans l'état fondamental (i.e. Ru, Br), ainsi qu'une accumulation de densité électronique au voisinage du Ru et du Br (en bleu). En particulier, une altération significative de l'atome central de Ru se produit, déplaçant la densité électronique dans la direction opposée du N2 et celle du Br légèrement vers N2-O2.

Ce réarrangement de la densité électronique sur N2-O2 est similaire à la réorganisation observée dans l'état PLI-1 du composé précédent. Il n'y a aucune indication pour considérer d'autres configurations structurales que celle-ci dans notre modèle.

Par conséquent, l'affinement structural n'inclut que deux configurations : l'état fondamental et PLI coudé pour le N2-O2. La population de l'état PLI n'a pu être déterminée précisément par mesure optique en transmission dans les conditions expérimentales de diffraction, donc les populations respectives P du GS (P_{GS}) et du PLI (P_{PLI}) sont des paramètres nécessaires de l'affinement structural avec la contrainte $P_{GS} + P_{PLI} = 1$.

I.3.3.2.3 Choix du modèle structural

La représentation de Wilson de photo-différence $\ln(I_{GS+PLI-1}/I_{GS}) = K-2\Delta B*(\sin(\theta)/\lambda)^2$ a été calculée (figure I.3.9). I_{GS} et I_{GS+PLI} sont les intensités de Bragg du GS et de l'état photo-induit respectivement, normalisées à une échelle commune, et ΔB est la différence entre le GS et l'état photo-induit des paramètres de déplacement atomique moyens. La valeur affinée obtenue pour $\Delta B = 0.038 \text{ \AA}^2$ indique une hausse systématique des paramètres de déplacement atomique dans la structure de l'état photo-induit, résultant d'une hausse des effets de vibration thermique ou d'un désordre général généré par l'irradiation lumineuse. Tout comme pour le composé précédent, il est peu probable que la hausse de ΔB résulte d'une hausse de température de l'échantillon, comme c'est souvent le cas pour les expériences de photo-cristallographie en temps résolu (Schmøkel *et al.*, 2010; Vorontsov *et al.*, 2005), sachant que notre collecte de données de diffraction n'a pas été faite sous irradiation laser permanente.

Afin d'identifier le mode de liaison (nitrosyle, iso-nitrosyle ou « side on ») des deux groupes nitrosyles dans l'état PLI, plusieurs stratégies d'affinement correspondant à différents modèles structuraux ont été appliquées. Les résultats des affinements de ces différents modèles sont résumés dans le tableau I.3.4.

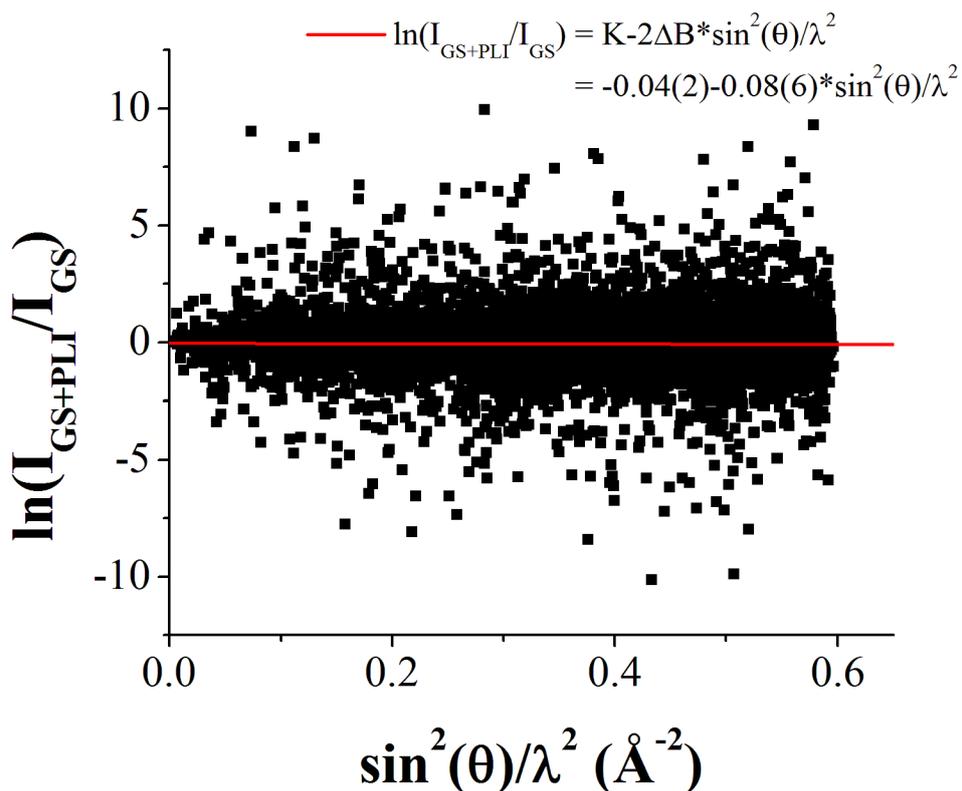


Figure I.3.9 : Graphique de Wilson de photo-différence sous la forme de $\ln(I_{\text{GS+PLI}}/I_{\text{GS}})$ en fonction de $(\sin(\theta)/\lambda)^2$, où les intensités de Bragg du GS I_{GS} et de l'état photo-induit $I_{\text{GS+PLI}}$ ont été normalisées à une échelle commune en utilisant SHELXL. ΔB est la différence entre le GS et l'état photo-induit de la moyenne des paramètres de déplacement atomique.

Tableau I.3.4 : Détails de l'affinement des données pour [RuBr(NO)₂(PCyp₃)₂]₂BF₄ dans l'état fondamental et l'état photo-induit.

	GS	Etat photo-induit				
Stratégie d'affinement		A	B	C	D	E
Configuration de N2B-O2B	/	nitrosyle	nitrosyle	Nitrosyle	nitrosyle	iso-nitrosyle
Configuration de N1B-O1B	/	nitrosyle	nitrosyle	Nitrosyle	iso-nitrosyle	nitrosyle
No. de variables	388	385	75	381	381	381
Programme d'affinement	SHELXL	SHELXL	JANA2006	SHELXL	SHELXL	SHELXL
^{a,d} R1 [F ² > obs*σ(F ²)]	0.0527 [0.0408]	0.0551 [0.0431]	0.0840 [0.0669]	0.0552 [0.0433]	0.0553 [0.0434]	0.0555 [0.0435]
^{b,d} wR2 [F ² > obs*σ(F ²)]	0.1084 [0.0991]	0.1107 [0.1026]	0.0786 [0.0766]	0.1108 [0.1028]	0.1113 [0.1034]	0.1120 [0.1038]
GoF	^c 1.044	^c 1.048	^e 2.41	^c 1.049	^c 1.054	^c 1.038
Δρ _{max, min} (eÅ ⁻³)	2.665 / -2.369	2.317 / -2.287	7.55 / -2.19	2.307 / -2.280	2.304 / -2.281	2.301 / -2.286
Population affinée de PLI (P _{PLI})	/	31.2(3)%	28.1(3)%	31.6(3)%	30.8(3)%	33.7(4)%
Ueq(Ru)	0.00487(4)	0.00516(4)	0.0049	0.00516(4)	0.00517(5)	0.00515(5)
Ueq(RuB)	/	/	-0.00496 (16)	/	/	/
Ueq(Br)	0.00636(4)	0.01642(6)	0.0064	0.01642(6)	0.01643(6)	0.01641(6)
Ueq(BrB)	/	/	-0.0015(3)	/	/	/
Ueq(N1A)	0.0072(3)	0.0240(5)	0.0072	0.0096(5)	0.0123(5)	0.0093(5)
Ueq(O1A)	0.0102(3)	0.0125(3)	0.0102	0.0090(4)	0.0066(4)	0.0090(4)
Ueq(N1B)	/	/	/	0.0096(5)	0.0066(4)	0.0093(5)
Ueq(O1B)	/	/	/	0.0090(4)	0.0123(5)	0.0090(4)
Ueq(N2A)	0.0080(3)	0.0089(5)	0.0079	0.0088(5)	0.0089(5)	0.0118(5)
Ueq(O2A)	0.0104(3)	0.0115(4)	0.0104	0.0113(4)	0.0116(4)	0.0093(4)
Ueq(N2B)	/	0.0089(5)	0.0079	0.0088(5)	0.0089(5)	0.0093(4)
Ueq(O2B)	/	0.0115(4)	0.0104	0.0113(4)	0.0116(4)	0.0118(5)

$$^aR1 = \sum |F_o - F_c| / F_o.$$

$$^b wR2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)] \}^{1/2}.$$

^cGoF = $\{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_{obs} - N_{var}) \}^{1/2}$. ^dobs=2 pour l'affinement SHELXL et obs=3 pour l'affinement JANA2006.

$$^e GoF = \{ \sum [w(F_o - F_c)^2] / (N_{obs} - N_{var}) \}^{1/2}.$$

Stratégie d'affinement A : Modèle structure moyenne plus 2 nitrosyles N2-O2

Dans un premier temps, deux configurations initiales ont été introduites pour le groupe nitrosyle N2-O2 en se basant sur les positions des pics dans la carte de photo-différence calculée (figure I.3.8). La première correspond à l'espèce moléculaire GS avec Ru-N2A-O2A nitrosyle, et la deuxième correspondant à l'espèce PLI, en supposant une configuration nitrosyle Ru-N2B-O2B. Les positions initiales pour N2B et O2B ont été définies en fonction des deux pics les plus importants de la carte de photo-différence et correspondant à une configuration « side on » de type MS2. Les autres atomes de la molécule ont été librement affinés, avec des paramètres de déplacement atomique anisotropes. La position des atomes correspond donc à la position moyenne entre le GS et le PLI, pondérée par les populations respectives P_{GS} et P_{PLI} . Le groupe N1-O1 a été considéré dans la configuration nitrosyle pour ce modèle. Les deux groupes N2-O2 ont été affinés séparément, avec des paramètres de déplacement atomique isotropes, en les contraignant tel que $U_{iso}(N2A) = U_{iso}(N2B)$ et $U_{iso}(O2A) = U_{iso}(O2B)$. Pour l'affinement par moindres carrés, une distribution spatiale aléatoire de l'espèce PLI a été considérée avec le formalisme $F_{photo-irradié}(hkl) = P_{GS} * F_{GS}(hkl) + P_{PLI} * F_{PLI}(hkl)$ avec la contrainte $P_{GS} + P_{PLI} = 1$ (Vorontsov *et al.*, 2005). La population affinée de PLI est alors de 31.2 (3) %.

Les facteurs d'accord R1 et wR2 résultants sont 0,0551 et 0,1107 respectivement, ce qui n'est que légèrement moins bon que l'affinement de la structure de l'état fondamental (0,0527 et 0,1084), ce qui montre la cohérence de ce modèle. Les paramètres de déplacement atomique affinés sont beaucoup plus élevés pour le N1-O1 que pour le N2-O2, comme le montre le diagramme ORTEP (figure I.3.10) et sont donnés dans le tableau I.3.4. Ceci est dû au fait que N1-O1 subit un déplacement important à l'état PLI, comme le montrent les pics de densité électronique positive et négative près de la position N1 dans la carte de photo-différence (figure I.3.8). Cette position fractionnée est mal prise en compte par les paramètres de déplacement atomique de N1, comme le révèle l'ellipsoïde excessivement agrandi dans la représentation ORTEP. Au contraire, les paramètres de déplacement atomique pour N2B et O2B sont très raisonnables ($U_{iso}(O2B) = 0,0115(4) \text{ \AA}^2$, $U_{iso}(N2B) = 0,0089(5) \text{ \AA}^2$) et proches des valeurs obtenues pour le GS.

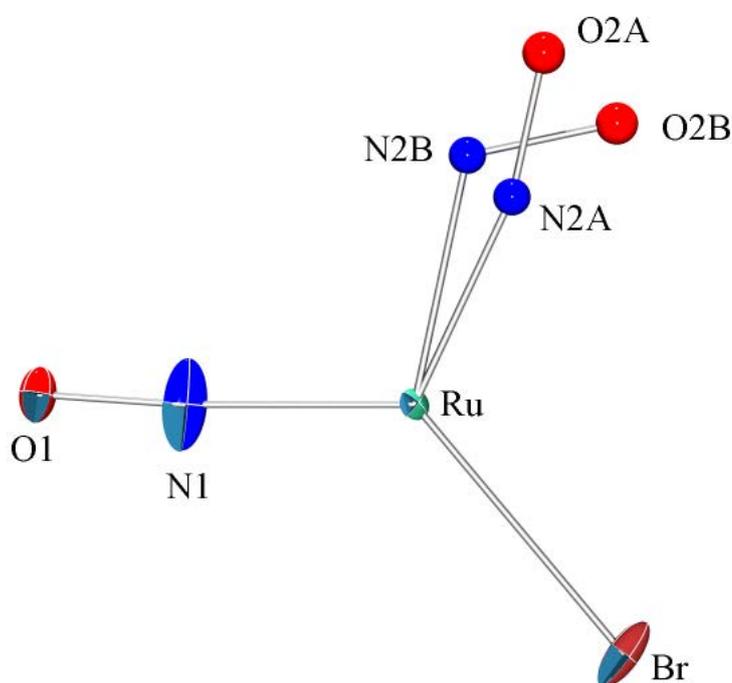


Figure I.3.10 : Représentation Ortep dans le plan Ru-N1-N2 pour le modèle « structure moyenne plus 2 nitrosyles N2-O2 », les ellipsoïdes sont tracés au niveau de probabilité 50%.

Stratégie d'affinement B : Modèle groupe rigide du GS plus groupe rigide du PLI

Dans un second modèle, la structure moléculaire complète de l'état fondamental, corrigée pour le changement des paramètres de maille après irradiation, a été introduite et affinée en tant que groupe rigide (groupe rigide 1). Les paramètres de déplacement atomique ont été fixés aux valeurs de la structure du GS pour tous les atomes. Pour l'espèce PLI, les atomes de Ru et Br ont été librement affinés, avec des paramètres de déplacement atomique isotropes, et avec une configuration nitrosyle Ru-N2B-O2B. Une position fractionnée est considérée pour N1 (N1A et N1B). Les atomes restants de la molécule PLI, dont N2A-O2A, sont traités comme un groupe rigide (groupe rigide 2) en utilisant les positions de la structure GS. Les paramètres de déplacement atomique de N2B et O2B ont été contraints à avoir les mêmes valeurs que celles affinées de N2A et O2A (respectivement). La population affinée de PLI est de 28,1 (3)%, ce qui est proche de la valeur obtenue pour l'affinement précédent.

Les facteurs d'accord pour ce modèle sont $R1 = 0,0840$ et $wR2 = 0,0786$. Ce modèle est beaucoup plus contraint que le précédent, le nombre de paramètres affinés est considérablement réduit (de 385 à 75). L'affinement aboutit à des paramètres de déplacement atomique négatifs irréalistes pour les atomes Ru ($-0,00496(16) \text{ \AA}^2$) et Br ($-0,0015(3) \text{ \AA}^2$) de l'état PLI (figure I.3.11). La difficulté dans l'affinement d'un tel modèle fractionné avec deux groupes rigides est mise en évidence sur la figure I.3.12, sur laquelle on peut voir que les états GS et PLI sont situés à peu près à la même position dans le cristal, ce qui empêche une bonne déconvolution des deux espèces.

Dans les cartes de photo-différence, les densités électroniques positives et négatives significatives sont situées dans la région correspondant à N2-O2, Ru, Br et N1. Aucune contribution ne peut être détectée au voisinage des deux atomes de phosphore, ce qui indique que P1 et P2 sont situés approximativement à la même position dans l'état GS et PLI. Ceci est très différent de notre affinement sur le composé $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ pour lequel une telle stratégie d'affinement a été couronnée de succès.

En conclusion, on peut dire que selon les données actuelles, il n'est pas possible de fractionner les positions atomiques de Ru et Br, le contraste de position entre GS et PLI ne suffit pas à être résolu dans notre expérience photo-cristallographique.

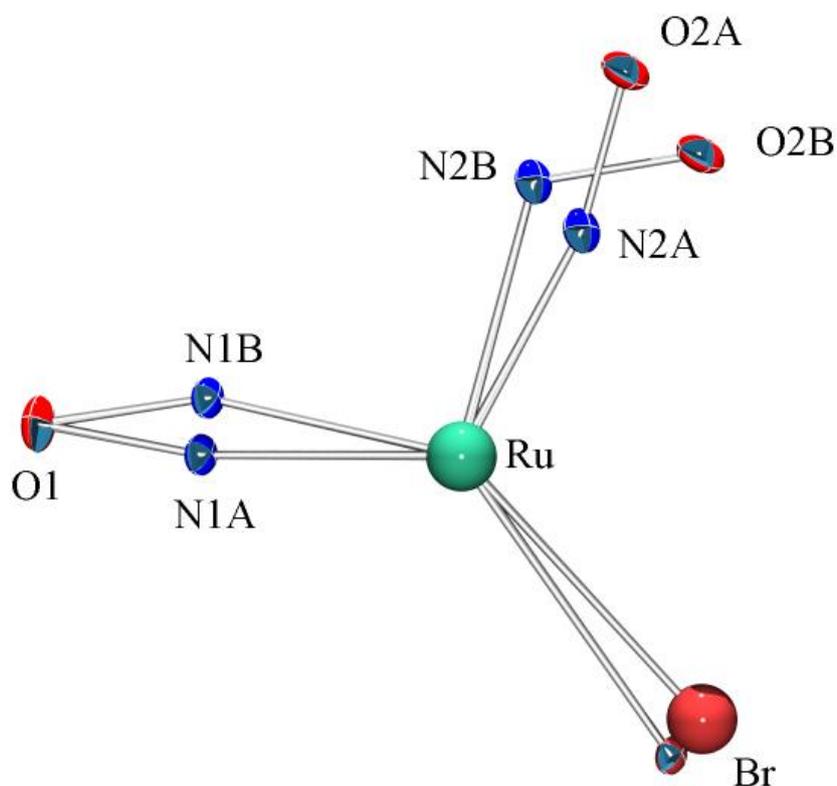


Figure I.3.11 : Représentation Ortep dans le plan Ru-N1-N2 pour le modèle «groupe rigide du GS plus groupe rigide du PLI», les ellipsoïdes sont tracées au niveau de probabilité 50%.

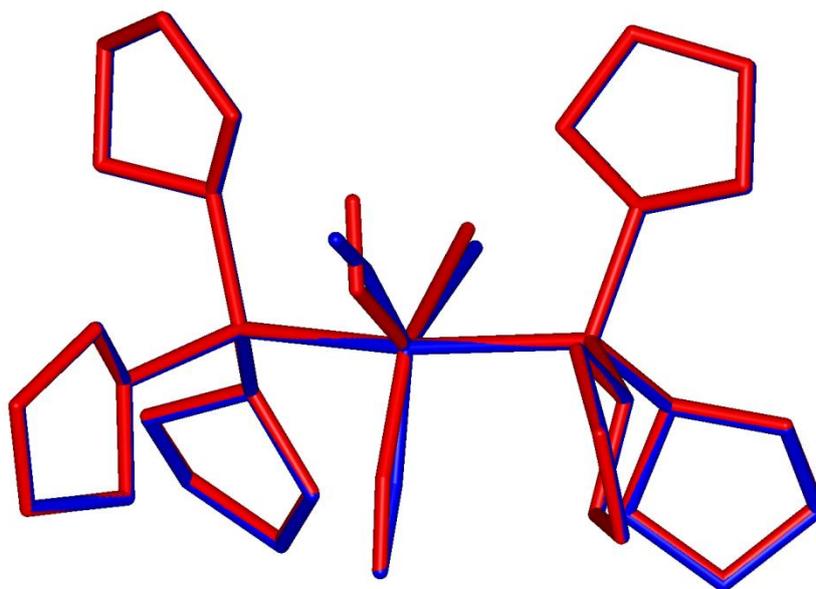


Figure I.3.12 : Superposition des modèles structuraux GS (en bleu) et PLI (en rouge) dans le modèle « groupe rigide du GS plus groupe rigide du PLI ».

Stratégie d'affinement C : Modèle nitrosyle N1-O1 fractionné plus 2 nitrosyles N2-O2

Étant donné que le précédent modèle fractionné avec deux groupes rigides a été infructueux, un troisième modèle a été construit avec l'hypothèse de deux configurations pour N1-O1, en utilisant la même stratégie que pour le premier modèle (structure moyenne plus 2 nitrosyles N2-O2). Ainsi, le ligand N1-O1 a été scindé en deux avec une configuration Ru-N1A-O1A pour le GS avec une population P_{GS} et une deuxième configuration Ru-N1B-O1B pour le PLI avec une population $P_{PLI} = 1 - P_{GS}$. Les résultats de l'affinement structural conduisent à une population affinée de 31,6 (3)% pour l'état PLI.

Les facteurs d'accord valent pour ce modèle $R1 = 0,0552$, et $wR2 = 0,1108$. Ceux-ci sont légèrement plus élevés que pour la configuration nitrosyle N1-O1 unique du modèle précédent. Cependant, cet affinement conduit à des valeurs raisonnables pour les paramètres de déplacement atomique ($U_{iso}(O1B) = 0,0090(4) \text{ \AA}^2$, $U_{iso}(N1B) = 0,0096(4) \text{ \AA}^2$). La représentation ORTEP correspondante est donnée dans la figure I.3.13.

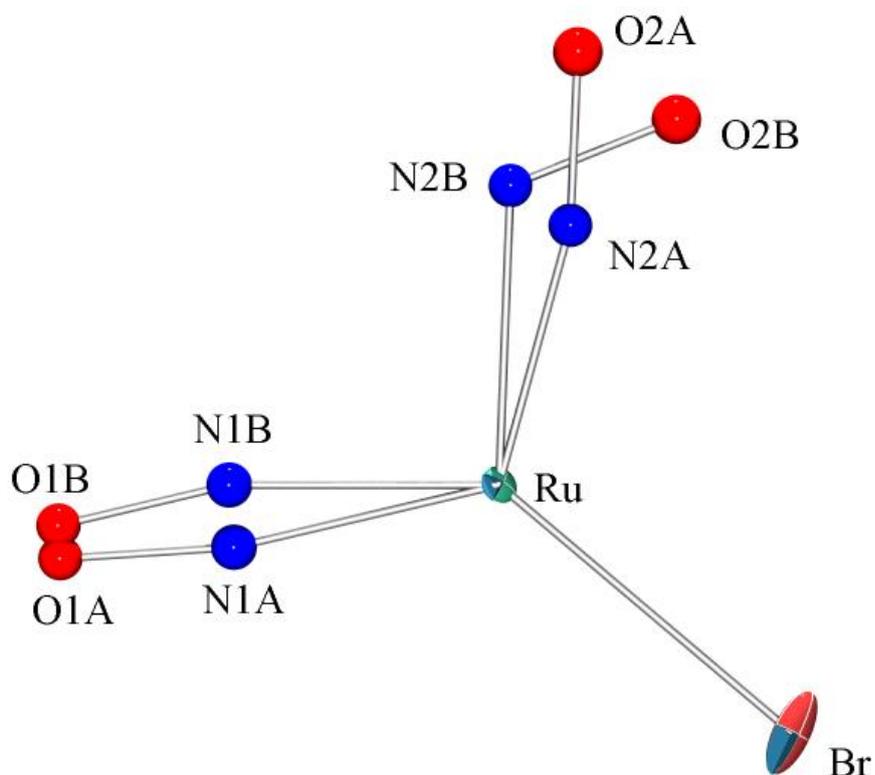


Figure I.3.13 : Représentation Ortep dans le plan Ru-N1-N2 pour le modèle «nitrosyle N1-O1 fractionné plus 2 nitrosyles N2-O2», les ellipsoïdes sont tracées au niveau de probabilité 50%.

Stratégie d'affinement D : Modèle N1-O1 iso-nitrosyle plus 2 nitrosyles N2-O2

Ce modèle est très similaire au modèle précédent, seule la configuration PLI pour N1-O1 est considérée comme iso-nitrosyle Ru-O1B-N1B. Les résultats de l'affinement structural sont très similaires, avec une population affinée P_{PLI} de 30,8 (3)%, et des facteurs d'accord de $R1 = 0,0553$ et $wR2 = 0,1113$. L'affinement de N1-O1 comme iso-nitrosyle dans l'état PLI conduit à des paramètres de déplacement atomique qui ne sont pas raisonnables, avec une valeur presque deux fois plus grande pour O1B par rapport N1B ($U_{iso}(O1B) = 0,0123(5) \text{ \AA}^2$, $U_{iso}(N1B) = 0,0066(4) \text{ \AA}^2$). En d'autres termes, considérer l'atome Ru connecté à un oxygène dans l'état PLI correspond à exagérer la densité électronique à cette position, ce qui est compensé dans l'affinement irréaliste des paramètres de déplacement atomique. En conséquence, l'affectation de N1-O1 dans l'état PLI en tant qu'iso-nitrosyle est très probablement erronée. La représentation ORTEP correspondante est donnée dans la figure I.3.14.

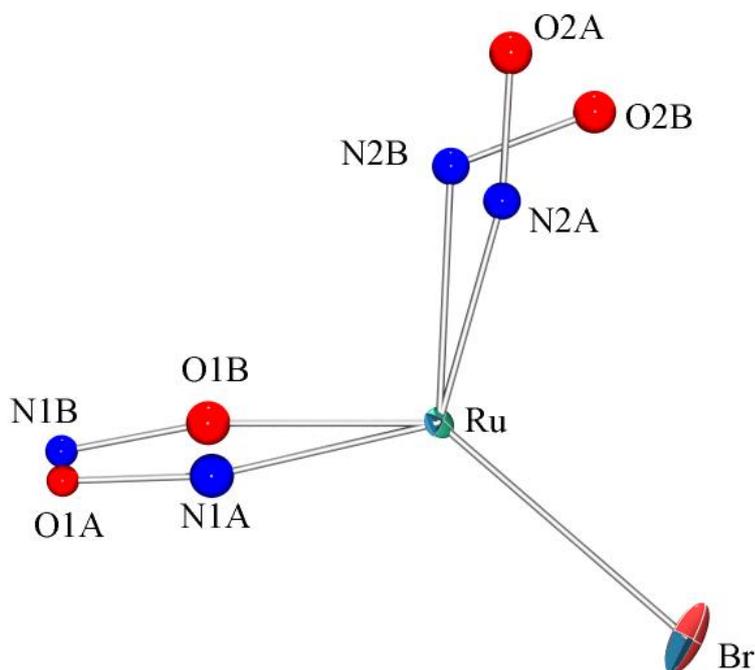


Figure I.3.14 : Représentation ORTEP dans le plan Ru-N1-N2 pour le modèle «N1-O1 iso-nitrosyle plus 2 nitrosyles N2-O2», les ellipsoïdes sont tracées au niveau de probabilité 50%.

Stratégie d'affinement E : Modèle N1-O1 nitrosyle + N2-O2 iso-nitrosyle

Le cinquième modèle a considéré deux configurations pour N1-O1 (comme les deux modèles précédents), deux configurations pour N2-O2 : Ru-N2A-O2A pour le GS et iso-nitrosyle Ru-O2B-N2B pour le PLI. La population affinée P_{PLI} est de 33,7 (4)%. Les facteurs d'accord sont $R1 = 0,0555$ et $wR2 = 0,112$. Les paramètres de déplacement atomique pour N2B et O2B ne sont pas raisonnables, avec un déplacement plus élevé de 0.0025 \AA^2 pour O2B par rapport à N2B ($U_{\text{iso}}(\text{O2B}) = 0.0118 (5) \text{ \AA}^2$, $U_{\text{iso}}(\text{N2B}) = 0.0093 (4) \text{ \AA}^2$). En conséquence, l'attribution de N2-O2 dans l'état PLI en tant qu'iso-nitrosyle est très probablement erronée. La représentation ORTEP correspondante est donnée dans la figure I.3.15.

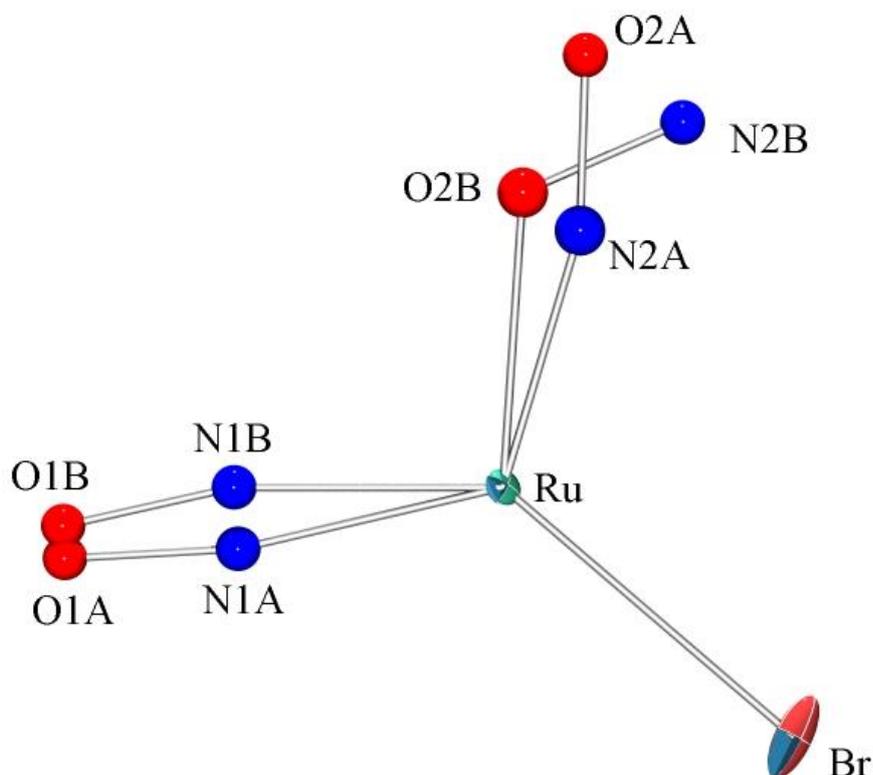


Figure I.3.15 : Représentation ORTEP dans le plan Ru-N1-N2 pour le modèle «N1-O1 nitrosyle + N2-O2 iso-nitrosyle», les ellipsoïdes sont tracées au niveau de probabilité 50%.

En conclusion, le seul modèle structural qui soit raisonnable, en considérant les facteurs d'accord statistiques et la cohérence des paramètres de déplacement atomique est le modèle « nitrosyle N1-O1 fractionné plus 2 nitrosyles N2-O2 ». Dans son ensemble, l'état PLI peut ainsi être décrit comme une configuration MS2 Ru-N2B-O2B et Ru-N1B-O1B. Le déplacement observé pour N1B peut être une réponse de ce ligand à l'isomérisation photo-induite de N2-O2. Le modèle structural résultant est présenté dans la figure I.3.16.

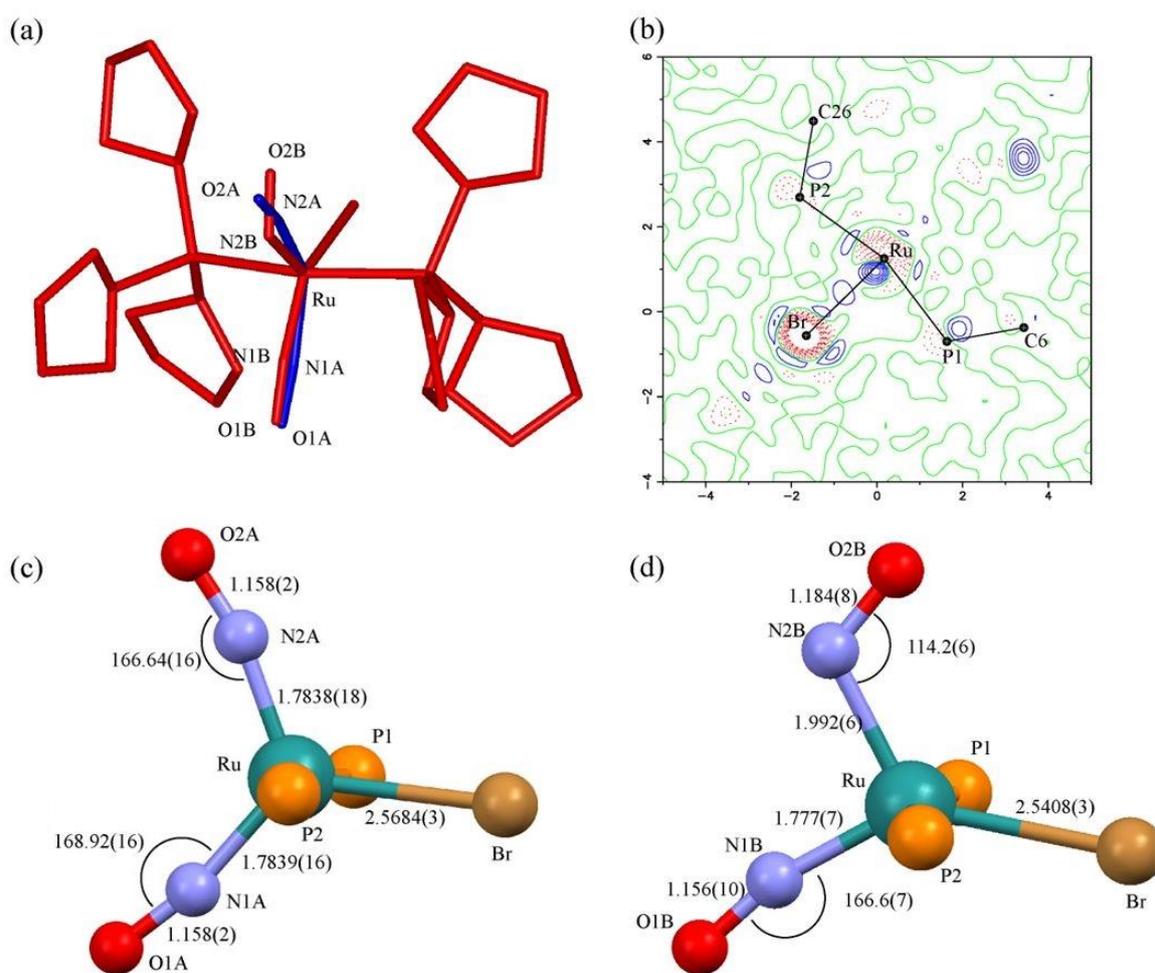


Figure I.3.16 : a) Modèle structural de l'état photo-induit correspondant à la superposition d'une espèce GS (en bleu) et d'une espèce PLI (en rouge) avec une population de 31,7(3)%. b) carte de photo-différence dans le plan Ru-P1-Br. c) modèle structural de l'état GS avec des valeurs de distances et d'angles intéressants d) : modèle structural de l'état PLI avec des valeurs de distances et d'angles intéressants.

Tableau I.3.5 : Comparaison des distances et angles entre l'état fondamental et l'état PLI (Å, °).

	GS	PLI
Ru—Br	2.5684 (3)	2.5408 (3)
Ru—P1	2.4381 (5)	2.4415 (5)
Ru—P2	2.4444 (5)	2.4473 (6)
Ru—N1A	1.7839 (16)	1.792 (3)
Ru—N1B	-	1.777 (7)
Ru—N2A	1.7838 (18)	1.789 (3)
Ru—N2B	-	1.992 (6)
N1A—O1A	1.158 (2)	1.143 (5)
N1B—O1B	-	1.156 (10)
N2A—O2A	1.158 (2)	1.153 (4)
N2B—O2B	-	1.184 (8)
Ru—N1A—O1A	168.92 (16)	170.4 (3)
Ru—N1B—O1B	-	166.6 (7)
Ru—N2A—O2A	166.64 (16)	167.3 (3)
Ru—N2B—O2B	-	114.2 (6)
P1—Ru—P2	162.995 (18)	163.78 (2)
Br—Ru—P1	81.971 (13)	82.287 (15)
Br—Ru—P2	81.117 (13)	82.287 (15)
Br—Ru—N1A	124.98 (6)	126.22 (10)
Br—Ru—N1B	-	139.5 (2)
Br—Ru—N2A	116.49 (6)	115.32 (10)
Br—Ru—N2B	-	128.3 (2)

I.3.3.2.4 Analyse structurale de l'état PLI

Notre modèle structural avec les espèces GS et PLI pour le cristal photo-irradié nous permet de discuter la réorganisation structurale lors de l'isomérisation photo-induite dans le cation $[\text{RuBr}(\text{NO})_2(\text{PCyp}_3)_2]^+$. Nous devons garder à l'esprit que même si les atomes impliqués dans le processus de photo-isomérisation ont été traités de manière scindée dans la stratégie, Ru et Br ont été affinés à leurs positions moyennes. Ainsi les paramètres structuraux impliquant ces deux atomes doivent être discutés avec attention.

La plupart des distances de liaison de l'espèce GS dans le cristal photo-irradié ne diffèrent pas des valeurs obtenues pour le cristal dans le GS. Ce résultat montre que la déconvolution entre les positions atomiques dans le GS et le PLI a été un succès.

Les particularités de la structure générale sont :

- un isomérisme de N2-O2 avec une élongation de la liaison nitrosyle de 0.026 Å, un allongement de la liaison de coordination Ru-N2B, et un changement majeur de l'angle Ru-N2B-O2B vers $114.2(6)^\circ$. Le N2B-O2B est orienté vers le Br voisin.
- un changement de position de N1-O1, sans changement significatif (sous 3 fois la déviation standard) sur N1B-O1B ou les distances N1B-O1B et Ru-N1B.
- un raccourcissement significatif de la distance Ru-Br, qui avec la réorientation du N1-O1 résulte d'un changement de densité électronique sur le ligand N2B-O2B et sur l'atome de Ru après photo-isomérisation.

Ces résultats sont en accord avec les observations faites en spectroscopie infrarouge. Le décalage vers les basses fréquences de la bande de vibration du mode antisymétrique peut être assigné à la nouvelle configuration du ligand N2-O2. C'est l'allongement de la liaison N2-O2 qui est caractérisé par ce décalage. Comme nous en avons fait l'hypothèse, les différents épaulements peuvent être expliqués par la réorganisation structurale de la molécule en réponse à la nouvelle configuration du PLI, notamment le décalage que subit le ligand N1-O1.

Le composé précédent, $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$, dispose dans son état fondamental d'un ligand NO linéaire et d'un ligand coudé. Il en résulte une différence d'angle entre les deux ligands de $\Delta\text{RuNO}_{\text{GS}} = 44.62^\circ$. Dans son état PLI-1, le cation $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ adopte une nouvelle configuration, toujours avec un ligand linéaire et un coudé, avec $\Delta\text{RuNO}_{\text{PLI-1}} = 66^\circ$. Par comparaison, le deuxième composé $[\text{RuBr}(\text{NO})_2(\text{PCyp}_3)_2]\text{BF}_4$ dispose de deux ligands linéaires dans son état fondamental, résultant en une différence d'angle de $\Delta\text{RuNO}_{\text{GS}} = 2.28^\circ$, ce qui est bien plus faible que pour le premier cas. Dans son état PLI, $[\text{RuBr}(\text{NO})_2(\text{PCyp}_3)_2]^+$ adopte une configuration similaire au premier composé, avec un ligand linéaire et un ligand coudé. $\Delta\text{RuNO}_{\text{PLI}}$ vaut alors 52.4° , ce qui se rapproche des valeurs citées plus haut.

Si on s'intéresse aux bandes de vibration infrarouge, pour le premier composé, les différences de fréquence entre les modes symétrique et antisymétrique valent $\Delta\nu_{\text{GS}} = 180 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta\nu_{\text{PLI-1}} = 218 \text{ cm}^{-1}$. Pour le deuxième composé, $\Delta\nu_{\text{GS}}$ vaut 32 cm^{-1} , ce qui est bien plus faible que les valeurs précédentes, mais typique des complexes TBPY-5 dont les deux ligands sont linéaires. Dans son état PLI, $\Delta\nu_{\text{PLI}} = 165 \text{ cm}^{-1}$, ce qui encore une fois se rapproche des valeurs observées pour $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$.

I.3.3.2.5 Analyse DFT de l'état fondamental et de l'état métastable

Afin de vérifier que la configuration structurale observée expérimentalement correspond à un minimum énergétique, une approche théorique a été entreprise.

Les calculs DFT ont été effectués par Peter Klüfers de l'université de Munich. L'analyse DFT a été effectuée sur le niveau de théorie BP86/def2-TZVP en incluant les corrections de van der Waals de Grimme (Grimme *et al.*, 2010). Orca 3.0.1. a été utilisé pour les calculs et Gabedit 2.4.8. pour le traçage des orbitales dans la figure I.3.6 (Neese, 2012; Allouche, 2011). Les structures de GS et PLI déterminées expérimentalement plus tôt ont été les points de départ de ces calculs. Deux structures minimum ont été trouvées, partageant les spécificités de l'état fondamental, la structure TBPY-5 attendue, mais aussi la variante vOC-5 non détectée expérimentalement.

Les ligands PCyp₃ étant particulièrement volumineux, l'espèce hypothétique [RuBr(NO)₂(PMe₃)₂]⁺ a d'abord été considérée afin de simplifier la recherche du minimum d'énergie.

Dans cette stratégie, les deux ligands NO ont été tournés :

- autour du centre de gravité du groupe nitrosyle pour trouver des structures de type PLI coudé.
- de 180° pour trouver des structures de type iso-nitrosyle.

Sachant que dans ce travail, des preuves n'ont été trouvées que pour une excitation de type PLI coudé, seuls les résultats concernant ce modèle d'excitation seront décrits par la suite.

Un unique minimum d'énergie de type PLI coudé a été trouvé, et ce indépendamment du choix des différentes structures candidates qui relaxent toutes vers le même état. La structure ainsi calculée correspond bien à celle de l'état PLI observée expérimentalement. Les ligands PMe_3 utilisés pour l'analyse ont ensuite été remplacés par les ligands PCyp_3 réels. Les résultats sont résumés dans le tableau I.3.5.

Tableau I.3.5 : Données structurales et spectroscopiques (sans mise à l'échelle), calculées et expérimentales.

	BP86/def2-TZVP			Expérimentale	
	GS, vOC-5	GS, TBPY-5	MS	GS, TBPY-5	MS
E_{rel} (kJ mol ⁻¹)	-2	0	41	-	-
E_{rel} (eV)	-0.02	0	0.43	-	-
Ru-N-O $\approx 180^\circ$	176.6	166.7	153.6	168.9	166.6
Ru-N (Å)	1.782	1.800	1.804	1.784	1.777
Ru-N-O <180	145.4	166.3	118.3	166.6	114.2
Ru-N (Å)	1.838	1.800	1.951	1.784	1.992
Ru-Br (Å)	2.587	2.610	2.504	2.568	2.541
ν_{asym} (cm ⁻¹)	1734	1771	1656	1778	1655
ν_{sym} (cm ⁻¹)	1792	1796	1763	1820	1785

La structure moléculaire de l'état fondamental du composé a bien été reproduite. On peut voir dans le tableau I.3.5 que les valeurs des angles Ru-N-O et des distances Ru-N calculés pour l'état GS sont très proches de celles mesurées (avec une erreur inférieure à 1%). Les positions des bandes de vibration des bandes symétriques (ν_{sym}) et antisymétriques (ν_{asym}) ont également été calculées. On peut noter une déviation de 24 cm⁻¹ pour le mode de vibration symétrique calculé par rapport à la bande assignée expérimentalement.

Le minimum local d'énergie trouvé pour l'état PLI correspond bien à une configuration structurale avec un ligand NO pseudo linéaire et un ligand coudé. Les valeurs d'angle Ru-N-O et de distances Ru-N présentées dans le tableau I.3.5 sont à considérer en prenant en compte les biais évoqués lors de la stratégie d'affinement structurale. L'atome de ruthénium étant affiné sur une position moyenne des deux espèces GS et PLI, les différences observées entre calcul et expérience sont raisonnables. Pour ce qui est des valeurs calculées pour les modes de vibration, on trouve une bande à 1656 cm^{-1} pour ν_{asym} , ce qui correspond à la valeur mesurée, et une bande à 1763 cm^{-1} pour ν_{sym} , qui correspond à un des épaulements observés expérimentalement.

Ainsi, notre modèle structural pour l'état PLI correspond à un minimum local d'énergie, et donc à un état métastable.

I.3.4 Conclusion

L'étude de ce composé nous a permis de caractériser expérimentalement par spectroscopie infrarouge et photo-cristallographie la présence d'un unique état PLI. Sa structure rappelle celle des composés de type vOC-5, avec un ligand pseudo-linéaire et un ligand coudé tourné vers l'halogène. Ces résultats ont été confirmés par calculs DFT.

Ces résultats soulèvent cependant deux questions fondamentales : quelles sont les forces qui dirigent l'orientation du groupement N2B-O2B dans l'état PLI, et quel est l'origine d'un processus de photo-isomérisation simple et non d'une double isomérisation ?

Un troisième composé, de type vOC-5, a été étudié afin de compléter ce travail.

I.4 [RuCl(NO)₂(PCy₃)₂]BF₄

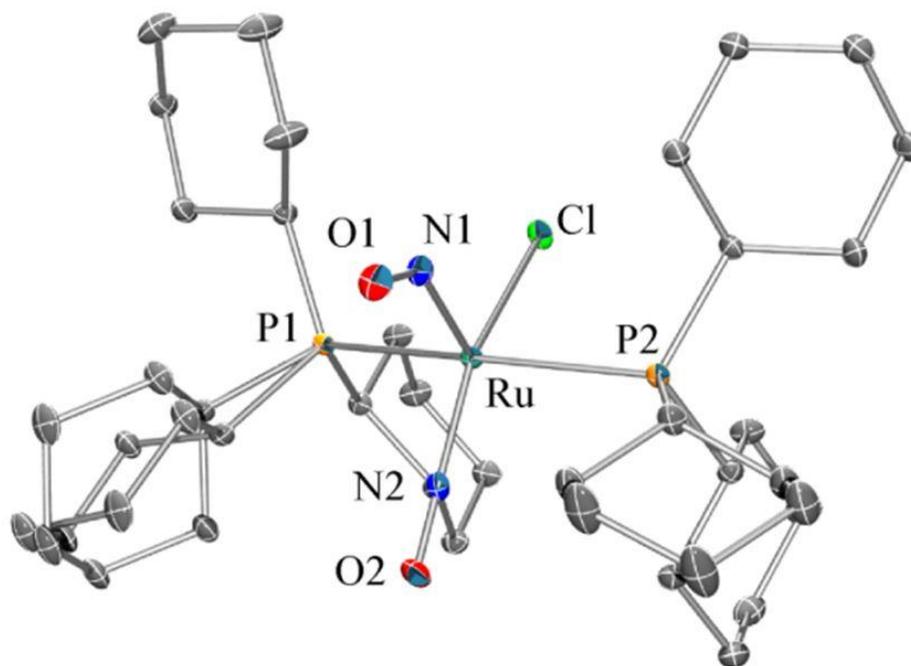


Figure I.4.1 : Représentation Ortep du cation [RuCl(NO)₂(PCy₃)₂]⁺.

Nous avons jusqu'ici étudié deux composés, représentant chacun une des deux géométries connues pour les complexes ruthénium di-nitrosyle : [RuCl(NO)₂(PPh₃)₂]BF₄ faisant partie du groupe vOC-5, et [RuBr(NO)₂(PCyp₃)₂]BF₄ faisant partie du groupe TBPY-5. Pour la géométrie TBPY-5, nous avons caractérisé un unique état PLI, et en avons déterminé la structure par photo-cristallographie. Pour le groupe vOC-5, nous avons mis en évidence trois états PLI. Nous n'avons cependant pu déterminer que la structure du PLI majoritaire : PLI-1. En effet, la faible population des états PLI-2 et PLI-3 ne nous a pas permis de les caractériser par les techniques de photo-cristallographie. C'est pour cette raison que nous avons décidé de compléter notre travail par l'étude d'un troisième composé : [RuCl(NO)₂(PCy₃)₂]BF₄. Les mesures de spectroscopie préliminaires sur ce composé ont révélé une population de 97% pour l'ensemble des états PLI. Cette découverte nous a motivés à tenter de déterminer la structure de l'état PLI-2 sur ce composé, chose que nous n'avons pu mener à bien pour le premier composé en raison de sa population d'état PLI-2 moins importante.

Le complexe $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PCy}_3)_2]\text{BF}_4$ présente une géométrie de type **vOC-5**, pyramide à base carrée. Les ligands N2-O2, Cl et les deux PCy₃ forment la base carrée de la pyramide, et le ligand N1-O1 en constitue l'apex. La structure moléculaire de ce composé est présentée dans la figure I.4.1. Nous attendons, par analogie avec le premier composé, trois états PLI. Le but de l'étude de ce troisième complexe est de confirmer un comportement systématique pour cette famille de composés, et de déterminer la structure de l'état PLI-2 par photo-cristallographie.

I.4.1 Spectroscopie IR à basse température

Dans le cadre de notre approche systématique, nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge afin de déterminer le nombre de PLI, leurs populations relatives et leurs relations.

I.4.1.1 Vue d'ensemble

Plusieurs longueurs d'ondes dans la gamme de 405-635 nm ont été utilisées pour l'irradiation. La population maximale d'état photo-induit a été atteinte avec $\lambda = 405$ nm. Une population de 90% a été atteinte avec une irradiation courte (4 min) et de 97% pour une irradiation longue (195 min). Aucune libération du NO n'a été détectée. Des mesures ont été effectuées durant la remontée en température afin de discriminer les différents PLIs.

La figure I.4.2 montre le spectre infrarouge du complexe $[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}]\text{BF}_4$ mesuré à 10 K dans l'état fondamental et après photoexcitation à 405 nm. Dans l'état fondamental, les deux bandes à 1798 et 1710 cm^{-1} sont affectées respectivement aux modes de vibration symétrique et antisymétrique du couplage des deux NO. Pour une telle conformation ($\nu\text{OC-5}$), la vibration couplée symétriquement est dominée par le ligand NO linéaire, alors que la vibration couplée de manière antisymétrique est dominée par le ligand NO coudé. La différence de nombre d'onde entre ces deux bandes $\Delta\nu(\text{NO})$ est de 88 cm^{-1} . Cette valeur est plus faible que celle obtenue pour le composé $[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]\text{BF}_4$ qui présente une conformation structurale $\nu\text{OC-5}$ similaire. Une large bande supplémentaire est observée à 1759 cm^{-1} .

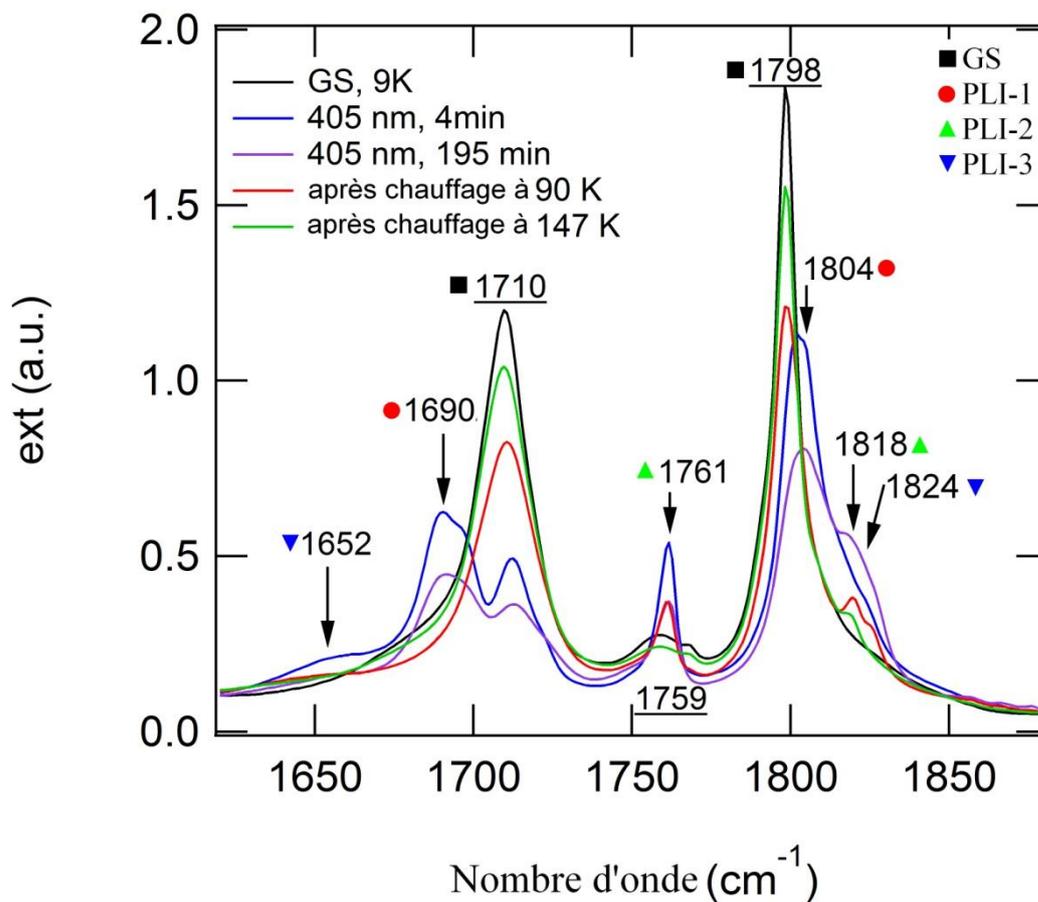


Figure I.4.2 : Spectres infrarouges (gamme 1620-1880 cm^{-1}) de $[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}]\text{BF}_4$ à 10 K et après chauffage à 90 K et 147 K. Les flèches indiquent les bandes apparaissant après illumination avec la longueur d'onde 405 nm. Les nombres soulignés se réfèrent aux positions des bandes dans le GS.

Après la photo-excitation à 405 nm pendant 4 minutes, on observe une diminution de la surface des trois bandes du GS ainsi que l'apparition de plusieurs nouvelles bandes : une large à 1652 cm^{-1} , une à 1690 cm^{-1} avec épaulement à 1696 cm^{-1} , une à 1761 cm^{-1} , et deux bandes larges à 1804 et 1820 cm^{-1} (cette dernière étant constituée de deux contributions très proches à 1818 et 1824 cm^{-1}). Ces nouvelles bandes sont indiquées par des flèches dans la figure I.4.2. À partir de la diminution de l'aire sous la bande du GS à 1710 cm^{-1} , et de celle de sa première harmonique à 3395 cm^{-1} , on déduit une population d'environ 90% pour tous les PLIs. La position de ces nouvelles bandes est très semblable aux bandes photo-induites du composé $[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]\text{BF}_4$.

Pour une excitation beaucoup plus longue de 195 minutes, les bandes à 1710 et 1798 cm^{-1} diminuent encore. Cependant, les bandes à 1652 , 1690 et 1804 cm^{-1} diminuent également. L'épaulement à 1820 cm^{-1} augmente quant à lui.

I.4.1.2 Décorrélacion des différents états PLI

Les deux bandes majeures à 1690 et 1804 cm^{-1} correspondent très probablement à un état PLI lié au NO coudé, de manière similaire à l'état PLI-1 du composé $[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]\text{BF}_4$. Le décalage de -20 cm^{-1} de la bande de vibration antisymétrique (de 1710 à 1690 cm^{-1}) est associé à un affaiblissement de la liaison N1-O1 lors de la transition photo-induite GS \rightarrow PLI-1. Le déplacement de $+6 \text{ cm}^{-1}$ de la bande de vibration symétrique est interprété comme une réponse du ligand NO linéaire à la photo-isomérisation du ligand NO coudé. Ceci est probablement dû à une redistribution de la densité électronique au niveau de l'atome de ruthénium lors de la génération de l'isomère de N1-O1, ce qui influe légèrement sur la donation d'électrons entre Ru et N2-O2, perturbant par conséquent la bande de vibration correspondante ($\nu(\text{N}_2\text{O}_2)$). Un tel décalage de la bande de vibration antisymétrique est similaire au déplacement vers les basses fréquences caractérisé pour les complexes mononitrosyles de ruthénium dans les états MS1 et MS2.

La bande à 1761 cm^{-1} et l'épaule à 1818 cm^{-1} sont assignés à un second état PLI, noté PLI-2, dont la population estimée est inférieure à celle du PLI-1 (d'après l'intensité relative des bandes).

Enfin, la faible et large bande à 1652 cm^{-1} ainsi que la contribution à 1824 cm^{-1} pourraient être liées à un troisième état PLI, noté PLI-3.

Selon sa population significative après excitation à 405 nm, le présent composé peut offrir une bonne opportunité d'identifier une signature structurale de PLI-2 en utilisant la diffraction des rayons X.

Le comportement des bandes caractéristiques de PLI-1, PLI-2 et PLI-3 a été contrôlé lors d'une augmentation en température après une longue (195min) irradiation à 405 nm (figure I.4.3 et I.4.4).

Dans la plage de températures de 20-88 K on observe un transfert de la bande à 1690 cm^{-1} vers celle à 1710 cm^{-1} , avec un point isobestique clair à 1698 cm^{-1} . La bande à 1804 cm^{-1} subit un transfert vers celle à 1798 cm^{-1} , laissant une petite bande perceptible à 1820 cm^{-1} . Ce processus correspond à la décroissance thermique de l'état PLI-1 et à la récupération partielle du GS. Le comportement inchangé de la bande PLI-2 à 1761 cm^{-1} pendant la décroissance de PLI-1 indique que les décroissances thermiques de PLI-1 et PLI-2 se comportent de manière indépendante. Ces deux états métastables PLI se produisent vraisemblablement sur des molécules séparées, car une décroissance de PLI-1, qui à ce moment correspondrait hypothétiquement à une configuration photo-induite du nitrosyle coudé, aurait un impact sur l'état PLI-2 du nitrosyle linéaire, et donc sur la bande de vibration à 1761 cm^{-1} . Ceci pourrait indiquer une sélectivité des états métastables : si on peuple PLI-1 ou PLI-2, on bloque le complexe dans cette configuration, et une seconde photo-isomérisation devient impossible.

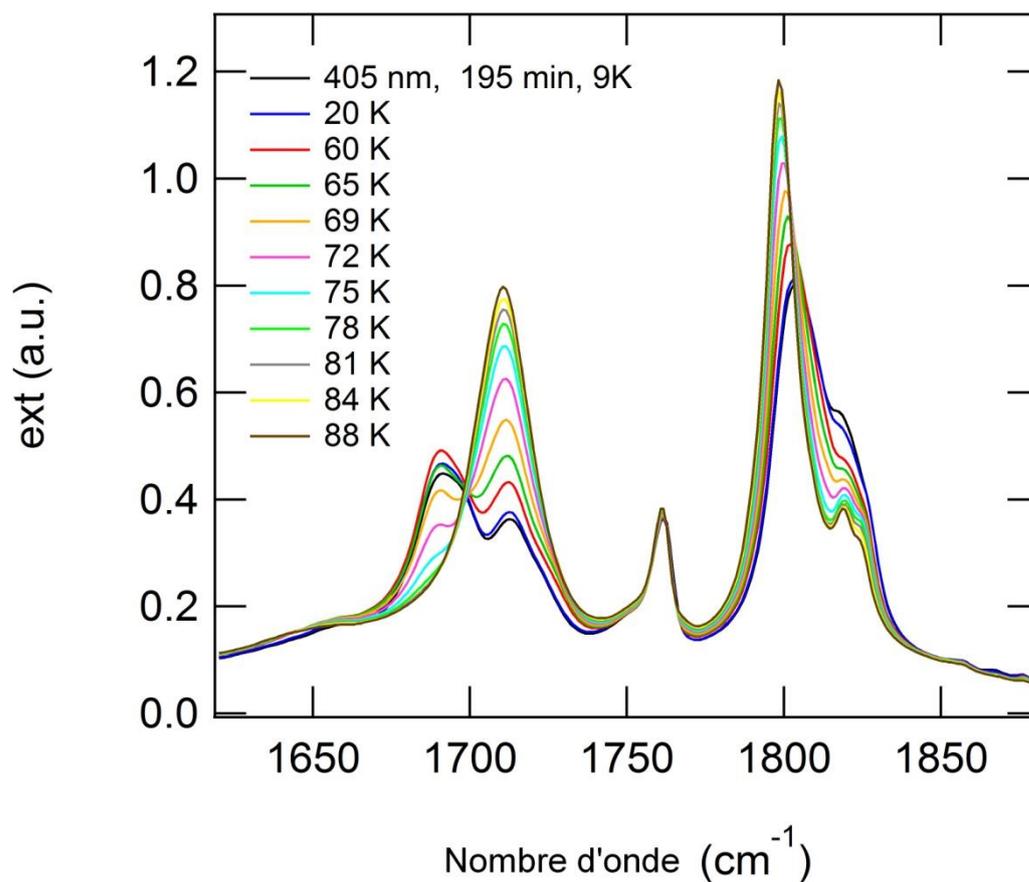


Figure I.4.3 : Décroissance thermique de PLI-1 dans la plage de températures de 20 K à 88 K. La mesure a été effectuée de manière dynamique tout en élevant la température à une vitesse constante sur une durée de 20 minutes (vitesse de rampe de 3 K/min).

La décroissance du PLI-2 quant à elle se fait à des températures beaucoup plus élevées, comme nous pouvons le voir dans la figure I.4.4. Ceci peut nous permettre d'isoler l'état PLI-2, en faisant subir une remontée en température jusqu'à 80 K à l'échantillon après irradiation. Cette information est importante si nous voulons étudier l'état PLI-2 par photo-cristallographie.

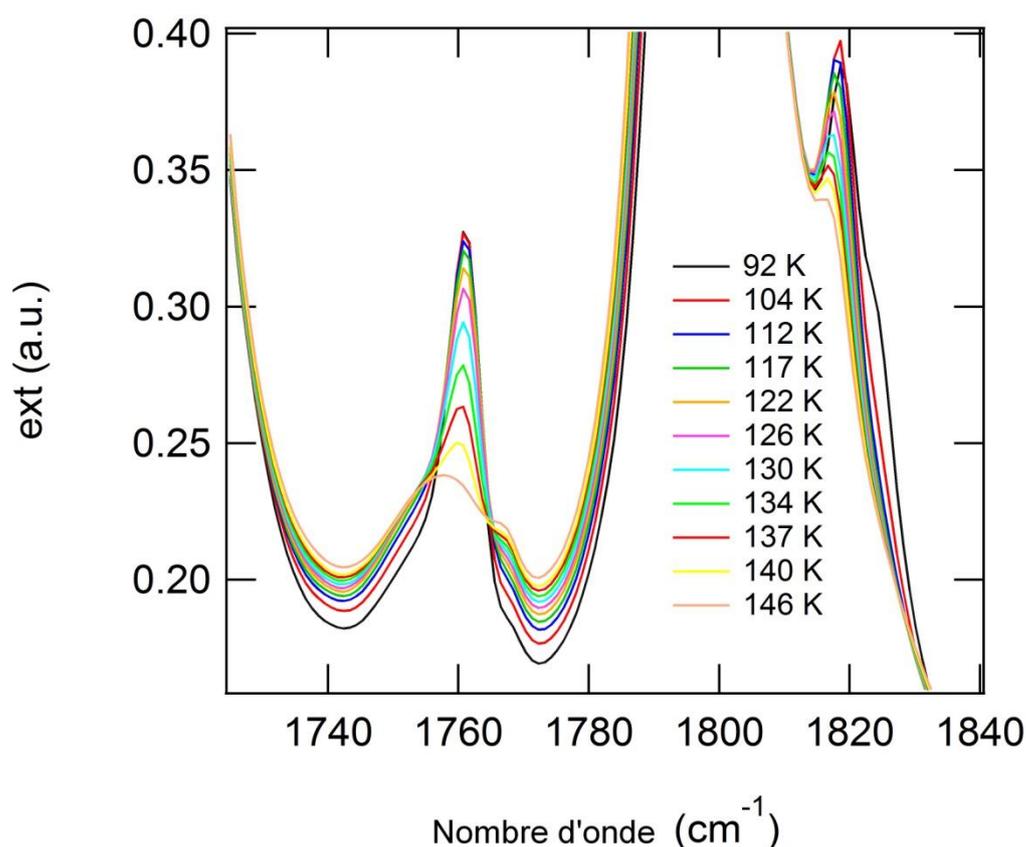


Figure. I.4.4. Décroissance thermique de PLI-2 dans la plage de température de 92 K à 146 K. La mesure a été effectuée dynamiquement tout en augmentant la température à une vitesse constante sur une durée de 25 minutes (vitesse de rampe de 2.37 K/min).

Il semble également que la bande à 1824 cm^{-1} , caractéristique du PLI-3, décroisse aux alentours de 100 K. Cependant, cette dernière est trop faible pour que nous puissions être plus quantitatifs à son sujet.

Une série d'irradiations a ensuite été faite sur le composé dans son état photo-induit (après une irradiation à 405 nm) afin de mettre en évidence des éventuels transferts photo-induits entre les différents états. Des longueurs d'onde dans la gamme 1064-660 nm ont été utilisées successivement dans l'ordre décroissant de la longueur d'onde. Chaque irradiation a duré 4 minutes. Ces résultats sont présentés dans la figure I.4.5.

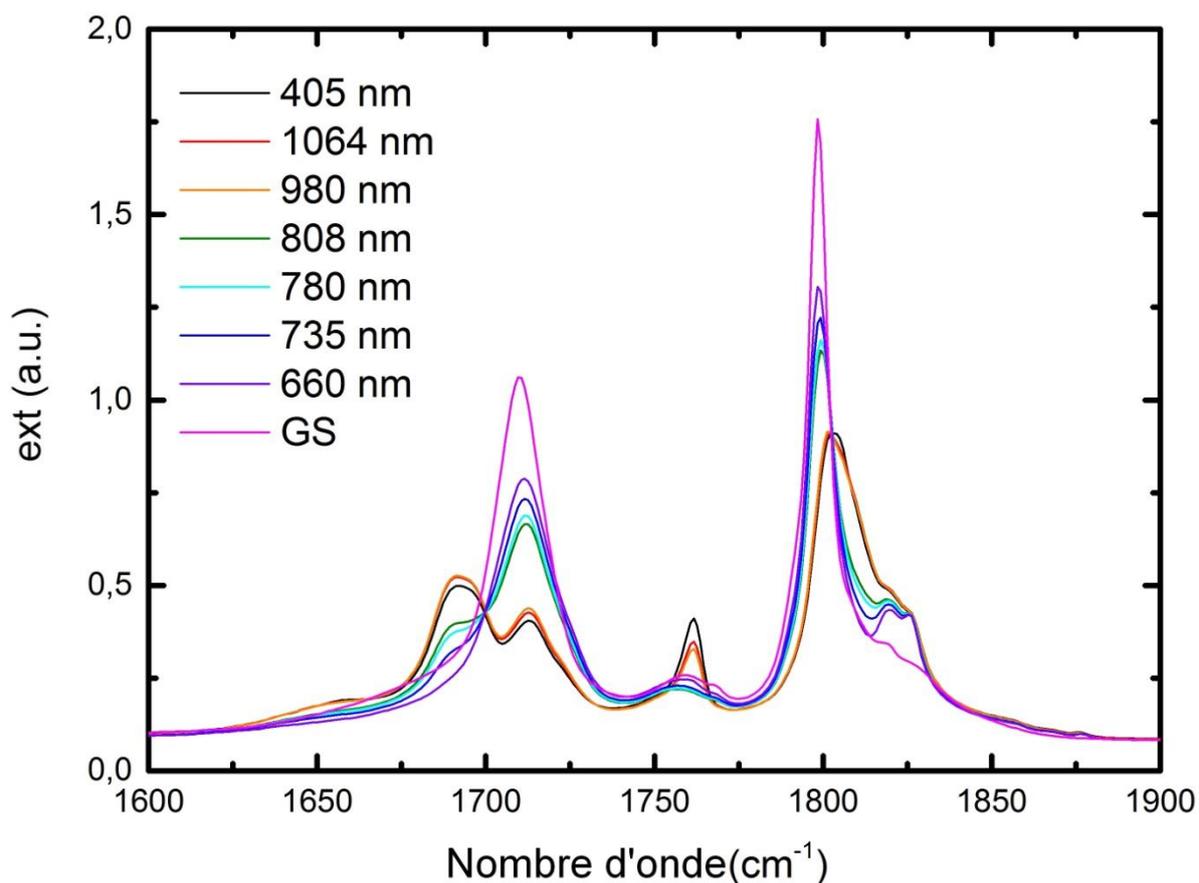


Figure I.4.5 : Spectre infrarouge de $[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}]\text{BF}_4$ à 10 K après irradiations avec différentes longueur d'onde. La première longueur d'onde utilisée est 405 nm afin de peupler les états PLI. Des longueurs d'onde dans la gamme 1064-660 nm sont ensuite utilisées afin d'observer des transferts inter-états. Le spectre du GS est donné en référence.

Pour les irradiations à 1064 et 980 nm, on observe une diminution partielle de la bande à 1761 cm^{-1} , que nous avons assignée précédemment à l'état PLI-2. Cette diminution s'accompagne d'une faible augmentation de la bande à 1710 cm^{-1} , ce qui nous indique un retour dans l'état fondamental.

Après l'irradiation à 808 nm, on observe une disparition complète de la bande à 1761 cm^{-1} , ainsi qu'une diminution partielle des bandes à $1690/1696$ et 1804 cm^{-1} . Ceci caractérise donc un dépeuplement complet de l'état PLI-2 et un début de disparition de l'état PLI-1. Ces diminutions s'accompagnent d'une augmentation des bandes à 1710 et 1798 cm^{-1} , ce qui indique un retour dans le GS.

Les irradiations à 780 et 735 cm^{-1} participent légèrement au retour de l'état PLI-1 dans le GS.

Après l'irradiation à 660 nm, on constate une disparition complète des bandes caractéristiques du PLI-1 et un retour complet dans le GS. Ainsi, seules les bandes à 1820 et 1824 cm^{-1} , assignées à l'état PLI-3, subsistent. La bande à 1652 cm^{-1} est trop faible ici pour que nous puissions décrire un comportement. Il est donc possible, grâce à une illumination à 660 nm, d'isoler l'état PLI-3. Ceci va nous permettre d'étudier la relaxation thermique de ce troisième état photo-induit sans être gênés par la présence des autres PLI majeurs.

Afin d'examiner le comportement des bandes à 1820 et 1824 cm^{-1} en fonction de la température, un nouvel échantillon a subi une irradiation à 405 nm puis une à 660 nm. Chaque irradiation a duré 4 minutes. Il en résulte les spectres présentés dans la figure I.4.6. Une remontée en température a ensuite été effectuée, et des mesures ont été faites dynamiquement tout les 20 K lors de cette remontée.

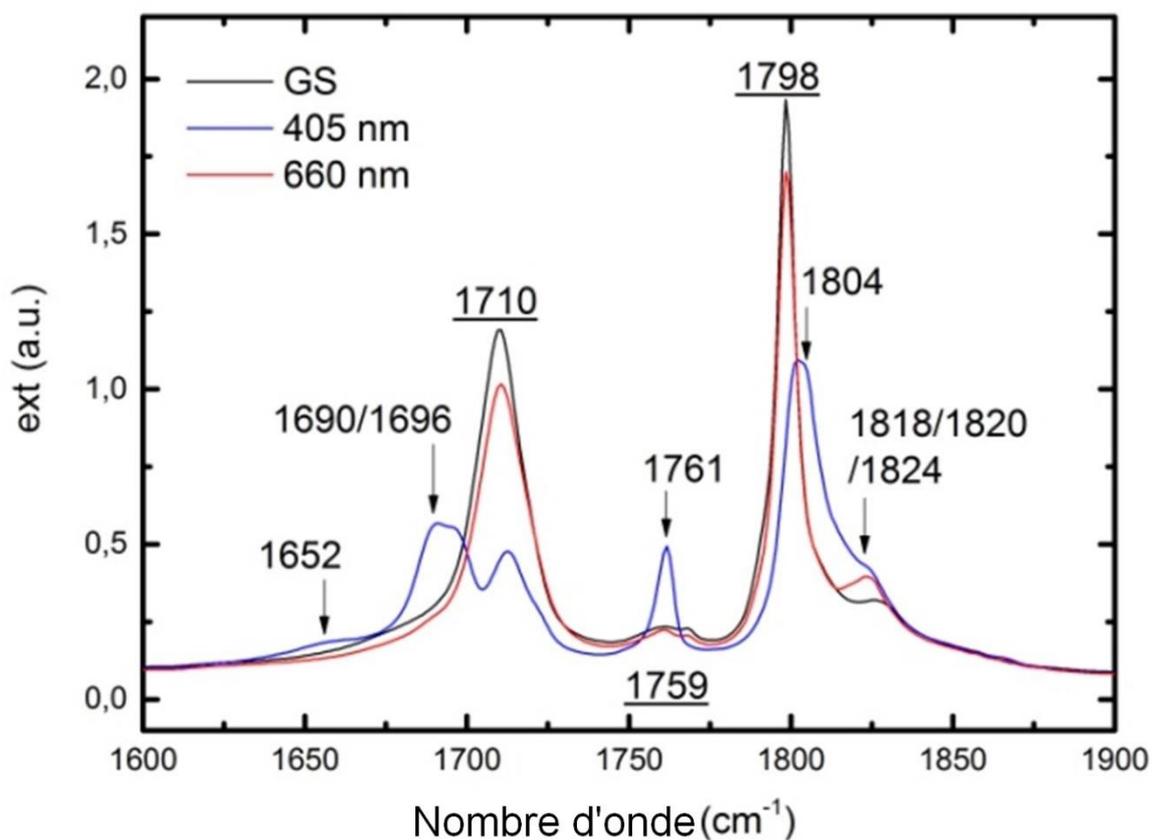


Figure I.4.6 : Spectre infrarouge de $[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}]\text{BF}_4$ à 10 K dans le GS (ligne noire), après illumination à 405 nm (ligne bleue), puis à 660 nm (ligne rouge).

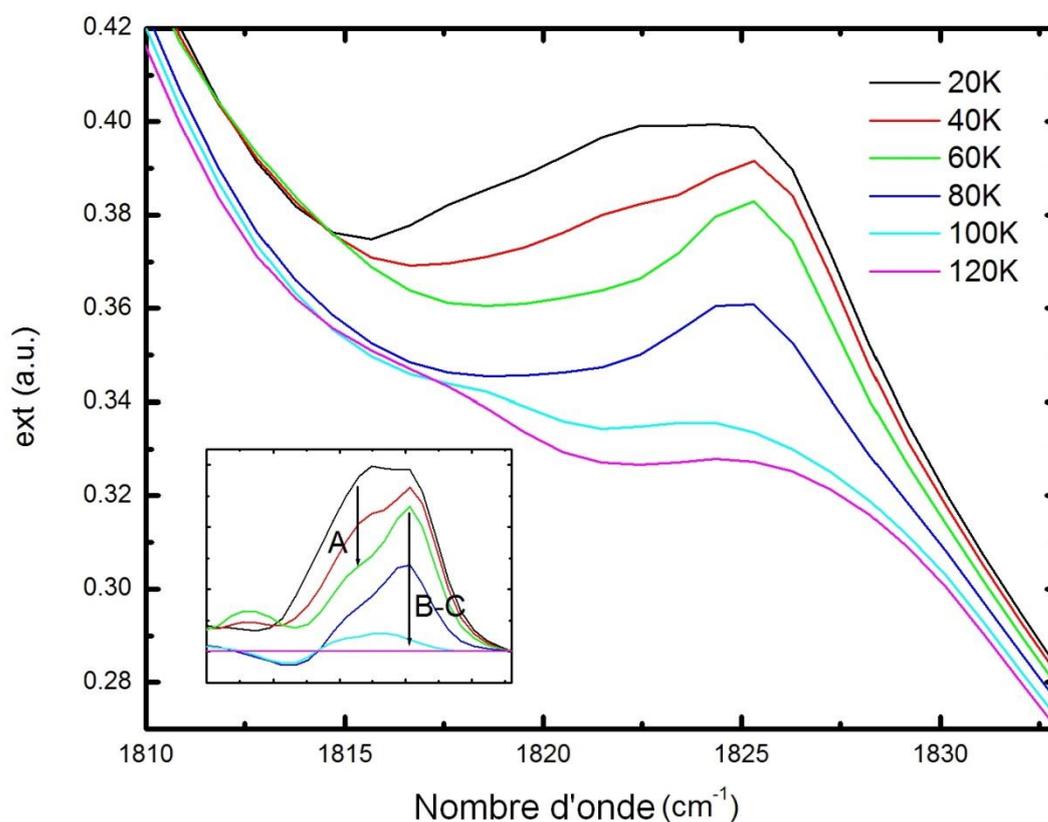


Figure I.4.7 : Décroissance thermique de PLI-3 dans la plage de température de 20 K à 120 K. La mesure a été effectuée dynamiquement tout en augmentant la température à une vitesse constante sur une durée de 30 minutes (vitesse de rampe de 3.37 K/min). En insert, on peut voir une représentation différentielle de la décroissance.

On constate sur la figure I.4.7 qu'il y a deux contributions proches à 1820 et 1824 cm^{-1} , qui décroissent thermiquement dans la gamme 20-60 K et 80-120 K respectivement. Nous avons précédemment assigné ces bandes à l'état PLI-3, or le fait que les deux contributions aient des comportements différents en fonction de la température nous indique que le cas est plus complexe. Le fait que seulement 4 cm^{-1} séparent les deux contributions nous indique que ces bandes correspondent à des configurations structurales proches. Par la suite, nous assignerons la bande à 1820 cm^{-1} , qui décroît entre 20 et 60 K, à l'état PLI-3. La population de cet état PLI-3 est estimée à 5%.

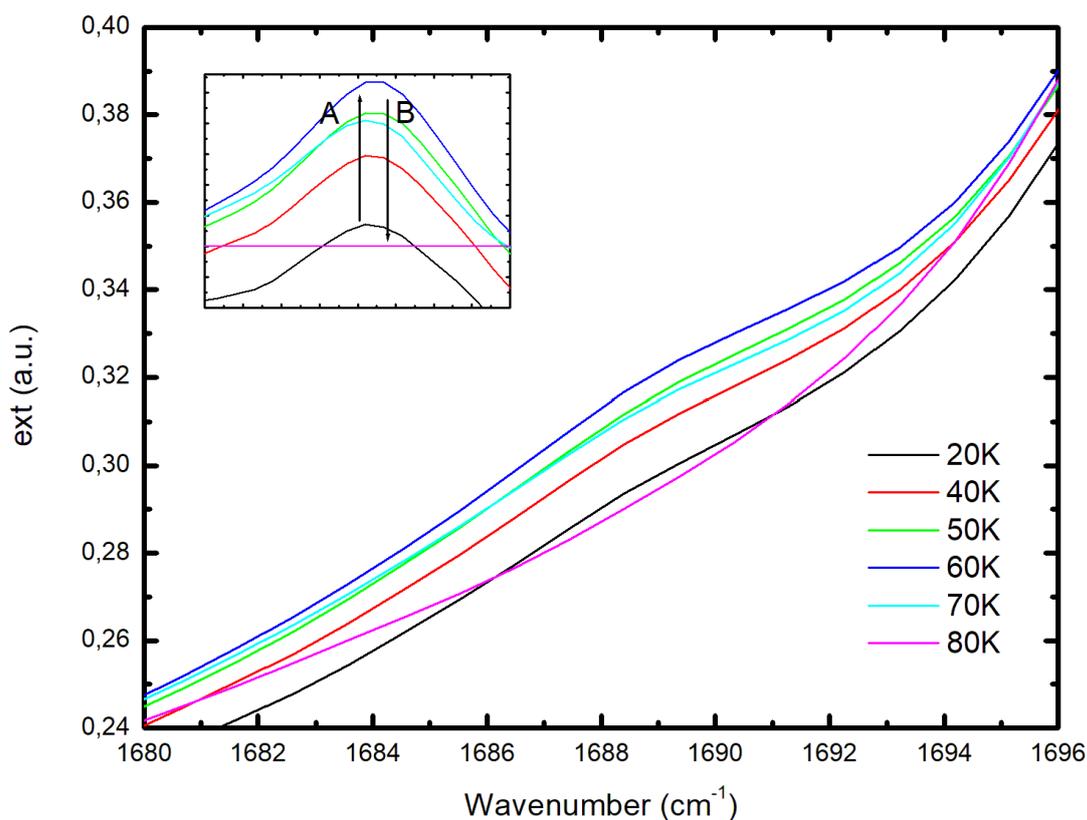


Figure I.4.8 : Repeuplement de PLI-1 dans la plage de température de 20 K à 60 K et décroissance thermique jusqu'à 80 K. La mesure a été effectuée dynamiquement tout en augmentant la température à une vitesse constante sur une durée de 15 minutes (vitesse de rampe de 3.67 K/min). En insert, on peut voir une représentation différentielle de l'évolution.

La figure I.4.8 nous montre la zone autour des bandes $1690/96\text{cm}^{-1}$, caractéristiques de l'état PLI-1, durant la décroissance thermique de PLI-3. On constate une légère augmentation entre 20 et 60 K (plage de température caractéristique de la décroissance de PLI-3), puis une décroissance entre 60 et 80 K (plage de température caractéristique de la décroissance de PLI-1). Ceci nous indique que l'état PLI-3 subit un transfert vers l'état PLI-1 avant de relaxer thermiquement vers l'état fondamental.

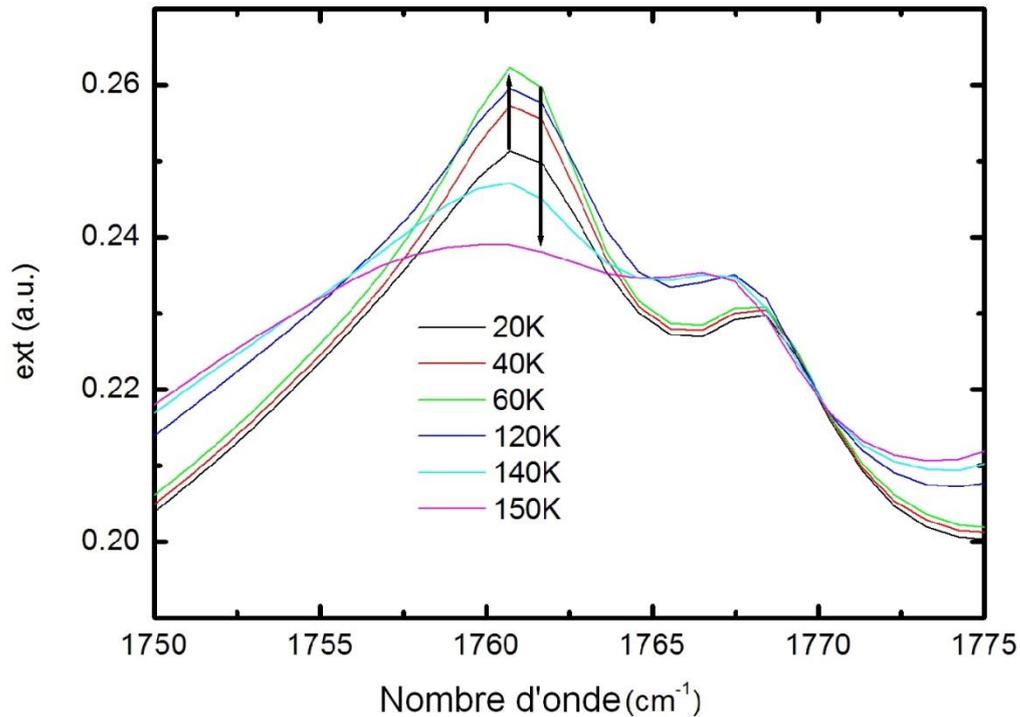


Figure I.4.9 : Repeuplement de PLI-2 dans la plage de température de 20 K à 60 K et décroissance thermique dans la plage de 120 K à 150 K. La mesure a été effectuée dynamiquement tout en augmentant la température à une vitesse constante sur une durée de 45 minutes (vitesse de rampe de 2.67 K/min).

La figure I.4.9 nous montre la zone autour de la bande 1761cm^{-1} , assignée à l'état PLI-2, durant la décroissance thermique de PLI-3. On constate une augmentation similaire à celle de la figure précédente entre 20 et 60 K (plage de température caractéristique de la décroissance de PLI-3), puis une décroissance entre 120 et 150 K (plage de température caractéristique de la décroissance de PLI-2). Ainsi, PLI-3 subit aussi un transfert vers l'état PLI-2.

Une des questions fondamentales de cette étude sur les composés de ruthénium di-nitrosyle est la possibilité de photo-induire des isomères sur chacun des deux ligands d'une molécule simultanément. Nous savons que l'état PLI-1 correspond à une nouvelle configuration pour le ligand NO coudé. Si nous faisons l'hypothèse que l'état PLI-2 correspond à une nouvelle configuration pour le ligand linéaire, alors le fait que nous puissions sélectivement photo-induire un état PLI-3, qui relaxe thermiquement vers PLI-1 et PLI-2 simultanément, est un indicateur fort que nous sommes en présence d'une molécule possédant ses deux ligands changés.

Ainsi, grâce à la spectroscopie infrarouge, nous avons mis en évidence la présence d'au moins 3 états PLI :

- L'état PLI-1, que nous assignons à une nouvelle configuration pour le ligand NO coudé et qui relaxe thermiquement vers le GS entre 20 et 80 K.
- L'état PLI-2, que nous assignons à une nouvelle configuration pour le ligand NO linéaire et qui relaxe thermiquement vers le GS entre 120 et 150 K.
- L'état PLI-3, que nous assignons à une molécule possédant les configurations PLI-1 et PLI-2 simultanément. Cet état PLI-3 relaxe thermiquement vers PLI-1 et PLI-2 en même temps entre 20 et 60 K, ce qui constitue une preuve de la double photo-isomérisation. Il est notable que cet état PLI-3 a un comportement différent de l'état PLI-3 observé sur le premier composé de cette étude.

Nous allons désormais utiliser la photo-cristallographie afin de déterminer les structures des états PLI-1 et PLI-2.

I.4.2 Photo-cristallographie

I.4.2.1 Vue d'ensemble

Une collecte complète de données de diffraction a d'abord été réalisée dans l'état fondamental (GS) à $T = 10$ K. 26161 (13190 uniques) réflexions ont été mesurées, jusqu'à un maximum de résolution de $\sin(\theta)/\lambda = 0.76 \text{ \AA}^{-1}$ ($R_{\text{int}} = 0.0369$). Une correction d'absorption numérique a été effectuée.

La structure a été résolue dans le groupe d'espace P-1. Les affinements convergent vers des facteurs d'accord de $R1 = 0.038$ et $wR2 = 0.079$. Les données cristallographiques, ainsi que les résultats de l'affinement structural sont donnés dans le tableau I.4.1.

Tableau I.4.1 : Données cristallographiques et détails d'affinement de $[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}]\text{BF}_4$ dans le GS et dans les états photo-induit 1 (décrit dans la partie 4.2.2.) et photo-induit 2 (décrit dans la partie 4.2.3.).

	GS	Photo-induit 1	Photo-induit 2
T (K)	10		
Système cristallin	triclinique		
Groupe d'espace	P-1		
Z	2		
a (Å)	10.1327(5)	10.2210(7)	10.2515(4)
b (Å)	13.1142(6)	13.0725(6)	12.9854(5)
c (Å)	16.2637(7)	16.3162(7)	16.2811(5)
α (°)	80.616(4)	80.453(4)	80.171(3)
β (°)	84.703(4)	84.649(4)	84.417(3)
γ (°)	68.575(5)	68.583(6)	68.399(4)
V (Å ³)	1983.63(17)	2000.15(19)	1984.14(12)
ρ_{calc} (g.cm ⁻³)	1.413	1.4052	1.413
μ (mm ⁻¹)	0.596	0.591	0.596
Taille du cristal (mm)	0.21*0.27*0.35	0.13*0.21*0.34	0.20*0.21*0.15
No. de réflexions mesurées	26161	23805	26190
Gamme θ (°)	2.846 - 32.905	3.112 – 32.929	3.18- 33.07
No. de réflexions uniques, R_{int}	13190 / 0.0369	13233 / 0.0520	13356 / 0.0533
Programme d'affinement	SHELXL	JANA2006	SHELXL
No. de variables	471	34	328
R_1 [$F^2 > \text{obs} \times \sigma(F^2)$] ^{ad}	0.0497 [0.0380]	0.1324 [0.0851]	0.1 [0.0664]
wR_2 [$F^2 > \text{obs} \times \sigma(F^2)$] ^{bd}	0.0850 [0.0790]	0.0949 [0.0895]	0.1504 [0.1345]
GoF	^c 1.037	^e 2.55	^c 1.071
$\Delta\rho_{\text{max, min}}$ (e Å ⁻³)	0.890 / -0.861	4.36 / -3.98	1.2 / -1.384

$$^a R_1 = \sum |F_o - F_c| / F_o.$$

$$^b wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}.$$

$$^c \text{GoF} = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_{\text{obs}} - N_{\text{var}}) \}^{1/2}.$$

^dobs = 2 pour l'affinement SHELXL97 et obs = 3 pour l'affinement JANA2006.

$$^e \text{GoF} = \{ \sum [w(F_o - F_c)^2] / (N_{\text{obs}} - N_{\text{var}}) \}^{1/2}.$$

La structure cristalline de $[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}]\text{BF}_4$ est constituée de cations penta-coordinés $[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}]^+$ et de contre-ions BF_4^- . Le complexe cationique (figure I.4.10) peut être décrit comme une pyramide déformée à base carrée (vOC-5) dans lequel deux ligands phosphanes en position *trans*, l'atome de chlore et un ligand nitrosyle linéaire forment le plan basal. Le deuxième groupement nitrosyle est situé au sommet de cette pyramide. L'atome de ruthénium est déplacé de 0,3612(2) Å par rapport au plan basal de la pyramide, vers le nitrosyle apical. Bien que l'environnement cristallin soit très différent, la structure moléculaire du cation $[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}]^+$ dans ce composé est très similaire à son analogue $[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]\text{BF}_4$. Le nitrosyle apical N1-O1 est coudé, ce qui est caractéristique d'un NO^- , avec une distance Ru-N1 plus longue (1,8699(17) Å) par rapport à la distance Ru-N2 (1,7481(15) Å) du NO^+ linéaire. Les angles Ru-N-O correspondants valent 136,71(14) ° et 179,53(16) ° pour les ligands coudés et linéaires respectivement. Le nitrosyle coudé est orienté vers le nitrosyle N2-O2 linéaire.

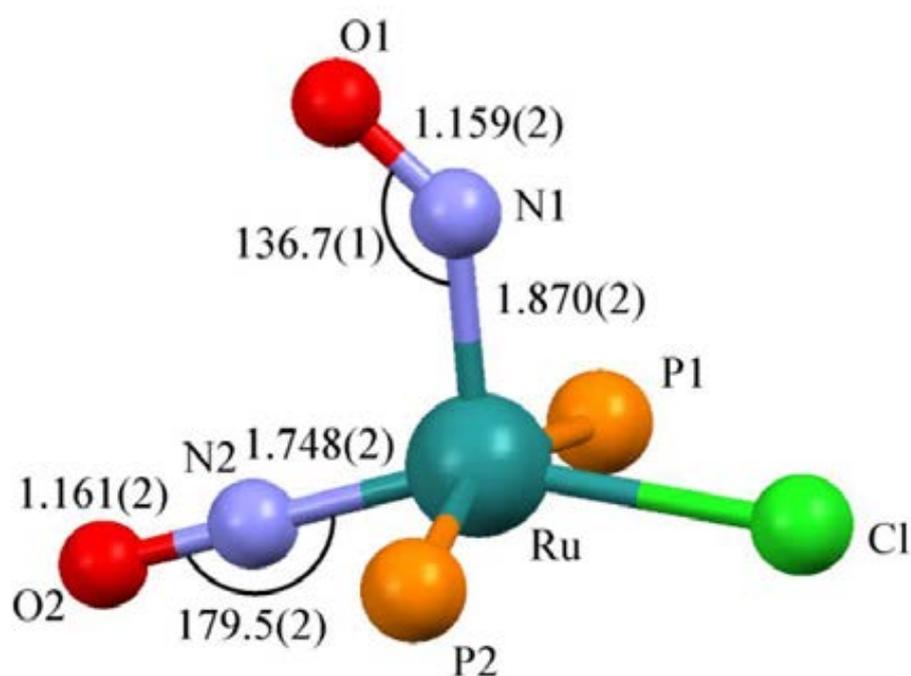


Figure I.4.10 : Vue ORTEP de l'état fondamental de $[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}]^+$ avec une sélection de distances atomiques (Å) et d'angles (°).

L'empilement cristallin de $[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}]\text{BF}_4$ est illustré dans les figures I.4.11 et 12. Il se fait grâce à des liaisons hydrogène faibles ($\text{dH20A} \dots \text{O2} = 2.587 \text{ \AA}$ et $\text{dH34A} \dots \text{O1} = 2.718 \text{ \AA}$) impliquant les deux ligands nitrosyle. Les molécules forment alors un réseau 2D, lié par des centres d'inversion dans le plan (010). Ces plans sont liés dans la troisième dimension grâce à des interactions de van der Waals.

L'isomérisation photo-induite est un phénomène principalement moléculaire qui peut seulement être modulé par des interactions intermoléculaires si elles sont fortes, des vides dans la structure et des effets stériques. Ceci est prouvé par le fait que ce phénomène se produit à l'état solide, à l'état liquide, ou dans des matrices polymères diluées avec des énergies d'activation et des cinétiques très proches. Les deux ligands nitrosyles de $[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}]\text{BF}_4$ n'étant impliqués que dans des contacts intermoléculaires plutôt faibles, nous nous focaliserons sur la structure moléculaire dans la suite de la discussion.

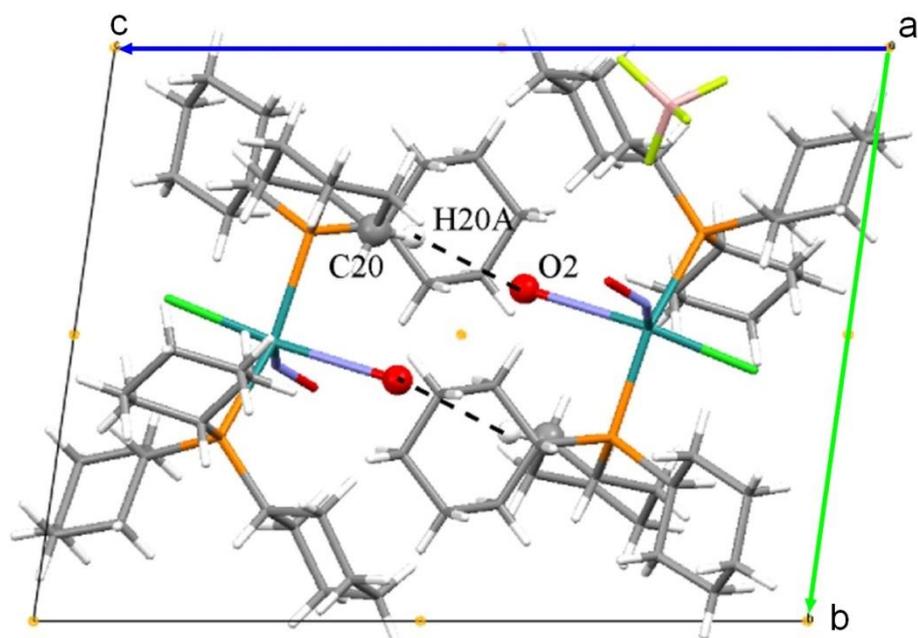


Figure I.4.11 : Structure cristalline de $[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}]\text{BF}_4$ dans l'état fondamental projeté le long de l'axe a . Les centres d'inversion cristallographique sont représentés sous forme de petites sphères jaunes. Les liaisons hydrogène $\text{O2} \dots \text{H20A-C20}$ sont représentées sous forme de lignes en pointillés ($d_{\text{H} \dots \text{O}} = 2,587 \text{ \AA}$).

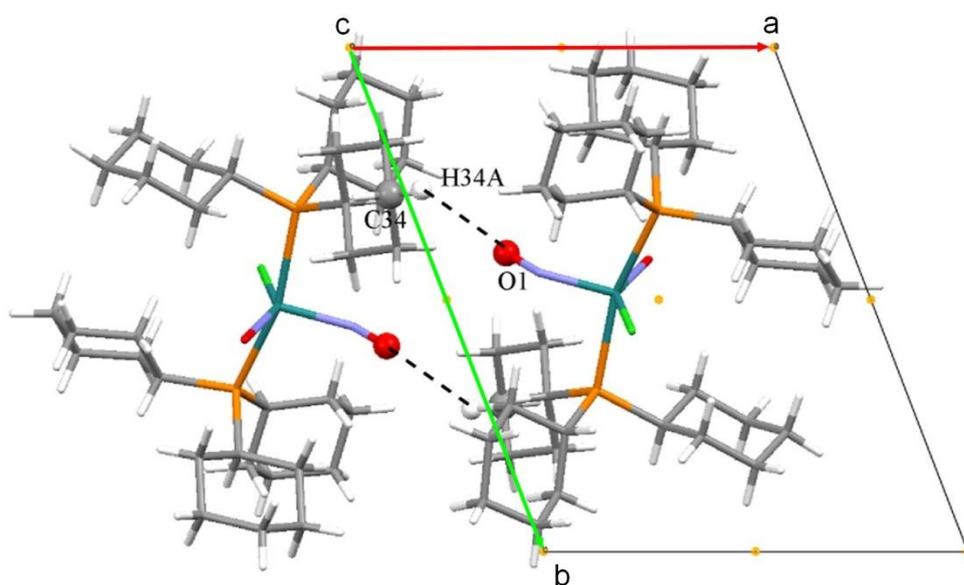


Figure I.4.12 : Structure cristalline de $[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}]\text{BF}_4$ dans l'état fondamental projeté le long de l'axe c . Les centres d'inversion cristallographique sont représentés sous forme de petites sphères jaunes. Les liaisons hydrogène $\text{O1} \dots \text{H34A-C34}$ sont représentées sous forme de lignes en pointillés ($d_{\text{H} \dots \text{O}} = 2,718 \text{ \AA}$).

I.4.2.2 Signature structurale de l'état PLI-1

Il a été décidé qu'une première mesure serait effectuée après une irradiation à 405 nm (longueur d'onde garantissant une conversion maximum vers les états PLIs), afin d'étudier l'état photo-induit. Il est important de noter que, d'après les mesures infrarouges, nous serons en présence de trois espèces majoritaires : GS, PLI-1 et PLI-2. D'après nos hypothèses, nous devrions observer pas moins de deux configurations pour chacun des ligands nitrosyles.

L'échantillon été irradié à 10 K avec une diode laser de 405 nm ($P = 70$ mW) pendant 20 minutes dans le noir, jusqu'à ce que l'état photo-stationnaire soit atteint. Il est à noter que certaines fissures ont été observées dans le monocristal après irradiation, ce qui n'a toutefois pas empêché de mesurer des données de diffraction de bonne qualité sur l'état irradié.

Une collecte complète de données de diffraction a été faite dans l'état photo-stationnaire. Aucun changement de groupe d'espace n'a lieu par rapport au fondamental. Les paramètres de maille changent faiblement de $a = 10.1327$ (5) Å, $b = 13.1142$ (6) Å et $c = 16.2637$ (7) Å dans le GS à $a = 10.2210$ (7) Å, $b = 13.0725$ (6) Å et $c = 16,3162$ (7) Å dans l'état photo-induit. Les angles ne changent que légèrement de $\alpha = 80,616$ (4) °, $\beta = 84,703$ (4) ° et $\gamma = 68,575$ (5) ° dans le GS à $\alpha = 80,453$ (4) °, $\beta = 84,649$ (4) ° et $\gamma = 68,583$ (6) ° dans l'état photo-induit. Ainsi le volume de maille grandit marginalement de 0.8% (de 1983.63(17) à 2000.15(19) Å³). 23805 réflexions (13233 uniques) ont été mesurées jusqu'à un maximum de résolution de $\sin(\theta)/\lambda = 0.77$ Å⁻¹ ($R_{\text{int}} = 0.0520$). Une correction d'absorption empirique a été effectuée. Les données cristallographiques sont présentées dans le tableau I.4.1, dans la colonne Photo-induit 1.

I.4.2.2.1 Cartes de photo-différence

Les réflexions indépendantes communes entre les deux états ont été utilisées pour calculer les cartes de photo-différence expérimentales. 12 643 réflexions indépendantes communes ont été utilisées pour le calcul, soit 96% des réflexions possibles jusqu'à une résolution de $\sin(\theta)/\lambda = 0.76 \text{ \AA}^{-1}$. Les cartes de Fourier sont donc fiables.

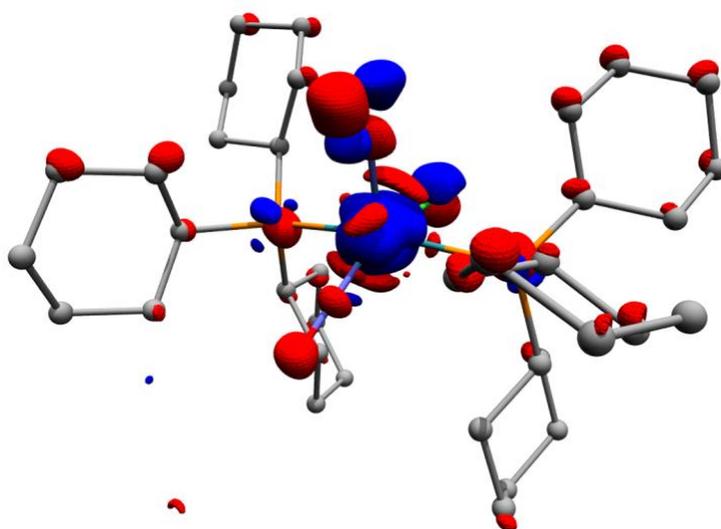


Figure I.4.13 : Carte 3D de photo-différence avec une iso-surface de $\pm 2,0 \text{ e\AA}^{-3}$ (négative en rouge et positive en bleu) à 10 K après irradiation à 405 nm. La carte est basée sur 12643 réflexions communes indépendantes mesurées entre le GS et l'état photo-induit.

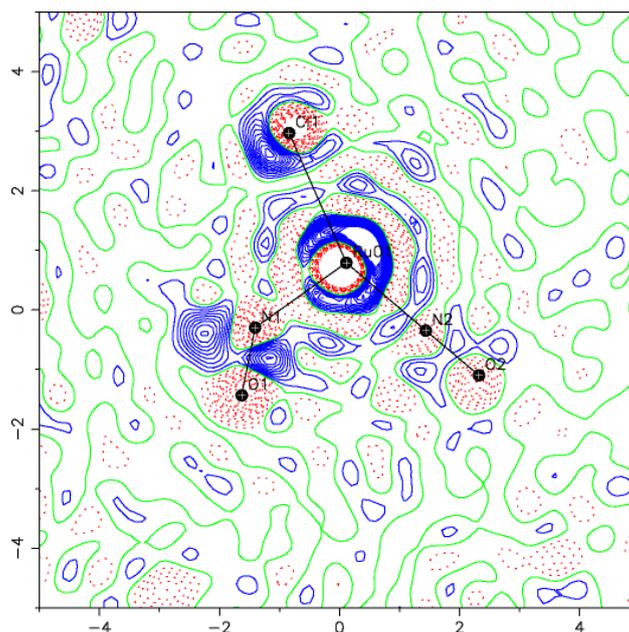


Figure I.4.14 : Section de la carte de photo-différence dans le plan Ru-N1-N2 avec un iso-contour de $\pm 0,5 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ (négatif en rouge et positif en bleu).

La carte de photo-différence montre plusieurs caractéristiques importantes. D'abord elle révèle une réorganisation structurale prononcée autour du ligand nitrosyle N1-O1 coudé, avec des indications claires de la présence prédominante de deux espèces moléculaires. Il s'agit, d'après les mesures infrarouges et les résultats du premier composé, de GS et PLI-1. On observe une forte différence négative de densité électronique aux positions de N1 et O1 du GS, alors que des pics positifs forts apparaissent. Ceci correspond à un changement d'orientation de N1-O1 similaire à celui qui a été observé dans $[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]\text{BF}_4$. La carte montre aussi clairement un léger déplacement de la molécule entière après irradiation, comme en témoignent les régions déficitaires en électrons (de couleur rouge) centrées sur les positions des atomes les plus lourds dans l'état fondamental (Ru et Cl) et les régions adjacentes où s'accumule de la densité électronique (en bleu). En particulier, une altération significative de l'atome central de Ru se produit. Sa densité électronique se déplace dans la direction opposée à l'atome N1 là où celle de l'atome de Cl se déplace légèrement vers le ligand nitrosyle N1-O1. De la même manière, tous les atomes C des cycles cyclohexane présentent une contribution faible mais systématique qui laisse penser à un déplacement global des cycles.

Pour ce qui est du ligand nitrosyle N2-O2 linéaire, une différence de densité électronique négative est détectée sur la position des deux atomes, ce qui indique quelques changements structuraux après irradiation. Deux pics positifs avec des hauteurs de 1,24 et 1,63eÅ⁻³, séparés par une distance d'environ 0,8 Å, peuvent être distingués entre N2 et O2. Cela pourrait correspondre à un état MS2 lié latéralement (« side-bonded ») du nitrosyle linéaire, et à l'état PLI-2, par analogie avec l'état MS2 bien connu des complexes mono-nitrosyle tels que [Fe(CN)₅NO]. La hauteur de la densité électronique est beaucoup plus faible que celle correspondant à l'état PLI-1, ce qui est en accord avec la population déduite de l'analyse infrarouge.

Le nombre de contours est différent entre les deux ligands. Ceci implique que la modification observée sur le ligand N2O2 n'est pas due à l'état PLI-1, qui ne touche que le ligand N1O1.

Le nombre de contours pour les caractéristiques autour du ligand N2-O2 reste assez faible. En effet, il est comparable aux différences engendrées par le déplacement du ruthénium central. Il n'est donc pas envisageable dans le cas présent d'aboutir à un modèle structural pour une nouvelle configuration du ligand linéaire, et donc pour l'état PLI-2. Ainsi, seuls les états GS et PLI-1 seront considérés pour l'affinement structural à suivre.

I.4.2.2.2 Analyse structurale le l'état PLI-1

Plusieurs stratégies d'affinement ont été effectuées, de manière semblable à la procédure utilisée pour déterminer la structure PLI-1 du composé apparenté $[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]\text{BF}_4$. Comme pour le premier composé, le meilleur affinement, basé sur des arguments chimiques et sur les paramètres d'accord statistique de la structure, est considéré ci-après.

Pour cet affinement, le modèle structural a été séparé en deux espèces, GS et PLI avec une population d'état photo-induit P_{PLI} affinée tel que $P_{\text{GS}} + P_{\text{PLI}} = 1$.

L'ensemble du GS est considéré comme un groupement rigide (groupe rigide 1) avec des positions atomiques de départ prises à partir de la structure moléculaire affinée du GS. Les paramètres de déplacement atomique ont été fixés aux valeurs de la structure du GS pour tous les atomes, sauf les atomes O1 et N1 du nitrosyle coudé qui ont été affinés avec des paramètres de déplacement atomique anisotrope. Pour le PLI, les positions des atomes Ru, Cl, O1 et N1 ont été affinées librement, et leurs paramètres de déplacement atomique affinés de manière anisotrope. Les atomes restants de la molécule ont été traités comme un groupement rigide (groupe rigide 2) en utilisant la structure moléculaire du GS. Les paramètres de déplacement atomique des atomes N1 et O1 dans la configuration PLI ont été contraints à avoir les mêmes valeurs que ceux affinés dans la configuration GS. La population affinée P_{PLI} obtenue est de 37(1)%.

L'hypothèse d'une configuration iso-nitrosyle dans l'état PLI-1 a été vérifiée, de la même manière que pour les deux composés précédents, mais n'a pas conduit à des paramètres de déplacement atomique raisonnables pour les atomes N1 et O1 (l'ellipsoïde résultant pour O1 étant défini non-positif).

Avec ce modèle, nous avons donc deux configurations pour le ligand NO coudé : une correspondant à la configuration de l'état fondamental (angle Ru-N1A-O1A de $136,71(14)^\circ$, $d(\text{Ru-N1A}) = 1,8699(17) \text{ \AA}$, $d(\text{N1A-O1A}) = 1,159(2) \text{ \AA}$) avec un facteur d'occupation affiné de 63(1)%, et une nouvelle configuration coudée avec un angle Ru-N1B-O1B de $118,7(4)^\circ$ ($d(\text{Ru-N1B}) = 1,958(6) \text{ \AA}$, $d(\text{N1B-O1B}) = 1,152(7) \text{ \AA}$), avec une population affinée de 37(1)%. Le modèle structural final affiné avec les deux entités moléculaires est représenté sur la figure I.4.15.

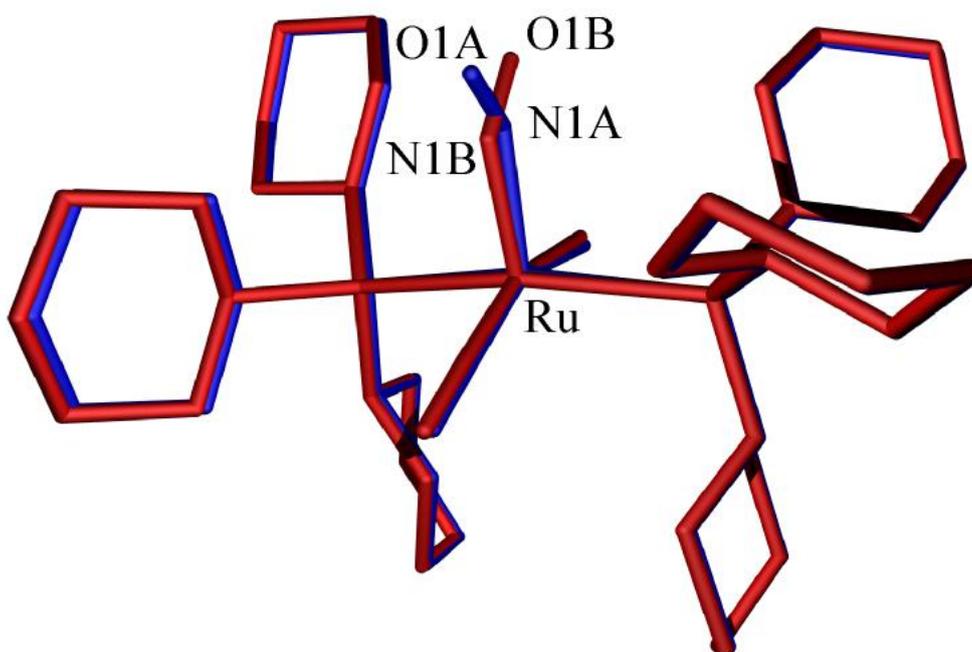


Figure I.4.15 : Modèle structural de l'état photo-induit, correspondant à une superposition d'une espèce GS en bleu traitée comme un groupe rigide (avec une population affinée de 63%) et d'une espèce PLI-1 en rouge (avec une population affinée de 37%) avec Ru, Cl, N1B et O1B librement affinés et les atomes restants traités comme un groupe rigide.

Il convient de souligner une fois de plus qu'un grand soin doit être apporté à l'analyse structurale d'un tel modèle où plusieurs espèces sont superposées. Il est à noter que la population d'états photo-induits obtenue suite à notre expérience de diffraction sur monocristal est bien inférieure au maximum obtenu lors de notre mesure infrarouge sur poudre microcristalline dispersée en KBr. Ceci est dû à la profondeur de pénétration limitée de la lumière dans le monocristal sélectionné. En raison du désordre structural, le pouvoir diffractant intrinsèque du composé est limité, ce qui nous a contraint à choisir un échantillon assez large. Les détails cristallographiques sont donnés dans le tableau I.4.1. Le modèle structural résultant de l'état photo-induit est représenté sur la figure I.4.16.

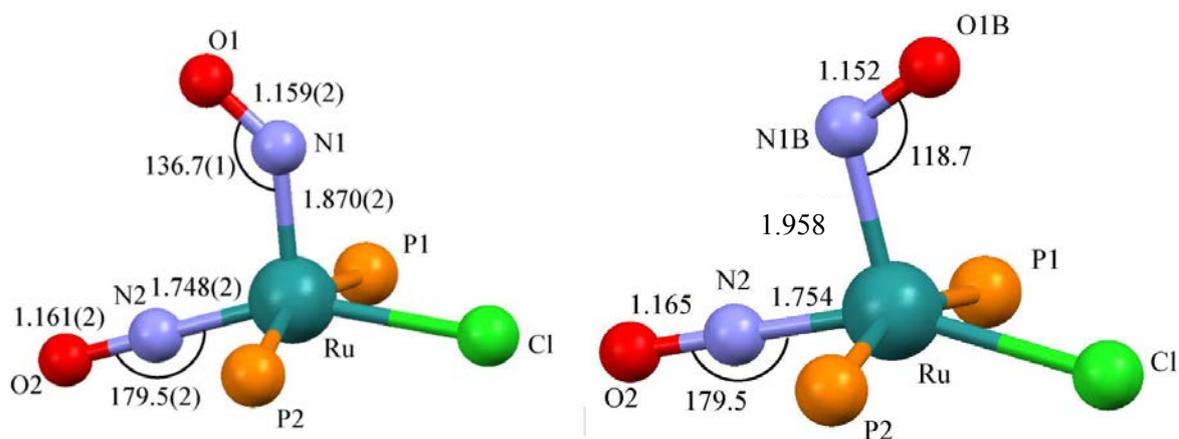


Figure I.4.16 : Modèles structuraux de l'état GS (à gauche) et de l'état PLI-1 (à droite) de $[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}]\text{BF}_4$.

Selon les vides dans l'empilement cristallin, la rotation du ligand N1-O1 n'est pas entravée par des effets stériques, comme le montre la figure I.4.17.

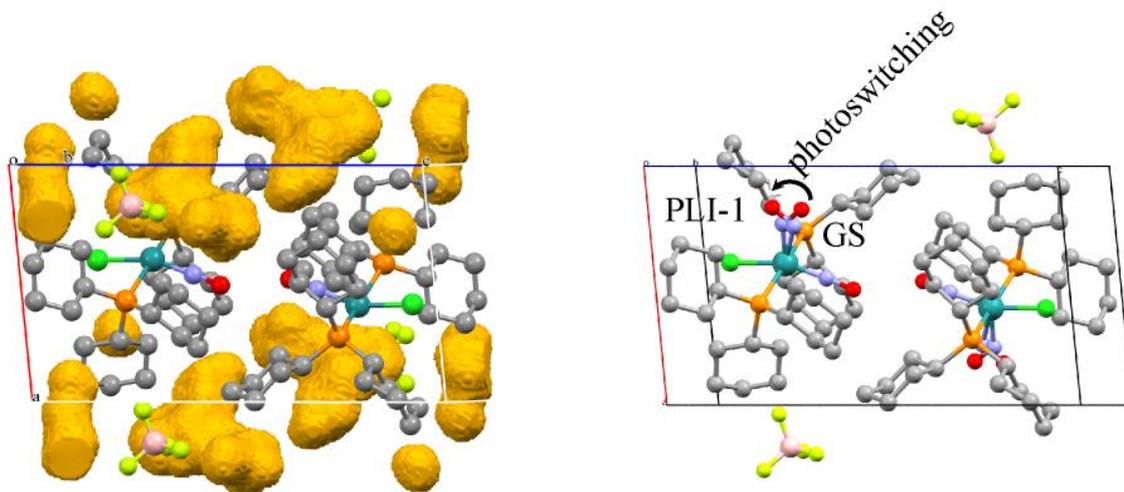


Figure I.4.17 : Empilement cristallin de la maille élémentaire de $[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}]\text{BF}_4$, montrant les volumes vides (à gauche) calculés sur toute la structure GS et en éliminant le ligand nitrosyle N1-O1 (sonde d'un rayon de $0,8 \text{ \AA}$, espacement des grilles de $0,1 \text{ \AA}$). A droite : réorganisation structurale du ligand N1-O1 lors de la photo-commutation de GS à PLI-1. La voie de la photo-commutation correspond au plus grand vide accessible, elle n'est pas entravée par des effets stériques.

Ainsi, l'état PLI-1 de $[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}]\text{BF}_4$ se caractérise par :

- une rotation du nitrosyle coudé N1-O1
- un allongement de la distance Ru-N1
- un changement de l'angle N1-Ru-Cl

En conséquence, on peut conclure que la nature de PLI-1 et ses caractéristiques structurales sont identiques pour les deux complexes VOC-5 étudiés.

I.4.2.3 Signature structurale de l'état PLI-2

Bien que nous ayons déterminé la structure moléculaire de l'état PLI-1, nous n'avons pas encore affiné celle de l'état PLI-2. Notre hypothèse est que cet état correspond à une nouvelle configuration coude pour le ligand nitrosyle linéaire. La mesure précédente ne nous a pas permis de converger vers un modèle pour une configuration « MS2 » pour N₂-O₂. Afin d'y parvenir, nous avons réitéré l'expérience de photo-cristallographie, avec un temps d'irradiation plus long et un échantillon de taille plus réduite. Nous espérons ainsi atteindre une population plus importante pour l'état PLI-2. De plus, la première collecte de données s'est faite sur un cristal légèrement détérioré, il est donc légitime d'attendre de meilleures données dans ce second essai.

Il est intéressant de noter qu'il était également envisageable d'isoler l'état PLI-2 grâce à une remontée en température. En effet, les états PLI-1 et PLI-3 relaxent thermiquement dans la gamme 20-60 K, alors que l'état PLI-2 relaxe dans la gamme 120-150 K. Ainsi, après une remontée en température à 70 K, seul l'état PLI-2 devrait subsister. Ceci nous permettrait de mesurer la superposition de deux états (GS + PLI-2), et non de quatre comme précédemment. L'affinement structural serait alors bien plus aisé. Une telle mesure a été tentée, mais n'a pas abouti, à cause de problèmes (destructifs) de givre sur l'échantillon. En effet, malgré un système de bouclier d'azote autour du flux d'hélium, l'importante humidité à l'intérieur de la cage du diffractomètre a empêché ce protocole d'aboutir.

Un nouvel échantillon a été irradié à 10 K avec une diode laser 405 nm ($P = 70$ mW) pendant 45 minutes dans le noir, jusqu'à ce que l'état photo-stationnaire soit atteint. Une collecte complète de données a été effectuée. 26 190 réflexions (13 356 uniques) ont été mesurées jusqu'à un maximum de résolution de $\sin(\theta)/\lambda = 0.77 \text{ \AA}^{-1}$ ($R_{\text{int}} = 0.0533$). Une correction d'absorption numérique a été effectuée. Les données cristallographiques sont reportées dans le tableau I.4.1, dans la colonne Photo-induit 2.

I.4.2.3.1 Carte de photo-différence

Les réflexions indépendantes communes entre les deux états ont été utilisées pour calculer les cartes de photo-différence expérimentales. 12 747 réflexions indépendantes communes ont été utilisées pour le calcul, soit 95% des réflexions possibles jusqu'à une résolution de $\sin(\theta)/\lambda = 0.77 \text{ \AA}^{-1}$. Les cartes de Fourier sont donc fiables.

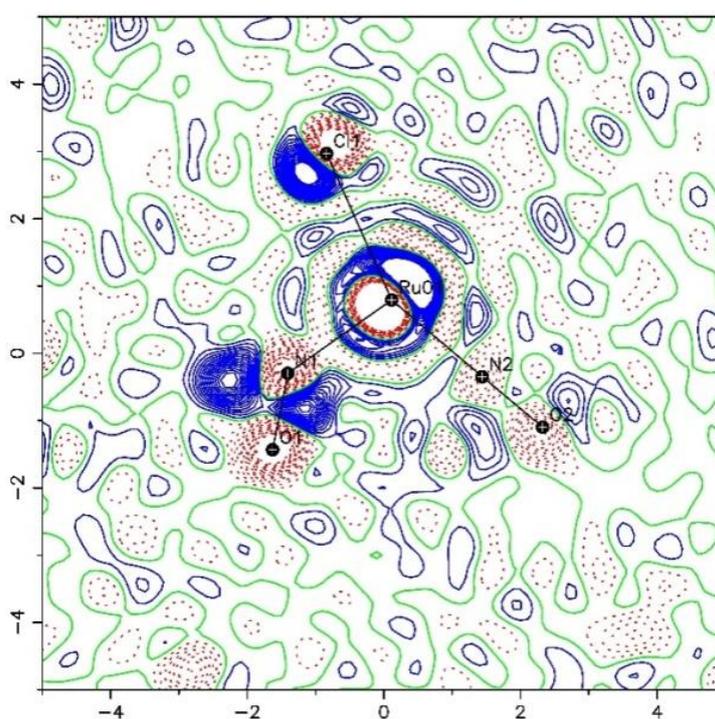


Figure I.4.18 : Carte de photo-différence dans le plan Ru-N1-N2 avec un iso-contour de $\pm 0,5 \text{ e\AA}^{-3}$ (négatif en rouge et positif en bleu).

Nous retrouvons dans cette carte les particularités observées lors de notre précédente mesure :

- Les atomes lourds de la structure, comme Ru ou Cl, présentent d'importants dipôles de densité électronique, ce qui indique leur déplacement et donc une réorganisation de la molécule entière.
- Le ligand N1-O1 coudé présente la signature de l'état PLI-1 dont la structure a été affinée précédemment.

Contrairement à la première mesure sur ce composé, le ligand N2-O2 linéaire présente ici une signature claire d'une nouvelle configuration, que nous assignons à l'état PLI-2 caractérisé en spectroscopie infrarouge. Des pics de densité électronique négative (en rouge) sont présents sur les atomes N2 et O2, alors que des pics positifs (en bleu) sont présents aux environs. Cette réorganisation structurale est similaire à celle observée dans le deuxième composé de cette étude, de la famille TBPY-5, où un des deux ligands linéaires adopte une configuration coudée. Il ne s'agit donc pas d'une configuration « side bonded » similaire aux MS2 des complexes mono-nitrosyles, comme nous en avons formulé l'hypothèse.

I.4.2.3.2 Analyse structurale de l'état PLI-2

La structure de l'état photo-induit a été affinée par la méthode des moindres carrés sur la matrice pondérée complète en utilisant le programme SHELXL97 (Sheldrick, 2008). Plusieurs stratégies d'affinement ont été effectuées, le meilleur affinement (basé sur des arguments chimiques et sur les paramètres d'accord statistique de la structure) est considéré ci-après.

Pour cet affinement, nous considérons la présence de trois espèces moléculaires superposées, et de deux configurations pour chacun des deux ligands nitrosyles. Le déplacement de la molécule entière étant minime, il est impossible de séparer chaque contribution en dehors des ligands NO. Ainsi, tous les atomes sauf Ru, Cl et les deux ligands NO ont été considérés comme un groupe rigide avec des positions atomiques de départ prises à partir de la structure moléculaire du GS. Les paramètres de déplacement atomique de ces atomes ont été affinés de manière anisotrope. Les atomes de Ru et de Cl ont quant à eux été affinés librement avec des paramètres de déplacement atomique anisotropes.

Le nitrosyle N1-O1 coudé a été fractionné en deux configurations :

- Une configuration N1A-O1A correspondant à celle du GS. Les positions atomiques ont été affinées au sein du groupement rigide cité plus haut. Le taux d'occupation de ce ligand est noté P_{N1AO1A} .
- Une configuration N1B-O1B correspondant à celle du PLI-1. Les positions atomiques ont été affinées librement. Le taux d'occupation de ce ligand est noté P_{N1BO1B} .

Les paramètres de déplacement atomique de N1B et O1B ont été contraints à avoir les mêmes valeurs que celles affinées de N1A et O1A. Les deux ont été affinés de manière isotrope. La population affinée P_{N1BO1B} est de 56 (1)% en utilisant la contrainte $P_{N1AO1A} + P_{N1BO1B} = 1$.

Le nitrosyle N2-O2 linéaire a été traité de la même manière avec :

- Une configuration N2A-O2A correspondant à celle du GS. Les positions atomiques ont été affinées au sein du groupement rigide. Le taux d'occupation est noté P_{N2AO2A} .
- Une configuration N2B-O2B correspondant à celle du PLI-2. Les positions atomiques ont été affinées librement. Le taux d'occupation est noté P_{N2BO2B} .

Les paramètres de déplacement atomique ont été affinés de manière isotrope et contraints à avoir la même valeur sur les deux configurations. La population affinée P_{N2BO2B} est de 21 (1)% en utilisant la contrainte $P_{N2AO2A} + P_{N2BO2B} = 1$.

Si on ne considère que trois espèces pour notre modèle tel que :

- GS avec N1A-O1A et N2A-O2A
- PLI-1 avec N1B-O1B et N2A-O2A
- PLI-2 avec N1A-O1A et N2B-O2B

Alors les populations de chacun des états valent :

- $P_{PLI-1} = P_{N1BO1B} = 56$ (1)%
- $P_{PLI-2} = P_{N2BO2B} = 21$ (1)%
- $P_{GS} = 1 - P_{PLI-1} - P_{PLI-2} = 23$ (1)%

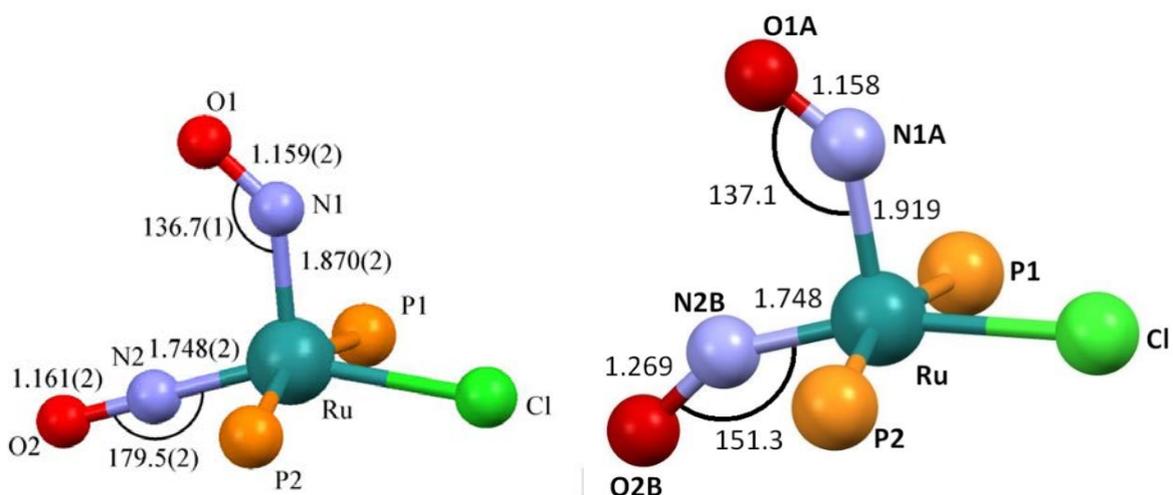


Figure I.4.19 : Modèles structuraux de l'état GS (à gauche) et de l'état PLI-2 (à droite) de $[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}]\text{BF}_4$.

L'hypothèse des configurations iso-nitrosyles dans les deux ligands a été explorée, mais n'a pas permis d'obtenir de meilleurs paramètres de déplacement atomique pour les atomes N et O, ni de meilleurs facteurs d'accord statistique. Il est à noter que l'analyse et l'interprétation d'une telle structure avec au moins trois espèces moléculaires superposées doivent être faites avec un grand soin. En effet, les positions atomiques, les paramètres de déplacement atomique et donc les distances et les angles dans la structure peuvent être facilement interprétés de façon erronée.

Comme on peut le voir sur la figure I.4.19, notre modèle structural pour l'état PLI-2 présente un nitrosyle N2-O2 coudé faisant face au fond de la pyramide à base carrée avec un angle de 151.3 °, alors qu'il était presque parfaitement linéaire (179.5°) dans le GS. De plus, la distance N2-O2 est plus grande que dans la GS, allant de 1.161 Å à 1.269 Å. La distance Ru-N2 reste inchangée. La distance Ru-N1 semble plus longue que dans le GS, mais cela est certainement dû au fait que ce modèle a été extrait d'un affinement fractionné où l'espèce moléculaire PLI-1 était présente, et la distance Ru-N1 dans cet état est connue pour être plus longue. Il est important d'insister sur le fait que la position de Ru a été librement affinée en tant que position moyenne de trois espèces moléculaires, les distances et les angles impliquant cet atome (presque tous) doivent être pris avec attention. Les comparaisons de distances et des angles entre GS, PLI-1 et PLI-2 sont listées dans le tableau I.4.2.

	GS	PLI-1	PLI-2
Ru-Cl	2.3775(4)	2.3357(8)	2.3357(8)
Ru-P1	2.4555(5)	2.4471	2.4471
Ru-P2	2.4803(5)	2.4711	2.4711
Ru-N1	1.8699(17)	2.008(7)	1.9184
Ru-N2	1.7481(15)	1.7482	1.747(15)
N1-O1	1.159(2)	1.091(8)	1.1583
N2-O2	1.1607(19)	1.1597	1.28(2)
Ru-N1-O1	136.71(14)	116.0(6)	137.1
Ru-N2-O2	179.53(16)	177.9	150(2)
P1-Ru-P2	163.356(17)	165.6	165.6
Cl-Ru-N1	101.97(5)	111.41(19)	99.48(3)
Cl-Ru-N2	154.30(6)	158.86(4)	163.1(6)

Tableau I.4.2 : Comparaison de distances et angles sélectionnés entre le GS, l'état PLI-1 et l'état PLI-2 du complexe $[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}]\text{BF}_4$.

I.4.2.4 Signature structurale de l'état PLI-3

Grâce aux mesures de spectroscopie infrarouge, nous savons qu'il est possible d'isoler l'état PLI-3 en irradiant le composé avec une diode laser 405 nm (qui peuple les 3 PLIs) puis avec une 660 nm (qui dépeuple PLI-1 et PLI-2 mais pas PLI-3). Nous savons également que cet état PLI-3 relaxe thermiquement vers les états PLI-1 et PLI-2 simultanément dans la gamme 20-60 K. Nous avons formulé l'hypothèse que cet état PLI-3 correspond à une molécule disposant de la configuration caractéristique du PLI-1 pour le ligand N1-O1 (coudé dans le GS) et de la configuration caractéristique du PLI-2 pour le ligand N2-O2 (linéaire dans le GS), c'est-à-dire qu'il s'agit d'un état avec une double photo-isomérisation. Afin de valider cette hypothèse, une troisième mesure de diffraction des rayons X a été effectuée.

L'échantillon de la mesure précédente, toujours dans son état photo-stationnaire (405 nm) à 10 K, a été irradié avec une diode laser 660 nm pendant 20 minutes afin d'isoler l'état PLI-3. Une nouvelle collecte complète de données de diffraction a été faite dans ce nouvel état photo-stationnaire. 25 632 réflexions (13 263 uniques) ont été mesurées jusqu'à un maximum de résolution de $\sin(\theta)/\lambda = 0.77 \text{ \AA}^{-1}$ ($R_{\text{int}} = 0.0658$). Une correction d'absorption numérique a été effectuée.

La structure exacte de l'état PLI-3 ne pourra pas être déterminée, en raison de la faible population de ce dernier (moins de 5% d'après les mesures de spectroscopie infrarouge). La carte de photo-différence sera tout de même discutée.

I.4.2.4.1 Carte de photo-différence

12 696 réflexions indépendantes communes ont été utilisées pour le calcul de la carte de photo-différence, soit 95% des réflexions possibles jusqu'à une résolution de $\sin(\theta)/\lambda = 0.77 \text{ \AA}^{-1}$. Les cartes de Fourier sont donc fiables.

Comme le montre la figure I.4.20, des caractéristiques de PLI-1 peuvent être observées à proximité du nitrosyle N1-O1. Bien que ce ne soit pas aussi clair, les caractéristiques autour du ligand N2-O2 ressemblent à ce que nous pouvions observer avec une faible population de PLI-2. Le nombre de contour autour du ligand N1O1 est plus faible que pour la carte de photo-différence après irradiation à 405 nm (figure I.4.14), ce qui nous indique que nous avons bien dépeuplé l'état PLI-1. Enfin, le nombre de contours autour du ligand N1O1 est proche du nombre de contours autour du ligand N2O2. Ces résultats nous amènent à penser que nous sommes en présence d'une espèce moléculaire avec ses deux ligands commutés, et valident ainsi nos hypothèses concernant l'état PLI-3 : il s'agit bien d'un double photo-isomère.

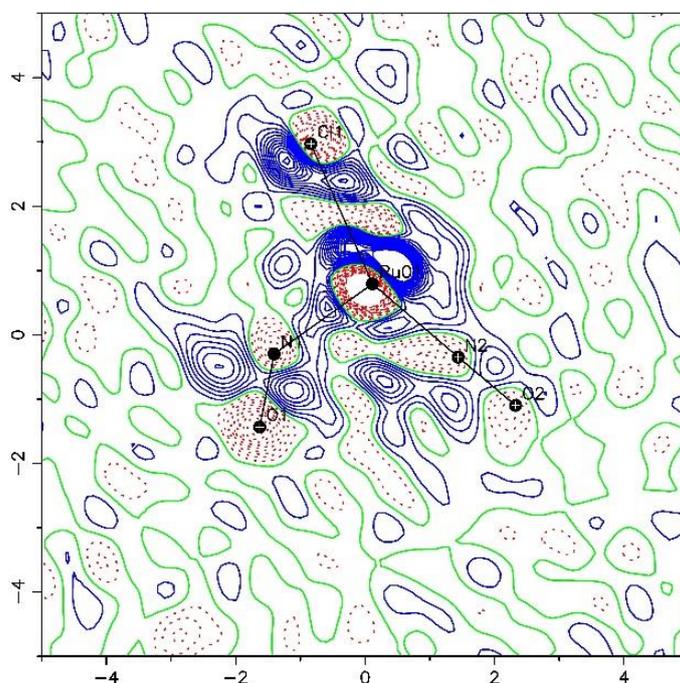


Figure I.4.20 : Carte de photo-différence de l'état irradié 405-660 nm dans le plan Ru-N1-N2 avec un iso-contour de $\pm 0,5 \text{ e\AA}^{-3}$ (négatif en rouge et positif en bleu).

I.4.3 Conclusion

Lors de cette étude sur le complexe $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PCy}_3)_2]\text{BF}_4$, nous avons caractérisé trois isomères de liaison photo-induits. La spectroscopie infrarouge nous a permis de déterminer leur comportement en fonction de la température et de la longueur d'onde d'irradiation, ainsi que les liens réactionnels entre ces derniers. Les structures des trois PLIs ont été déterminées avec des techniques photo-cristallographiques. La figure I.4.21 résume les résultats de cette partie.

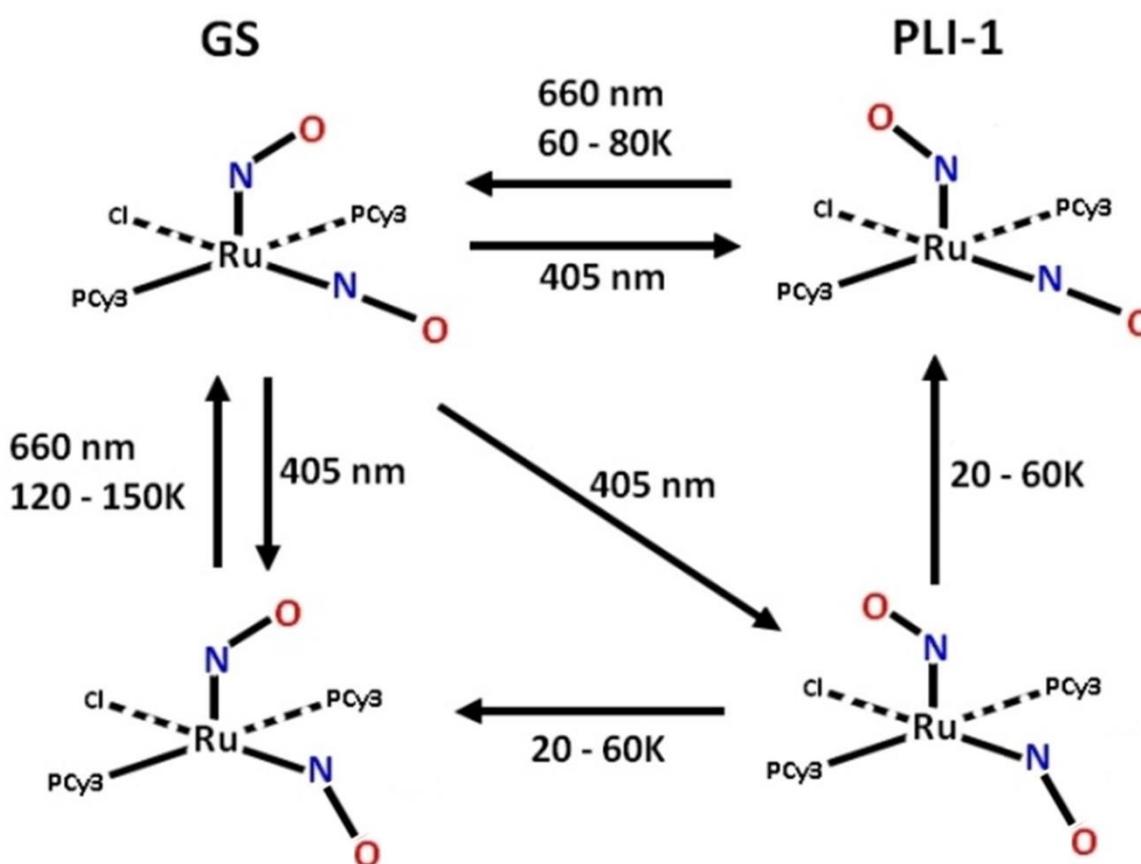


Figure I.4.21 : Schéma récapitulatif des différents isomères caractérisés lors de cette étude : GS, PLI-1, PLI-2 et PLI-3 du complexe $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PCy}_3)_2]\text{BF}_4$. Les flèches indiquent les longueurs d'ondes d'irradiation pour photo-induire les différents états, ainsi que les températures de relaxation de ces derniers.

I.5 Conclusion

Le but de ce travail était d'explorer les mécanismes de photo-commutation des complexes de ruthénium di-nitrosyle. Nous avons dans un premier temps séparé les composés $\{\text{Ru}(\text{NO})_2\}^8$ en deux familles en fonction de leur géométrie : vOC-5 et TBPY-5. Si nous généralisons les résultats obtenus sur les 3 composés étudiés à ces deux conformations, voici ce que ce travail nous a appris.

I.5.1 Conformation vOC-5

Cette conformation s'apparente à une pyramide à base carrée distordue. Dans leur état fondamental, ces complexes disposent d'un ligand NO linéaire à un des coins de la pyramide, et un ligand coudé à l'apex de la pyramide. L'angle Ru-N-O du ligand linéaire vaut entre 175° et 180° et celui du ligand coudé entre 135° et 150° . La différence d'angle ΔRuNO vaut alors entre 26° et 44° pour cette géométrie. En spectroscopie infrarouge, la bande de vibration symétrique se trouve entre 1785 et 1842 cm^{-1} et la bande antisymétrique se trouve quant à elle entre 1681 et 1765 cm^{-1} . Vu le comportement des bandes lors des différentes illuminations on peut associer la bande de vibration symétrique majoritairement au ligand linéaire et la bande antisymétrique majoritairement au ligand coudé. La différence de fréquence $\Delta\nu(\text{NO})$ entre les deux bandes de vibration vaut alors entre 71 et 157 cm^{-1} pour cette géométrie.

Plusieurs conclusions peuvent être tirées de l'étude de cette famille de composés.

I.5.1.1 Généralisation de l'état PLI-1 dans la famille vOC-5

La principale caractéristique structurale du PLI-1 est une configuration coudée avec un angle Ru-N1B-O1B beaucoup plus faible que pour le GS. De plus, le ligand NO coudé est tourné dans la direction du Cl contrairement à celle du ligand de NO linéaire comme dans la configuration du GS. Comme le montre le tableau I.5.1, presque toutes les distances atomiques et les angles de la première sphère de coordination du Ru sont modifiés par l'isomérisation. Comme pour le GS, l'atome de Ru est situé dans une pyramide à base carrée (VOC-5) déformée, et est déplacé d'une distance d_{Ru} du plan basal. Cette distance d_{Ru} est plus petite dans le PLI-1 par rapport au GS. Ceci correspond à une régularisation de la géométrie pyramidale à base carrée. La distance Ru-Cl est raccourcie dans le PLI-1, les angles Cl-Ru-N1 et Cl-Ru-N2 augmentent. Une inspection minutieuse du tableau I.5.2 montre que toutes ces caractéristiques sont communes aux complexes $[Ru(NO)_2(PCy_3)_2Cl]BF_4$ et $[Ru(NO)_2(PPh_3)_2Cl]BF_4$ dans l'état PLI-1. On peut considérer que cette réorganisation structurale est la signature exacte de l'isomère photo-induit PLI-1. La déformation structurale est illustrée schématiquement dans la figure I.5.1.

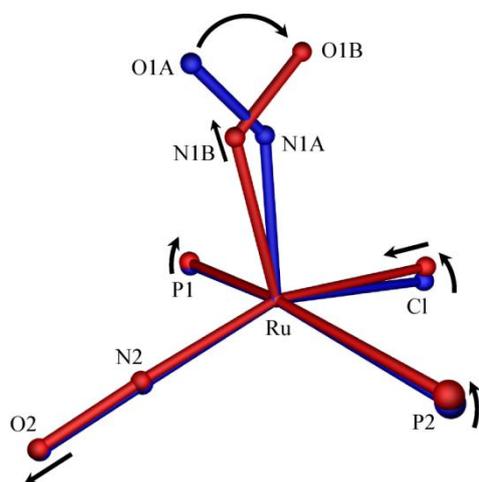


Figure I.5.1. Représentation schématique de la distorsion structurale caractéristique de la photo-commutation de GS à PLI-1 dans les complexes bi-phosphanes pentacoordinés $[Ru(NO)_2(PR_3)_2X]^+$ avec une géométrie pyramidale à base carrée (VOC-5).

Tableau I.5.1 : Comparaison des distances (Å) et angles (°) les plus pertinents pour GS et PLI-1 de $[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}]\text{BF}_4$ et $[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]\text{BF}_4$.

	$[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}]\text{BF}_4$			$[\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]\text{BF}_4$		
	GS	PLI-1	$\Delta(\text{PLI-1} - \text{GS})$	GS	PLI-1	$\Delta(\text{PLI-1} - \text{GS})$
Ru-Cl	2.3775(4)	2.351(6)	-0.026(6)	2.3520(3)	2.331(5)	-0.021(5)
Ru-P1	2.4555(5)	2.439(4)	-0.016(4)	2.4512(4)	2.442(4)	-0.009(4)
Ru-P2	2.4803(5)	2.479(5)	-0.001(5)	2.4436(7)	2.457(4)	+0.013(5)
Ru-N1	1.8699(17)	1.958(6)	+0.088(8)	1.881(1)	2.13(1)	+0.25(1)
Ru-N2	1.7481(15)	1.757(5)	+0.009(7)	1.762(1)	1.729(5)	-0.033(6)
N1-O1	1.159(2)	1.152(7)	-0.007(9)	1.164(1)	1.06(3)	-0.10(3)
N2-O2	1.1607(19)	1.164(5)	+0.003(7)	1.145(1)	1.145(5)	+0.000(6)
Ru-N1-O1	136.71(14)	118.7(4)	-18.0(5)	133.88(9)	109(1)	-25(1)
Ru-N2-O2	179.53(16)	177.1(3)	-2.4(5)	178.5(1)	175.0(3)	-3.5(4)
P1-Ru-P2	163.356(17)	166.6(2)	+3.2(2)	172.97(1)	171.7(2)	-1.3(2)
Cl-Ru-N1	101.97(5)	108.0(2)	+6.0(2)	106.06(4)	109.5(5)	+3.4(5)
Cl-Ru-N2	154.30(6)	160.9(2)	+6.6(3)	151.50(1)	158.4(2)	+6.9(2)
d_{Ru}	0.342(2)	0.218(4)	-0.124(4)	0.361(2)	0.295(4)	-0.066(4)

Ces modifications structurales se reflètent en spectroscopie infrarouge par un déplacement de 4 à 6 cm^{-1} vers les hautes fréquences de la bande symétrique et un déplacement de 20 à 35 cm^{-1} vers les basses fréquences de la bande antisymétrique.

Le premier processus de photo-excitation correspond à un transfert de charges partant des orbitales d occupées du métal vers les orbitales $\pi^*(\text{NO})$ anti-liantes vides. Ce transfert réarrange la densité électronique de tout le fragment Cl-Ru-(NO)_2 . Le déplacement de la bande de vibration antisymétrique $\nu(\text{NO})$ est lié à un affaiblissement des liaisons Ru-N1 et N1-O1 , caractérisé par son allongement dans l'état PLI-1. Il est à noter qu'un tel allongement Ru-N dans l'état PLI a été systématiquement rapporté pour les complexes mono-nitrosyles dans les états MS1 et MS2 à partir d'analyses photo-cristallographiques et confirmés par des calculs DFT. Le raccourcissement des distances Ru-Cl semble également être une caractéristique. En effet un raccourcissement systématique de la distance Ru-Y a été rapporté, avec un ligand Y trans au Ru-NO dans les complexes de ruthénium octaédriques.

I.5.1.2 Généralisation de l'état PLI-2 dans la famille vOC-5

La principale caractéristique structurale de PLI-2 est une nouvelle configuration pour le ligand linéaire. Dans cet état, le ligand se retrouve coudé et se tourne vers l'halogène. Ce changement est accompagné d'un allongement de la distance N2-O2. Ces changements structuraux se reflètent en spectroscopie infrarouge par un grand décalage (95 et 51 cm^{-1}) vers les hautes fréquences de la bande caractéristique du mode de vibration antisymétrique. L'apparition de cette nouvelle bande est accompagnée par un épaulement sur la bande du mode symétrique (décalages de -8 et +20 cm^{-1}).

Bien que seul un des deux composés ait donné lieu à un modèle structural pour cet état métastable, la spectroscopie infrarouge nous indique que PLI-2 est bien présent dans les deux cas.

I.5.1.3 Preuve d'une double photo-isomérisation

L'état PLI-3 du composé $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PCy}_3)_2]\text{BF}_4$ est la preuve de la possibilité d'une double photo-isomérisation, c'est-à-dire la présence d'une molécule avec ses deux ligands nitrosyles photo-commutés. Les cartes de photo-différences après avoir isolé PLI-3 de PLI-1 et PLI-2 ne laissent aucun doute quant à la nature structurale de cet état métastable. Cet état PLI-3 se caractérise par un décalage de 26 cm^{-1} vers les hautes fréquences du mode symétrique et un décalage vers les basses fréquences de 58 cm^{-1} du mode antisymétrique.

Rien ne nous permet d'affirmer que l'état PLI-3 du composé $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ est aussi une double photo-isomérisation. En effet, ce dernier est caractérisé en spectroscopie infrarouge par un décalage de -58 cm^{-1} pour le mode symétrique et un décalage de +89 cm^{-1} pour le mode antisymétrique, ce qui ne correspond pas aux caractéristiques du PLI-3 de $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PCy}_3)_2]\text{BF}_4$. De plus, cet état PLI-3 n'a pas été détecté par diffraction des rayons X. Ainsi, nous nous abstenons de généraliser l'état PLI-3 et la double photo-isomérisation à la famille vOC-5.

I.5.2 Conformation TBPY-5

Cette conformation s'apparente à une bipyramide trigonale distordue. Dans le GS, ces complexes disposent de deux ligands NO linéaires. L'angle Ru-N1-O1 vaut entre 165° et 171° et Ru-N2-O2 entre 162° et 167°. Pour ce groupe, $\Delta RuNO$ vaut entre 0 et 7.2°. En spectroscopie infrarouge, la fréquence de la bande symétrique vaut entre 1788 et 1817 cm^{-1} , et celle de la bande antisymétrique entre 1751 et 1776 cm^{-1} . La différence de fréquence $\Delta\nu(NO)$ vaut alors entre 28 et 41 cm^{-1} .

Un seul isomère de liaison a été caractérisé pour cette famille. Cet état PLI correspond à une nouvelle configuration coudée pour l'un des deux ligands linéaires. Le ligand est alors tourné vers l'halogène. En spectroscopie infrarouge, de changement structural s'accompagne d'un grand décalage (-123 cm^{-1} dans le cas étudié) vers les basses fréquences du mode antisymétrique. Il est notable que cet état PLI s'approche de l'état PLI-1 de la famille vOC-5, avec un ligand coudé tourné vers l'halogène et un ligand linéaire.

L'absence d'autres isomères de liaison peut s'expliquer de plusieurs manières :

- Aucun autre état métastable n'existe.
- D'autres états métastables existent, mais aucun chemin réactionnel ne permet de les atteindre.
- D'autres états métastables existent, mais leur durée de vie est plus faible que la résolution temporelle des techniques de caractérisation utilisées dans cette étude.
- Le retro transfert sous irradiation (de ces potentiels PLI vers le GS) est plus efficace que le transfert depuis le GS. Ceci peut être dû au chevauchement de plusieurs bandes d'absorption.

Pour explorer ces pistes, plusieurs techniques peuvent être envisagées :

- La spectroscopie d'absorption UV-visible à basse température (10 K), afin de connaître la position des bandes d'absorption pour chacun des états (GS, PLI) et détecter d'éventuels chevauchements à l'origine d'un retro-transfert.
- La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) à basse température. Cette technique pourrait détecter des transferts vers d'autres états PLI.
- Des calculs DFT pourraient permettre de déterminer le diagramme énergétique du composé et de cartographier les différents états métastables.
- La spectroscopie UV-visible, Infrarouge, ou la diffraction des rayons X **résolue en temps**. Ceci permettrait de détecter des états métastables de faible durée de vie. La diffraction des rayons X résolue en temps sur des composés photo-commutables fait l'objet de la seconde partie de ce travail de thèse.

I.5.3 Géométrie des états PLIs

A l'issue de son étude systématique sur les 14 composés di-nitrosyles, Gallien *et al.* a conclu plusieurs choses. D'abord, ces composés se séparent en deux géométries distinctes, ν OC-5 et TBPY-5. Ensuite, il existe un lien entre les valeurs des angles des ligands nitrosyles, et les fréquences des bandes infrarouges des modes de vibrations symétriques et antisymétriques des NO. Ainsi, si on trace la différence angulaire $\Delta RuNO$ entre Ru-N1-O1 et Ru-N2-O2 en fonction de la différence en nombre d'onde $\Delta \nu(NO)$ entre les bandes de vibration, on distingue deux groupes de points, correspondant aux deux géométries. Si on trace ce graphique en ajoutant les données issues de notre travail sur les états PLIs, on obtient la figure I.5.2.

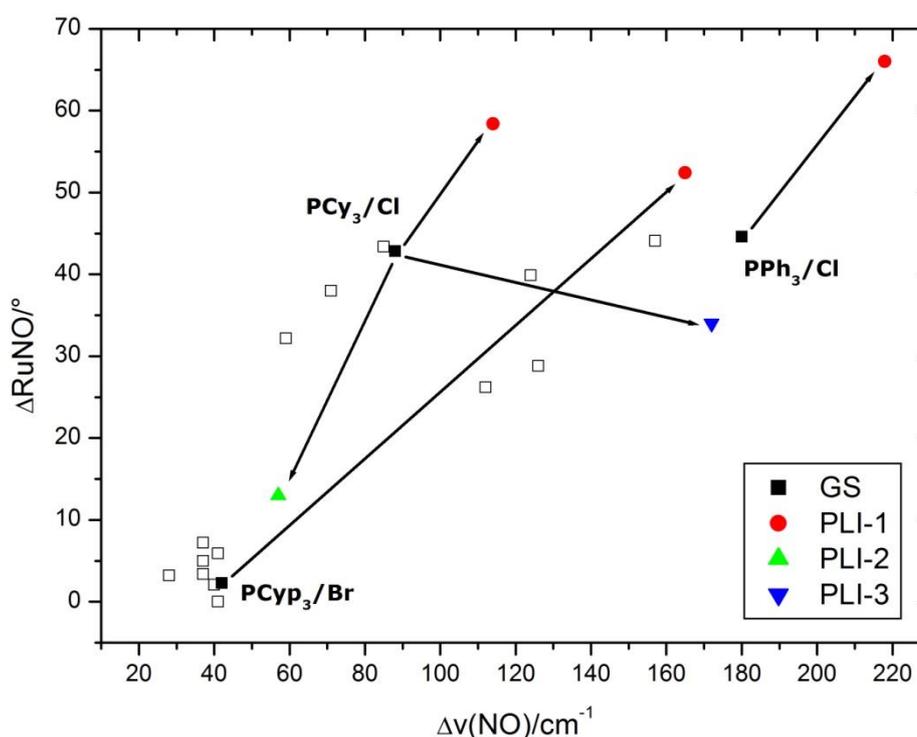


Figure I.5.2 : Différence angulaire $\Delta RuNO$ entre Ru-N1-O1 et Ru-N2-O2 en fonction de la différence en nombre d'onde $\Delta \nu(NO)$ entre les bandes de vibration caractéristiques du couplage symétrique et antisymétrique des deux nitrosyles. Les carrés blancs représentent les données de Gallien *et al.*.

On peut voir sur la figure I.5.2 que les conclusions de Gallien *et al.* ne s'appliquent pas aux états PLIs. L'état PLI-1 de $[\text{RuBr}(\text{NO})_2(\text{PCyp}_3)_2]\text{BF}_4$, composé TBPY-5, se rapproche des caractéristiques des composés $\nu\text{OC-5}$. De la même manière, l'état PLI-2 de $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PCy}_3)_2]\text{BF}_4$, composé $\nu\text{OC-5}$, tend vers des caractéristiques des composés TBPY-5. Ainsi, il est peu prudent d'émettre des hypothèses structurales pour des états PLIs à partir de données de spectroscopie infrarouge seules.

I.5.4 Discussion

Avec ce travail, nous avons prouvé qu'il est possible de commuter les deux ligands nitrosyles d'une même molécule indépendamment. Nous avons également vu qu'il est possible de commuter les deux ligands d'une même molécule. Ces cas ont été observés dans des molécules ayant une conformation $\nu\text{OC-5}$. Dans le cas de la conformation TBPY-5, seul un des deux ligands est commuté. Nous avons formulé l'hypothèse que la commutation d'un des ligands « verrouille » les autres chemins réactionnels.

Cette étude nous a beaucoup appris sur les mécanismes de photo-commutation des ligands nitrosyles dans les complexes avec plusieurs ligands NO. Nous avons également mis en valeur cette approche expérimentale qui allie habilement la spectroscopie infrarouge et la photo-cristallographie. Par la suite, il peut être envisagé d'utiliser cette méthode pour étudier d'autres complexes di-nitrosyles.

Les résultats de cette étude sont résumés dans le tableau I.5.2.

		GS	PLI-1	PLI-2	PLI-3	stabilité
[RuCl(NO)₂(PPh₃)₂]BF₄		vOC-5 	$\Delta v_{\text{asym}}(\text{NO}) = -33\text{cm}^{-1}$ $\Delta v_{\text{sym}}(\text{NO}) = +5\text{cm}^{-1}$ 	$\Delta v_{\text{asym}}(\text{NO}) = +95\text{cm}^{-1}$ $\Delta v_{\text{sym}}(\text{NO}) = -8\text{cm}^{-1}$ <p>Hypothèse :</p>	$\Delta v_{\text{asym}}(\text{NO}) = +89\text{cm}^{-1}$ $\Delta v_{\text{sym}}(\text{NO}) = -58\text{cm}^{-1}$	PLI-2 < PLI-3 < PLI-1
[RuBr(NO)₂(PCyp₃)₂]BF₄		TBPY-5 	$\Delta v_{\text{asym}}(\text{NO}) = -123\text{cm}^{-1}$ 	Aucun état PLI-2 détecté	Aucun état PLI-3 détecté	
[RuCl(NO)₂(PCy₃)₂]BF₄		vOC-5 	$\Delta v_{\text{asym}}(\text{NO}) = -20\text{cm}^{-1}$ $\Delta v_{\text{sym}}(\text{NO}) = +6\text{cm}^{-1}$ 	$\Delta v_{\text{asym}}(\text{NO}) = +51\text{cm}^{-1}$ $\Delta v_{\text{sym}}(\text{NO}) = +20\text{cm}^{-1}$ <p>Hypothèse photocristallographie</p>	$\Delta v_{\text{asym}}(\text{NO}) = -58\text{cm}^{-1}$ $\Delta v_{\text{sym}}(\text{NO}) = +26\text{cm}^{-1}$	PLI-3 < PLI-1 < PLI-2

Tableau I.5.2 : récapitulatif de l'étude par IR et photo-cristallographie sur les composés di-nitrosyles.

Références bibliographiques

- Allouche, A.-R. (2011). *J. Comput. Chem.* **32**, 174–182.
- Bitterwolf, T. E. (2006). *Coord. Chem. Rev.* **250**, 1196–1207.
- Boldyreva, E., Ahsbahs, H. & Uchtmann, H. (1994). *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* **98**, 738–745.
- Boldyreva, E. V., Naumov, D. Y. & Ahsbahs, H. (1998). *Acta Crystallogr. B.* **54**, 798–808.
- Brayshaw, S. K., Easun, T. L., George, M. W., Griffin, A. M. E., Johnson, A. L., Raithby, P. R., Savarese, T. L., Schiffers, S., Warren, J. E., Warren, M. R. & Teat, S. J. (2011). *Dalton Trans.* **41**, 90–97.
- Caramori, G. F., Kunitz, A. G., Coimbra, D. F., Garcia, L. C. & Fonseca, D. E. P. (2013). *J. Braz. Chem. Soc.* **24**, 1487–1496.
- Carducci, M. D., Pressprich, M. R. & Coppens, P. (1997). *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 2669–2678.
- Coppens, P., Novozhilova, I. & Kovalevsky, A. (2002). *Chem. Rev.* **102**, 861–884.
- Cormary, B., Malfant, I., Buron-Le Cointe, M., Toupet, L., Delley, B., Schaniel, D., Mockus, N., Woike, T., Fejfarová, K., Petříček, V. & Dušek, M. (2009). *Acta Crystallogr. B.* **65**, 612–623.
- Delley, B. (2009). *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* **223**, 329–333.
- Delley, B., Schefer, J. & Woike, T. (1997). *J. Chem. Phys.* **107**, 10067–10074.
- E. Gallien, A. K., Schaniel, D., Woike, T. & Klüfers, P. (2014). *Dalton Trans.* **43**, 13278–13292.
- Enemark, J. H. & Feltham, R. D. (1974). *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5002–5004.
- Fomitchev, D. V., Novozhilova, I. & Coppens, P. (2000). *Tetrahedron.* **56**, 6813–6820.
- Fomitchev, D. V. & Coppens, P. (1996). *Inorg. Chem.* **35**, 7021–7026.
- Gallé, G., Nicoul, M., Woike, T., Schaniel, D. & Freysz, E. (2012). *Chem. Phys. Lett.* **552**, 64–68.
- Giglmeier, H., Kerscher, T., Klüfers, P., Schaniel, D. & Woike, T. (2009). *Dalton Trans.* **0**, 9113–9116.

- Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S. & Krieg, H. (2010). *J. Chem. Phys.* **132**, 154104.
- Guida, J. A., Piro, O. E. & Aymonino, P. J. (1986). *Solid State Commun.* **57**, 175–178.
- Gütlich, P., Garcia, Y. & Woike, T. (2001). *Coord. Chem. Rev.* **219–221**, 839–879.
- Hatcher, L. E., Bigos, E. J., Bryant, M. J., MacCready, E. M., Robinson, T. P., Saunders, L. K., Thomas, L. H., Beavers, C. M., Teat, S. J., Christensen, J. & Raithby, P. R. (2014). *CrystEngComm.* **16**, 8263–8271.
- Hatcher, L. E., Christensen, J., Hamilton, M. L., Trincao, J., Allan, D. R., Warren, M. R., Clarke, I. P., Towrie, M., Fuertes, D. S., Wilson, C. C., Woodall, C. H. & Raithby, P. R. (2014). *Chem. – Eur. J.* **20**, 3128–3134.
- Hatcher, L. E., Warren, M. R., Allan, D. R., Brayshaw, S. K., Johnson, A. L., Fuertes, S., Schiffers, S., Stevenson, A. J., Teat, S. J., Woodall, C. H. & Raithby, P. R. (2011). *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 8371–8374.
- Kawano, M., Ishikawa, A., Morioka, Y., Tomizawa, H., Miki, E. & Ohashi, Y. (2000). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2425–2431.
- Kovalevsky, A. Y., Bagley, K. A. & Coppens, P. (2002). *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 9241–9248.
- Kovalevsky, A. Y., King, G., Bagley, K. A. & Coppens, P. (2005). *Chem. – Eur. J.* **11**, 7254–7264.
- Lee, J., Kovalevsky, A. Y., Novozhilova, I. V., Bagley, K. A., Coppens, P. & Richter-Addo, G. B. (2004). *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 7180–7181.
- Neese, F. (2012). *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2**, 73–78.
- Ooyama, D., Nagao, N., Nagao, H., Miura, Y., Hasegawa, A., Ando, K., Howell, F. S., Mukaida, M. & Tanaka, K. (1995). *Inorg. Chem.* **34**, 6024–6033.
- Phillips, A. E., Cole, J. M., d’Almeida, T. & Low, K. S. (2010). *Phys. Rev. B.* **82**, 155118.
- Pierpont, C. G. & Eisenberg, R. (1972). *Inorg. Chem.* **11**, 1094–1099.
- Schaniel, D., Mockus, N., Woike, T., Klein, A., Sheptyakov, D., Todorova, T. & Delley, B. (2010). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 6171–6178.
- Schaniel, D., Nicoul, M. & Woike, T. (2010). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 9029–9033.
- Schaniel, D. & Woike, T. (2009). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 4391–4395.
- Schaniel, D., Woike, T., Behrnd, N.-R., Hauser, J., Krämer, K. W., Todorova, T. & Delley, B. (2009). *Inorg. Chem.* **48**, 11399–11406.

- Schaniel, D., Woike, T., Delley, B., Biner, D., Krämer, K. W. & Güdel, H.-U. (2007). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 5149–5157.
- Schaniel, D., Woike, T., Delley, B., Boskovic, C., Biner, D., Krämer, K. W. & Güdel, H.-U. (2005). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 1164–1170.
- Schaniel, D., Woike, T., Delley, B., Boskovic, C. & Güdel, H.-U. (2008). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 5531–5538.
- Schaniel, D., Woike, T., Merschjann, C. & Imlau, M. (2005). *Phys. Rev. B.* **72**, 195119.
- Schaniel, D., Woike, T., Schefer, J. & Petříček, V. (2005). *Phys. Rev. B.* **71**, 174112.
- Schaniel, D., Woike, T., Schefer, J., Petříček, V., Krämer, K. W. & Güdel, H. U. (2006). *Phys. Rev. B.* **73**, 174108.
- Schmøkel, M. S., Kamiński, R., Benedict, J. B. & Coppens, P. (2010). *Acta Crystallogr. A.* **66**, 632–636.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Crystallogr. A.* **64**, 112–122.
- Tahri, Z., Lepski, R., Hsieh, K.-Y., Bendeif, E.-E., Pillet, S., Durand, P., Woike, T. & Schaniel, D. (2012). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 3775–3781.
- Vorontsov, I. I., Kovalevsky, A. Y., Chen, Y.-S., Graber, T., Gembicky, M., Novozhilova, I. V., Omary, M. A. & Coppens, P. (2005). *Phys. Rev. Lett.* **94**, 193003.
- Warren, M. R., Brayshaw, S. K., Hatcher, L. E., Johnson, A. L., Schiffers, S., Warren, A. J., Teat, S. J., Warren, J. E., Woodall, C. H. & Raithby, P. R. (2012). *Dalton Trans.* **41**, 13173–13179.
- Warren, M. R., Easun, T. L., Brayshaw, S. K., Deeth, R. J., George, M. W., Johnson, A. L., Schiffers, S., Teat, S. J., Warren, A. J., Warren, J. E., Wilson, C. C., Woodall, C. H. & Raithby, P. R. (2014). *Chem. – Eur. J.* **20**, 5468–5477.
- Woike, T., Krasser, W., Bechthold, P. S. & Haussühl, S. (1983). *Solid State Commun.* **45**, 499–502.
- Woike, T., Krasser, W., Bechthold, P. S. & Haussühl, S. (1984). *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1767–1770.

Partie II

II.1 Introduction	185
II.2 Vue d'ensemble du dispositif et de son implantation	189
II.3 Dispositif optique	190
II.3.1 Dispositif de pompe	191
II.3.2 Expérience de spectroscopie d'absorption transitoire (salle optique)	193
II.3.3 Acheminement et stabilité du faisceau de pompe dans la salle XPAD	195
II.3.4 Spectroscopie d'absorption transitoire in-situ (salle XPAD)	200
II.4 Diffraction des rayons-X résolue en temps : montage expérimental	213
II.4.1 Vue générale du dispositif expérimental	213
II.4.2 Source de rayons-X	214
II.4.3 Détecteur XPAD	214
II.4.3.1 Détecteur à pixels hybrides	214
II.4.3.2 Chaîne de comptage et absence de bruit	216
II.4.3.3 <i>Shutter</i> électronique et temps résolu	217
II.4.3.4 Spécificités du détecteur XPAD	218
II.5 Mise en place de l'expérience	221
II.5.1 Le rapport signal sur bruit	221
II.5.2 La résolution temporelle	226
II.5.3 Optimisation des paramètres	228
II.5.3.1 Synchronisation du système	228
II.5.3.2 Température	229
II.5.3.3 Puissance du laser	231
II.5.3.3 Position du détecteur et goniomètre	233
II.5.3.4 Configuration des fenêtres de mesure	239
II.5.3.5 Nombre N de cycles de mesure	242

II.6 Validation de l'expérience	245
II.6.1 Expérience type.....	245
II.6.2 Choix du composé : $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (SNP)	247
II.6.2.1 Structure	247
II.6.2.2 Photo-commutation	249
II.6.3 Mesure des états photo-stationnaire.....	252
II.6.3.1 État fondamental (GS).....	255
II.6.3.2 État métastable iso-nitrosyle (MS1).....	256
II.6.3.3 État métastable « side-bonded » (MS2)	260
II.6.4 Simulation et préparation de la mesure résolue en temps	265
II.6.5 Validation de l'expérience	270
II.6.6 Recul critique	277
II.7 Perspectives.....	282
Références bibliographiques.....	283

II.1 Introduction

La première partie de ce travail de thèse traitait de composés photo-commutables en condition photo-stationnaire. Dans cette deuxième partie, nous allons développer l'aspect dynamique des phénomènes de photo-commutation à travers la conception d'une expérience de cristallographie résolue en temps.

Nous avons vu dans l'introduction générale que la très grande majorité des expériences de diffraction de rayons-X résolue en temps suivent un protocole de type pompe-sonde basé sur l'utilisation en tant que sonde d'une source de rayons X synchrotron (ou plus récemment XFEL), c'est-à-dire intrinsèquement pulsée. La durée (de l'ordre de la dizaine de picosecondes pour les synchrotrons de 3^{ème} génération) et la fréquence des impulsions X correspondantes dépendent du mode de fonctionnement du synchrotron et de sa structure temporelle. L'objectif d'une partie de ce travail de thèse est de concevoir puis construire une expérience de diffraction des rayons-X résolue en temps basée sur un diffractomètre à rayons X monocristal conventionnel de laboratoire. Cet instrument n'est pas dédié aux seules expériences résolues en temps, mais devra être d'accès libre à tous les expérimentateurs du laboratoire, ce qui impose de nombreuses contraintes dans le développement.

Des expériences pionnières ont été réalisées dans les années 1990 par l'équipe du professeur Coppens à Buffalo. Le schéma de mesure pompe-sonde utilisé à cette époque était inspiré d'une expérience synchrotron. C'est-à-dire en concevant une source de rayons-X pulsée à partir d'un tube à rayons X conventionnel. Le dispositif complet (figure II.1.1 gauche) était constitué d'un diffractomètre de laboratoire équipé d'un tube scellé à rayons-X suivi d'un « chopper » (figure II.1.1 droite), sorte d'hélice alignée sur le faisceau incident de rayons X dont la rotation génère une séquence périodique d'impulsions de rayons X en bloquant périodiquement le faisceau incident. L'instrument est complété par une source laser pulsée jouant le rôle de la pompe, synchronisée à la rotation mécanique du chopper. La détection s'effectue à l'aide d'un détecteur de rayons-X bidimensionnel de type image plate ou CCD. En ajustant la vitesse de rotation du chopper, ainsi que la taille et le nombre d'ouvertures, il est possible de contrôler la durée et la fréquence des impulsions de rayons X, et par là même, la résolution temporelle du dispositif. Ce dispositif permet d'atteindre des résolutions temporelles de l'ordre de la dizaine de microsecondes. Ce montage a été très peu utilisé en réalité, les quelques études rapportées dans la littérature concernent la structure d'états excités (l'état excité de $[(\text{RhBr}_2(\text{pyridine-d}_5)]\text{Br}$ d'une durée de vie 2.44 ms à 40 K par exemple). (Ozawa *et al.*, 1998).

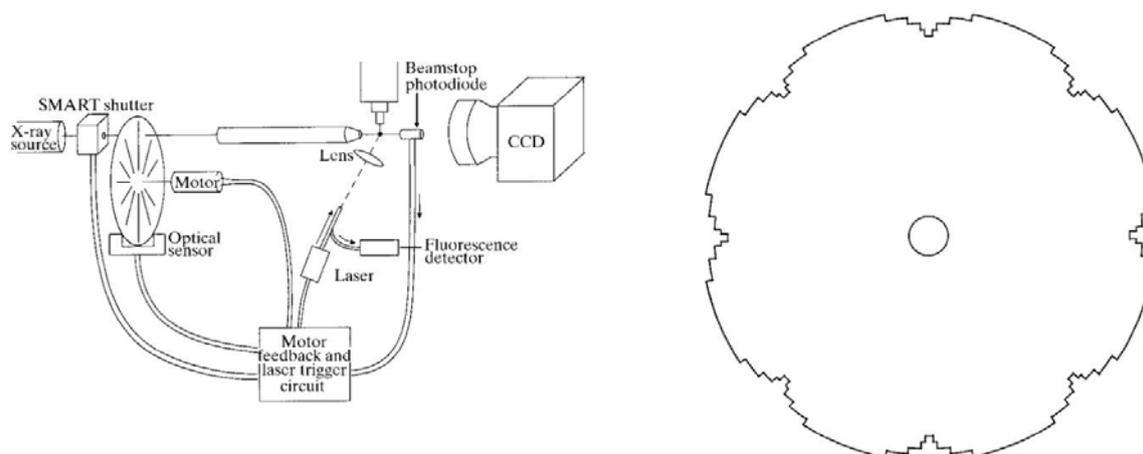


Figure II.1.1 : à gauche, schéma d'un dispositif expérimental utilisant une hélice tournant à 20 000 tours par minute pour produire un flux de rayons-X pulsé ; à droite, prototype d'hélice constituée de 8 ouvertures de largeur variable. (Fullagar *et al.*, 2000).

Cette expérience permet d'identifier les limitations d'un dispositif de laboratoire, et doit nous permettre de développer un montage plus performant. D'une part, durant un **cycle d'excitation**, correspondant à la distance entre 2 ouvertures consécutives du chopper, l'écrasante majorité des rayons-X fournis par le tube est bloquée par le chopper, et ne parvient pas jusqu'à l'échantillon ; ils ne sont pas utilisés pour générer un signal de diffraction. En conséquence, le **flux effectif** de rayons-X sur l'échantillon est relativement faible. D'autre part, le bruit généré par un détecteur CCD (bruit de lecture + *darkcurrent*) est directement lié à la durée d'exposition : le bruit d'une image de diffraction est beaucoup plus important pour un temps d'exposition de 60 s que pour un temps d'exposition de 10 s. Par conséquent, le détecteur CCD accumule du bruit inutile lorsque le chopper bloque le faisceau incident. L'utilisation d'un détecteur CCD est ici une limitation drastique au **rapport signal diffracté sur bruit total**. Ces limitations, flux effectif faible et bruit élevé, expliquent le peu de succès de ce type de montage en laboratoire. Pour s'affranchir de ces limitations, il faut modifier radicalement le principe de mesure.

Il faut en particulier résoudre les problématiques critiques suivantes :

- Maximiser le **flux effectif** de rayons-X sur l'échantillon. C'est-à-dire limiter au maximum la durée des périodes durant lesquelles aucun rayon-X ne parvient à l'échantillon. Ceci sera réalisé d'une part par l'utilisation d'une source continue sans chopper, et d'autre part par l'utilisation d'un détecteur disposant de **plusieurs canaux de mesure**.
- Obtenir une résolution temporelle. Ceci est rendu possible grâce aux progrès technologiques des détecteurs à pixels hybrides.
- Optimiser le **rapport signal sur bruit**. Les détecteurs à pixels hybrides sont réputés pour leur bruit de mesure extrêmement faible et indépendant du temps d'acquisition. Le signal sera quant à lui amélioré en optimisant le système d'excitation laser contrôlant la réponse de l'échantillon à l'excitation.
- Optimiser la stabilité à long terme du dispositif. Il faut garder à l'esprit qu'une expérience de laboratoire dure plus longtemps qu'une expérience synchrotron, ce qui requiert une extrême stabilité de la source de rayons-X, du faisceau laser de pompe, de la réponse du cristal, et du système de détection.
- Adapter le montage à la vie d'un laboratoire, que ce soit la sécurité ou la disponibilité d'instruments partagés.
- Développer la reproductibilité de l'expérience ainsi que sa facilité d'utilisation.

II.2 Vue d'ensemble du dispositif et de son implantation

Nous avons choisi d'élaborer un dispositif permettant de réaliser deux expériences en parallèle. D'une part une expérience de diffraction des rayons-X résolue en temps avec un suivi de l'absorption transitoire de l'échantillon cristallin (dans la salle appelée par la suite « salle XPAD »), et d'autre part une expérience optique d'absorption transitoire (dans la salle appelée « salle optique »). L'implantation des deux expériences est représentée dans la figure II.2.1.

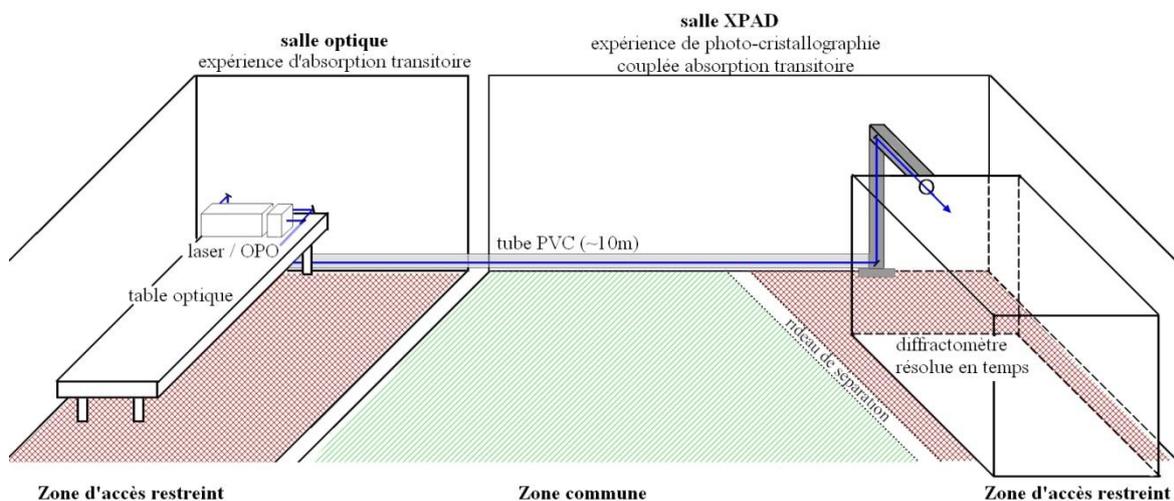


Figure II.2.1 : Schéma d'implantation. Le faisceau laser pulsé issu du dispositif laser/OPO est divisé en deux grâce à une lame séparatrice pour alimenter de manière similaire les 2 salles qui accueillent les différentes expériences résolues en temps.

Le diffractomètre destiné à accueillir l'expérience de photo-cristallographie est situé dans une salle à accès non restreint disposant de deux diffractomètres. Pour des raisons de sécurité laser, le dispositif de pompe (source laser pulsée intense) a été implanté dans une salle adjacente. De cette manière, le deuxième diffractomètre peut être isolé à l'aide d'un rideau de séparation. Le faisceau laser issu de la salle optique est séparé en deux afin de servir de pompe unique et identique sur toutes les expériences. Après séparation, le faisceau est acheminé de manière sécurisée de la salle optique vers la salle XPAD, et jusqu'au diffractomètre résolu en temps, à l'aide d'une série de miroirs à l'intérieur d'un tube PVC.

II.3 Dispositif optique

Nous nous sommes fixés initialement comme objectif d'atteindre des résolutions temporelles de l'ordre de la dizaine ou de la centaine de microsecondes, étant parfaitement conscients que ce serait la limite ultime pour atteindre un rapport signal sur bruit de diffraction acceptable avec une source de rayons X de type tube scellé de laboratoire dans les meilleures conditions. Il était donc nécessaire de choisir comme pompe une source laser pulsée, avec des durées d'impulsions inférieures à la centaine de nanosecondes pour que celles-ci ne soient pas un facteur déterminant la résolution du dispositif complet. Afin d'être le plus versatile possible en termes de matériaux et d'applications, il était nécessaire de choisir un système facile d'utilisation, accordable en longueur d'onde et nécessitant peu d'entretien. Notre choix s'est ainsi porté sur un laser solide Nd-YAG (modèle Surelite II-10) pompé par une lampe flash, complété par un Oscillateur Paramétrique Optique (OPO, modèle SLOPO +).

II.3.1 Dispositif de pompe

Le laser Surelite II-10 émet des impulsions d'une largeur temporelle de 3 à 5 nanosecondes à une fréquence de 10 Hertz. La longueur d'onde émise est de 1064 nm. Il est équipé d'un cristal doubleur de fréquence (532 nm) et d'un cristal tripleur de fréquence (355 nm). Les impulsions émises ont une énergie par pulse de 650 mJ à 1064 nm, 300 mJ à 532 nm et 160 mJ à 355 nm. Ce laser sert à pomper un OPO. Ce dernier permet par recombinaisons (avec des interactions de type non linéaires à l'intérieur d'un cristal de bêta-borate de baryum BBO, β -BaB₂O₄) d'émettre des impulsions laser monochromatiques et cohérentes d'une longueur d'onde ajustable continûment entre 400 et 700 nm (avec un signal *idler* entre 800 et 2500 nm).

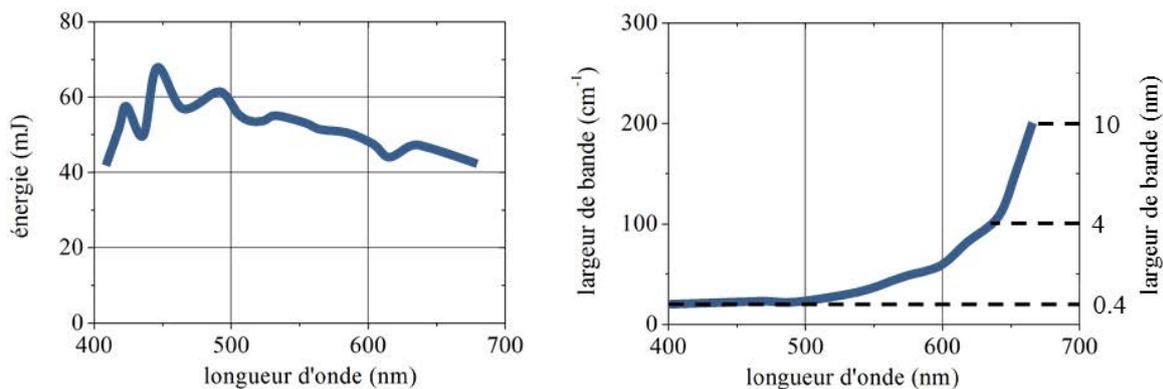


Figure II.3.1 : courbe de l'énergie des impulsions (à gauche) et de la largeur de bande (à droite) en sortie d'OPO en fonction de la longueur d'onde. Ces informations sont issues des données du constructeur.

Les caractéristiques du signal optique en sortie d'OPO fournies par le fabricant sont données sur la figure II.3.1. Les courbes sont tracées pour des impulsions de pompe d'une longueur d'onde de 355 nm et d'une énergie de 160 mJ par impulsion. Nous pouvons observer que l'énergie des impulsions en sortie d'OPO n'est pas indépendante de la longueur d'onde. Ainsi une impulsion à 450 nm sera 175% plus énergétique qu'une impulsion à 400 nm. À partir de 450 nm, l'énergie des impulsions diminue progressivement lorsqu'on se rapproche de l'infrarouge. La largeur de bande d'émission de l'OPO dépend également de la longueur d'onde, et augmente progressivement de 400 nm à 700 nm ; la mono-chromaticité de la source diminue donc en conséquence. Une largeur de bande de 200 cm^{-1} à 700 nm correspond à 10 nm, ce qui n'est pas critique pour le type d'expérience que nous envisageons.

Nous avons placé une lame séparatrice en sortie d'OPO afin de diviser le faisceau laser en deux fractions d'intensité égale. Une partie est dirigée vers la table optique et une expérience de spectroscopie d'absorption transitoire (dans la salle optique), et l'autre est acheminée vers le diffractomètre expérimental dans la salle adjacente (salle XPAD) pour servir de pompe à l'expérience de diffraction résolue en temps.

II.3.2 Expérience de spectroscopie d'absorption transitoire (salle optique)

Ce montage est assez classique (figure II.3.2). Il s'agit d'un montage résolu en temps de type pompe-sonde ayant pour but de sonder la réponse optique d'un échantillon subissant une perturbation laser. Un cryostat permet un contrôle de la température de l'échantillon de la température ambiante jusqu'à 10 K ; l'échantillon est monté sur un doigt froid qui assure le refroidissement par contact direct avec l'échantillon. Le faisceau de pompe est issu du laser Nd-YAG/OPO puis focalisé sur l'échantillon à l'aide d'un système de lentilles. Une première photodiode est placée à proximité du trajet optique du faisceau de pompe. Celle-ci est ensuite reliée à un oscilloscope 1.5 GHz (LECROY WavePro 715Zi). Un laser continu est ensuite placé sur la table optique (noté 5 sur la figure II.3.2) puis focalisé sur l'échantillon et détecté par une seconde photodiode (notée 6 sur la figure II.3.2) reliée à l'oscilloscope. Un système de filtres est placé devant la deuxième photodiode afin d'absorber et donc filtrer la longueur d'onde du faisceau de pompe. L'échantillon est ici soit une pastille de 1 cm de diamètre, soit un monocristal collé sur une plaque de cuivre percée d'une ouverture de 300 μm .

Cette expérience sert à la préparation de toute expérience de photo-cristallographie résolue en temps. Il s'agit de choisir une longueur d'onde du faisceau de pompe dans une bande de transition électronique de l'état fondamental de l'échantillon, puis de suivre l'intensité transmise par l'échantillon (ou sa densité optique) à une longueur d'onde fixe issue du laser de sonde, choisie comme correspondant à une bande de transition de l'état excité. On peut ainsi identifier le nombre d'états excités, suivre l'évolution de leur population en fonction du temps, déterminer leur durée de vie et leur cinétique d'évolution respectives. Des mesures en fonction de la température donnent accès aux taux de transformation (relaxation si retour à l'état fondamental) $k(T)$, desquels nous pouvons déduire les énergies d'activation E_a des différents états lorsque les dynamiques suivent des lois d'Arrhenius (processus thermiquement activés). Comme nous le verrons par la suite, ces informations sont primordiales pour définir les conditions de mesure de l'expérience de photo-cristallographie.

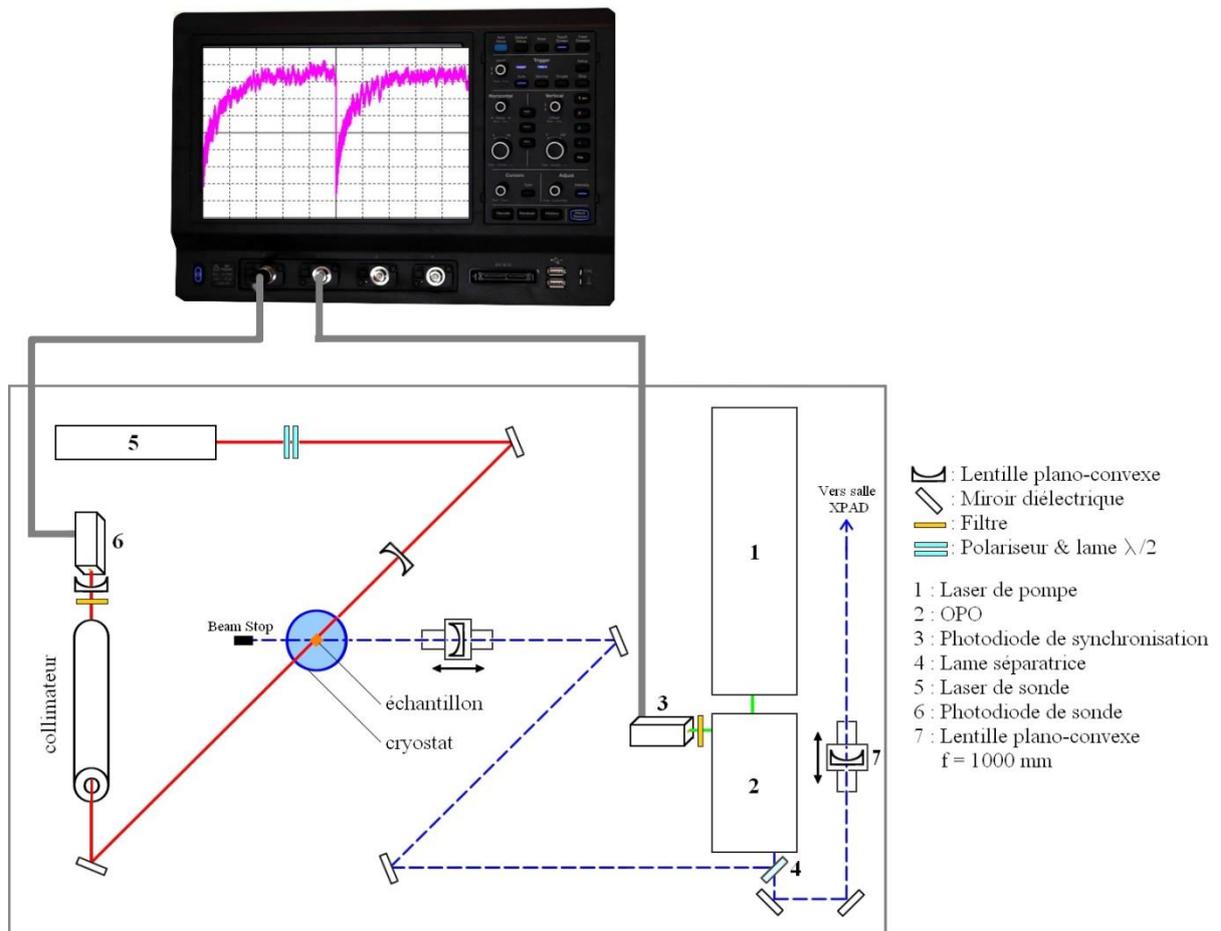


Figure II.3.2 : Schéma de l'expérience de spectroscopie d'absorption transitoire dans la « salle optique ».

II.3.3 Acheminement et stabilité du faisceau de pompe dans la salle XPAD

Après la lame séparatrice, le faisceau de pompe est acheminé vers le diffractomètre expérimental à l'aide de neuf miroirs ajustables.

Le trajet optique correspondant fait environ 20 mètres, ce qui n'est pas sans poser de sérieux problèmes. En premier lieu, le faisceau issu de l'OPO présente un profil inhomogène et une divergence importante qu'il convient de maîtriser sur tout le trajet optique. Afin de compenser cette divergence, une lentille plan-convexe d'une distance focale de 1 mètre est positionnée finement en début de trajet (noté 7 sur la figure II.3.2). Il est important de noter que chaque optique placée le long du trajet induit une atténuation de la puissance du faisceau de l'ordre de 10%. Le faisceau est ainsi atténué de 65% entre le premier miroir et l'arrivée sur la table optique du diffractomètre.

Étant donné ce long trajet optique et les caractéristiques intrinsèques de la source, on peut s'inquiéter de la stabilité à long terme du faisceau de pompe, aussi bien en intensité, qu'en profil spatial et temporel. Afin de quantifier ces effets, nous avons placé une photodiode à différents endroits du trajet optique, et enregistré l'intensité correspondante en fonction du temps à l'aide d'un oscilloscope. Les résultats de ces mesures sont présentés dans les figures suivantes.

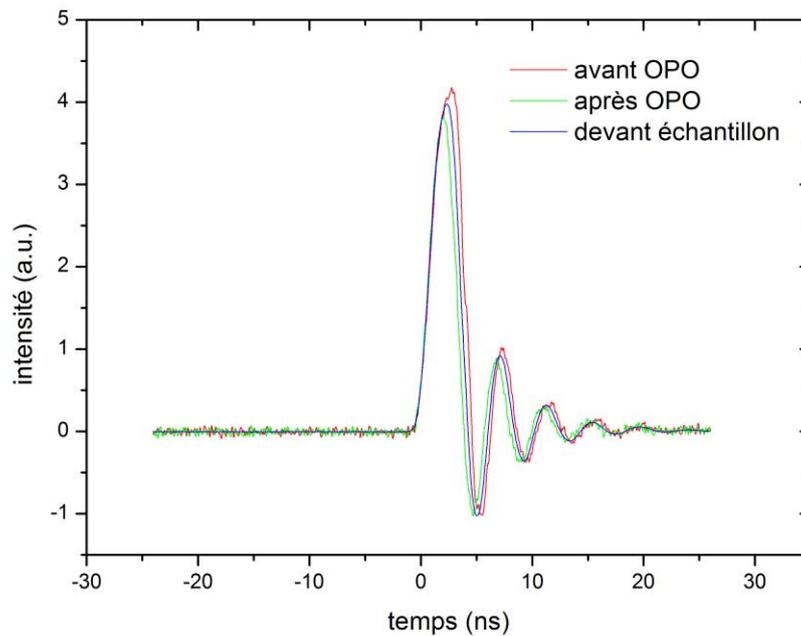


Figure II.3.3 : profil de l'impulsion laser (moyenne sur 1000 coups) à différents endroits du trajet optique : entre le laser et l'OPO (avant l'OPO), en sortie d'OPO, et juste devant l'échantillon sur le diffractomètre. Les valeurs d'intensité ont été normalisées pour des raisons de comparaison.

Comme on peut le voir sur la figure II.3.3, le profil temporel des impulsions laser reste en moyenne similaire le long du trajet optique. Aucune évolution significative du profil n'est notée. La largeur à mi-hauteur des impulsions est de l'ordre de 3 ns, ce qui correspond bien aux caractéristiques techniques fournies par le fabricant.

Comme on le verra par la suite, l'intensité d'une impulsion de pompe sur l'échantillon définit le taux de population de l'état excité généré par cette impulsion. On comprend donc aisément l'importance d'une parfaite reproductibilité des intensités de chaque impulsion. Nous avons ainsi suivi l'intensité maximale et l'intensité intégrée sur une série de 1000 impulsions successives aux différentes positions de la photodiode (figure II.3.4).

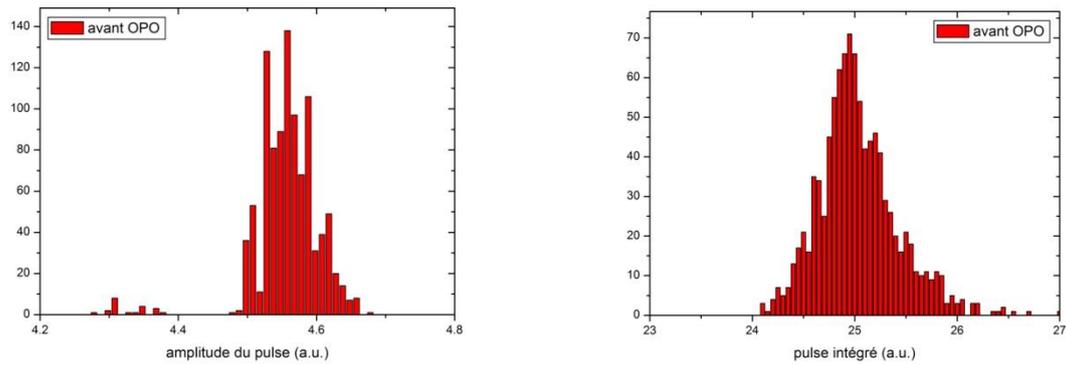


Figure II.3.4 : Distribution statistique de l'amplitude (intensité maximale) (à gauche) et de l'intensité intégrée (à droite) des 1000 impulsions successives mesurées avant l'OPO ($\lambda = 450 \text{ nm}$).

Les distributions correspondantes mesurées avant l'OPO sont données sur la figure II.3.4. Grâce à ces données statistiques, nous pouvons déterminer la variance de l'intensité des impulsions laser qui est de l'ordre de 2%, que ce soit en amplitude ou intensité intégrée. Ce résultat est cohérent avec les données du constructeur.

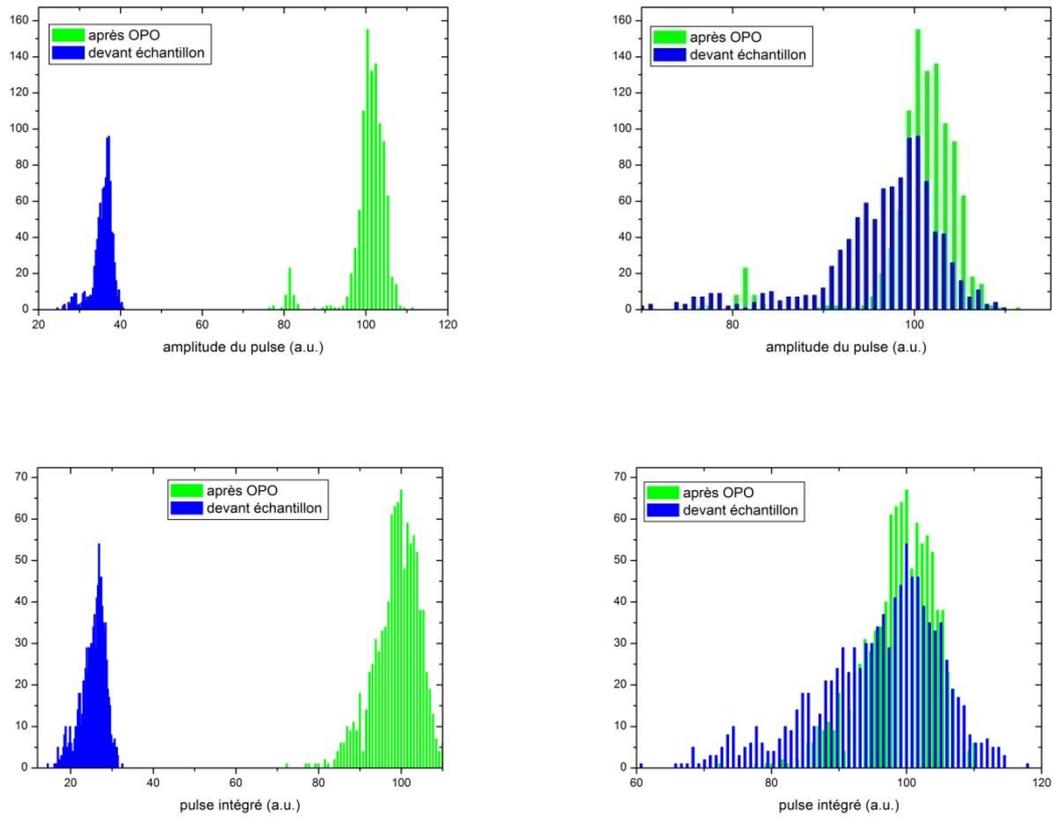


Figure II.3.5 : en haut, la distribution statistique de l'amplitude sur 1000 impulsions mesurées au début du trajet optique (après l'OPO) et à la fin (devant l'échantillon). En bas, la distribution de l'intégration en l'intensité des impulsions. À gauche, les distributions ne sont pas normalisées ; à droite, l'amplitude et l'intensité intégrée de la distribution « devant l'échantillon » sont normalisées pour se superposer aux distributions après OPO et permettre une comparaison.

Nous avons réalisé une analyse similaire en plaçant la photodiode en sortie d'OPO, et au niveau du cristal, en fin de trajet optique. Les résultats sont donnés sur la figure II.3.5. Nous pouvons tout d'abord constater une atténuation importante de l'intensité du faisceau le long du trajet optique, de l'ordre de 65% (proche de la valeur attendue étant donné l'atténuation de chaque miroir successif, voir ci-dessus). La variance (de l'amplitude et de l'intensité intégrée) après l'OPO est de l'ordre de 10%, ce qui est nettement plus important que les valeurs obtenues ci-dessus avant l'OPO. On peut donc en conclure que ce système OPO dégrade fortement la reproductibilité des intensités des impulsions laser. La variance de l'amplitude des impulsions devant l'échantillon est également de l'ordre de 10%, il n'y a pas de dégradation statistique lors du trajet pour l'intensité maximum. Cependant, la variance de l'intensité intégrée est significativement plus importante, de l'ordre de 15%. Cette augmentation est en partie due au grand nombre d'optiques entre l'OPO et l'échantillon. Il sera important de prendre en compte ces valeurs lors des calculs d'erreur. On peut d'ores et déjà anticiper que cette distribution d'intensité pulse à pulse au niveau de l'échantillon induit une distribution du signal diffracté par les espèces excitées de l'échantillon.

Un polariseur et une lame $\lambda/2$ sont placés en fin de trajet optique afin de fixer précisément la polarisation du faisceau de pompe par rapport à l'échantillon, qui peut être orienté grâce au goniomètre, et d'ajuster la puissance du faisceau de pompe au niveau de l'échantillon. Afin de centrer et focaliser le laser sur l'échantillon, une lentille est finalement placée sur une platine de translation xyz proche de l'échantillon. Cette dernière nous permet un ajustement fin de la position du point focal de la lentille par rapport à l'échantillon.

II.3.4 Spectroscopie d'absorption transitoire in-situ (salle XPAD)

Une deuxième expérience de spectroscopie d'absorption transitoire est installée dans la salle XPAD sur un banc optique. Son objectif est de suivre la réponse optique de l'échantillon en parallèle à l'expérience de photocristallographie résolue en temps. Dans le principe, ce dispositif de spectroscopie optique est similaire à celui présenté précédemment (section 2.1). Sa spécificité se situe dans la taille extrêmement réduite de l'échantillon (une centaine de microns seulement) et le montage de l'échantillon sur un goniomètre. Un polariseur et une lame $\lambda/2$ placés juste devant le cristal permettent de définir une direction de polarisation du faisceau laser de pompe et du faisceau laser de sonde. Grâce au goniomètre, nous pouvons ainsi orienter parfaitement des directions privilégiées de la maille cristalline par rapport à la polarisation des faisceaux pompe et sonde pour réaliser des mesures de spectroscopie d'absorption polarisées. Dans le cas présent, le contrôle de la température se fait à l'aide d'une soufflette azote. L'agencement de ces différents éléments est représenté dans la figure II.3.6. L'enregistrement du signal se fait à l'aide de l'oscilloscope relié à la fois à la photodiode 7 et à la photodiode de synchronisation (photodiode notée 3 dans la figure II.3.2).

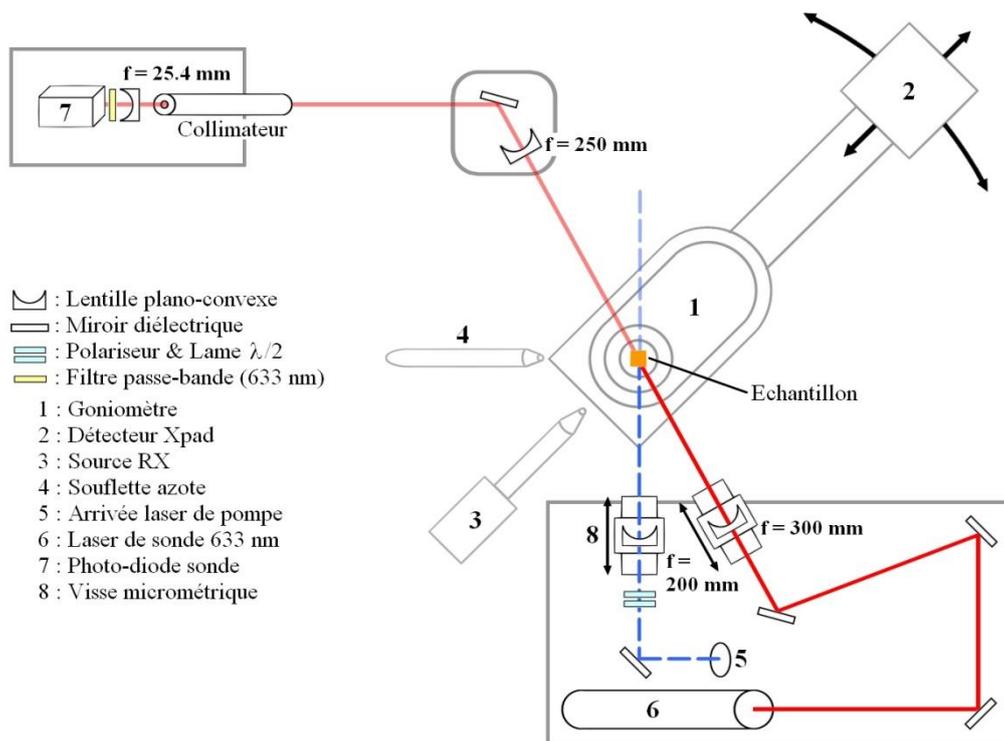


Figure II.3.6 : Dispositif optique d'absorption transitoire pompe-sonde implanté sur le diffractomètre. Le faisceau de pompe acheminé depuis la salle « optique » est indiqué en pointillés bleus ; le faisceau de sonde est en trait plein rouge.

Le faisceau de pompe et le faisceau de sonde sont ajustés de manière à obtenir un recouvrement parfait sur l'échantillon du volume sondé par le volume pompé. Dans un premier temps, un *pinhole* (trou d'épingle) d'un diamètre de $150 \mu\text{m}$ est monté sur une tête goniométrique puis centré sur le goniomètre du diffractomètre. Ce *pinhole* se trouve donc exactement à la position d'un échantillon cristallin pour une mesure ultérieure de photocristallographie résolue en temps. Les faisceaux de pompe et de sonde sont ensuite parfaitement centrés sur cette position en ajustant le maximum d'intensité transmise par le *pinhole* pour chacun des faisceaux, mesuré à l'aide d'un power-mètre placé derrière le *pinhole*.

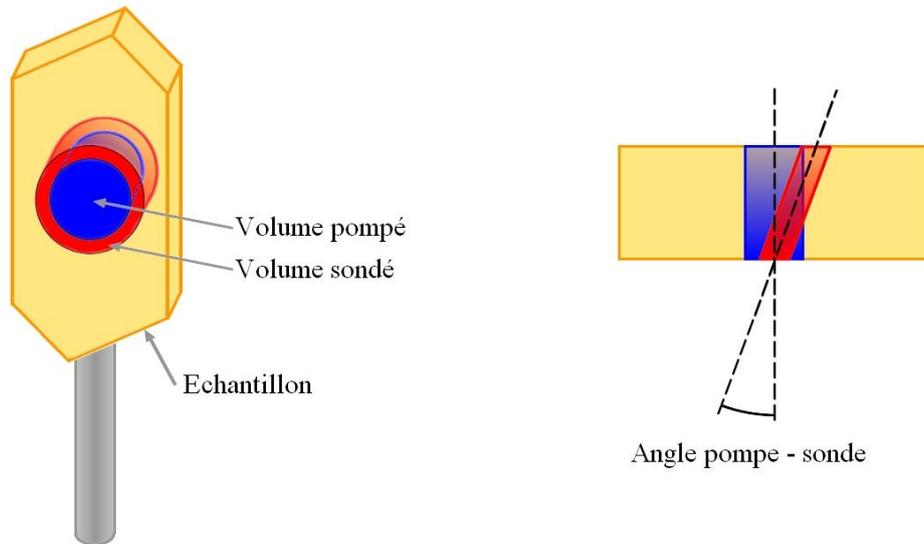


Figure II.3.7 : Schéma du recouvrement des faisceaux de sonde (en rouge) et de pompe (en bleu) sur l'échantillon. À droite, recouvrement imparfait dû à une différence d'angle d'incidence.

Afin de valider ce montage, nous avons réalisé des mesures d'absorption transitoire sur des monocristaux d'un matériau prototype, le nitroprussiate de sodium ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, SNP) dont les cinétiques de relaxation des différents états métastables, ainsi que les spectres d'absorption optique sont rapportés dans la littérature (Schaniel, Woike, Merschjann *et al.*, 2005). Les mesures ont été réalisées en fonction de la température sur la gamme 250-150 K.

Le SNP est un complexe nitrosyle et est capable de photo-isomérisation comme nous l'avons décrit dans l'introduction de la première partie de ce travail de thèse. Il possède deux états métastables (MS1 et MS2) en plus de son état fondamental (GS). Nous aurons l'occasion de détailler les structures moléculaires ainsi que les empilements cristallins de ces différents états dans la partie II.6 *validation de l'expérience*. Chacun de ces états possède un spectre d'absorption UV-visible spécifique. De plus, l'absorption du matériau dépend de l'orientation de la polarisation par rapport à la maille cristalline. Le ligand nitrosyle est orienté perpendiculairement à l'axe c de la maille. Un rayonnement polarisé parallèlement à l'axe c est plus efficace pour photo-induire une transition vers un état métastable. Ce phénomène est détaillé dans (Schaniel *et al.*, 2002). Les spectres d'absorption des trois états sont représentés dans la figure II.3.8 ci-dessous pour un rayonnement polarisé parallèlement à l'axe c de la maille cristalline.

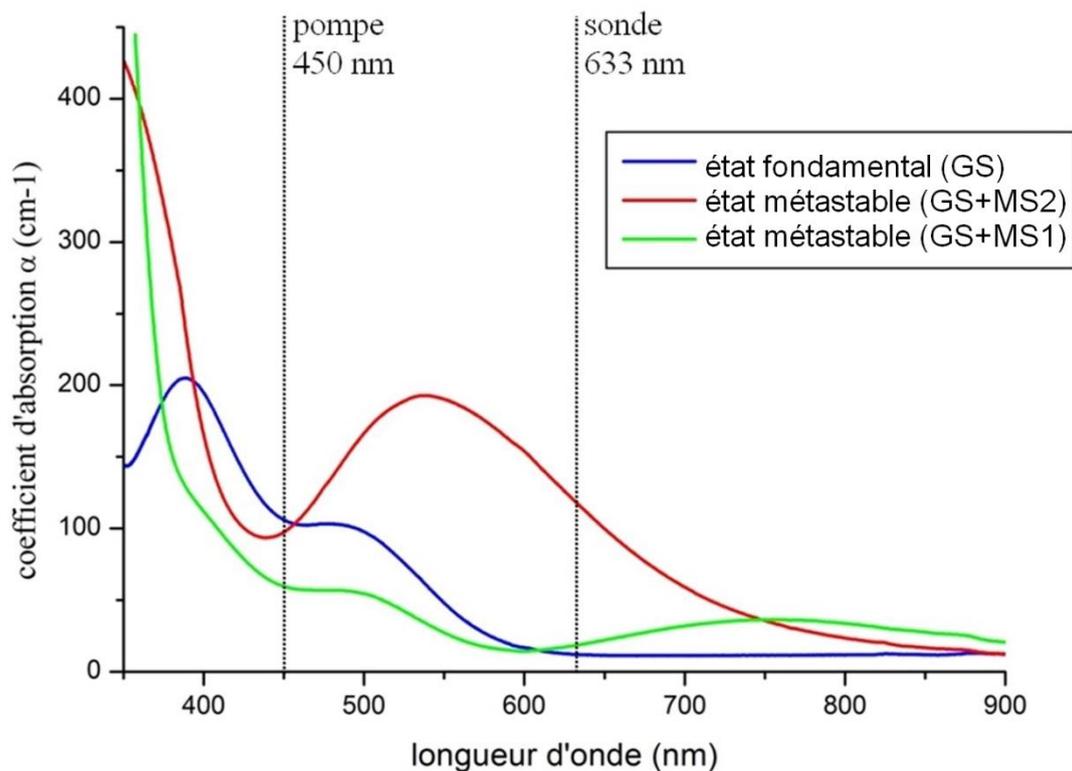


Figure II.3.8 : Spectre d'absorption UV-visible du SNP dans ses différents états pour une polarisation parallèle à l'axe cristallographique c .

Le spectre de l'état fondamental présente deux bandes d'absorption relativement larges centrées à 388 nm et 495 nm, correspondant aux transitions optiques $2b_2 \rightarrow 7e$ et $6e \rightarrow 7e$ respectivement. Le spectre de l'état MS1 montre une diminution très importante de ces deux absorptions, alors qu'une nouvelle transition apparaît à 755 nm correspondant à la transition $2b_2, 6e \rightarrow 7e$. Dans l'état MS2, une large bande d'absorption apparaît à 560 nm dans le spectre, correspondant à la transition $a'' \rightarrow a'$.

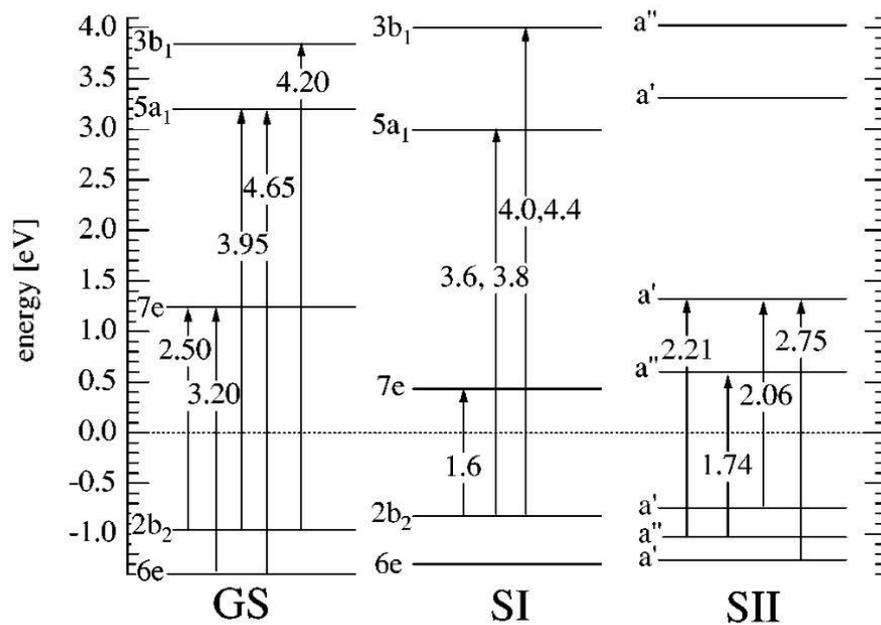


Figure II.3.9 : Diagramme énergétique calculé des orbitales des états GS, MS1 et MS2 ainsi que les transitions observées expérimentalement. (Schaniel *et al.*, 2002).

Grâce à des études dynamiques de spectroscopie d'absorption sur le SNP, il a été déterminé que la transition $GS \rightarrow MS2$ est plus rapide que la transition $GS \rightarrow MS1$ (Schaniel, Woike, Merschjann *et al.*, 2005). Ainsi, si on irradie un échantillon de SNP avec une longueur d'onde de 450 nm, l'état MS2 sera peuplé jusqu'à saturation, puis ce sera l'état MS1 qui sera peuplé. Dans le cas d'une impulsion de pompe d'une résolution temporelle de l'ordre de la nanoseconde, c'est donc l'état MS2 que nous allons photo-induire. Pour la validation de ce dispositif, nous avons donc choisi des longueurs d'onde présentant un contraste d'absorption maximal, à savoir un laser de sonde d'une longueur d'onde de 633 nm afin d'avoir un signal d'absorption transitoire maximum de l'état MS2 et relativement faible de l'état fondamental, et nous avons réglé l'OPO sur 450 nm pour correspondre à la bande d'absorption de l'état fondamental tout en étant déplacé par rapport aux bandes de l'état MS2.

Ce montage expérimental nous a permis d'obtenir un signal d'absorption transitoire caractéristique de la transition GS-MS2 comme illustré sur la figure II.3.10. Comme attendu, on observe tout d'abord une forte atténuation très rapide (inférieure à 0.1 μs) du signal détecté par la photodiode, ce qui correspond à une forte augmentation de l'absorption de l'échantillon. Cette augmentation traduit l'évolution de la population de l'état MS2 qui présente une absorption plus importante que l'état fondamental à 633 nm. Dans un deuxième temps, le signal de la photodiode augmente avec une constante de temps de l'ordre de quelques microsecondes, correspondant à la relaxation de l'état MS2 vers l'état fondamental, et donc une diminution de l'absorption de l'échantillon.

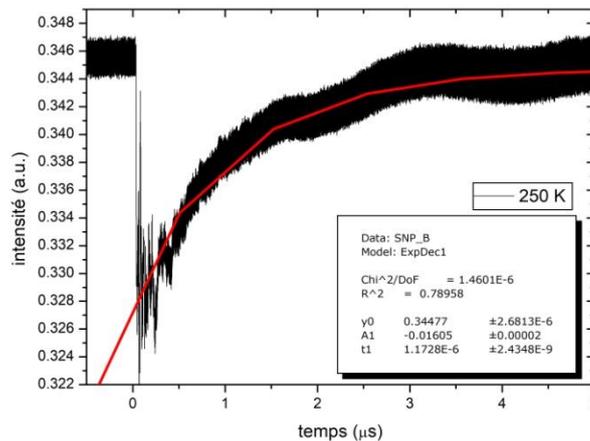


Figure II.3.10 : Signal d'absorption transitoire mesuré à 250 K sur un monocristal de SNP sur le diffractomètre XPAD et ajustement par l'équation (1) (courbe rouge).

La relaxation vers l'état fondamental suit une décroissance mono-exponentielle ; l'intensité sur la photodiode de sonde peut s'écrire :

$$I(t) = I_0 + \Delta I_{\max} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (1)$$

Avec I_0 l'intensité avant un pulse (ligne de base), ΔI_{\max} l'amplitude du signal, et τ la constante de temps (correspondant à un taux de relaxation $k=1/\tau$). La courbe de la figure II.3.10 a été ajustée à l'aide de cette équation : la constante de temps obtenue est de $\tau = 1.173(3) \mu\text{s}$. L'erreur précisée dans ce résultat provient de l'ajustement de la courbe exponentielle, et ne prend en compte ni la précision de la photodiode, ni celle liée à l'échantillonnage de l'oscilloscope. Ainsi, l'erreur est ici largement sous estimée. Cette mesure a été répétée de 150 K à 240 K, les courbes correspondantes ont été ajustées de la même manière.

Les mesures présentées dans la figure II.3.11 sont le résultat d'une moyenne sur 1000 impulsions de pompe afin de s'affranchir du bruit statistique (notamment dû à la dispersion de l'énergie des impulsions de pompe comme discuté au paragraphe 2.2). Le temps de relaxation vers l'état fondamental s'étend dans ces mesures de la microseconde (à 240 K) à la dizaine de millisecondes (à 150 K). Il est important de noter qu'à de telles échelles de temps, notre mesure est perturbée par de nombreuses vibrations parasites qu'il serait difficile d'identifier et de lister de manière exhaustive. On peut tout de même citer l'alimentation électrique de la photodiode (plusieurs dizaines de Hertz), les vibrations des moteurs du goniomètre, ou encore toute activité perturbante le long du trajet optique. Ce bruit parasite peut être observé clairement sur les courbes 230 K et 220 K.

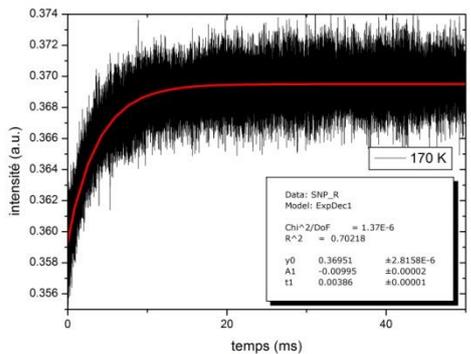
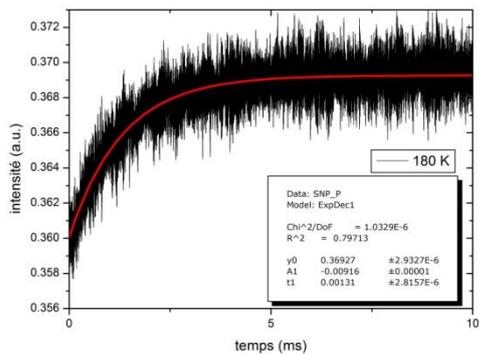
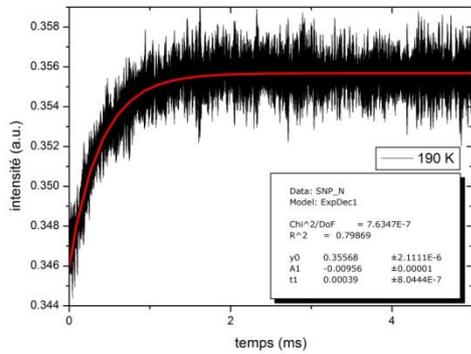
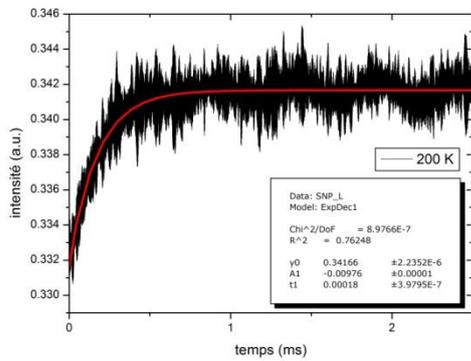
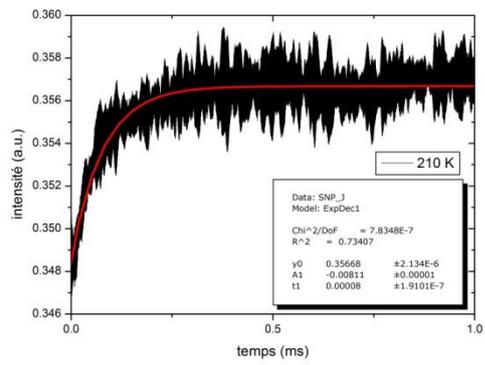
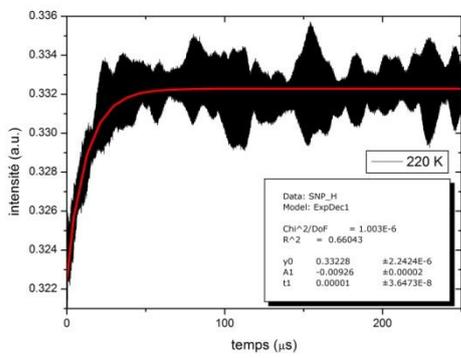
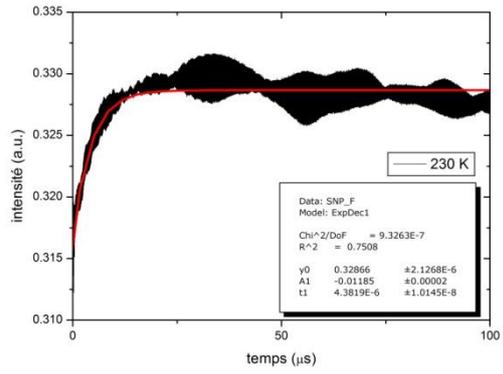
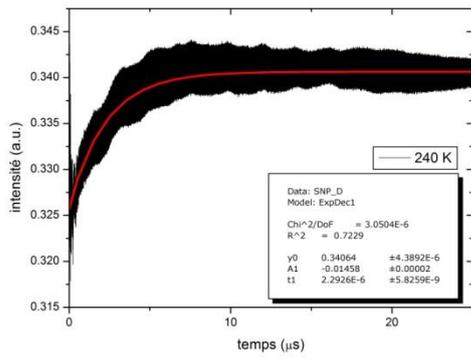


Figure II.3.11 : signal d'absorption transitoire mesuré en fonction de la température de 240 K à 170 K sur un monocristal de SNP sur le diffractomètre XPAD et ajustement par l'équation (1) (courbe rouge). L'échelle en abscisse est ajustée courbe par courbe.

Les taux de relaxation correspondant en fonction de la température sont reportés dans la figure II.3.12 sous la forme d'un graphique d'Arrhenius : $\ln\left(\frac{1}{\tau}\right)$ en fonction de $\frac{1}{T}$. On constate une dépendance pratiquement linéaire de l'ensemble des points. La relaxation suit donc un comportement de type Arrhenius, caractéristique des phénomènes thermiquement activés. τ peut s'écrire en fonction de la température T tel que :

$$\tau = \frac{1}{Z} e^{\frac{Ea}{k_b T}} \quad (2)$$

Avec Ea l'énergie d'activation de la transition, et Z le facteur de fréquence (en s^{-1}). La loi d'Arrhenius peut se réécrire de cette manière :

$$\ln\left(\frac{1}{\tau}\right) = \ln(Z) - \frac{Ea}{k_b T} \quad (3)$$

Ainsi, en mesurant le signal d'absorption transitoire du SNP à différentes températures nous pouvons déterminer l'évolution du taux de relaxation et déduire finalement l'énergie d'activation Ea .

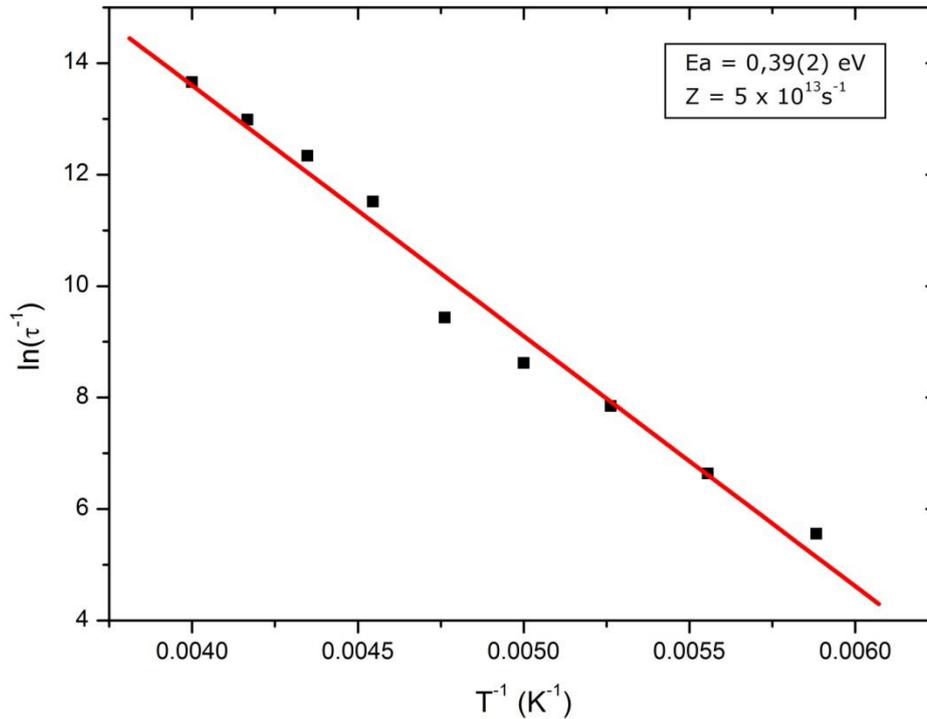


Figure II.3.12 : graphique d'Arrhenius de la constante de temps de relaxation τ du composé nitroprussiate de sodium (SNP). La ligne rouge correspond à un ajustement linéaire des points expérimentaux suivant l'équation (3).

À partir de l'ajustement linéaire des données expérimentales de la figure II.3.12, on peut déterminer E_a et Z : $E_a = 0,39(2)$ eV et $Z = 5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Ces valeurs sont en accord avec les données de la littérature ($E_a = 0.42(2)$ eV et $Z = 4 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$) (Tahri *et al.*, 2012; Schaniel, Woike, Merschjann *et al.*, 2005), avec cependant une légère différence qui peut s'expliquer par notre système de refroidissement. En effet, la différence entre la température mesurée avec un thermocouple à l'extrémité de la soufflette et la température réelle au niveau de l'échantillon est estimée à 10 K. En effectuant cette correction, on obtient $E_a = 0.42(2)$ eV et $Z = 15 \cdot 10^{13} \text{ S}^{-1}$, ce qui correspond aux valeurs attendues. L'ajustement après correction est représenté dans la figure II.3.13 ci-dessous. L'erreur sur le facteur de fréquence est attendue, en effet un décalage d'un

ordre de grandeur avec la littérature provient du logarithme présent dans l'expression d'Arrhenius.

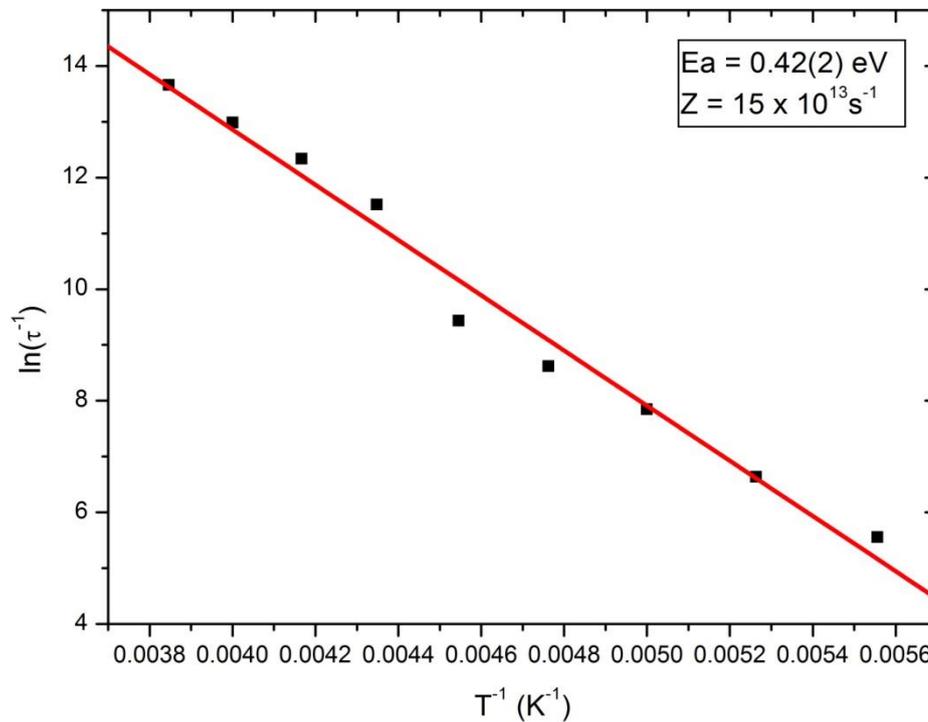


Figure II.3.13 : graphique d'Arrhenius de la constante de temps de relaxation τ du SNP corrigé du décalage en température de 10 K.

Il est intéressant de noter l'absence de barres d'erreur sur les graphiques d'Arrhenius présentés. Il est en effet assez difficile de quantifier l'erreur de mesure. Nous avons précédemment évoqué un décalage en température entre l'extrémité de la soufflette et l'échantillon. Ce décalage n'est pas linéaire avec la température, et augmente lorsque la température diminue. Vient s'ajouter à cela la perturbation thermique induite par le laser de pompe. La dissipation thermique de cette perturbation dépend également de la température, et est plus rapide et efficace à basse température. Tout ceci, par propagation des erreurs, est important à prendre en compte. L'incertitude sur l'énergie d'activation E_a issue de la procédure d'ajustement linéaire par moindres carrés englobe ces différentes erreurs.

Ainsi nous avons d'une part validé le dispositif expérimental de mesure d'absorption transitoire sur le diffractomètre, mais également caractérisé et quantifié un décalage en température. Ainsi, nous pouvons exploiter notre dispositif expérimental : couplage entre une expérience de photocristallographie résolue en temps et une expérience de spectroscopie d'absorption optique transitoire, pour déterminer la température réelle de l'échantillon monocristallin (par l'absorption optique) lors de la mesure de photocristallographie. En effet, on constate sur l'ensemble des figures II.3.11 une grande sensibilité de la relaxation avec la température (noter la différence d'échelle en abscisse), ce qui permet en principe de déterminer (et donc de calibrer) la température réelle au niveau de l'échantillon avec une bonne précision à partir de la mesure optique de relaxation.

II.4 Diffraction des rayons-X résolue en temps : montage expérimental

II.4.1 Vue générale du dispositif expérimental

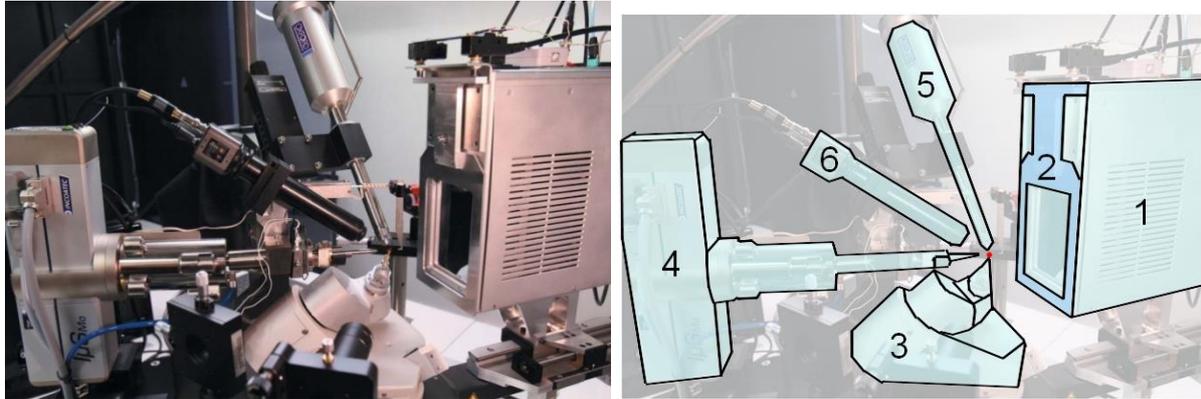


Figure II.4.1 : dispositif expérimental avec 1 - détecteur XPAD ; 2 - Système anticollision ; 3 - goniomètre 4 axes ; 4 - micro-source de rayons-X au molybdène ; 5 - soufflette azote ; 6 - microscope vidéo.

Le diffractomètre utilisé pour cette étude a été construit au sein du laboratoire CRM2. Il combine un goniomètre 4 axes *BRUCKER-Nonius Mach3*, une microsource à rayons X, une soufflette azote *OXFORD Cryosystems* permettant un contrôle de la température de l'ambiante à 100 K, ainsi qu'un détecteur à pixels hybrides XPAD. Une interface électronique permet de contrôler les différents éléments du diffractomètre (goniomètre, *shutter* de la source, détecteur) ainsi que leurs logiciels spécifiques. Le logiciel CAD4, originellement conçu pour les détecteurs ponctuels, a ici été adapté à la géométrie du détecteur pixel. Le développement de ce diffractomètre est décrit en détail dans la thèse d'Emmanuel WENGER (2015). (Wenger, 2015).

II.4.2 Source de rayons-X

Nous avons choisi un tube microfoyer de la marque Incoatec à anticathode de Molybdène délivrant un faisceau monochromatique d'une longueur d'onde moyenne 0,71073 Angstrom. Le tube délivre un flux de 2.10^9 photons par seconde par centimètre carré pour une taille de faisceau d'environ 100 micromètres de diamètre au niveau de l'échantillon. Lors d'une mesure de diffraction de rayons-X, la taille du faisceau ainsi que le flux de la source nous indique la taille optimale pour l'échantillon. Ainsi nous choisirons des cristaux d'une taille de l'ordre de 100 à 150 micromètres. Ceci impose des contraintes très sévères sur la focalisation des faisceaux optiques au niveau de l'échantillon. Il nous faut atteindre une précision de centrage de l'ordre de 100 micromètres après un trajet optique de 20 mètres pour le faisceau de pompe. Cette précision d'alignement est réalisée grâce au système de lentilles et de la procédure de centrage à l'aide du *pinhole*, décrits précédemment.

II.4.3 Détecteur XPAD

Le détecteur XPAD constitue le cœur de cette expérience. En effet, ce sont les capacités technologiques des détecteurs à pixels hybrides ainsi que l'électronique spécifique développé par la société ImXPAD qui rendent possible cette expérience résolue en temps.

II.4.3.1 Détecteur à pixels hybrides

Les détecteurs CCD ou CMOS utilisés communément en cristallographie utilisent un scintillateur afin de convertir les photons-X issus de la diffraction du cristal en photons visibles qui sont ensuite captés par des photodiodes. Le signal analogique capté est ensuite converti en un signal numérique. Le bruit mesuré par ce type de détecteur est la combinaison du bruit de lecture, du bruit électronique (« *darkcurrent* ») et du bruit de comptage desquels on ne peut s'affranchir.

Un détecteur à pixels hybrides utilise un capteur (en silicium généralement) pour convertir directement les photons-X en signaux électroniques. Cette puce constituant le volume de détection est soudée par « *bump bonding* » à une deuxième puce dans laquelle est gravée l'électronique numérique qui effectue l'opération de comptage. C'est ce qu'on appelle l'hybridation. Ceci permet d'avoir une chaîne de comptage individuelle par pixel. Ainsi, les détecteurs à pixels hybrides peuvent être vus comme une matrice de détecteurs ponctuels individuels.

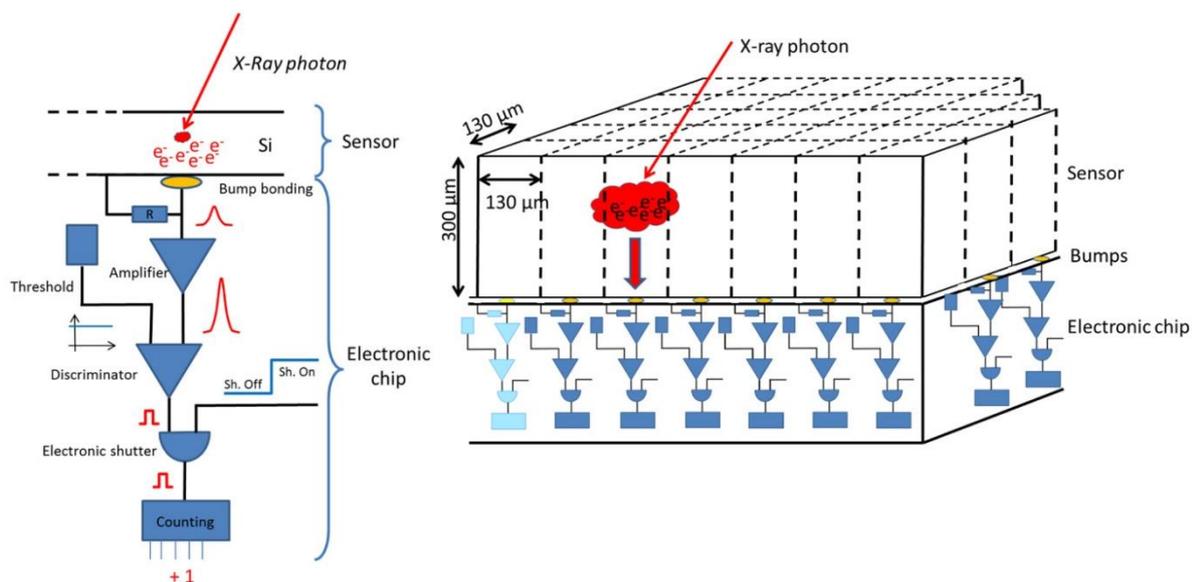


Figure II.4.2 : Microélectronique d'un détecteur à pixels hybrides.

La figure II.4.2 nous montre en premier lieu les deux parties hybridées de la microélectronique : le capteur et l'électronique de comptage. On y voit également un schéma détaillé d'une des nombreuses chaînes de comptage. Celle-ci sera développée dans la partie suivante.

II.4.3.2 Chaîne de comptage et absence de bruit

C'est par les *bump* (boules de métal mou comme l'indium utilisées pour l'hybridation) que sont transmis les électrons générés par le capteur vers l'électronique de comptage. Les électrons sont alors amplifiés, discriminés, puis comptés. La chaîne commence par un amplificateur qui amplifie les impulsions électroniques générées lors de la captation d'un photon-X. S'ensuit un comparateur qui valide l'impulsion si elle dépasse un seuil établi préalablement. Enfin un compteur numérique intègre le nombre d'impulsions validées par le comparateur, ce qui correspond au nombre de photons-X captés. C'est cette électronique de comptage et surtout la discrimination des impulsions qui permet l'absence totale de bruit dans les images issues de ces détecteurs. Ainsi, chaque pixel suit une statistique de type Poisson, et la variance du signal est égale au nombre de photons comptés ($\sigma^2(N)=N$).

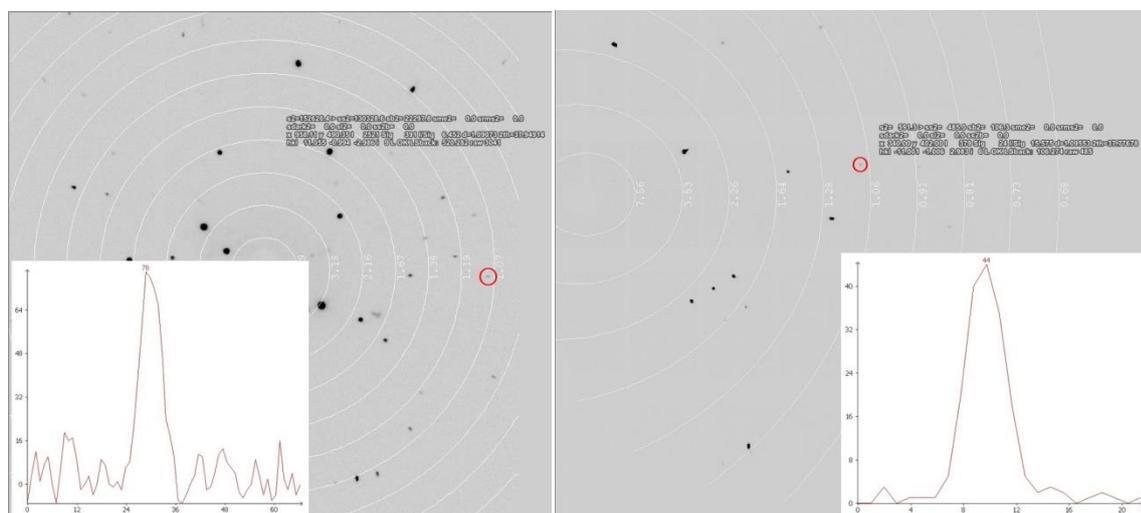


Figure II.4.3 : Illustration de la différence de rapport signal sur bruit pour une réflexion faible entre un détecteur CCD (à gauche) et un détecteur à pixels hybrides (à droite). En insert, on peut voir une représentation 2D de la réflexion -11 -1 3. L'échelle est en pixels, ce qui correspond à 96 μm par pixel pour le détecteur CCD et 130 μm par pixel pour le détecteur à pixel hybride.

Deux mesures de diffraction des rayons-X ont été effectuées en utilisant deux détecteurs présents au laboratoire : un détecteur CCD ATLAS et le détecteur à pixels hybrides XPAD. Ces mesures ont été faites sur le même cristal de 4-benzyloxy-3-methoxybenzaldehyde à une température de 100 K et avec le même temps d'exposition de 10 secondes par degré. On peut voir sur la figure II.4.3 le profil 2D de la réflexion (-11 -1 3) mesurée sur les deux diffractomètres. On constate que pour cette réflexion après intégration, le rapport $I/\sigma(I)$ est plus que doublé sur le détecteur XPAD (6,45 pour le détecteur ATLAS et 15,57 pour le détecteur XPAD). (Allé *et al.*, 2016).

Cette différence de rapport I/σ illustre l'importance capitale de l'absence de bruit lors de l'étude de faibles intensités, ou de faibles rapports d'intensité dans notre cas.

II.4.3.3 *Shutter* électronique et temps résolu

Entre le comparateur et le compteur se trouve un circuit électronique permettant un blocage de la chaîne de comptage. Il s'agit d'une porte logique « ET » permettant l'ouverture ou la fermeture du passage des impulsions discriminées vers le compteur. Cette porte est contrôlée par un signal « *gate* » configuré par l'utilisateur.

Ce système sert de déclencheur et permet donc le cadencage du détecteur. La détection, l'amplification et la discrimination se font de manière continue. Cependant, en synchronisant le signal « *gate* » avec une perturbation laser, on peut déclencher le comptage des photons seulement durant une fenêtre temporelle choisie. L'électronique du détecteur fixe la durée minimale d'un signal « *gate* » à 150 nanosecondes, il est donc possible de configurer des fenêtres de mesure aussi courtes que 150 ns.

II.4.3.4 Spécificités du détecteur XPAD

a) Géométrie du détecteur

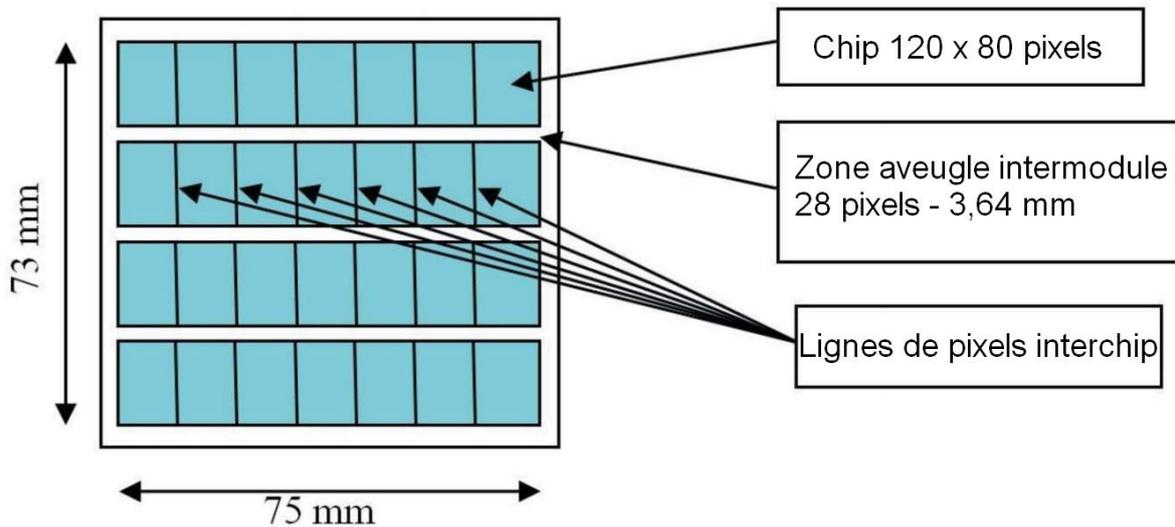


Figure II.4.4 : Géométrie du détecteur XPAD S270

Nous utiliserons pour notre expérience un détecteur à pixels hybrides XPAD S270. Son capteur est une couche de silicium de 300 μm d'épaisseur, ce qui lui confère une efficacité d'absorption de 37% en incidence normale pour la longueur d'onde de radiation $K\alpha$ du molybdène.

XPAD S270 est constitué de quatre modules séparés par des zones aveugles dues à la connectique que nous appelons zones intermodules, larges de 28 pixels. Chaque module est constitué de 7 puces XPAD (ou chip) de 120 par 80 pixels, soit 9600 pixels par chip. Au bord de chaque puce se trouve une ligne de pixels deux fois plus large, constituant ce que nous appelons une zone interchip. Ainsi, le détecteur est composé au total de 268 800 pixels, et d'autant de chaînes de comptage. Les dimensions d'un pixel étant de $130 \times 130 \mu\text{m}$, l'image résultante mesure 75 par 73 mm.

Les zones intermodules aveugles correspondent à 15% de la surface totale, c'est pourquoi il est important de tenir compte de la géométrie du détecteur lors de la détermination d'une stratégie de collecte, que ce soit une mesure classique ou en temps résolu.

Il est utile de noter la présence de plusieurs pixels défaillant dans la matrice. En effet, des pixels dits « froids » affichent une valeur d'intensité toujours égale à 0, et des pixels « chauds » affichant des valeurs extrêmement importantes. Bien que représentant une surface négligeable du détecteur, ils doivent être pris en compte dans le traitement des données au même titre que les zones intermodules et les zones interchips.

b) Electronique FPGA et temps de lecture rapide

Chacun des modules est contrôlé par un FPGA (*Field Programmable GateArray*). Il s'agit d'une électronique programmable puissante capable de gérer le grand nombre de chaînes de comptage indépendantes en parallèle. Elle a été programmée spécifiquement pour ce détecteur afin de répondre à nos besoins. Notre *firmware* (ou micrologiciel) est appelé IPI (Image Plus Image) et sera développé plus bas. Les FPGA sont connectés à une mémoire rapide SRAM et à un ordinateur par fibre optique.

Le mode IPI ainsi que l'absence de conversion analogique-numérique nous permet d'accéder à un temps de lecture très rapide. Les différents chips étant traités en parallèle, le temps global de lecture de l'image est égal au temps de lecture d'un chip, soit 1,7 ms. Ainsi la fréquence maximale d'acquisition pour le détecteur XPAD est de 750 images par seconde.

c) Mode IPI

Comme dit précédemment, le mode IPI a spécialement été développé par le Centre de Physique des Particules de Marseille (CPPM) puis par la société ImXPAD afin de répondre aux problématiques d'une mesure en temps résolu.

Ce mode nous permet dans la version actuelle du firmware de définir et choisir 4 paliers de mesure déclenchables indépendamment les uns des autres. Considérons une mesure constituée de N cycles successifs contenant chacun 4 paliers de mesure comme représentée sur la figure II.4.5. Nous appelons cycle l'intervalle entre 2 impulsions du laser de pompe. Lors d'un cycle, 4 images sont successivement collectées par le détecteur (correspondant aux 4 paliers représentés par 4 couleurs différentes sur la figure II.4.5). À la fin du cycle, ces images sont acheminées et triées dans la mémoire FPGA du détecteur puis sommées séparément. À la fin des N cycles, le détecteur fournit 4 images sommées correspondant aux 4 paliers définis. C'est ce qu'on appelle le *multiplexage-stacking*. L'intervalle entre chaque image doit être au minimum égal au temps de lecture de l'image, soit 1.7 ms.

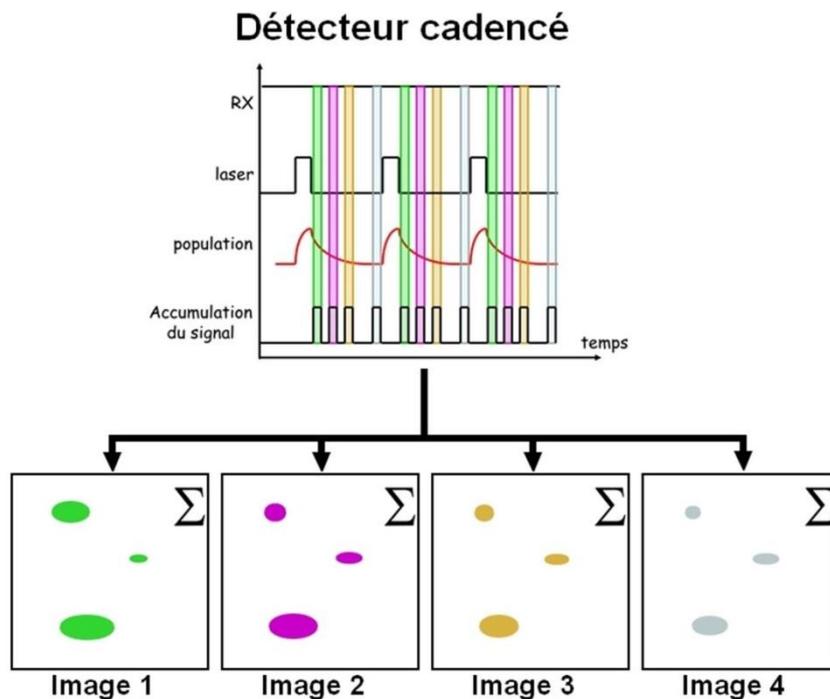


Figure II.4.5 : Illustration du *multiplexage-stacking*.

II.5 Mise en place de l'expérience

Afin d'expliquer les choix de développement pris durant ce travail de thèse, nous allons devoir introduire deux principes fondamentaux : le **rapport signal sur bruit**, ainsi que la **résolution temporelle**. Nous pourrions ensuite expliquer l'optimisation des différents paramètres expérimentaux à travers leur relation avec ces deux principes.

II.5.1 Le rapport signal sur bruit

Lors d'une expérience traditionnelle de diffraction des rayons-X, seuls les atomes situés dans un volume correspondant à la longueur de cohérence latérale et transverse de la radiation incidente diffusent de manière cohérente. Il s'ensuit donc une moyenne spatiale et temporelle qui correspond à une diffusion incohérente entre des zones de l'échantillon au-delà de la longueur de cohérence. Considérons un cristal constitué de N mailles contenant M entités moléculaires. Dans l'approximation cinématique de la diffraction, l'intensité mesurée d'une réflexion de Bragg est proportionnelle au carré du module du facteur de structure moyen F_{moyen} de ces N mailles.

$$I(\vec{H}) \propto |F_{\text{moyen}}(\vec{H})|^2 = \left| \sum_{i=1}^N F_{\text{maille}}(\vec{H}) \right|^2 \quad (4)$$

Où \vec{H} est le vecteur de diffraction correspondant.

Le facteur de structure $F_{\text{maille}}(\vec{H})$ s'écrit comme la somme des facteurs de diffusion moléculaires (ou facteurs de structure locaux) $f_{\text{molécule}}$ des M molécules présentes dans la maille:

$$F_{\text{maille}}(\vec{H}) = \sum_{j=1}^M f_{\text{molécule } j}(\vec{H}) e^{2i\pi\vec{H}\cdot\vec{r}_{j0}} \quad (5)$$

Où \vec{r}_{j0} est la position du barycentre de la molécule j dans la maille origine. Par analogie avec le facteur de diffusion atomique, qui est la transformée de Fourier de la densité électronique atomique, $f_{\text{molécule}}$ est alors la transformée de Fourier de la densité électronique de la molécule j :

$$f_{\text{molécule}}(\vec{H}) = \int_{V_{\text{molécule}}} \rho_{\text{molécule}}(\vec{r}) e^{2i\pi\vec{H}\cdot\vec{r}} d\vec{r}$$

Dans une expérience de photo-cristallographie, on excite l'échantillon cristallin avec un laser afin d'induire une conversion d'une fraction P_{MS} des molécules de l'état fondamental GS vers l'état métastable MS. La mesure de diffraction s'effectue donc sur un cristal dans un état excité (*Excited State*) ES qui contient une fraction P_{MS} de molécules dans l'état MS et une fraction $P_{\text{GS}} = (1-P_{\text{MS}})$ de molécules restées dans l'état fondamental.

Nous nous plaçons dans l'hypothèse où la distribution spatiale des molécules dans l'état MS est aléatoire dans le volume pompé, ce qui est valide dans la très grande majorité des cas en raison de la nature probabiliste du phénomène de photoexcitation à l'échelle moléculaire, un taux de population généralement faible, ainsi que l'absence de corrélation spatiale entre les événements de photoexcitation dans le cristal. Cette approximation n'est bien évidemment pas valable dans le cas d'intensité de photoexcitation très élevée (pouvant donner lieu à des corrélations spatiales liées à une transition de phase photo-induite par exemple), de photoexcitation ultrarapide où des phénomènes cohérents apparaissent (génération de phonons cohérents par exemple). De cette manière, nous pouvons écrire l'intensité diffractée dans l'état ES tel que :

$$I_{\text{ES}}(\vec{H}) \propto \left| \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M (P_{\text{GS}} f_{\text{GS}}(\vec{H}) + P_{\text{MS}} f_{\text{MS}}(\vec{H})) e^{2i\pi\vec{H}\cdot\vec{r}_{ji}} \right|^2 \quad (6)$$

$$\text{avec } P_{\text{GS}} = 1 - P_{\text{MS}}$$

$$I_{\text{ES}}(\vec{H}) \propto \left| \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M (f_{\text{GS}}(\vec{H}) + P_{\text{MS}} \Delta f(\vec{H})) e^{2i\pi\vec{H}\cdot\vec{r}_{ji}} \right|^2 \quad (7)$$

$$\text{avec } \Delta f = f_{\text{MS}} - f_{\text{GS}}$$

$\vec{r}_{ji} = \vec{R}_i + \vec{r}_{j0}$ est la position de la molécule j située dans la maille i . \vec{R}_i est le vecteur position de la maille i au sein du cristal, et \vec{r}_{j0} la position du barycentre de la molécule j dans la maille origine. On considère dans l'expression (6) que le barycentre des molécules dans l'état MS est inchangé par rapport à l'état fondamental.

Dans le cas où la distribution spatiale des molécules MS n'est pas aléatoire, comme décrit dans (Vorontsov *et al.*, 2005), des termes croisés $f_{GS}f_{MS}^*$ interviendraient dans le développement de l'équation (6).

Nous cherchons à observer une différence d'intensité ΔI entre un cristal dans l'état excité et un cristal dans l'état fondamental. Cette valeur dépend d'une part de la population d'état métastable P_{MS} atteinte, et de la différence de facteur de structure Δf entre les deux états d'autre part.

$$\Delta I = I_{ES} - I_{GS} \quad I_{GS} \propto \left| \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M f_{GS} \right|^2 \quad (8)$$

Nous l'avons évoqué précédemment, la statistique suivie par le détecteur XPAD est de type poisson. Ainsi l'erreur de mesure (écart quadratique moyen) $\sigma(I)$ sur l'intensité I intégrée sur un pixel est égale à la racine carrée de cette intensité.

$$\sigma(I) = \sqrt{I} \quad (9)$$

Or la somme de deux distributions de Poisson est une distribution de Poisson. La démonstration de cette relation est présentée dans l'annexe 1. Ainsi l'intensité intégrée sur plusieurs pixels garde la statistique de comptage d'un pixel. L'écart quadratique moyen de l'intensité intégrée sur une réflexion est donc égal à la racine carrée de l'intensité de la réflexion.

De cette manière, si on souhaite mesurer une variation d'intensité $\Delta I = I_{ES} - I_{GS}$ sur un pic de Bragg choisi, le **rapport signal sur bruit** correspond à la valeur suivante :

$$\frac{\Delta I}{\sigma(\Delta I)} = \frac{\Delta I}{\sqrt{I_{ES} + \sqrt{I_{GS}}}} \quad (10)$$

En effet $\Delta I = I_{ES} - I_{GS}$

$$\ln(\Delta I) = \ln(I_{ES} - I_{GS})$$

$$\frac{\sigma(\Delta I)}{\Delta I} = \frac{\sigma(I_{ES}) + \sigma(I_{GS})}{I_{ES} - I_{GS}}$$

$$\text{D'où } \sigma(\Delta I) = \sigma(I_{ES}) + \sigma(I_{GS}) = \sqrt{I_{ES}} + \sqrt{I_{GS}}$$

Tout au long de l'optimisation de notre expérience, nous allons chercher à maximiser ce rapport d'une importance cruciale.

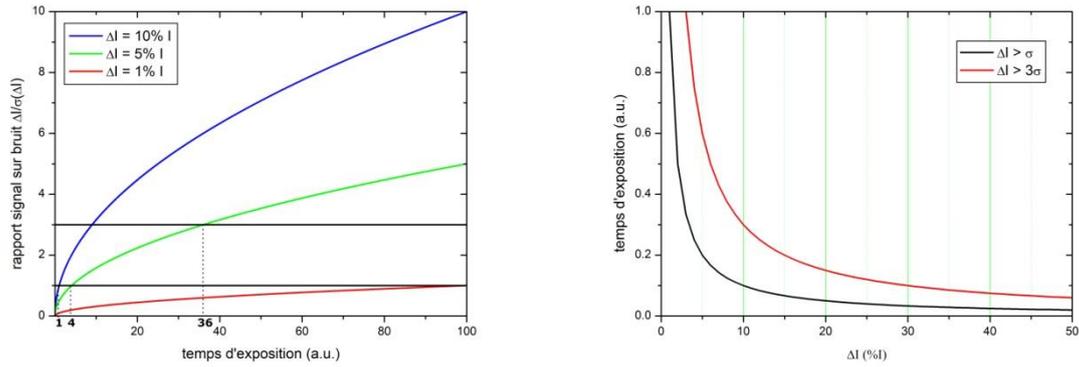


Figure II.4.6 : à gauche, le **rapport signal sur bruit** en fonction du temps d'exposition pour une variation d'intensité ΔI correspondant à 10, 5 et 1% de l'intensité I ; à droite, le temps d'exposition nécessaire pour atteindre σ et 3σ en fonction de la variation d'intensité ΔI en pourcentage de l'intensité I .

La loi en racine due à la statistique de Poisson du détecteur va diriger un grand nombre de nos décisions durant le développement de cette expérience. On peut voir dans la figure II.4.6 à gauche l'évolution du **rapport signal sur bruit** (equ. 10) avec le temps d'exposition pour différentes valeurs de variation d'intensité. Deux lignes horizontales nous indiquent quand ΔI dépasse $\sigma(\Delta I)$ puis $3\sigma(\Delta I)$. On constate que si on souhaite avoir un **rapport signal sur bruit** supérieur à 3, il faut un temps de mesure 9 fois plus grand que pour un **rapport signal sur bruit** supérieur à 1. On remarque également que si la variation d'intensité mesurée est de 1%, il nous faut exposer 100 fois plus longtemps pour avoir le même **rapport signal sur bruit** par rapport à une variation d'intensité de 10%. On peut voir sur le graphique de droite de la figure II.4.6 le temps d'exposition nécessaire pour que le **rapport signal sur bruit** dépasse σ et 3σ en fonction de ΔI . On constate que le temps de mesure augmente drastiquement plus la variation d'intensité descend en dessous de 10% de I .

Ainsi, la variation d'intensité ΔI , et donc la variation de facteur de structure Δf et la population d'état métastable P_{MS} sont des paramètres critiques de notre expérience. Cependant, cette maximisation ne doit pas se faire aux dépens d'une deuxième valeur, la **résolution temporelle**.

II.5.2 La résolution temporelle

Comme exprimé par l'équation (4), une mesure de diffraction des rayons X sur monocristal correspond à une moyenne spatiale sur l'ensemble des mailles du cristal, et à une moyenne temporelle sur la durée d'exposition du cristal aux rayons X. Pour une expérience usuelle (non résolue en temps), cela correspond à une moyenne sur l'ensemble de la durée de l'expérience, si bien que si le système évolue dans le temps durant la mesure, le résultat de l'expérience est une moyenne sur l'ensemble des configurations structurales prises par le système. Cela prend en général la forme d'un désordre statique. Ainsi comme illustré sur la figure II.4.7, d'une manière similaire, le résultat de la mesure pompe sonde correspond à une moyenne temporelle sur l'ouverture des 4 fenêtres de mesure et traduit ce que l'on appelle la résolution temporelle de l'expérience.

Dans cette optique, le choix de **résolution temporelle** est fondamental. Ce choix passe par la configuration des fenêtres de mesure dans le mode IPI du détecteur.

La figure II.4.7 ci-dessous illustre l'influence de la taille et du nombre des fenêtres de mesures sur la **résolution temporelle**. On se place dans le cas du SNP à 150 K, où une relaxation complète se produit entre deux impulsions de pompe à 10 Hz. On remarque que la résolution temporelle est bien meilleure dans le cas des fenêtres plus courtes, mais le temps d'exposition correspondant y est moindre, diminuant le **rapport signal sur bruit**. De plus, notre détecteur ne permet que 4 fenêtres de mesures lors d'une expérience, le cas de 8 fenêtres nécessiterait donc deux collectes consécutives : une collecte en ajustant les fenêtres 1-4, puis une autre en ajustant les fenêtres 5-8.

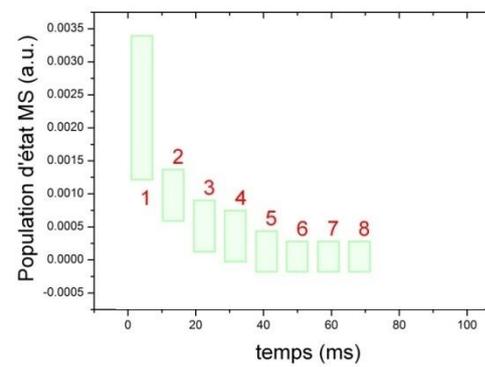
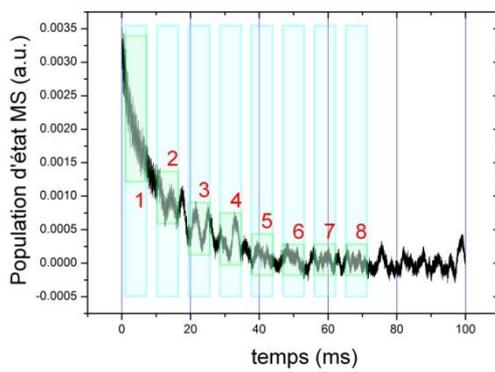
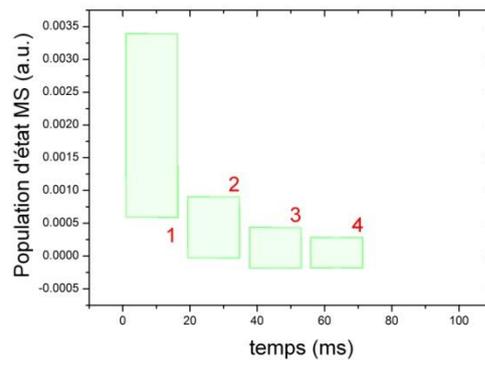
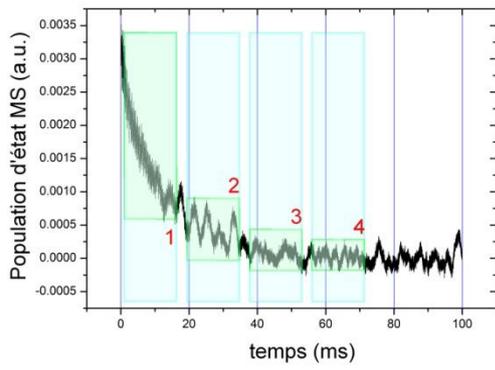


Figure II.4.7 : signal temps résolu mesuré avec 4 fenêtres de mesure en haut et 8 en bas. La **résolution temporelle** augmente avec le nombre de fenêtres et la diminution de leur taille.

II.5.3 Optimisation des paramètres

II.5.3.1 Synchronisation du système

Il nous faut d'abord décider d'un moyen pour synchroniser temporellement les différents éléments de l'expérience. C'est-à-dire la perturbation laser sur l'échantillon, les fenêtres de mesure du détecteur, et les mouvements du goniomètre. Le mode IPI d'XPAD permet de synchroniser le déclenchement des fenêtres de mesure, de la lecture des images et du stacking dans la mémoire FPGA du détecteur sur un signal électronique extérieur. Il est donc nécessaire de générer un signal électrique synchronisé sur les impulsions du laser de pompe.

Plusieurs solutions s'offrent à nous :

- Nous pourrions directement utiliser le signal électronique déclenchant la lampe flash du laser pulsé. Il existe cependant un décalage dû au Q-switch entre ce signal et l'impulsion laser proprement dite ; ce décalage est de 242 μs d'après les données techniques du laser. Ceci aurait pour conséquence de détériorer la **résolution temporelle** de la synchronisation.

- Nous avons opté pour une méthode beaucoup plus précise, en utilisant une photodiode afin de convertir simplement une partie du faisceau de pompe en signal électronique de synchronisation. Pour un chemin optique de 20 mètres, une impulsion met environ 66 nanosecondes pour arriver à l'échantillon depuis la sortie de l'OPO. Ainsi, pour une **résolution temporelle** désirée de l'ordre de la milliseconde, l'emplacement de la photodiode sur le chemin optique importe peu, 66 nanosecondes devenant pratiquement négligeables. Pour des raisons de stabilité, nous avons choisi de placer la photodiode de synchronisation de telle manière à capter une partie du faisceau de pompe émis par l'OPO.

II.5.3.2 Température

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 2.3., grâce au couplage de l'expérience de spectroscopie d'absorption transitoire avec l'expérience de photocristallographie proprement dite sur le diffractomètre à rayons-X, nous pouvons caractériser la cinétique de relaxation de l'échantillon en temps réel et l'ajuster grâce au contrôle de la température. En effet, pour des processus de relaxation thermiquement activés, un ajustement fin de la température permet de contrôler la cinétique de relaxation (d'après la relation d'Arrhenius, cf eq. (3)). Afin de maximiser le **rapport signal sur bruit** sans détériorer la **résolution temporelle**, nous choisirons de fixer la température correspondant à un temps de relaxation compatible avec la fréquence de 10Hz du laser de pompe. Il nous faut ainsi prendre garde à ce qu'une nouvelle impulsion de pompe n'arrive pas avant la fin de la relaxation vers l'état fondamental. Nous devons donc ajuster la température pour choisir un temps de relaxation légèrement inférieur à 100 ms.

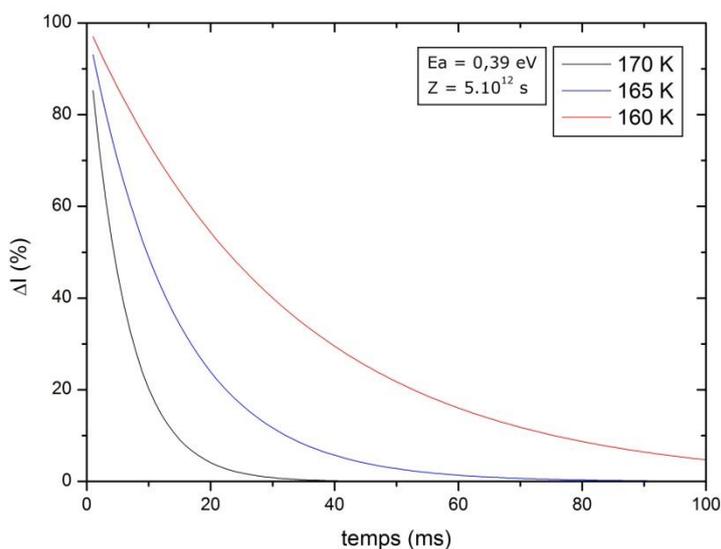


Figure II.5.1 : signal attendu pour un échantillon de SNP à 3 températures choisies. Ces courbes sont tracées à partir des paramètres E_a et Z déterminés dans le paragraphe 2.3.

Grâce aux valeurs obtenues lors de la validation du montage optique sur un échantillon monocristallin de SNP, nous pouvons estimer la température optimale pour cet échantillon. La figure II.5.1 montre le profil théorique du signal à 170, 165 et 160 K. On constate qu'une température de 165 K permettra d'avoir une meilleure **résolution temporelle** par rapport à 170 K. Cependant, avec une température de 160 K, le ΔI est toujours de 5% de ΔI_0 à $t = 100$ ms. À une telle température, chaque impulsion laser peuplerait donc l'état métastable jusqu'à saturation et nous atteindrions un état photo-stationnaire au bout de quelques cycles de pompe. Il est impératif que le système soit de retour dans son état fondamental à la fin du cycle pour que la sommation soit possible, et que le principe pompe-sonde soit respecté.

En pratique, nous allons devoir mesurer à de plus basses températures. Comme nous l'avons évoqué dans la partie II.3 *dispositif optique*, un décalage est présent entre la température affichée par le dispositif et la température réelle de l'échantillon. C'est pourquoi notre dispositif optique couplé à la diffraction des rayons-X est très utile : il nous permet de choisir empiriquement une température adéquate à notre expérience. La figure II.5.2 montre la dynamique du SNP à une température optimale de 150 K.

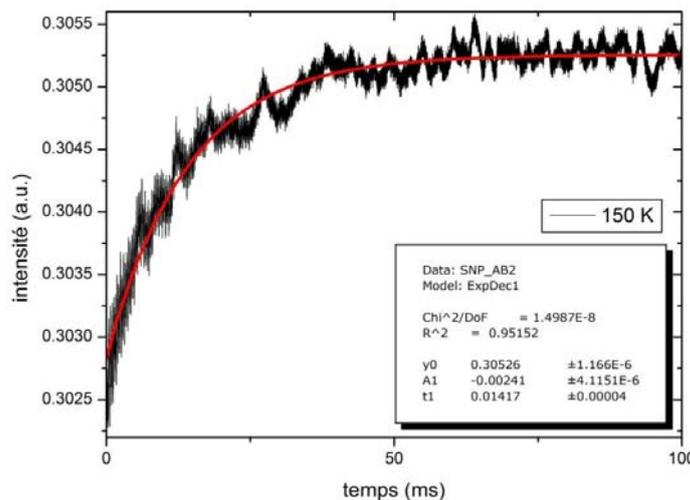


Figure II.5.2 : signal d'absorption transitoire mesuré sur un échantillon monocristallin de SNP à 150 K. La cinétique de relaxation semble optimale pour une fréquence de 10Hz.

II.5.3.3 Puissance du laser

Le choix et l'ajustement de la puissance du laser de pompe sont des questions particulièrement délicates. Afin de maximiser le **rapport signal sur bruit**, il nous faut maximiser la population d'état métastable dans l'échantillon. En effet, plus cette population sera élevée, plus la variation d'intensité ΔI des pics de Bragg sera importante. La population à saturation est directement liée à l'énergie des impulsions arrivant sur le cristal ; nous allons tenter d'évaluer cet effet.

Il convient tout d'abord de considérer l'absorption du faisceau de pompe par l'échantillon cristallin, qui dépend du coefficient d'absorption μ du matériau à la longueur d'onde de pompage, ainsi que de l'épaisseur l de l'échantillon. La diminution exponentielle de l'intensité I sortant du cristal en fonction de l'intensité incidente I_0 est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 e^{-\mu l}$$

I et I_0 sont ici un nombre de photons par unité de temps à travers une section unité. En introduisant le nombre de molécules par unité de volume N et σ la section efficace d'absorption, on obtient :

$$I = I_0 e^{-\sigma N l} \approx I_0 (1 - \sigma N l) = I_0 - I_0 \sigma N l$$

On obtient ici $I_0 \sigma N l$ le nombre de molécules irradiées par unité de volume.

En parallèle du processus de photoexcitation, les molécules dans l'état métastable subissent le processus inverse de relaxation vers l'état fondamental. La concentration de molécules dans l'état métastable N^* est ainsi le résultat d'un équilibre entre le nombre de molécules peuplées et le nombre de molécules relaxant vers l'état fondamental par unité de temps. La cinétique de relaxation s'exprime en fonction du temps de vie τ de l'espèce excitée :

$$I_0 \sigma N = \frac{1}{\tau} N^*$$

Ainsi on obtient l'intensité nécessaire pour peupler une fraction x des molécules irradiées :

$$I_0 = \frac{N^*}{N \sigma \tau} = \frac{x}{\sigma \tau}$$

Donc, si on double l'intensité incidente des impulsions de pompe, on double la fraction de molécules dans l'état MS générée (Coppens *et al.*, 1992). De plus nous avons vu que la population d'état métastable générée par une impulsion est un paramètre critique pour l'optimisation du **rapport signal sur bruit**, surtout pour de faibles ΔI .

Nous serions alors tentés de maximiser la puissance du laser. Cependant la dissipation de la chaleur induite par un pulse laser peut poser un problème, surtout dans des composés organiques. En effet, des impulsions laser répétées engendrent une dégradation non négligeable de l'échantillon avec le temps. Il est très difficile d'estimer l'intensité que peut supporter un cristal, et il s'agit souvent de constatations empiriques.

Ainsi, nous devons trouver l'équilibre entre une puissance de pompe élevée, garantissant une population d'état métastable importante, et une dégradation faible de l'échantillon, nous autorisant plus de cycles de mesure. Un bon équilibre nous assurera un **rapport signal sur bruit** maximum. En prenant en compte ces contraintes, une puissance d'environ 20 mW (sur une surface de 10^{-4} cm²) sur l'échantillon a été fixée.

II.5.3.3 Position du détecteur et goniomètre

Il faut d'abord établir une distance cristal-détecteur adéquate. Plus cette distance sera grande, plus le profil spatial des réflexions sur la surface du détecteur sera large. De cette manière, plus la distance cristal-détecteur sera grande, plus les pics de Bragg seront étalés sur un grand nombre de pixels.

Dans un détecteur de type CCD ou CMOS où un bruit électronique est présent, reculer le détecteur revient à dégrader le **rapport signal sur bruit**. Dans le cas d'un détecteur pixel, où le *darkcurrent* n'est pas présent, la statistique est calculée à partir de l'intensité intégrée de la réflexion entière. Comme nous l'avons évoqué plus tôt, la somme de deux distributions de Poisson est une distribution de Poisson, la statistique d'une intensité intégrée sur plusieurs pixels garde donc la statistique de comptage d'un pixel. Ainsi la distance cristal-détecteur n'influe dans notre cas ni sur le **rapport signal sur bruit**, ni sur la **résolution temporelle**. Le choix d'une distance courte sera fait pour augmenter la couverture de l'espace réciproque, et ainsi, augmenter le nombre de réflexions en position de diffraction présentes simultanément sur le détecteur. Le choix d'une distance grande sera fait dans le cas où le phénomène physique étudié implique une modification du profil d'une réflexion, pour observer une brisure de symétrie par exemple, ou une évolution de la microstructure.

Les valeurs des angles du goniomètre ainsi que l'amplitude de rotation sont choisies en fonction du phénomène physique étudié. Pour la validation du dispositif par exemple, nous choisirons une configuration permettant de mesurer le changement d'intensité avec un grand **rapport signal sur bruit** de quelques réflexions judicieusement choisies. Cette démarche sera décrite ci-dessous dans la partie II.6 *validation de l'expérience*.

Se pose ensuite la question du type de mesure. Nous pouvons décider d'opter pour un scan classique, avec une rotation de quelques degrés d'un des axes du goniomètre (ω , κ , φ) autour d'une position choisie tout en enregistrant le signal diffracté par l'échantillon, ou bien nous pouvons mesurer en mode pas-à-pas (enregistrement à une succession de positions fixes du goniomètre) et reconstruire l'espace réciproque par la suite.

Dans le cas d'un scan, il faut choisir une vitesse de rotation assez lente pour éviter des problèmes d'échantillonnage du pic de diffraction. La largeur de ce dernier est fonction de la mosaïcité intrinsèque du cristal, convoluée à un certain nombre de paramètres expérimentaux tels que monochromaticité imparfaite et divergence du faisceau incident, etc. Ces paramètres sont particulièrement importants pour des sources de laboratoire en comparaison avec les sources synchrotron. La largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction est en général plus large pour des cristaux moléculaires que pour des composés inorganiques. Le goniomètre utilisé pour notre dispositif permet de choisir des vitesses de rotation comprises entre 0.515 et 16.42 degrés par minute. Étant donné le pouvoir diffractant des cristaux moléculaires habituels, une vitesse de rotation typique est de l'ordre de 30 secondes par degré. Ceci correspond donc à 300 cycles de mesures à 10 Hz : 300 cycles d'excitation pompe-sonde, et donc 300 fois 4 images de diffraction enregistrées par le détecteur qui seront ensuite sommées en mode IPI. La figure II.5.3 illustre un cas exagéré de problème d'échantillonnage. En mode IPI, les fenêtres de mesure se succédant durant la rotation du goniomètre, il faut que le temps entre deux fenêtres de mesure (soit 100 ms au maximum) corresponde à une intensité comparable au niveau du profil de la réflexion scannée.

Enfin, les temporisations liées au *software* nous poussent vers des vitesses de rotation du goniomètre assez lentes (typiquement de l'ordre de 1 min / deg). Bien que moins problématique que dans d'autres cas, l'échantillonnage doit être pris en compte lors de la configuration d'un scan. Cette problématique est illustrée dans la figure II.5.3, où est représentée la disposition des fenêtres de mesure durant un scan.

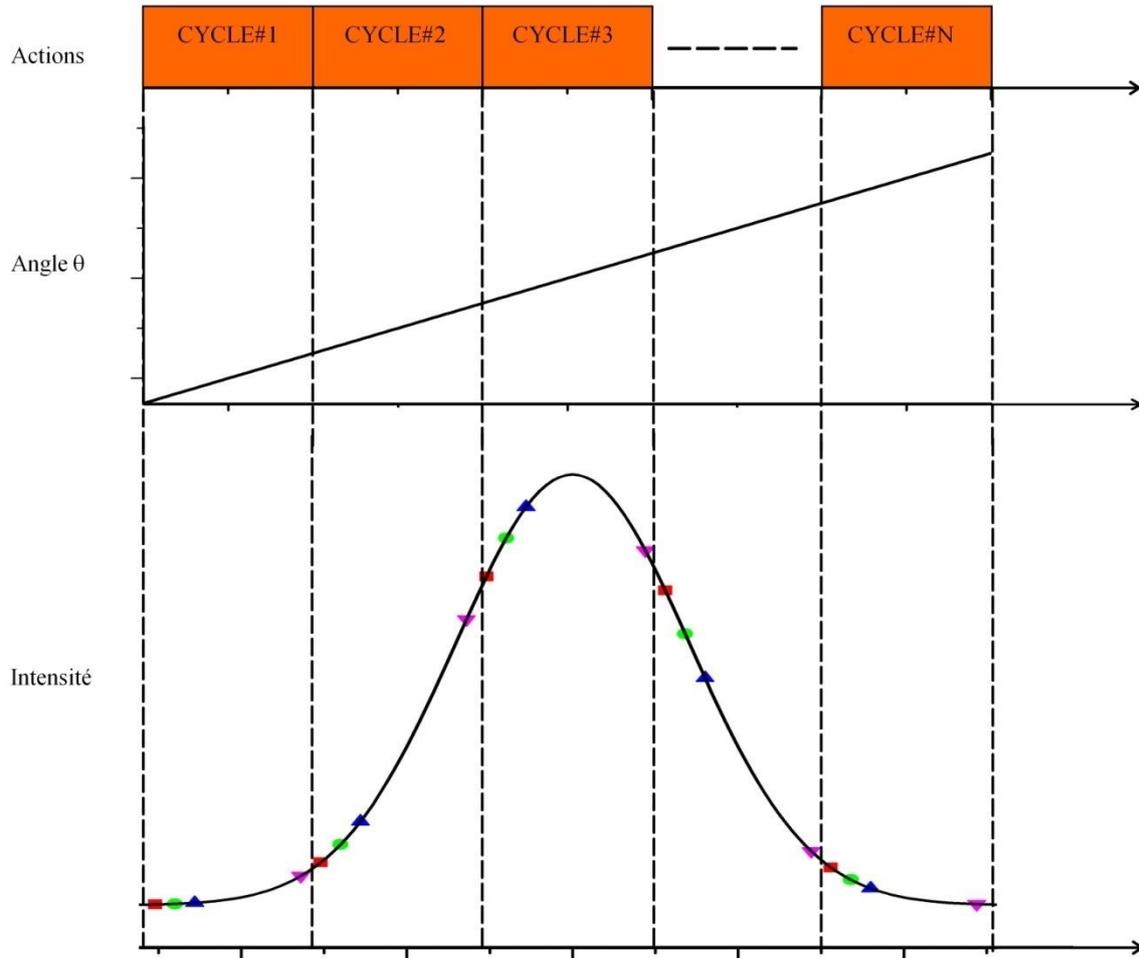


Figure II.5.3 : illustration du problème d'échantillonnage lors d'une mesure impliquant une rotation continue du goniomètre. Il s'agit d'un cas exagéré où l'intégralité du pic de diffraction est scannée en moins de trois cycles d'excitation, soit une vitesse de rotation d'environ 0.1 ms / deg.

Une mesure de type pas-à-pas pourrait permettre de s'affranchir des problèmes d'échantillonnage cités ci-dessus. En effet, les mesures sont faites de manière statique à différents angles successifs correspondant ainsi à différentes positions échantillonnées du profil de diffraction (mesure de type *rockingcurve*) ; les réflexions de Bragg sont reconstruites par la suite. Chaque fenêtre de mesure est donc faite à exactement la même position du goniomètre. Cependant, lors d'une transition d'un état à l'autre dans un composé photosensible, les paramètres de maille ne sont pas rigoureusement les mêmes avant et après photoexcitation. Ainsi les réflexions mesurées subiront un décalage en angle entre les différentes fenêtres de mesure, comme l'illustre la figure II.5.4.

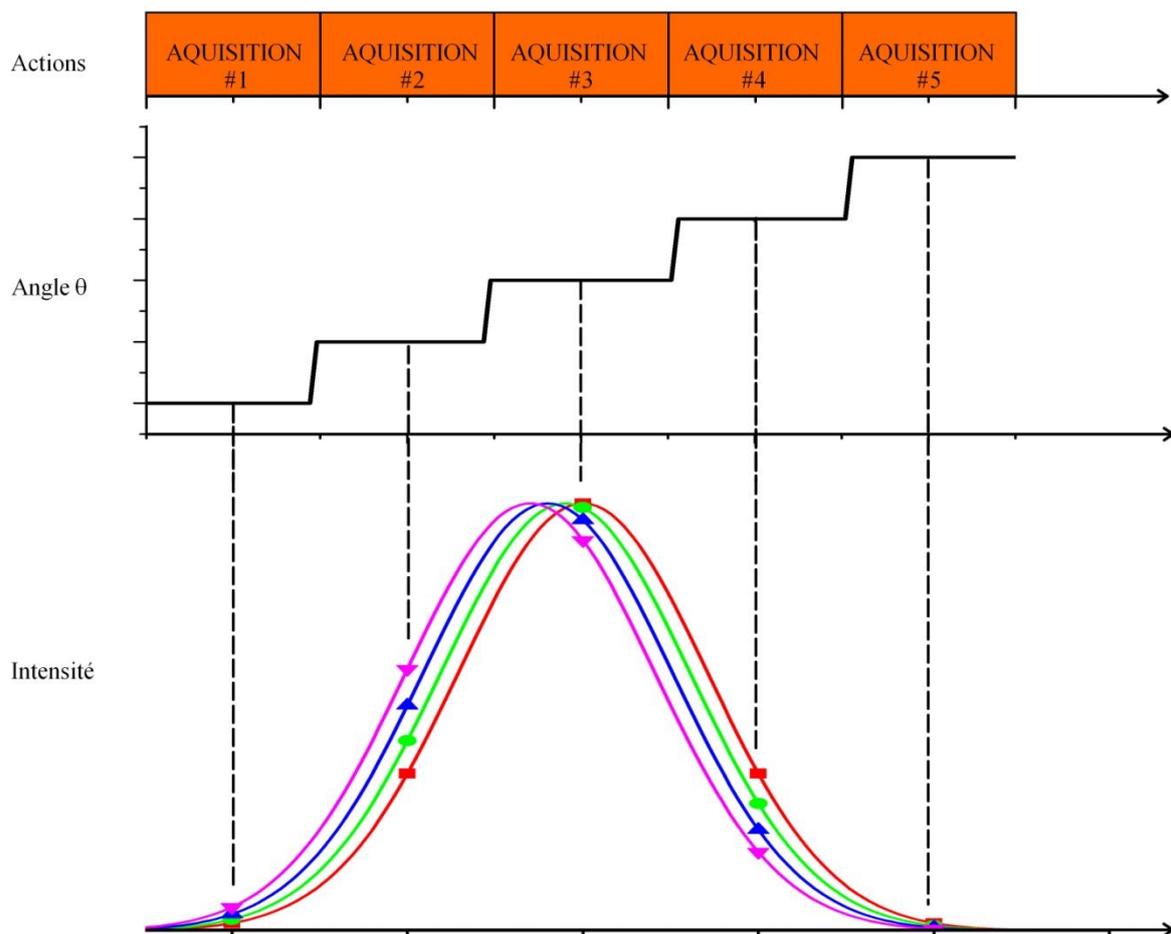


Figure II.5.4 : illustration d'une courbe d'intensité de type *rocking-curve*. Plusieurs acquisitions sont effectuées à différentes valeurs de θ afin de caractériser une variation de paramètre de maille photo-induite.

Une mesure de type pas à pas est très utile pour caractériser le déplacement d'une réflexion au profil spatial résolu, comme décrit dans (Fertey *et al.*, 2013). Cependant cela nécessite d'abord un goniomètre précis et un dispositif stable (vibration du cristal par exemple). Ensuite, le nombre d'acquisitions doit être suffisant pour permettre une reconstruction du profil de la réflexion.

Dans le cas général, nous souhaitons quantifier une variation d'intensité. Une mesure pas à pas nécessiterait de multiplier le temps de mesure par le nombre de valeurs de θ . Il est préférable d'opter pour un scan angulaire et d'intégrer l'intégralité de la réflexion en prenant garde à choisir une vitesse de rotation du goniomètre assez lente.

II.5.3.4 Configuration des fenêtres de mesure

La configuration des fenêtres de mesure est d'une grande importance dans la préparation de notre expérience. En effet, elle nous permet de contrôler directement la **résolution temporelle**, et exerce une grande influence sur le **rapport signal sur bruit**. Nous disposons d'une grande liberté sur leur position et leur largeur. Comme nous l'avons vu en détaillant les spécificités du détecteur XPAD, les fenêtres de mesure peuvent être aussi courtes que 150 nanosecondes, auquel cas la **résolution temporelle** serait maximum. Cependant, nous devrions mesurer un nombre colossal de cycles avant d'atteindre un **rapport signal sur bruit** convenable (en fonction du sigma souhaité) en raison du flux de rayons-X trop peu important intégré sur 150 nanosecondes.

Si la relaxation vers l'état fondamental suit une décroissance mono-exponentielle, alors la différence d'intensité ΔI s'écrit :

$$\Delta I(t) = \Delta I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Avec ΔI_0 la différence d'intensité à $t = 0$, soit le moment où la population d'état métastable est maximum, et $\frac{1}{\tau}$ le taux de relaxation.

Considérons une fenêtre de mesure centrée sur $t = t_x$ et de largeur t_f . Nous noterons ΔI_x la différence d'intensité intégrée durant cette période, soit la différence d'intensité mesurée dans une fenêtre de mesure quelconque. La Figure II.5.5 représente ces différentes valeurs dans le cas de la relaxation du SNP de son état SII vers son état fondamental à une température de 165 K.

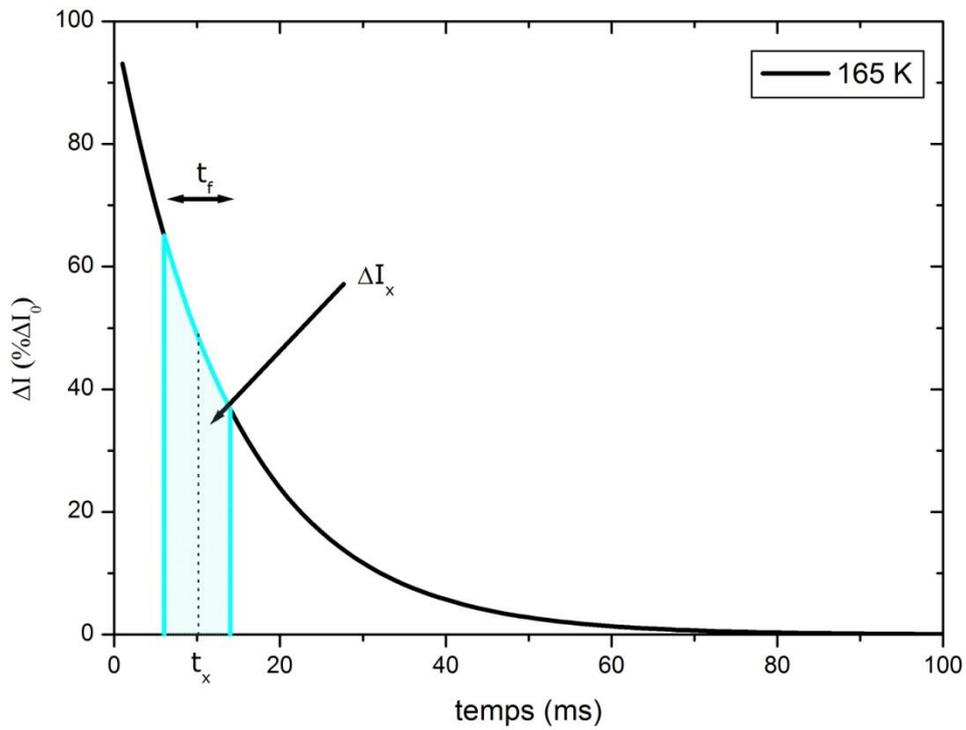


Figure II.5.5 : représentation graphique de ΔI_x en fonction de t_x et t_f dans le cas d'une transition GS-SII sur le SNP à 165 K.

On exprime ΔI_x tel que :

$$\Delta I_x = \int_{t_x - \frac{t_f}{2}}^{t_x + \frac{t_f}{2}} \Delta I(t) dt = \int_{t_x - \frac{t_f}{2}}^{t_x + \frac{t_f}{2}} \Delta I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} dt$$

Soit après intégration :

$$\Delta I_x = 2\tau \Delta I_0 e^{-\frac{t_x}{\tau}} \sinh\left(\frac{t_f}{2\tau}\right)$$

De cette manière, en fixant τ à la valeur convenable discutée dans la partie II.5.3.2 *Température*, nous pouvons tracer ΔI_x (relative à ΔI_0) en fonction de t_x pour différentes valeurs de t_f , la largeur des fenêtres de mesure.

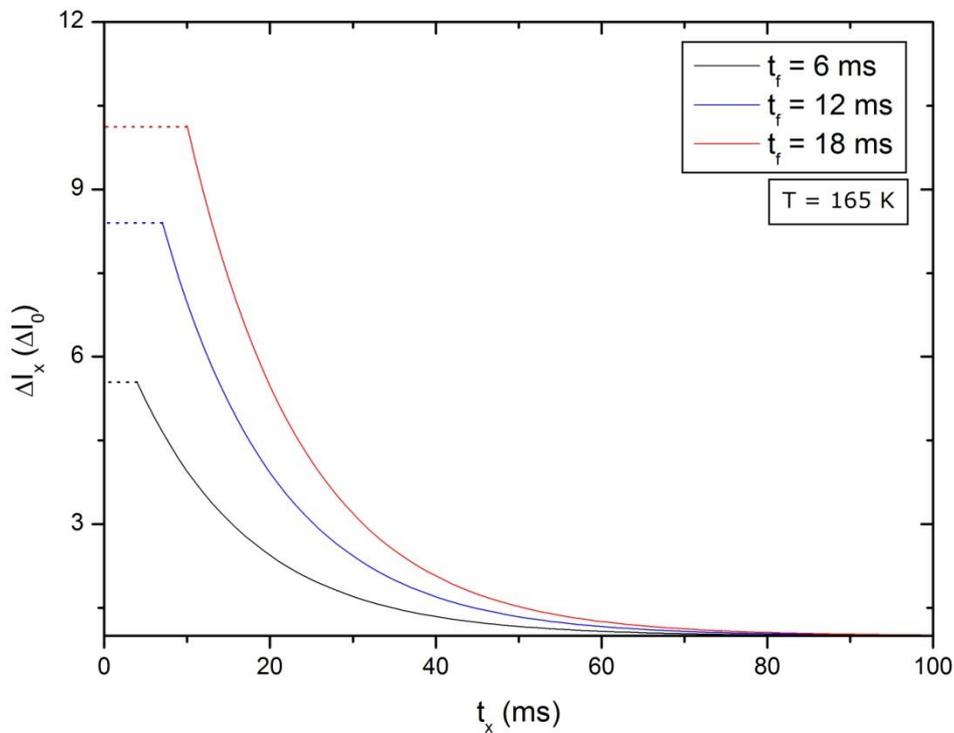


Figure II.5.6 : représentation du rapport $\Delta I_x / \Delta I_0$ intégrée sur une fenêtre de mesure en fonction de sa position temporelle t_x pour trois largeurs de fenêtre t_f .

La figure II.5.6 montre l'importance du choix de la largeur temporelle t_f des fenêtres de mesure en termes de différence d'intensité intégrée, et donc de **rapport signal sur bruit**. Plus on se rapproche de $t = 0$, et plus la valeur de t_f devient critique. Il est important de noter que la première fenêtre de mesure, celle au plus proche de la perturbation, est d'une grande importance car c'est elle qui décrira l'état avec la plus grande proportion d'état MS. Cependant on peut noter que pour doubler la différence d'intensité intégrée de la première fenêtre de mesure, il nous faut multiplier par plus de trois la largeur temporelle de celle-ci.

II.5.3.5 Nombre N de cycles de mesure

Le dernier paramètre sur lequel nous avons le contrôle est le nombre de cycles de mesures N.

Nous pouvons, d'une part choisir la durée d'un scan (en relation avec la vitesse de rotation du goniomètre évoquée ci-dessus), qui sera la plupart du temps dans nos expériences égale à 10 minutes. Ceci est dû aux temporisations présentes dans le mode IPI. Il est possible d'effectuer des mesures plus courtes, mais au détriment du rapport temps de mesure effectif sur temps de mesure réel.

D'autre part, nous pouvons décider de répéter ce scan afin d'améliorer la statistique de comptage. En effet : avec un flux de rayons-X d'une source de laboratoire et des fenêtres de mesure d'une largeur temporelle de l'ordre de la milliseconde, un scan n'est pas suffisant pour obtenir une statistique convenable. La microsource présente au laboratoire fournit un flux de $2 \cdot 10^9$ photons par seconde par cm^2 , là où le synchrotron soleil atteint des flux de 10^{15} photons par seconde (ligne CRISTAL pour une énergie de 17 keV). Afin d'obtenir le **rapport signal sur bruit** désiré, nous allons donc répéter l'acquisition pour sommer par la suite les différentes images obtenues. Il est extrêmement important de ne pas confondre cette sommation des images issues de la répétition des acquisitions avec la sommation interne au détecteur (sur laquelle nous n'avons pas le contrôle) des différents cycles de mesure.

Le contrôle du nombre de cycles de mesure est, autrement dit, un contrôle du temps total de mesure. Si nous choisissons de raccourcir la largeur temporelle des fenêtres de mesure, diminuant ainsi le temps d'exposition à chaque cycle, nous pouvons augmenter le nombre d'acquisitions pour compenser. Si nous diminuons la puissance du laser, nous pouvons augmenter le nombre d'acquisitions pour palier au signal plus faible.

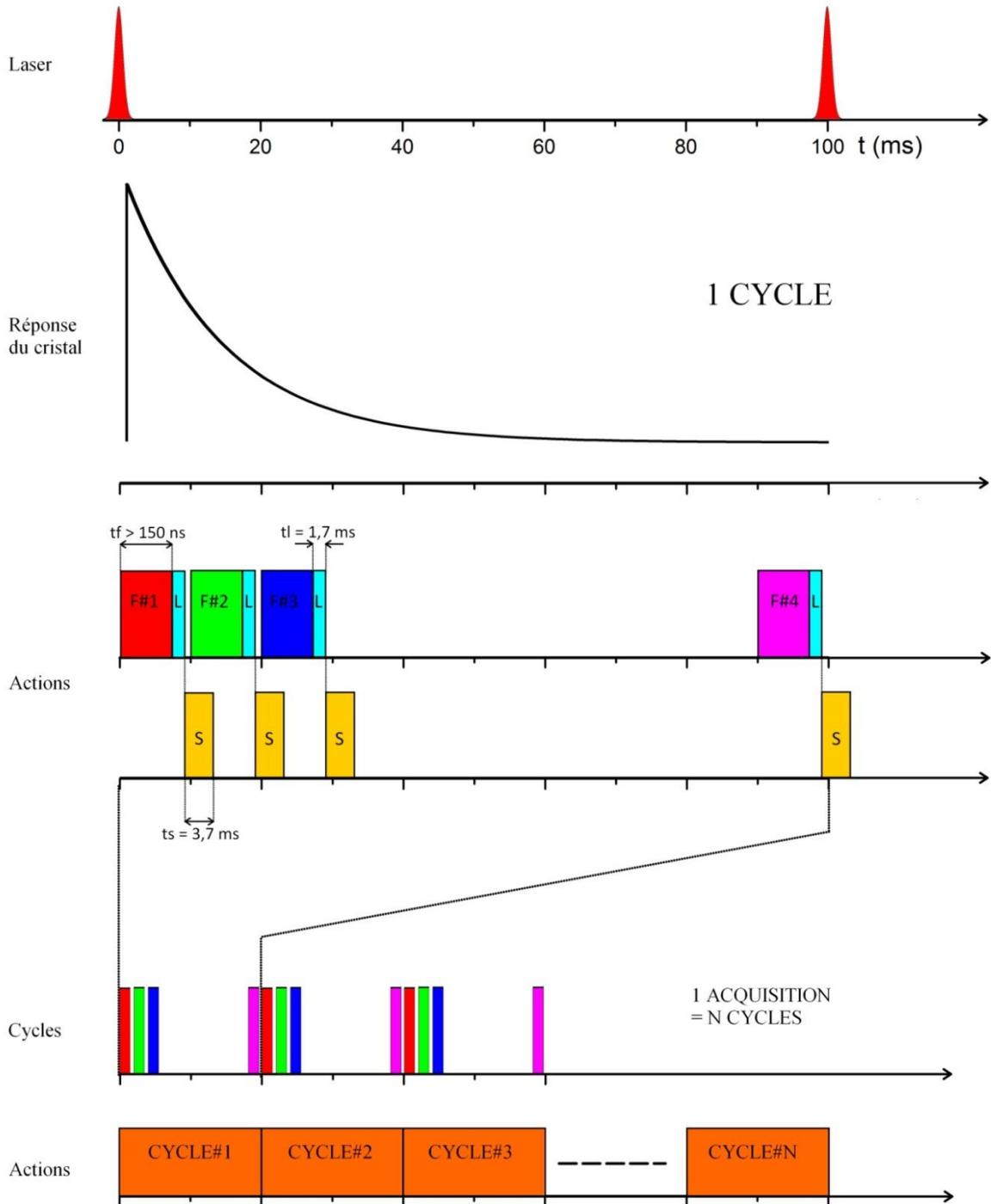


Figure II.5.7 : Schéma d'un cycle de mesures de photo-cristallographie en temps résolu, et succession des cycles formant une acquisition. Un cycle fournit 4 images après sommation dans le détecteur. N cycles fournissent 4N images. S correspond à l'étape de sommation interne dans le FPGA, L correspond à la lecture de l'image, t' correspond au temps de lecture de l'image de 1.7 ms, t_s correspond au temps de stacking de 3.7 ms.

Il faut tout de même être prudent. Ce paramètre n'est pas la réponse ultime à nos considérations de **rapport signal sur bruit**. La limite de l'augmentation du nombre de cycles et du temps de mesure est la stabilité du dispositif :

- la capacité de l'échantillon à résister aux rayons-X, à la chaleur des impulsions laser, ou aux cycles d'irradiation.
- la stabilité du laser, de l'OPO et des nombreuses optiques le long du trajet vers l'échantillon.
- la stabilité du diffractomètre.

II.6 Validation de l'expérience

II.6.1 Expérience type

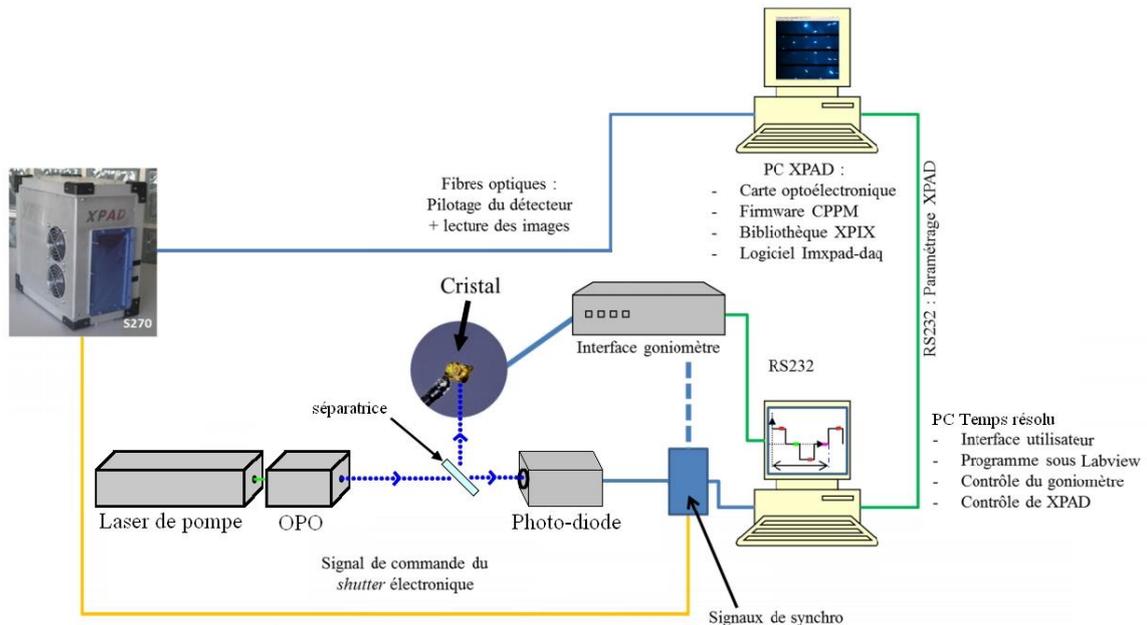


Figure II.6.1 : schéma récapitulatif du dispositif résolu en temps.

Lors d'une expérience résolue en temps, il faut d'abord enclencher le mode IPI du PC XPAD. Ce dernier est alors en mode esclave et est contrôlé par le PC Temps résolu. Le PC XPAD contrôle le détecteur, c'est-à-dire quand ce dernier doit lire et sommer les images.

Il faut maintenant configurer la collecte via le PC temps résolu, ce qui se fait en deux temps. Dans un premier temps, il faut configurer les paramètres de scan. C'est-à-dire le type de scan (ω ou φ), la largeur du scan, la vitesse de rotation du goniomètre, ainsi que les angles de départ du scan. Il est possible de fractionner le scan en plusieurs sous-scans. Le logiciel permet également de répéter le scan configuré un certain nombre de fois. Dans un second temps, il faut configurer les fenêtres de mesure qui seront déclenchées à chaque réception d'un signal "gate".

Lorsque le dispositif est prêt (collecte configurée, échantillon centré et à la bonne température, laser centré et OPO réglé), la collecte peut débuter. Chaque impulsion laser vient alors d'une part exciter l'échantillon, et d'autre part déclencher la photodiode qui va envoyer un signal de synchronisation à chaque partie du dispositif :

- au shutter électronique du détecteur XPAD.
- au PC Temps résolu. Ce dernier va alors commander au goniomètre les mouvements configurés, et au PC XPAD les fenêtres de mesure désirées.

II.6.2 Choix du composé : $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (SNP)

Afin de valider notre dispositif expérimental de diffraction des rayons-X en temps résolu, nous avons choisi d'utiliser un composé prototype : le nitroprussiate de sodium, que nous avons évoqué lors de la validation du montage optique pompe-sonde. Notre connaissance approfondie des propriétés de ce matériau nous a permis d'obtenir nos premiers résultats avec cette expérience.

II.6.2.1 Structure

Le nitroprussiate de sodium $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ou SNP, est constitué d'une part d'un anion $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ composé d'un Fe^{2+} central en coordination 6, de cinq ligands CN^- et d'un ligand NO^+ , et d'autre part de deux contre ions Na^+ . Deux molécules d'eau participent de plus à la cohésion cristalline via des liaisons hydrogène. La structure de l'anion est présentée dans la figure II.6.2.

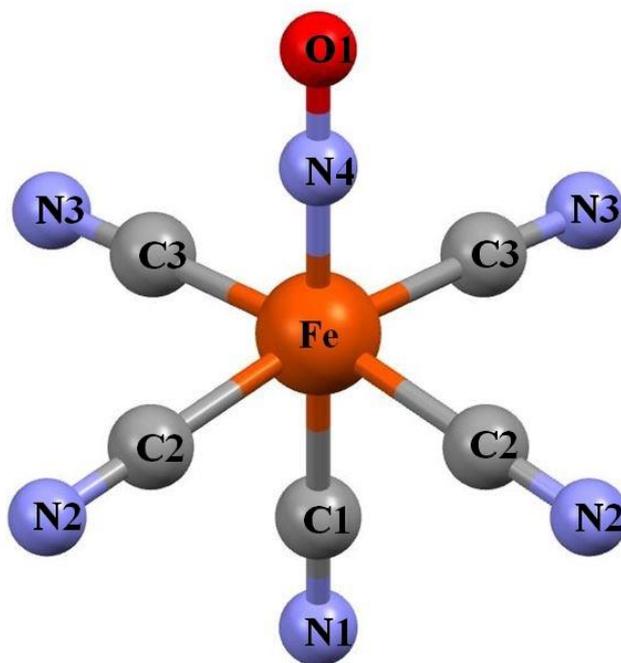


Figure II.6.2 : Structure moléculaire de l'anion $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$

Des monocristaux adaptés à la diffraction des rayons-X (d'une largeur approximative de 200 μm) ont été synthétisé par refroidissement de solution saturée à température ambiante.

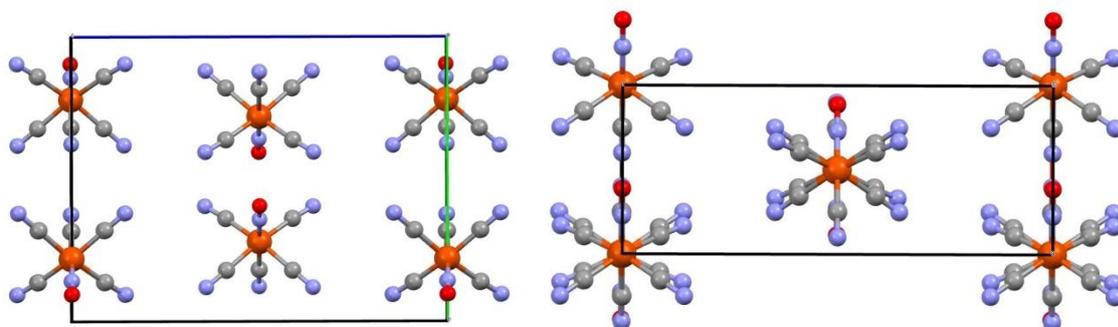


Figure II.6.3 : Anion $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ dans l'empilement cristallin selon l'axe cristallographique a à gauche et b à droite.

La figure II.6.3 nous montre l'organisation des anions $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ dans la maille cristalline selon les axes a et b . On constate que le ligand NO est toujours orienté perpendiculairement à l'axe c . Cette particularité entraîne des variations optiques importantes selon cet axe cristallographique, comme évoqué dans *Spectroscopie d'absorption transition in-situ*.

Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pnnm
Z	4
a (Å)	6.1273 (1)
b (Å)	11.8340 (1)
c (Å)	15.5215 (2)
V (Å ³)	1125.47 (0)

Tableau II.6.1 : Informations cristallographiques pour le composé $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

II.6.2.2 Photo-commutation

Nous avons vu dans la première partie de ce travail de thèse que le ligand nitrosyle présent dans le SNP peut adopter trois configurations :

- nitrosyle Fe-N-O, correspondant à l'état GS
- iso-nitrosyle Fe-O-N, correspondant à l'état MS1
- « side-bonded » Fe-(N-O), correspondant à l'état MS2

Ces trois configurations donnent lieu à un état fondamental (GS) et 2 états métastables pour l'anion $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ (GS, MS1 et MS2). Il est possible d'induire des transitions entre les différents états avec des stimuli extérieurs tel que la température, ou dans notre cas une irradiation lumineuse. Les propriétés de photo-isomérisation du complexe nitrosyle ont été déterminées par (Schaniel, Nicoul *et al.*, 2010) par spectroscopie IR et UV-Vis résolue en temps. Les différents chemins de transition détectés sont résumés sur le schéma simplifié de la figure II.6.4.

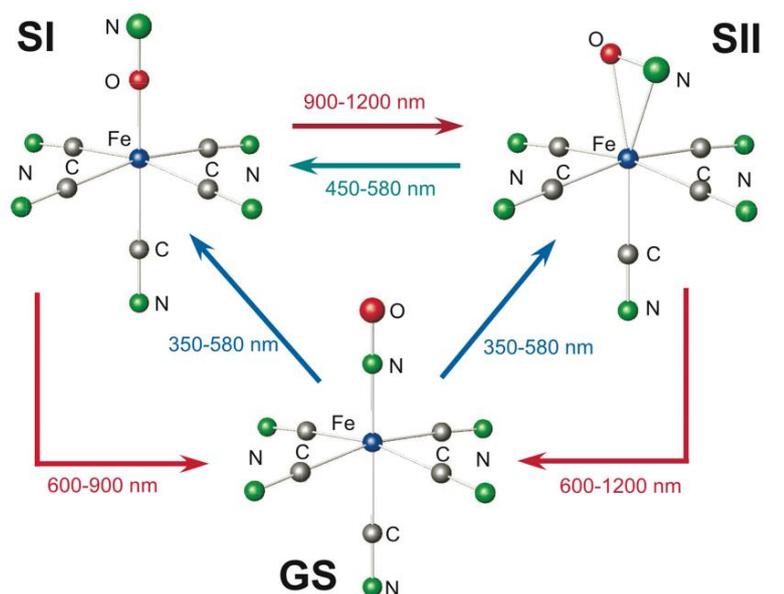


Figure II.6.4 : Schéma des structures des trois états GS, MS1 et MS2 du SNP ainsi que les transitions photo-induites entre ceux-ci et les longueurs d'onde d'excitation associées.

La figure II.6.4 nous montre d'abord qu'une irradiation à une longueur d'onde comprise entre 350 et 580 nm permet de photo-induire une transition du GS aux MS1 et MS2 sans distinction. Une irradiation comprise entre 450 et 580 nm induira une transition de l'état MS2 à l'état MS1. Ainsi, pour peupler l'état MS1 il nous faut irradier l'échantillon de SNP dans son état GS avec un rayonnement compris entre 450 et 580 nm jusqu'à saturation. Un rayonnement infrarouge compris entre 900 et 1200 nm permet de peupler l'état MS2 à partir de l'état MS1, c'est ainsi qu'on peut atteindre l'état MS2 de manière photo-stationnaire. Enfin, on peut retrouver l'état fondamental grâce à une longueur d'onde de 600 à 900 nm pour le MS1 ou de 600 à 1200 nm pour le MS2.

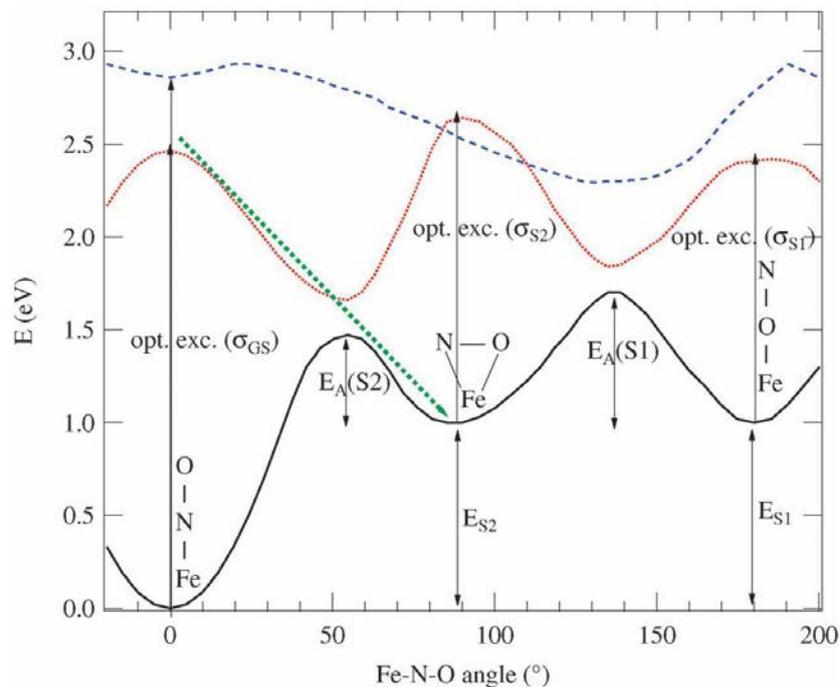


Figure II.6.5 : Schéma de l'énergie potentielle du SNP, illustrant les énergies d'activation entre les différents minima d'énergie ainsi que les chemins de relaxation vers l'état fondamental. (Tahri *et al.*, 2012).

La Figure II.6.5 nous montre les différents minima de la surface d'énergie potentielle du SNP. Ce schéma peut être appliqué pour toute structure du type $ML_5(NO)$ avec M un métal de transition et L un ligand quelconque. On peut voir sur la figure les deux barrières énergétiques et leurs énergies d'activations $E_A(S1)$ entre GS et MS1 et $E_A(S2)$ entre MS1 et MS2. $E_A(S1)$ est plus important que $E_A(S2)$, l'état MS1 relaxera vers l'état GS à plus haute température que l'état MS2. La relaxation depuis l'état excité (en rouge) induit par excitation optique vers l'état MS2 est indiquée par une flèche verte.

La cinétique de relaxation de l'état MS2 vers l'état GS a déjà été développée lors de la validation du montage optique pompe-sonde. L'état MS1 suit une cinétique d'Arrhenius similaire. Pour le SNP, $E_A(MS1) = 0.68$ eV et $E_A(MS2) = 0.47$ eV.

II.6.3 Mesure des états photo-stationnaire

La première étape de la validation du montage consiste en la mesure des états photo stationnaires. Nous nous placerons donc à une température de 100 K où tous les états métastables ont une durée de vie si grande qu'ils sont considérés comme stables durant le temps d'une expérience de diffraction des rayons-X. Les mesures sont effectuées sur le diffractomètre expérimental XPAD. Toutes les mesures ont été effectuées sur le même échantillon de SNP monté sur une tige de verre avec de la graisse à vide. La taille de l'échantillon a été sélectionnée comme un compromis entre profondeur de pénétration du laser d'excitation et pouvoir diffractant (rayons X).

Une collecte complète de données de diffraction a d'abord été réalisée dans l'état GS en utilisant des ω scans. 12675 (2658 uniques) réflexions ont été mesurées, jusqu'à un maximum de résolution de $\sin(\theta)/\lambda = 0.82 \text{ \AA}^{-1}$ ($R_{\text{int}} = 0.013$). Une correction d'absorption numérique a été effectuée.

Le cristal a ensuite été irradié par une diode laser d'une longueur d'onde 445 nm durant 4 heures jusqu'à un état photo-stationnaire. Nous peuplons ainsi les deux états métastables MS1 et MS2 jusqu'à saturation. Une remontée en température à 140 K a ensuite été effectuée, ce qui permet de faire relaxer vers l'état fondamental les molécules dans l'état MS2. L'état MS1 étant stable à cette température, cette procédure permet de peupler sélectivement MS1.

Une collecte complète de données de diffraction a été faite dans l'état photo-stationnaire GS + MS1, après diminution de la température à 100 K. Aucun changement de groupe d'espace n'a lieu par rapport à l'état fondamental. Les paramètres de maille changent faiblement et le volume de maille augmente marginalement de moins de 0.3 %. 18127 réflexions (4798 uniques) ont été mesurées jusqu'à un maximum de résolution de $\sin(\theta)/\lambda = 1.04 \text{ \AA}^{-1}$ ($R_{\text{int}} = 0.015$). Une correction d'absorption numérique a été effectuée.

L'échantillon a ensuite à nouveau été irradié par une photodiode d'une longueur d'onde de 445 nm durant 4 heures à 100K. À partir de cet état, nous l'avons irradiée avec une photodiode d'une longueur d'onde de 1064 nm durant 10 minutes pour transférer la population d'état MS1 en MS2. Une irradiation plus longue à un rayonnement infrarouge causerait une lente relaxation de l'état MS2 vers l'état GS.

Une troisième collecte complète de données de diffraction a été réalisée dans l'état photo-stationnaire GS + MS2, à 100 K. Aucun changement de groupe d'espace n'a lieu par rapport à l'état fondamental. Les paramètres de maille restent très proches et le volume de maille augmente de moins de 0.5 %. 9586 réflexions (2630uniques) ont été mesurées jusqu'à un maximum de résolution de $\sin(\theta)/\lambda = 0.82 \text{ \AA}^{-1}$ ($R_{\text{int}} = 0.016$). Une correction d'absorption numérique a été effectuée.

Les détails de ces trois collectes sont donnés dans le tableau II.6.2.

	GS	GS + MS1	GS + MS2
Système cristallin	Orthorhombique	Orthorhombique	Orthorhombique
Groupe d'espace	Pnnm	Pnnm	Pnnm
<i>Z</i>	4	4	4
<i>a</i> (Å)	6.1273 (1)	6.1382 (0)	6.1419 (2)
<i>b</i> (Å)	11.8340 (1)	11.8448 (1)	11.8400 (4)
<i>c</i> (Å)	15.5215 (2)	15.5252 (2)	15.5497 (9)
<i>V</i> (Å ³)	1125.47 (0)	1128.77 (0)	1130.78 (1)
ρ_{calc} (g cm ⁻³)	1.65	1.65	1.64
μ (mm ⁻¹)	1.409	1.404	1.402
No. de réflexions mesurées	12675	18127	9586
θ range (°)	2.2-35.9	2.2-47.8	2.2-35.9
No. de réflexions uniques, R_{int}	2658, 0.013	4963, 0.015	2630, 0.016
No. de réflexions avec $I > 2 \times \sigma(I)$	2598	4798	2537
No. de variables	94	94	94
$R_1 [F^2 > 2 \times \sigma(F^2)]\ddagger$	0.024 [0.023]	0.028 [0.027]	0.022 [0.021]
$wR_2 [F^2 > 2 \times \sigma(F^2)]\S$	0.064 [0.064]	0.068 [0.067]	0.057 [0.056]
GoF¶	1.129	1.157	1.096

$$\ddagger R_1 = \sum |F_o - F_c| / F_o. \quad \S wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}.$$

$$\¶ \text{ Facteur d'accord (Goodness of fit), GoF} = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (N_{\text{obs}} - N_{\text{var}}) \}^{1/2}.$$

Tableau II.6.2 : résumé des mesures des différents états sur le diffractomètre XPAD.

Les images issues du diffractomètre ont été traitées par plusieurs programmes développés au laboratoire CRM2 afin d'appliquer toutes les corrections nécessaires (géométrie du détecteur, correction de champ plat, correction d'incidence). Ce procédé est décrit en détail dans la thèse d'E. WENGER (Wenger, 2015).

II.6.3.1 État fondamental (GS)

La structure a été résolue dans le groupe d'espace Pnm puis affinée en utilisant le programme SHELXL97. Tous les atomes non hydrogènes ont été affinés avec des paramètres de déplacement atomique anisotrope. Les affinements convergent vers des facteurs d'accord de $R1 = 0.024$ et $wR2 = 0.064$.

La figure II.6.6 représente la carte de densité électronique résiduelle selon le plan C3-Fe-N4 calculée à partir de la différence des facteurs de structure observés, issus des intensités mesurées, et des facteurs de structure calculés, issus de l'affinement structural. On constate un niveau de bruit ne dépassant pas $0.1 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$. On observe également une concentration de densité électronique positive au niveau des liaisons Fe-C et C-N. Ceci est caractéristique des limites du modèle d'atome sphérique utilisé pour l'affinement structural. De la même manière, la concentration de contours négatifs autour de l'atome de fer provient des orbitales d observées mais absentes du modèle structural.

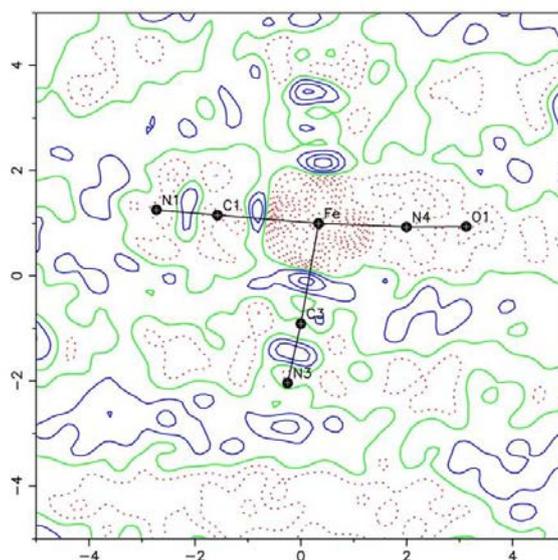


Figure II.6.6 : Carte de densité électronique résiduelle $F_{\text{obs}} - F_{\text{calc}}$ du SNP mesuré dans son état GS, avec un iso-contour de $\pm 0.1 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ (différences négatives en rouge et positives en bleu).

II.6.3.2 État métastable iso-nitrosyle (MS1)

À partir des données mesurées sur l'état photo-stationnaire GS+MS1, des cartes de photo-différence ont été calculées afin de visualiser les changements de densité électronique photo-induits, de la même manière que dans la première partie du travail de thèse. 2635 réflexions indépendantes communes ont été utilisées pour le calcul, soit plus de 99% des réflexions possibles jusqu'à une résolution de $\sin(\theta)/\lambda = 0.82 \text{ \AA}^{-1}$. Les cartes de Fourier sont donc fiables.

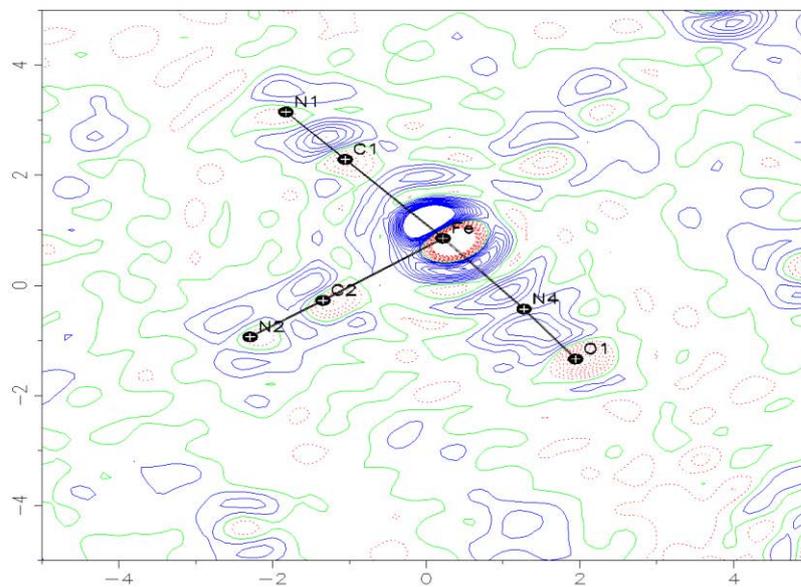


Figure II.6.7 : Carte de photo-différence $F_{GS+MS1}^{obs} - F_{GS}^{obs}$ du SNP mesuré dans l'état photo induit GS+MS1, selon le plan C2-Fe-N4, avec un iso-contour de $\pm 0.1 \text{ e.\AA}^{-3}$ (différences négatives en rouge et positives en bleu).

On peut voir sur la figure II.6.7 la carte de photo-différence entre les états mesurés GS et GS + MS1. On observe tout d'abord une réorganisation globale de la molécule, caractérisé par un dipôle important de différence de densité électronique centré sur l'atome de fer. De même, la présence de densité positive aux alentours du ligand C2-N2 indique un déplacement global de molécule rigide, suivant l'atome de fer central. Cette observation traduit un léger déplacement dans la maille cristalline des molécules lors du changement d'état GS→MS1. On distingue également une réorganisation structurale sur le ligand nitrosyle N4-O1 : une concentration négative de densité électronique sur l'atome O1 et positive sur l'atome N4. On assiste donc à un déplacement d'électrons d'O1 vers N4. Ce déplacement est caractéristique d'une inversion azote-oxygène et donc de la présence d'une population d'iso-nitrosyle MS1.

La structure a été affinée en utilisant le programme SHELXL97. Tous les atomes non-hydrogène exceptés N4 et O1 ont été affinés de la même manière que pour l'état GS, librement avec des paramètres de déplacement atomique anisotrope. Le ligand nitrosyle a quant à lui été séparé en deux configurations : une similaire à l'état GS Fe-N4-O1, et une iso-nitrosyle Fe-O1'-N4'. La population de la configuration iso-nitrosyle a été affinée. Plusieurs contraintes ont été appliquées sur les atomes du ligand nitrosyle:

- Les paramètres d'agitations thermiques de N4' ont été contraints à être égaux à ceux d'O1
- Les paramètres d'agitations thermiques d'O1' ont été contraints à être égaux à ceux de N4
- Les distances Fe-N4 et Fe-O1' ont été contraintes à avoir la même valeur que la distance Fe-N4 affinée du GS, soit 1.67(2) Å
- Les distances N4-O1 et O1'-N4' ont été contraintes à avoir la même valeur que la distance N4-O1 affinée du GS, soit 1.10(2) Å

Les affinements convergent vers des facteurs d'accord de $R1 = 0.028$ et $wR2 = 0.068$. La population affinée de l'état MS1 vaut alors 13(1)%.

La figure II.6.8 présente la carte de densité électronique résiduelle après cet affinement. On constate un niveau de bruit faible, tout comme pour la mesure GS. On remarque également de la densité résiduelle positive au niveau des liaisons des différents ligands.

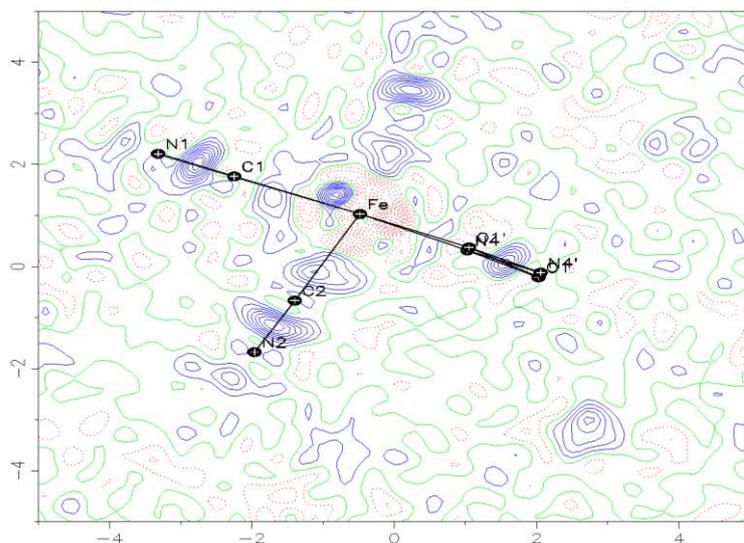


Figure II.6.8 : Carte de densité électronique résiduelle $F_{\text{obs}} - F_{\text{calc}}$ du SNP mesurée dans un état photo induit GS+MS1, avec un iso-contour de $\pm 0.1 e \cdot \text{\AA}^{-3}$ (différences négatives en rouge et positives en bleu).

Cette mesure nous a permis d'obtenir un modèle structural pour l'état MS1 du SNP. La structure de l'anion $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})^{2-}$ dans sa configuration iso-nitrosyle est représentée dans la figure II.6.9.

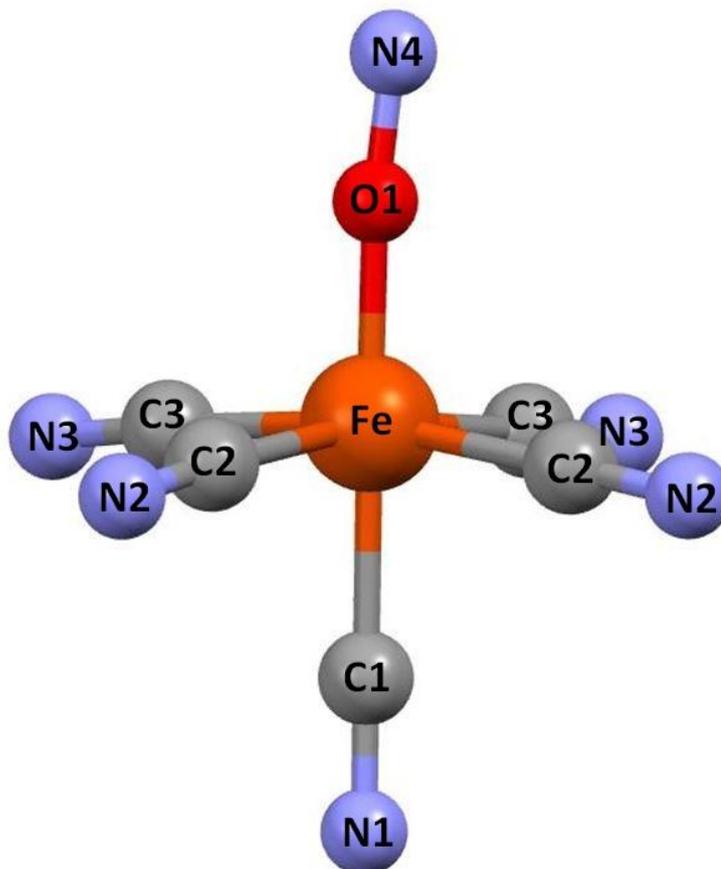


Figure II.6.9 : Modèle structural de l'état MS1 affiné à partir des données mesurées sur le diffractomètre XPAD. Population affinée de l'état MS1 de 13(1)%.

Nous allons maintenant effectuer la même démarche pour l'état MS2 du SNP.

II.6.3.3 État métastable « side-bonded » (MS2)

Des cartes de photo-différence ont été calculées pour l'état GS+MS2 de la même manière que pour l'état GS+MS1. 2616 réflexions indépendantes communes ont été utilisées pour le calcul, soit 98% des réflexions possibles jusqu'à une résolution de $\sin(\theta)/\lambda = 0.82 \text{ \AA}^{-1}$ (les cartes de Fourier sont donc fiables).

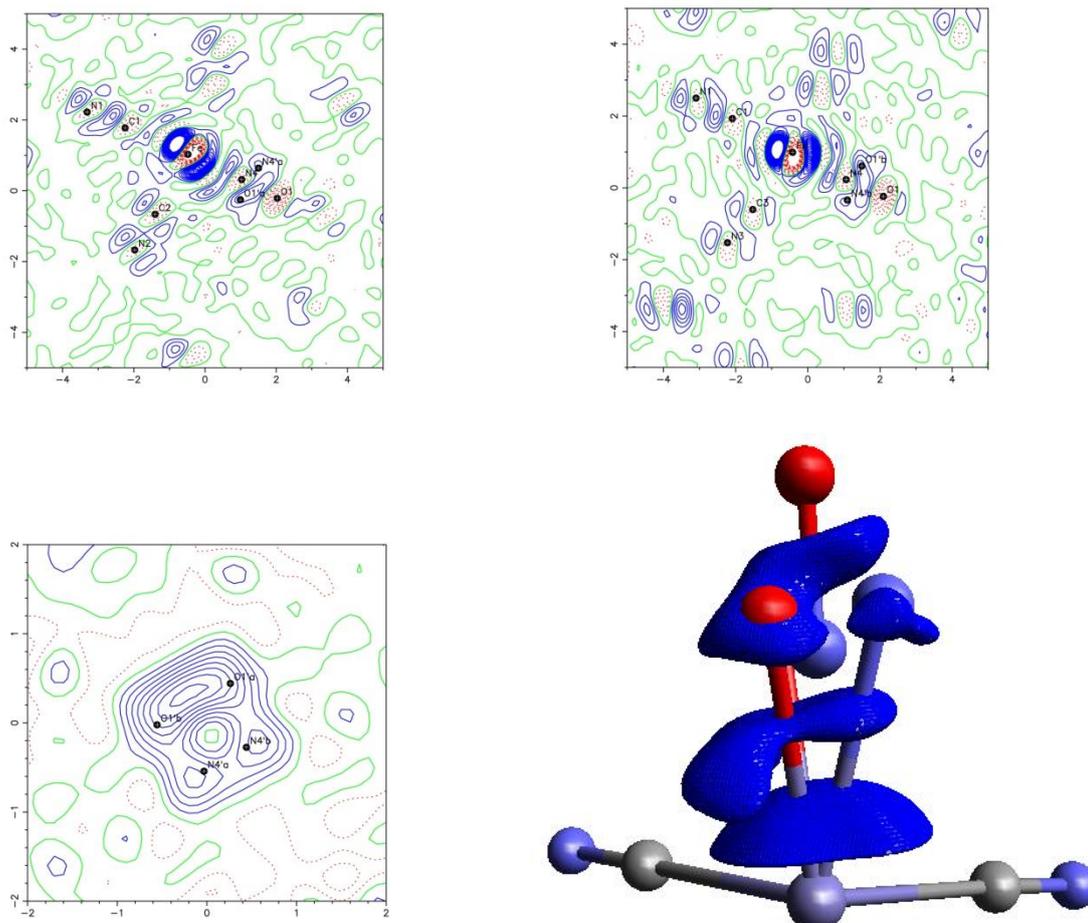


Figure II.6.10 : Cartes de photo-différence $F_{GS+MS2}^{obs} - F_{GS}^{obs}$ du SNP mesurées dans l'état photo induit GS+MS2, selon le plan C2-Fe-N4 en haut à gauche, le plan C3-Fe-N4 en haut à droite, et selon le plan N4'a-O1'a-N4'b en bas à gauche avec un iso-contour de $\pm 0.1 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ (différences négatives en rouge et positives en bleu). Une carte de photo-différence 3D est représentée en bas à droite, avec une iso-surface de $0.1 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$.

3.

On peut voir sur la figure II.6.10 plusieurs cartes de photo-différence entre les états mesurés GS et GS + MS2. Tout d'abord, on remarque de la même manière que pour l'état mesuré GS+MS1 une réorganisation globale de la molécule caractérisée notamment par le dipôle présent sur l'atome de fer. On distingue de plus dans les deux cartes du haut, une concentration de densité positive de part et d'autre du ligand nitrosyle au niveau de l'atome d'azote N4. On peut voir également de la densité négative concentrée sur les atomes N4 et O1. On observe donc un déplacement de densité électronique des atomes N4 et O1 vers une nouvelle configuration visible dans les plans C3-Fe-N4 et C2-Fe-N4. Ce déplacement est caractéristique de la configuration « side-bonded » du ligand nitrosyle et de l'état métastable MS2. Sur la carte de photo-différence selon le plan N4'a-O1'a-N4'b, on peut voir les deux positions de la configuration MS2 du ligand NO, dues au miroir présent le long du nitrosyle. On peut également voir la concentration de densité électronique positive dans la carte de photo-différence 3D.

La structure a été affinée en utilisant le programme SHELXL97. Tous les atomes non-hydrogène exceptés N4 et O1 ont été affinés de la même manière que pour l'état GS, librement avec des paramètres de déplacement atomique anisotrope. Le ligand nitrosyle a été séparé en deux configurations : une similaire à l'état GS et une avec de nouvelles positions pour N4' et O1'. Les paramètres d'agitation thermique des atomes N4' et O1' ont été affinés de manière isotrope. La population de la configuration « side-bonded » a été affinée. Plusieurs contraintes ont été appliquées sur les atomes du ligand nitrosyle :

- Les paramètres d'agitation thermique de N4' O1' ont été contraints à avoir les mêmes valeurs
- Les distances Fe-N4', O1-N4' et C3-N4' ont été contraintes à des valeurs de 2.023(1) Å, 1.012(1) Å et 2.636(1) Å respectivement
- Les distances Fe-O1', O1-O1' et C2-O1' ont été contraintes à des valeurs de 2.962(1) Å, 1.047(1) Å et 2.435(1) Å respectivement

Les valeurs des contraintes sur les distances ont été déterminées grâce aux cartes de photo-différence.

Les affinements convergent vers des facteurs d'accord de $R1 = 0.022$ et $wR2 = 0.057$. La population affinée de l'état MS2 vaut alors 2(1)%.

La figure II.6.11 présente la carte de densité électronique résiduelle après cet affinement. On constate un niveau de bruit faible, de la même manière que pour les mesures de GS et GS+MS1.

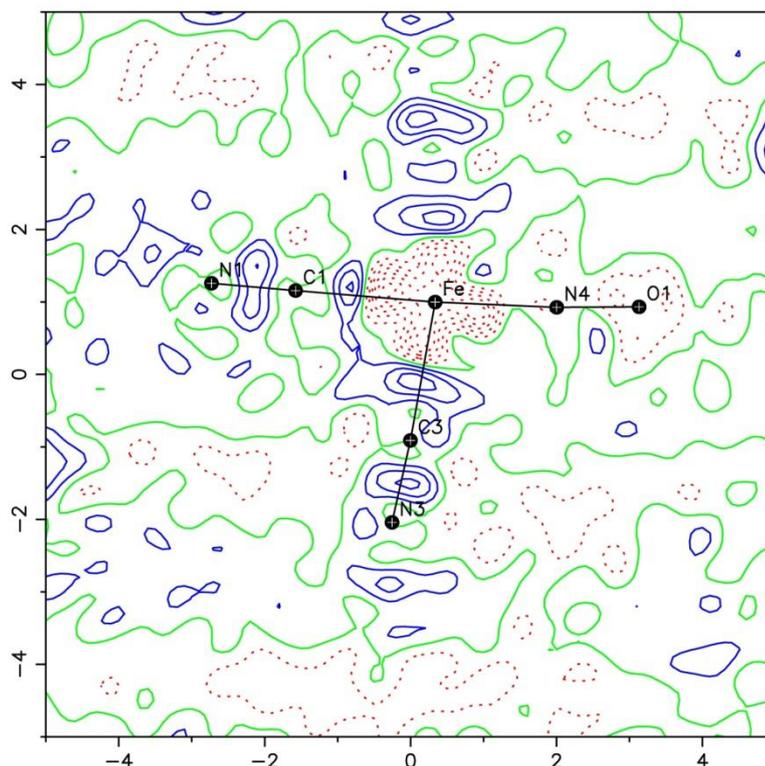


Figure II.6.11 : Carte de densité électronique résiduelle $F_{\text{obs}} - F_{\text{calc}}$ du SNP mesurée dans un état photo induit GS+MS2, avec un iso-contour de $\pm 0.1 e \cdot \text{\AA}^{-3}$ (différences négatives en rouge et positives en bleu).

Cette mesure nous a permis d'obtenir un modèle structural pour l'état MS2 du SNP. La structure de l'anion $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})^{2-}$ dans sa configuration « side-bonded » est représentée dans la figure II.6.12.

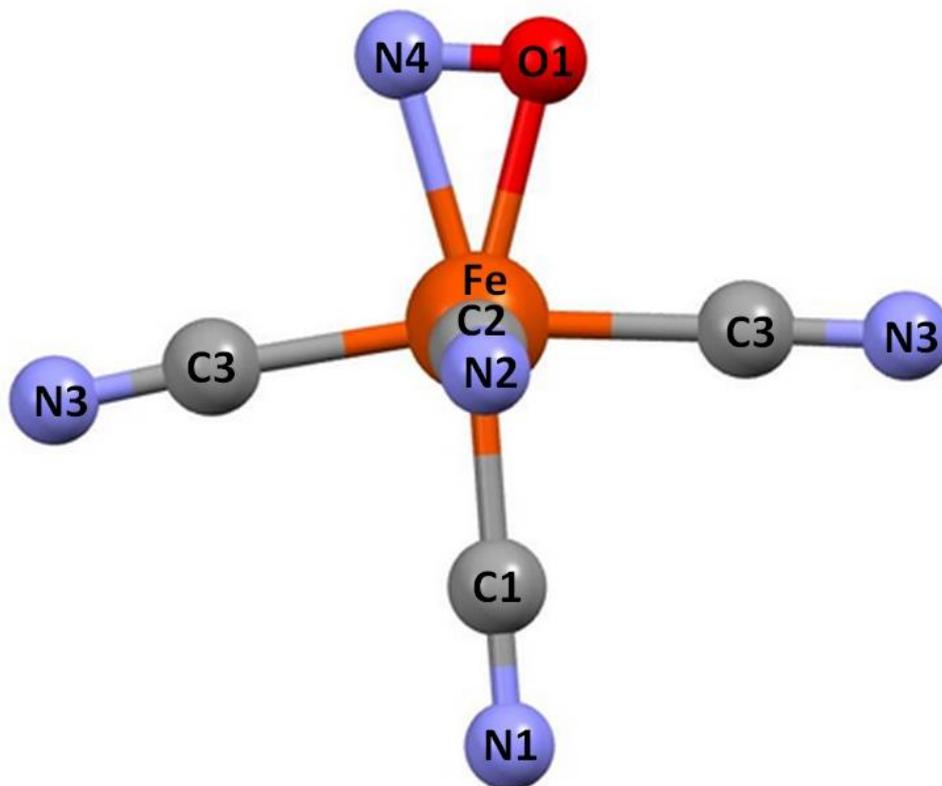


Figure II.6.12 : Modèle structural de l'état MS2 affiné à partir des données mesurées sur le diffractomètre XPAD. Population affinée de l'état MS2 de 2(1)%.

	GS	MS1	MS2
Fe-N4	1.6608(9)		2.022(8)
Fe-O1		1.669(4)	1.960(7)
N4-O1	1.1302(11)	1.121(7)	1.028(16)
Fe-C1	1.9184(10)	1.9177(5)	1.9207(7)
Fe-C2	1.9267(7)	1.9283(4)	1.9294(5)
Fe-C3	1.9357(7)	1.9372(4)	1.9389(5)
C1-N1	1.1580(13)	1.1588(7)	1.1582(9)
C2-N2	1.1568(9)	1.1575(5)	1.1579(6)
C3-N3	1.1575(9)	1.1592(6)	1.1599(7)
Fe-N4-O1	176.03(9)		71.7(6)
Fe-O1-N4		174.5(5)	78.4(6)
N4-Fe-C1	176.75(4)		168.1(3)
N4-Fe-C2	93.46(3)		96.3(4)
N4-Fe-C3	97.56(3)		83.5(3)
O1-Fe-C1		179.38(4)	161.9(3)
O1-Fe-C2		95.22(3)	77.6(3)
O1-Fe-C3		95.63(3)	93.1(4)
C1-Fe-C2	84.25(3)	84.345(16)	84.38(2)
C1-Fe-C3	84.70(3)	84.807(16)	84.65(2)
C2-Fe-C3	168.94(3)	169.143(16)	169.01(2)

Tableau II.6.3 : Distances (Å) et angles (°) dans les structures déterminées expérimentalement des trois états GS, MS1 et MS2 du SNP.

On constate dans le tableau II.6.3 que les paramètres structuraux (distances et angles) sont très proches entre les états GS et MS1. Dans l'état MS2, on note une grande élongation des distances Fe-N4 et Fe-O1, ainsi qu'un raccourcissement de la distance N4-O1 par rapport aux deux autres structures. De plus, les angles N4-Fe-CX et O1-Fe-CX sont également modifiés. Les distances Fe-C, C-N ainsi que les angles C-Fe-C restent quant à eux stables entre les trois structures.

II.6.4 Simulation et préparation de la mesure résolue en temps

Les modèles structuraux des états MS1 et MS2 déterminés à partir des mesures photo-stationnaires sur le diffractomètre XPAD nous permettent de calculer les facteurs de structure pour différentes populations d'état métastable. À partir de ces derniers, nous pouvons calculer plusieurs choses qui nous permettront de préparer la mesure en temps résolu.

a) Rapport signal sur bruit en fonction de la population d'état métastable.

Les facteurs de structure calculés nous renseignent sur les intensités diffractées en fonction de la population d'état métastable tel que développé dans la partie II.5.1 *rapport signal sur bruit*.

Ainsi en exprimant $\frac{F_{GS}(hkl)^2 - [F_{GS}(hkl) + P_{MS}(F_{MS}(hkl) - F_{GS}(hkl))]^2}{F_{MS}(hkl) - F_{GS}(hkl)}$ en fonction de $\frac{\sin(\theta)}{\lambda}$, on peut observer le rapport signal sur bruit en fonction de la résolution, comme présenté dans la figure II.6.13.

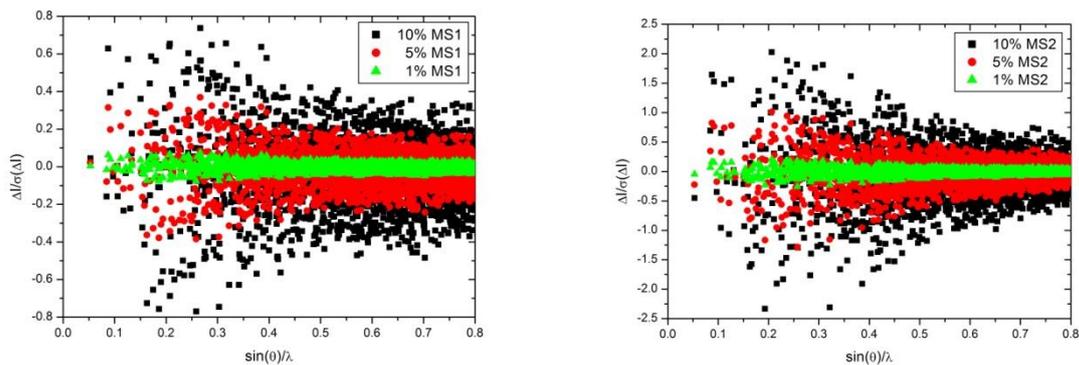


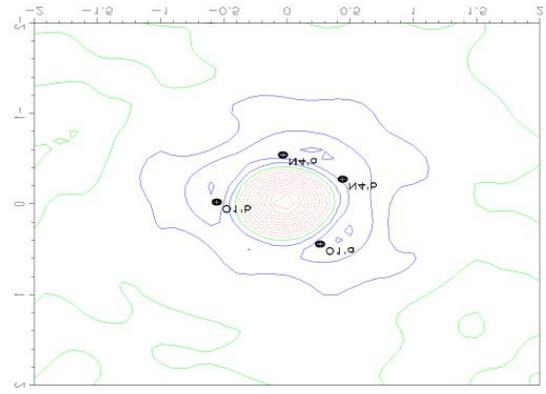
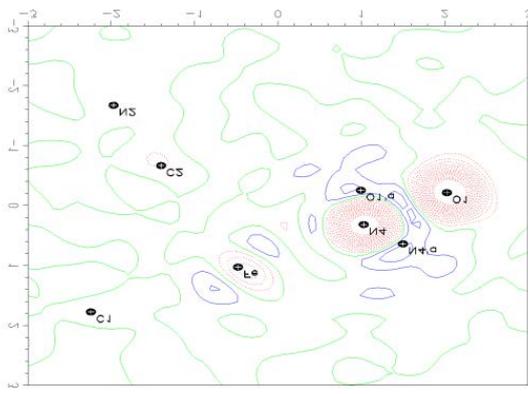
Figure II.6.13 : rapport signal sur bruit en fonction de la résolution pour 10%, 5% et 1% d'état MS1 à droite et d'état MS2 à gauche. L'échelle ordonnée est arbitraire et dépend notamment du flux de rayons-X, de la taille du cristal et de son pouvoir diffractant.

On remarque sur la figure II.6.13 que le rapport signal sur bruit est globalement plus important pour l'état MS2, qui est celui que nous allons observer dans notre expérience résolue en temps. En effet le rapport ne dépasse pas 1 pour MS1 là où certaines réflexions atteignent plus de 1.5 pour MS2. De plus, ce rapport est plus grand dans les basses résolutions. Ainsi, nous avons intérêt à nous focaliser sur des réflexions avec de petits indices hkl pour avoir un signal plus visible. Enfin, on constate que si on choisit une réflexion à basse résolution, une population de MS2 assez importante sera nécessaire pour observer une différence.

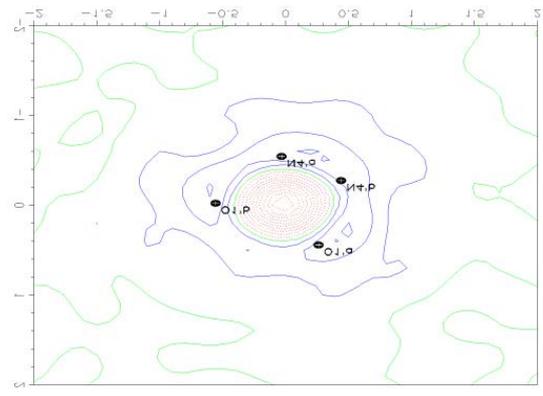
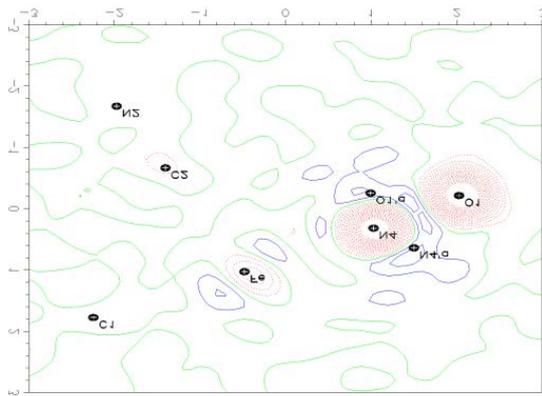
b) Cartes de photo-différence en fonction de la population d'état métastable.

À partir de nos facteurs de structure calculés, nous pouvons déterminer les facteurs de structure d'états mixtes avec une population d'état métastable P_{MS2} choisie. Nous pouvons ensuite calculer des cartes de photo-différence prévisionnelles pour différentes valeurs de P_{MS2} . Plusieurs de ces cartes sont représentées dans la figure II.6.14.

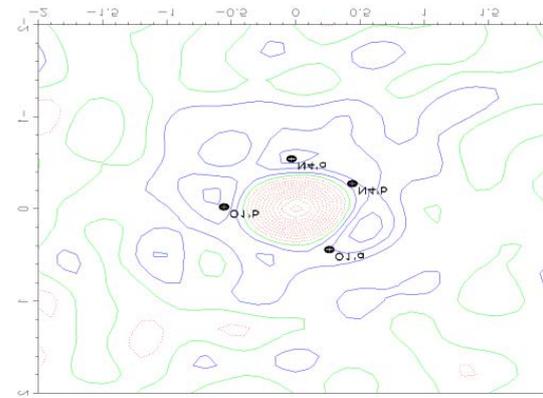
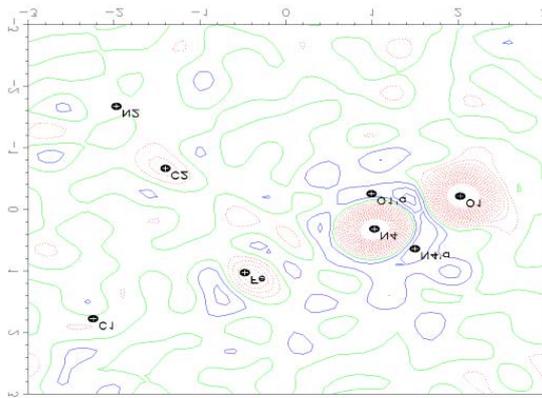
On peut voir grâce à la figure II.6.14 que plus la population d'état métastable est faible, plus un niveau de contour faible est nécessaire pour observer des différences structurales, mais également que ces différences sont de moins en moins précises. Ces cartes sont à mettre en relation avec la carte de densité électronique résiduelle mesurée dans l'état GS, où le niveau de bruit était de $\pm 0.1 \text{ e.Å}^{-3}$. Encore une fois on constate le caractère critique de ce paramètre (P_{MS2}), surtout quand il est plus faible que 5%.



$P_{MS2} = 10\%$, iso-contour de $\pm 0.1 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$



$P_{MS2} = 5\%$, iso-contour de $\pm 0.05 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$



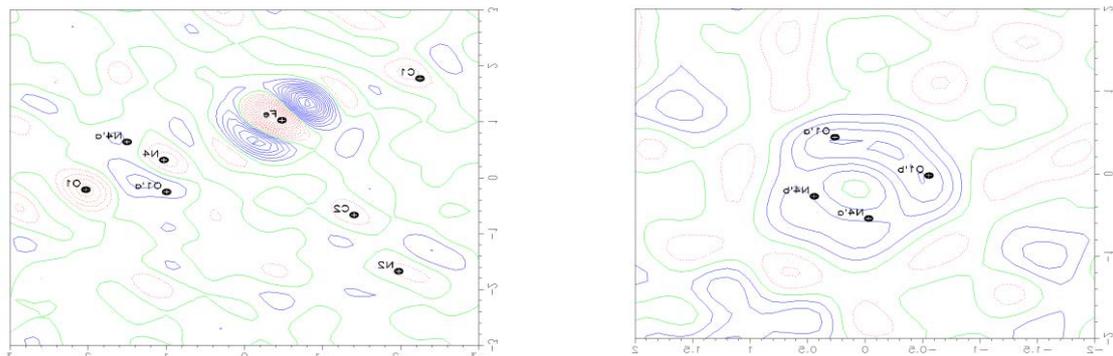
$P_{MS2} = 1\%$, iso-contour de $\pm 0.01 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$

Figure II.6.14 : Cartes de photo-différence $F_{GS+MS2}^{calc} - F_{GS}^{calc}$ du SNP calculées d'après les modèles structuraux déterminé dans la partie II.6.3 *mesure des états photo-stationnaires* pour différentes valeurs de P_{MS2} , selon le plan C2-Fe-N4 à gauche et selon le plan N4'a-O1'a-N4'b à droite. P_{MS2} et niveaux de contours précisés pour chaque cas (différences négatives en rouge et positives en bleu).

c) Cartes de photo-différence en fonction du pourcentage de données

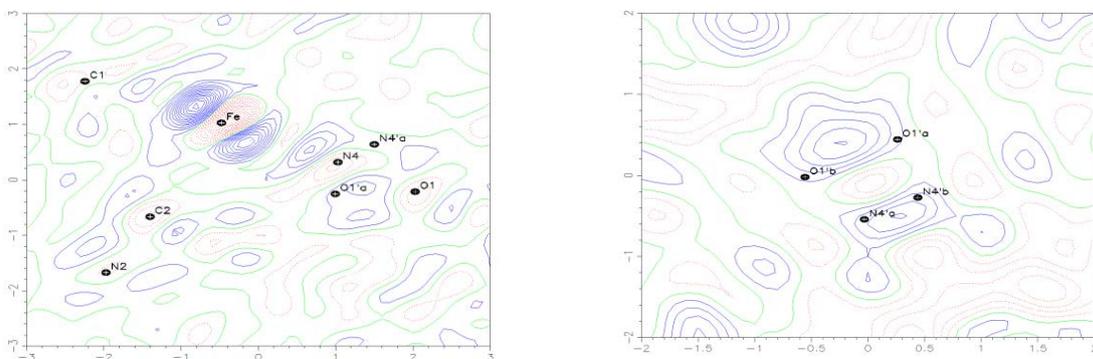
Une question importante s'est posée lors du développement de cette expérience. Est-il possible d'élaborer un modèle structural à partir d'une mesure résolue en temps ? Comme nous l'avons vu, mesurer une différence d'intensité diffractée entre deux états nécessite une sommation des cycles d'excitation ainsi qu'une répétition de la mesure jusqu'à avoir un rapport signal sur bruit suffisant. Or la résolution d'une structure nécessite une mesure complète de l'espace réciproque. La problématique réside dans le fait qu'une telle mesure de diffraction des rayons-X résolue en temps en laboratoire nécessiterait un temps considérable.

Dans la figure II.6.15 sont représentées des cartes de photo-différence calculées à partir des données mesurées présentées dans la partie II.6.3.3, dont une fraction aléatoire des facteurs de structure a été supprimée, simulant ainsi des cartes de photo-différence issues de collectes incomplètes de données.



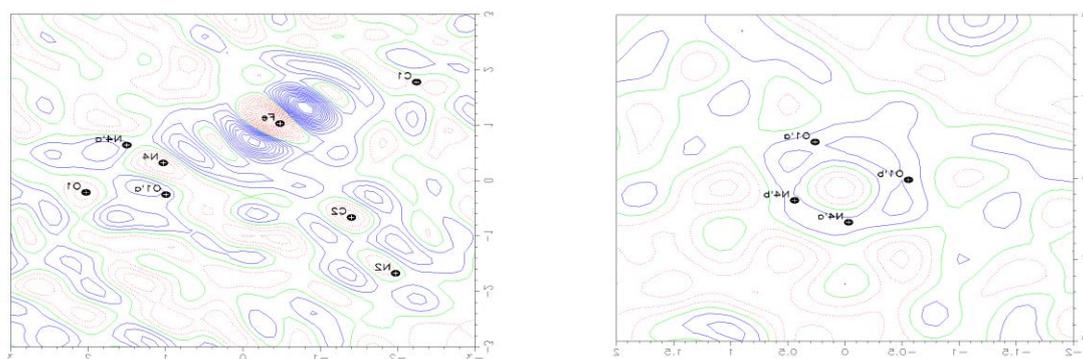
50% des données (1320 réflexions),

iso-contour de $\pm 0.1 e.\text{\AA}^{-3}$ à gauche et $\pm 0.05 e.\text{\AA}^{-3}$ à droite



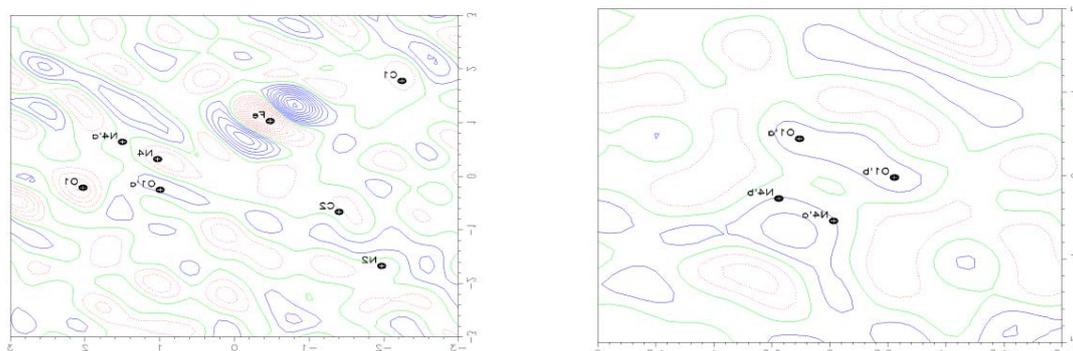
25% des données (660 réflexions),

iso-contour de $\pm 0.05 e.\text{\AA}^{-3}$ à gauche et $\pm 0.025 e.\text{\AA}^{-3}$ à droite



15% des données (396 réflexions),

iso-contour de $\pm 0.025 e.\text{\AA}^{-3}$ à gauche et $\pm 0.025 e.\text{\AA}^{-3}$ à droite



10% des données (264 réflexions),

iso-contour de $\pm 0.025 e.\text{\AA}^{-3}$ à gauche et $\pm 0.025 e.\text{\AA}^{-3}$ à droite

Figure II.6.15 : Cartes de photo-différence $F_{GS+MS2}^{obs} - F_{GS}^{obs}$ du SNP mesurées dans l'état photo induit GS+MS2, selon le plan C2-Fe-N4 à gauche et selon le plan N4'a-O1'a-N4'b à droite. Ces cartes ont été calculées à partir d'une fraction aléatoire des données mesurées. Les pourcentages de données ainsi que les niveaux de contours sont précisés pour chaque cas (différences négatives en rouge et positives en bleu).

On constate sur la figure II.6.15 que plus la complétude diminue, moins la différence structurale photo-induite est visible dans la carte. Le niveau de contour a été ajusté pour une meilleure visibilité. Ces images sont à mettre en relation avec la population d'état MS2, estimée à 2(1)% lors de l'affinement. En effet, là où au moins 25% des données seraient nécessaires pour caractériser l'isomérisation du ligand nitrosyle dans notre cas, une population P_{MS2} plus importante donnerait lieu à des déplacements de densité électronique plus importants dans les cartes de photo-différence.

II.6.5 Validation de l'expérience

a) Mesure :

À partir des simulations de la partie précédente, nous avons choisi une réflexion dont la différence d'intensité était importante entre l'état MS2 et l'état GS : la réflexion 2 4 0. Cette dernière est une réflexion forte à bas angles, ce qui permettra d'obtenir un rapport signal sur bruit suffisant plus rapidement. La réflexion présente, d'après nos calculs, une augmentation de 3(1)% entre l'état MS2 et l'état GS.

Le scan destiné à valider le montage expérimental sera donc centré sur cette réflexion. Un scan de 5° en oméga a été configuré afin de pouvoir mesurer la tache de diffraction dans sa totalité. Un rapport de vitesse maximum a été choisi pour la rotation du goniomètre (d'une valeur de 32), ce qui aboutit à des scans d'une durée de 592 secondes (environ 10 minutes) et permet d'optimiser le rapport temps de mesures sur temps de l'expérience. Nous avons donc une vitesse de rotation de 118.4 secondes par degrés, soit 1184 cycles d'excitation par degré. Nous nous affranchissons donc des problèmes d'échantillonnage évoqués dans la partie II.5.3.3 *Position du détecteur et goniomètre*. Des fenêtres de 6 millisecondes ont été configurées. Les 4 fenêtres commencent respectivement 0, 10, 20 et 90 millisecondes après le déclenchement. Ainsi les fenêtres 1, 2 et 3 sondent la relaxation de l'état excité vers l'état fondamental, et la fenêtre 4 nous permet d'avoir une référence de l'état fondamental avant chaque nouveau cycle d'excitation. La température a été fixée à 150 K.

Le scan a été répété 300 fois, et les 4 images résultantes de chaque scan ont été sommées afin d'obtenir 4 images finales correspondant à chacune des fenêtres. L'image correspondant à la fenêtre 4 est montrée dans la figure II.6.16. Nous pouvons ensuite intégrer chaque réflexion et comparer les valeurs obtenues entre les différentes fenêtres de mesure.

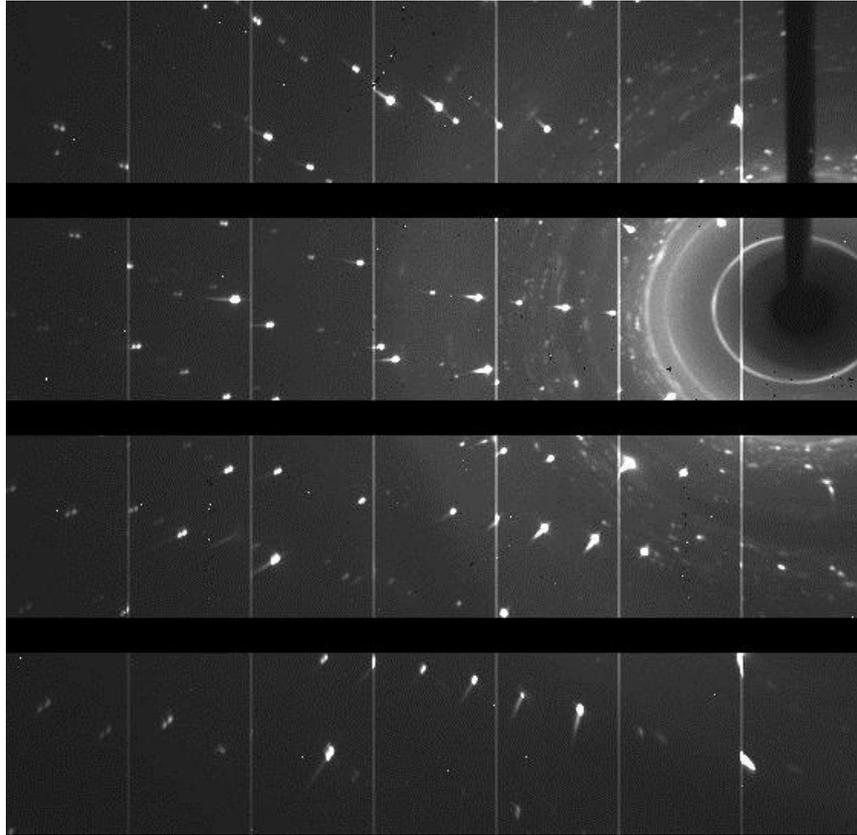


Figure II.6.16 : Somme des 300 images issues des scans successifs correspondant à la fenêtre 4.

b) Résultats :

Après l'intégration de la réflexion ciblée 2 4 0 sur les 4 images finales, on obtient 4 intensités intégrées I_1 , I_2 , I_3 et I_4 correspondant à chacune des fenêtres de mesure. Le rapport I_n/I_4 est représenté en fonction du temps dans la figure II.6.17. Les barres d'erreur représentées sur le graphique correspondent à $\pm \frac{3\sqrt{I_n}}{I_4}$ en ordonnée et ± 3 ms en abscisse. On constate une nette augmentation d'intensité entre l'image 4 et l'image 1, de l'ordre de 0.85%. Les rapports d'intensités I_2/I_4 et I_3/I_4 correspondent à nos attentes. Nous pouvons à partir de ces mesures ajuster les paramètres $A1$ et $t1$ d'une courbe d'équation :

$$y(t) = 1 + A1e^{\frac{-t}{t1}}$$

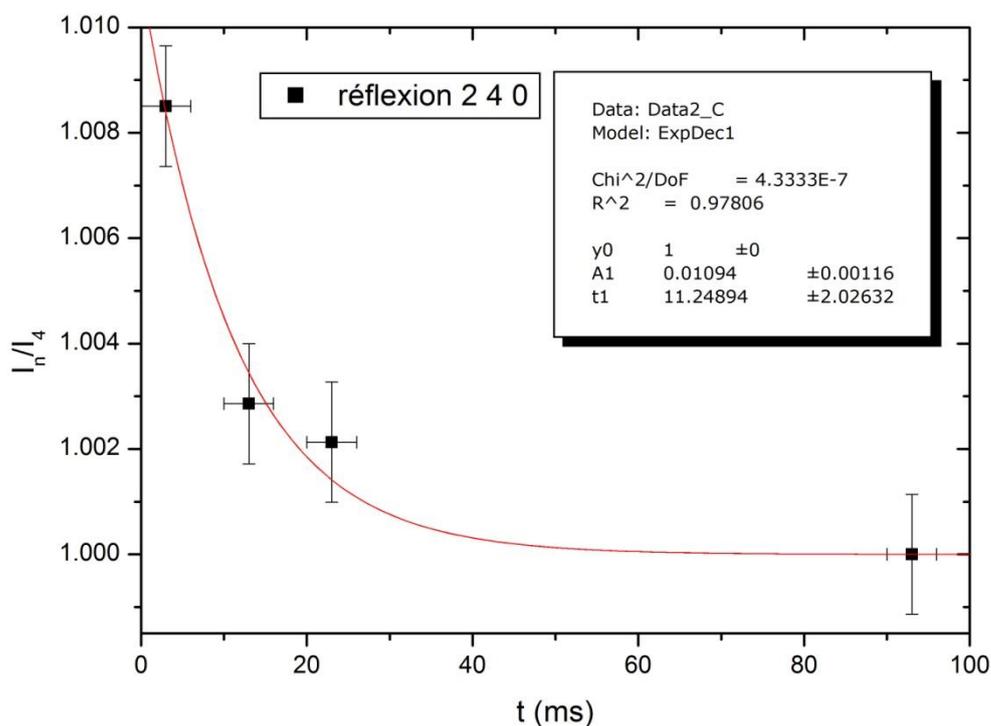


Figure II.6.17 : rapport I_n/I_4 mesuré pour la réflexion 2 4 0 en fonction du temps. L'intégration a été faite à partir de la somme des 300 scans.

Après affinement des paramètres on obtient $A1 = 1.1(1)\% I_4$ et $t1 = 11(2)$ ms. La valeur de $t1$ obtenue est très proche de celle affinée lors de la validation du montage d'absorption transitoire in-situ, égale à 14 ms. La valeur d' $A1$ obtenue nous indique qu'à $t = 0$, l'intensité de la tache de diffraction est égale de 101% de celle avant la perturbation laser. D'après nos calculs préliminaires, une variation de 1% sur la réflexion 2 4 0 correspond à une population d'état MS2 de 33%. Cette valeur est à prendre avec beaucoup de précaution, en effet le cumul des différentes imprécisions (lors de la simulation, de la mesure ou de l'affinement des paramètres) pourrait faire varier cette population de plusieurs dizaines de pourcents.

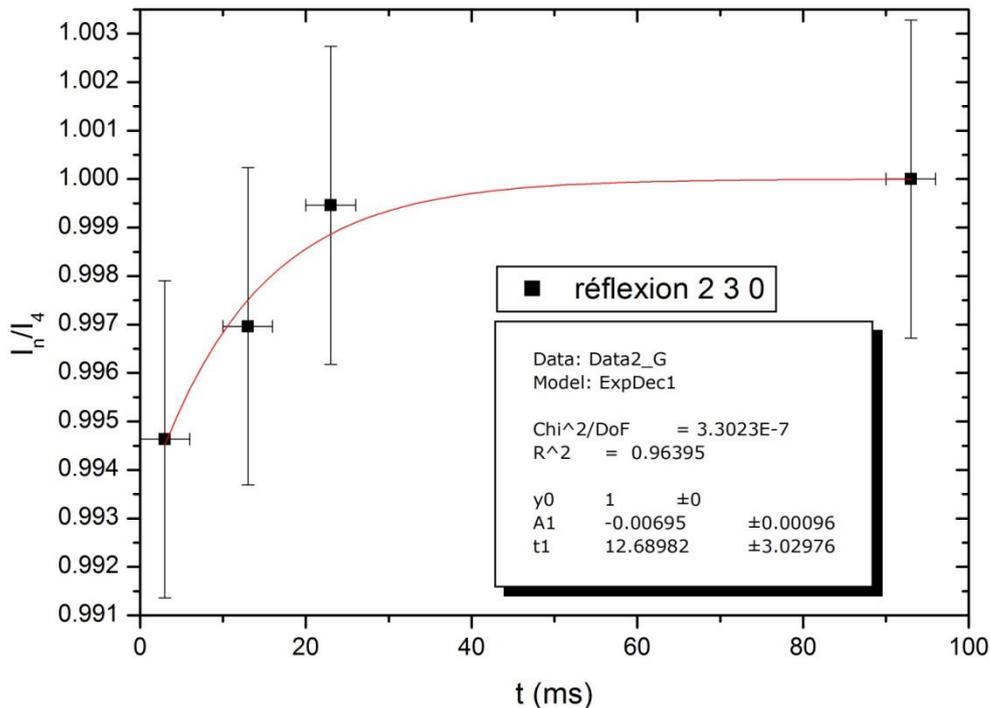


Figure II.6.18 : rapport I_n/I_4 mesuré pour la réflexion 2 3 0 en fonction du temps. L'intégration a été faite à partir de la somme des 300 scans.

La même procédure a été effectuée sur d'autres taches de diffractions présentes entièrement dans notre scan. L'évolution de l'intensité de la réflexion 2 3 0 est représentée dans la figure II.6.18. On remarque dans un premier temps que, cette réflexion étant moins intense que la précédente, les barres d'erreur sont plus importantes (en ordonnée) que dans le cas de la réflexion 2 4 0. On voit également que cette réflexion présente une baisse d'intensité dans l'état photo-induit. Après ajustement des paramètres, on obtient $A_1 = -0.7(1)\% I_4$ et $t_1 = 13(3)$ ms. La valeur de t_1 est cohérente avec celles précédemment citées. La simulation nous indique cependant une augmentation d'intensité entre les états MS2 et GS pour cette réflexion, ce qui ne correspond pas à la mesure.

c) Mesure sans laser :

Afin de valider notre mesure, la même expérience a été répétée avec un *beam stop* bloquant le faisceau laser avant qu'il n'atteigne l'échantillon. Le même protocole (300 répétitions du scan décrit plus tôt) a donc été effectué sur le même cristal de SNP. Les images ont été sommées puis intégrées.

Les résultats obtenus pour les réflexions 2 4 0 et 2 3 0 ont été représentés respectivement dans les figures II.6.19 et II.6.20. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus avec une irradiation laser. On constate dans les deux cas que le rapport I_n/I_4 reste proche de 1 en l'absence de photoexcitation de l'échantillon.

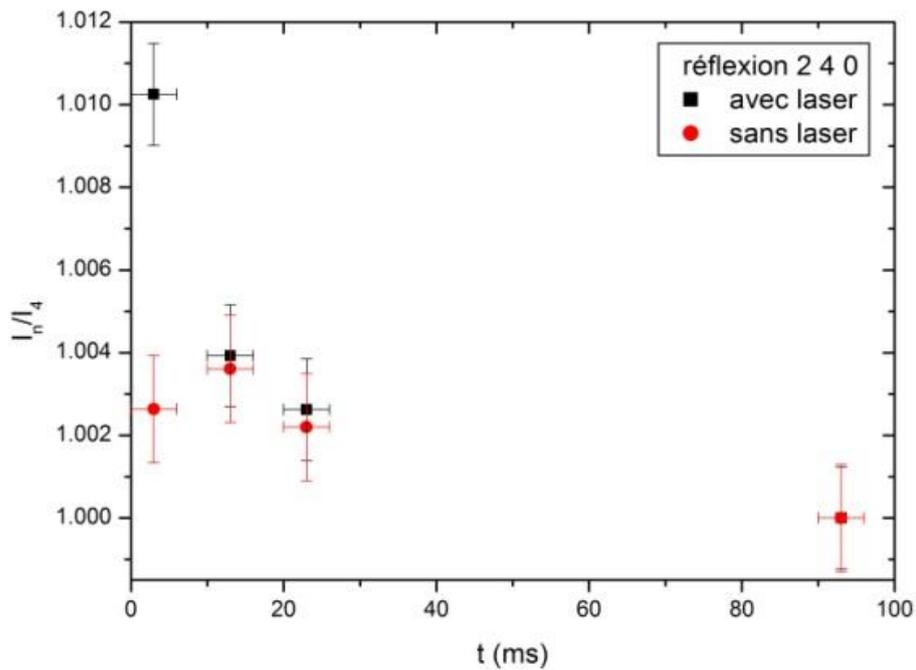


Figure II.6.19 : rapport I_n/I_4 mesuré pour la réflexion 2 4 0 en fonction du temps, avec laser en noir et sans laser en rouge.

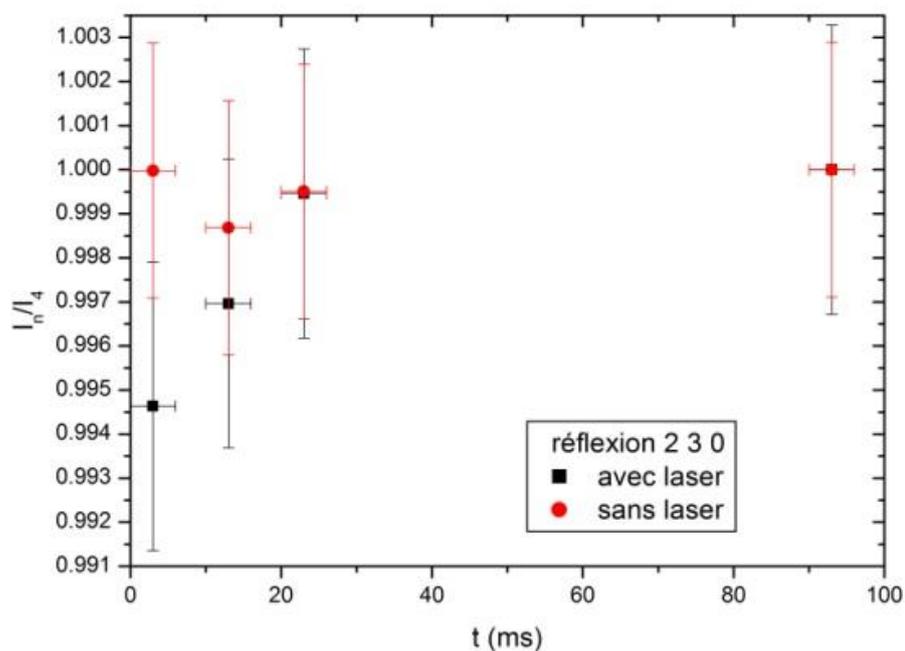


Figure II.6.20 : rapport I_n/I_4 mesuré pour la réflexion 2 3 0 en fonction du temps, avec laser en noir et sans laser en rouge.

Ainsi cette expérience nous permet de dire avec certitude qu'un état métastable a été photo-induit dans notre échantillon de SNP. L'absence de réponse du cristal lorsque le faisceau laser est interrompu valide nos résultats. La sommation d'un grand nombre de cycles d'excitation a permis la mise en évidence d'une différence d'intensité systématique sur les réflexions observées.

d) Nombre N ce cycles nécessaires :

La figure II.6.21 illustre la nécessité de sommer un grand nombre de cycles de mesure. Nous pouvons voir qu'au bout d'un scan, soit approximativement 6000 cycles d'excitation, le signal mesuré est complètement caché par le bruit statistique. Au bout de 100 scans, nous pouvons déjà caractériser la présence de l'état métastable sur la fenêtre 1. Cependant, il reste impossible de distinguer une différence entre les fenêtres 2 et 3. Il faut multiplier le nombre de scans par trois pour enfin pouvoir observer la dynamique attendue.

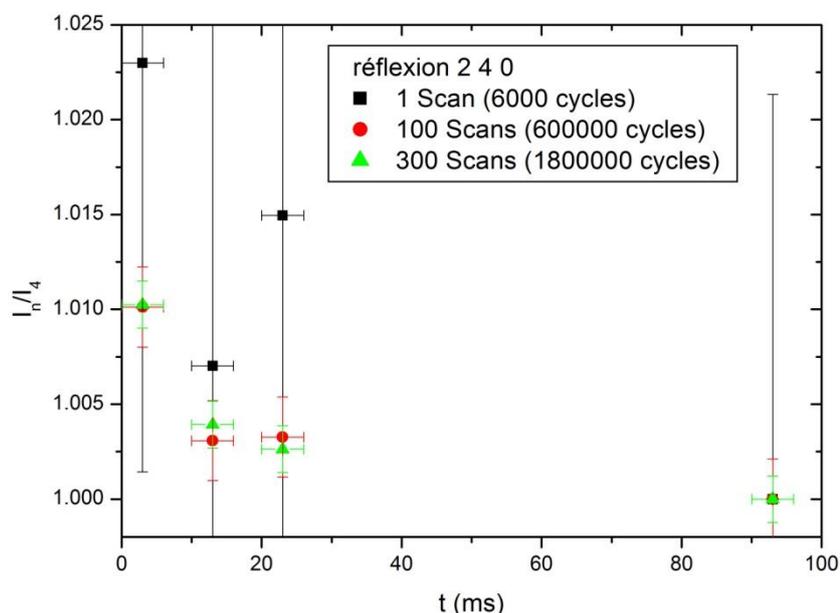


Figure II.6.21 : rapport I_n/I_4 mesuré pour la réflexion 2 4 0 en fonction du temps. Intégration faite au bout de 1 scan en noir, 100 scans en rouge et 300 scans en vert.

Il s'agit ici de la réflexion 2 4 0, dont la réponse est une des plus importantes, et qui est la plus intense du scan. Pour obtenir un rapport signal sur bruit suffisant pour des réflexions faibles ou des réflexions dont la réponse est moins grande, le nombre de scans et donc le temps de mesure deviennent très importants. Il est essentiel de garder ces contraintes en mémoire pour la suite de la discussion.

II.6.6 Recul critique

Nous avons validé notre montage expérimental de diffraction des rayons X en temps résolu sur un échantillon de SNP. Il convient désormais de procéder à une étude critique de cette expérience afin d'en connaître ses limites, et dans un second temps établir comment l'améliorer.

- Efficacité de photo-commutation :

Comme nous l'avons discuté plus tôt, l'efficacité de photo-commutation est un facteur déterminant dans une expérience de photocristallographie en temps résolu. Moins l'efficacité est grande, plus le nombre de cycles d'excitation nécessaire à un rapport signal sur bruit significatif augmente, et avec lui le temps de mesure. C'est pour cela qu'un contrôle précis de la photoexcitation est nécessaire. Un faisceau de pompe stable dans le temps est indispensable.

Il a été évoqué au début de ce chapitre qu'une des volontés à l'origine du développement de cette expérience était l'intégration du système dans la vie du laboratoire. C'est pour cela que le système d'émission de la pompe, composé du laser Nd-YAG et de l'OPO, a été placé dans la salle adjacente au diffractomètre XPAD. Cette décision limite grandement la précision et la stabilité du système optique. En effet, le chemin optique de plus de dix mètres que constitue l'acheminement à la cage du diffractomètre introduit de nombreuses difficultés quant aux réglages du laser. Par exemple, les salles optiques et XPAD sont situées dans deux bâtiments séparés et en mouvement l'un par rapport à l'autre. Bien qu'il s'agisse d'un phénomène faible à l'échelle du trajet optique et lent à l'échelle d'une expérience, il introduit de l'instabilité à long terme dans le dispositif. Un autre facteur d'imprécision est l'OPO. Ce dernier introduit une divergence dans le faisceau laser qui, à la fin du trajet optique, bride l'efficacité de photo-commutation. De plus, ce matériel (que ce soit le laser ou l'OPO) n'est pas prévu pour des utilisations prolongées comme entreprises ici. Un entretien constant est nécessaire, notamment au niveau des réglages fins de l'OPO.

À la suite de ces constatations, le développement d'un nouveau dispositif optique a été entrepris au laboratoire. Un couple laser-OPO plus précis et plus stable devrait voir le jour courant 2017 et ce, dans la salle du diffractomètre XPAD. Ceci devrait permettre une plus grande efficacité de photo-commutation pour les prochaines expériences, ainsi qu'une plus grande liberté concernant la pompe.

- Efficacité de détection :

Le détecteur XPAD possède un volume de détection constitué d'une épaisseur de 300 μm de silicium. Pour un rayonnement d'une énergie de 17.5 KeV comme celui du Molybdène, l'efficacité de détection est de 37%. Deux tiers des photons ne sont donc pas détectés, et le temps de mesure est virtuellement multiplié par trois par rapport à une efficacité de détection de 100%. Bien que négligeable lors d'une mesure classique de diffraction des rayons X pour la résolution structurale, le facteur temps devient critique lors d'une mesure en temps résolu.

L'efficacité de détection peut être augmentée de plusieurs manières. En augmentant l'épaisseur du capteur de silicium jusqu'à 1 mm, on obtient une efficacité de détection de 76% (pour la même énergie). Cela nécessite évidemment de construire un nouveau détecteur, ce qui est très coûteux. Avec une énergie de 8 KeV comme celle d'un rayonnement au cuivre, les 300 μm de silicium atteignent 98% d'efficacité de détection. Il faudrait alors installer une nouvelle micro-source de rayons X sur le diffractomètre, ce qui est plus envisageable que la solution précédente. Cependant, le changement d'énergie et de longueur d'onde pour les photons X incident impliquent d'autres contraintes.

Une autre solution pour augmenter ce paramètre consiste à développer de nouveaux capteurs en choisissant des matériaux plus efficaces pour la détection des photons. Des pistes sont déjà étudiées comme le CdTe ou l'AsGa. Cette solution est du domaine de la recherche scientifique et constitue plus une perspective qu'une variation de notre dispositif actuel.

- Nombre de canaux de mesure :

Le dispositif actuel permet de configurer 4 fenêtres de mesure pour une collecte, grâce aux 4 canaux du détecteur XPAD. Bien que l'on puisse caractériser un état photo-induit, comme nous l'avons confirmé, quatre points sont insuffisants pour déterminer avec précision une dynamique. C'est pourquoi il faudrait dans l'idéal répéter le même protocole plusieurs fois afin de caractériser le comportement du cristal dans le temps. En admettant que l'on garde une fenêtre de mesure comme référence (canal 4), deux mesures nous permettront d'obtenir 7 points pour étudier la dynamique. Se pose alors le problème de la reproductibilité d'une mesure de ce type. J'ai pu constater durant ce travail de thèse que répéter plusieurs fois une mesure sur un même échantillon est une entreprise difficile et incertaine. Je n'ai malheureusement pas abouti à des résultats satisfaisants sur le composé SNP.

Une solution à ce problème serait de disposer de plus de 4 canaux de mesure pour notre détecteur. Auquel cas, une mesure similaire à celle présentée dans la partie II.6 *validation de l'expérience* nous donnerait beaucoup plus d'informations sans augmenter le temps de mesure. Cette solution est techniquement possible et serait une amélioration conséquente du dispositif.

- Choix du composé :

Le SNP a été choisi pour la validation de cette expérience en raison de notre connaissance du matériau et de sa versatilité. Un composé dont la réponse structurale est plus importante que le SNP, et ils sont nombreux, sera plus aisé à détecter avec ce dispositif. D'un autre côté, tous les matériaux ne supportent pas des cycles d'excitations répétés comme il a été présenté ici. De plus, une étude structurale préliminaire ainsi que des connaissances de la dynamique de photo-commutation sont actuellement nécessaires pour mettre en œuvre une mesure en temps résolu. En résumé, tous les composés ne se prêtent pas à une expérience en temps résolu avec le dispositif actuel. Il est par exemple compliqué d'imaginer effectuer des mesures exploratoires de la dynamique structurale d'un composé, ou bien caractériser des états métastables inconnus.

- Choix de la température :

Le choix de la température pour notre dispositif est pour le moment assez direct. En effet, il dépend entièrement de la cinétique de l'état métastable que nous souhaitons observer. Cela vient du fait que la fréquence du laser de pompe est fixée à une valeur de 10 Hz. S'il était possible de faire varier ce paramètre, avec par exemple une hélice bloquant une impulsion sur deux, le temps entre deux irradiations passerait de 100 ms à 200 ms. Il suffirait alors d'ajuster la température à une cinétique plus longue et de configurer les fenêtres de mesure du détecteur en conséquence. Une telle amélioration du dispositif est envisageable et nous permettrait d'améliorer le rapport signal sur bruit ou la résolution temporelle.

- Choix du type d'échantillon :

Nous avons développé jusqu'ici exclusivement le cas d'une mesure sur un échantillon monocristallin. D'autres types d'échantillons sont envisageables.

Au début de ce travail de thèse, il était prévu d'effectuer des mesures en temps résolu sur des échantillons de complexes à transition de spin. Ces derniers ont une réponse structurale bien plus importante que les nitrosyles et subissent dans certains cas un changement de symétrie. Les premiers tests sur ces échantillons n'ont pas été concluants : les échantillons monocristallins ne supportant pas des cycles d'excitations répétés. Des tests ont alors été effectués sur des capillaires de silice remplis d'une poudre monocristalline du composé. Ce type d'échantillon introduit de nombreuses problématiques : la profondeur de pénétration du faisceau de pompe, la calibration de la distance échantillon-détecteur, le système cryogénique prévu pour un cristal micrométrique, le traitement des données de poudres, etc. La résolution de ces problèmes constitue un travail de recherche conséquent mais est totalement envisageable.

D'autres types de mesure comme de la diffusion diffuse pourraient également voir le jour en se basant sur ce dispositif.

- Traitement de données :

Les différents logiciels utilisés de la collecte jusqu'à l'intégration des données ont été développés pour les besoins de l'expérience, par différentes personnes, dans différents langages et sur différents supports. C'est pourquoi une connaissance complète du dispositif ainsi qu'une compréhension de son fonctionnement sont nécessaires pour une utilisation correcte. De plus, un certain apprentissage de la chaîne de traitement de données est nécessaire. Pour ces raisons, l'utilisation du dispositif pour une expérience en temps résolu n'est pas facilement accessible ou routinière.

Une amélioration et une unification de la chaîne de traitement de données est déjà commencée et permettra d'améliorer la disponibilité de l'expérience.

II.7 Perspectives

Durant ce travail de thèse j'ai développé un dispositif expérimental permettant de caractériser, par diffraction des rayons X, un état métastable photo-induit d'une durée de vie de l'ordre de la milliseconde. Cette expérience permet également de retrouver dans une certaine mesure la cinétique mesurée optiquement au préalable. Le recul critique a permis de lister les différentes améliorations qui permettront d'aller plus loin grâce à ce diffractomètre, à court et plus long termes.

Il convient désormais de répondre à une question importante : que peut-on attendre d'une expérience de photocristallographie en temps résolu en laboratoire ?

Actuellement, plusieurs jours de mesure sont nécessaires pour étudier correctement moins d'une dizaine de réflexions. Nous pouvons espérer grâce aux améliorations futures, comme le nouveau dispositif de pompe ou une meilleure efficacité de détection, diviser le nombre de cycles d'excitations nécessaires par un facteur 10.

Comme il a été illustré avec les *cartes de photo-différence en fonction du pourcentage de données*, un nombre conséquent de réflexions sont nécessaires avant de pouvoir espérer affiner un modèle structural entier. Cependant, en ciblant les réflexions les plus touchées par une modification structurale, il est possible d'entrevoir une solution. La théorie des leviers (Parsons *et al.*, 2012) est une solution à ce problème.

Références bibliographiques

- Allé, P., Wenger, E., Dahaoui, S., Schaniel, D. & Lecomte, C. (2016). *Phys. Scr.* **91**, 063001.
- Coppens, P., Cox, D., Vlieg, E. & Robinson, I. K. (1992). Synchrotron radiation crystallography.
- Fertey, P., Alle, P., Wenger, E., Dinkespiler, B., Cambon, O., Haines, J., Hustache, S., Medjoubi, K., Picca, F., Dawiec, A., Breugnon, P., Delpierre, P., Mazzoli, C. & Lecomte, C. (2013). *J. Appl. Crystallogr.* **46**, 1151–1161.
- Fullagar, W. K., Wu, G., Kim, C., Ribaud, L., Sagerman, G. & Coppens, P. (2000). *J. Synchrotron Radiat.* **7**, 229–235.
- Ozawa, Y., Pressprich, M. R. & Coppens, P. (1998). *J. Appl. Crystallogr.* **31**, 128–135.
- Parsons, S., Wagner, T., Presly, O., Wood, P. A. & Cooper, R. I. (2012). *J. Appl. Crystallogr.* **45**, 417–429.
- Schaniel, D., Nicoul, M. & Woike, T. (2010). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 9029–9033.
- Schaniel, D., Schefer, J., Delley, B., Imlau, M. & Woike, T. (2002). *Phys. Rev. B.* **66**, 085103.
- Schaniel, D., Woike, T., Merschjann, C. & Imlau, M. (2005). *Phys. Rev. B.* **72**, 195119.
- Tahri, Z., Lepski, R., Hsieh, K.-Y., Bendeif, E.-E., Pillet, S., Durand, P., Woike, T. & Schaniel, D. (2012). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 3775–3781.
- Vorontsov, I. I., Kovalevsky, A. Y., Chen, Y.-S., Graber, T., Gembicky, M., Novozhilova, I. V., Omary, M. A. & Coppens, P. (2005). *Phys. Rev. Lett.* **94**, 193003.
- Wenger, E. (2015). Installation et mise en oeuvre d'un détecteur de rayons X à pixels hybrides sur un diffractomètre de laboratoire : applications aux études de densité électronique et aux expériences de cristallographie résolues en temps Université de Lorraine.

Conclusion générale

Dans la première partie de ce travail de thèse, nous avons traité la problématique de la photo-isomérisation dans les complexes de ruthénium di-nitrosyles. Trois composés ont été étudiés, deux d'entre eux ayant une géométrie de type ν OC-5, et un adoptant la géométrie TBPY-5. Grâce à l'utilisation conjointe de la spectroscopie infrarouge et des techniques de photo-cristallographie, nous avons pu détecter de multiples isomères de liaison photo-induits, et caractériser la structure moléculaire de la plupart d'entre eux.

Le premier composé, $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (ν OC-5), nous a appris qu'**il est possible de photo-induire de multiples isomères de liaison pour la géométrie ν OC-5**. Trois états PLI ont été détectés par spectroscopie infrarouge. Seul le PLI majoritaire, PLI-1, a été caractérisé par diffraction des rayons-X. La caractéristique principale de ce dernier est une nouvelle configuration pour le ligand NO coudé du complexe. PLI-2 et PLI-3 n'ayant pas des populations suffisantes, des modèles structuraux n'ont pu être établis pour ces états.

Pour le deuxième composé, $[\text{RuBr}(\text{NO})_2(\text{PCyp}_3)_2]\text{BF}_4$ (TBPY-5), nous avons détecté un unique état PLI, pour lequel nous avons déterminé un modèle structural. Ce dernier est caractérisé par une nouvelle configuration, coudée, pour un des deux ligands linéaires. Nous n'avons donc **aucune preuve qu'un composé de la géométrie TBPY-5 puisse disposer de multiples isomères photo-induits**.

Le troisième composé, $[\text{RuBr}(\text{NO})_2(\text{PCyp}_3)_2]\text{BF}_4$ ($\nu\text{OC-5}$), nous a appris qu'**il est possible, pour la géométrie $\nu\text{OC-5}$, de photo-induire des isomères de liaison pour chacun des deux ligands nitrosyles, et ce indépendamment.** Tout comme le premier composé, trois états PLIs ont été détectés par spectroscopie IR. **Il est possible d'isoler sélectivement chacun des trois états PLI**, via des illuminations avec des longueurs d'ondes choisies. La structure moléculaire de l'état PLI-1 est similaire à l'état PLI-1 du premier composé : il s'agit d'une nouvelle configuration pour le ligand coudé. L'état PLI-2 correspond à une nouvelle configuration, coudée, pour le ligand linéaire. Rétrospectivement, nous pensons que l'état PLI-2 du premier composé dispose d'une structure similaire. Enfin, l'état PLI-3 correspond à une molécule ayant ses deux ligands nitrosyles photo-commutés. Le ligand coudé prend la configuration de l'état PLI-1 et le ligand linéaire prend la configuration du ligand PLI-2. Ainsi, l'état PLI-3 constitue une **preuve de double photo-isomérisation dans les composés $\nu\text{OC-5}$.** Rien ne nous permet de dire que l'état PLI-3 du premier composé est également une double photo-isomérisation.

Cette approche expérimentale nous a permis de répondre à plusieurs interrogations concernant les mécanismes de photo-commutation dans les complexes di-nitrosyles. Cependant, certaines questions demeurent. Qu'est ce qui empêche les complexes TBPY-5 de former d'autres isomères ? Quelles sont les conditions qui permettent une double photo-isomérisation ? Afin d'aller plus loin dans cette problématique, plusieurs techniques expérimentales peuvent être envisagées, comme la spectroscopie d'absorption UV-visible à basse température, la DSC, ou bien la photo-cristallographie en temps résolue.

La deuxième partie de ce travail de thèse traite du développement d'une expérience de diffraction des rayons-X résolue en temps en laboratoire autour du détecteur à pixel hybride XPAD. Le but de cette étude était d'évaluer les limites d'un tel dispositif, en tenant compte des contraintes liées aux conditions de laboratoire.

L'expérience mise en place consiste en un couplage d'un dispositif pompe-sonde de spectroscopie d'absorption transitoire et d'un diffractomètre de rayons-X. Le dispositif pompe-sonde permet d'exciter périodiquement, à une fréquence de 10 Hz, l'échantillon et de détecter les changements structuraux photo-induits ainsi que leur cinétique de relaxation. La longueur d'onde de pompe peut être ajustée grâce à un OPO dans la gamme 400-700 nm. Sa puissance peut être contrôlée grâce au couplage d'une lame $\lambda/2$ et d'un polariseur. Sa focalisation peut être adaptée à l'échantillon grâce à une lentille montée sur une visse micrométrique. La température de l'échantillon peut être réglée entre la température ambiante et 100 K. Enfin, quatre fenêtres de mesure de diffraction peuvent être calibrées afin de caractériser la réorganisation structurale dans l'échantillon à l'échelle de la milliseconde. Ces fenêtres de mesures sont synchronisées grâce aux impulsions du laser de pompe. Ce dispositif a été validé en caractérisant la transition GS→MSII du SNP, puis sa cinétique de relaxation d'une durée de vie de 12(1) ms à 150 K.

Nous avons montré que ce dispositif est capable de mesurer des états métastables avec une durée de vie de l'ordre de la dizaine de millisecondes. Nous l'avons vu, la largeur temporelle des fenêtres de mesure est limitée techniquement à 150 ns. Le facteur limitant réel est le rapport signal sur bruit. Ainsi, pour aller plus loin et mesurer des états métastables aux durées de vie plus courtes (vers la microseconde), nous devons optimiser ce paramètre. Ceci peut se faire en améliorant l'efficacité de détection, qui est actuellement de 37%. On peut envisager une autre source de rayons-X (98% d'efficacité avec une source au cuivre), ou bien un autre capteur, c'est-à-dire un nouveau détecteur (76% d'efficacité avec un capteur de silicium trois fois plus épais). Le rapport signal sur bruit peut également être amélioré via l'efficacité de photo-commutation. Ceci passe par un dispositif optique plus adapté. Une pompe plus stable permettrait également d'améliorer la reproductibilité de l'expérience.

Avec le dispositif actuel, la caractérisation de la dynamique d'un phénomène est possible dans la limite des quatre canaux du détecteur. Développer un détecteur disposant de plus de canaux de mesure permettrait de décupler la résolution temporelle de l'expérience.

Aujourd'hui, il est difficilement envisageable d'effectuer une collecte complète de donnée pour un état métastable. Cependant, en se servant de l'expérience acquise lors de ce travail de thèse pour améliorer notre dispositif, cet objectif est à portée et constitue une perspective importante.

**Dynamique structurale par photocristallographie stationnaire et résolue en temps :
développements instrumentaux et applications aux matériaux moléculaires
photoisomérisables**

Résumé :

Ce travail de thèse s'inscrit dans l'étude des matériaux moléculaires photo-commutables. L'objectif est le contrôle réversible et persistant des propriétés physiques de la matière par application d'un stimulus externe, tel qu'une excitation optique. Le travail de thèse est constitué de deux parties principales.

La première partie traite de la photo-isomérisation des ligands NO dans les complexes de ruthénium di-nitrosyle. Une démarche expérimentale systématique a été effectuée sur trois complexes. La spectroscopie infrarouge et la diffraction des rayons-X ont été utilisées conjointement à basse température. De multiples isomères de liaison photo-induits (PLI) ont été détectés. Il a été montré qu'il est possible de photo-commuter chacun des deux ligands nitrosyles indépendamment. De plus, une double photo-isomérisation a été caractérisée.

La deuxième partie présente le développement et la mise en œuvre d'une expérience de diffraction des rayons-X résolue en temps en laboratoire. Le dispositif est un diffractomètre prototype avec un détecteur à pixel hybride XPAD, permettant des mesures à l'échelle de la milliseconde. Un système pompe-sonde est couplé au diffractomètre permettant une excitation périodique de l'échantillon et une caractérisation in-situ de la photo-commutation. Cette expérience a été validée par la mesure de l'état métastable MSII du complexe nitrosyle $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, d'une durée de vie de 12 ms à 150 K.

Mots clés : photocristallographie, diffraction des rayons-X résolue en temps, isomérisation de liaison photo-induite

**Structural dynamics by stationary and time-resolved photocrystallography:
instrumental developments and applications to photoisomerizable molecular materials**

Abstract:

This work is part of the study of photo-switchable molecular materials. The objective is the reversible and persistent control of the physical properties of matter by the application of an external stimulus, such as optical excitation. The thesis work consists of two main parts.

The first part deals with the photoisomerization of NO ligands in ruthenium di-nitrosyl complexes. A systematic experimental approach was performed on three complexes. Infrared spectroscopy and X-ray diffraction were used together at low temperature. Multiple photoinduced linkage isomers (PLI) were detected. It has been shown that it is possible to photo-switch each of the two nitrosyl ligands independently. In addition, a double photoisomerization was characterized.

The second part presents the development and implementation of an in-house time-resolved X-ray diffraction experiment. The device is a prototype diffractometer with a XPAD hybrid pixel detector, allowing measurements on a millisecond time-scale. A pump-probe system is coupled to the diffractometer allowing periodic excitation of the sample and an in-situ characterization of the photo-switching. This experiment was validated by measuring the metastable state MSII of the nitrosyl complex $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, with a lifetime of 12 ms at 150 K.

Key words: photocrystallography, time-resolved X-ray diffraction, photo-induced linkage isomerism