



HAL
open science

Propriétés de commutation des analogues CoFe du bleu de Prusse : vers un contrôle de la position en énergie des états stable et métastable

Julien Lejeune

► To cite this version:

Julien Lejeune. Propriétés de commutation des analogues CoFe du bleu de Prusse : vers un contrôle de la position en énergie des états stable et métastable. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2013. Français. NNT : 2013PA112090 . tel-00853239

HAL Id: tel-00853239

<https://theses.hal.science/tel-00853239>

Submitted on 22 Aug 2013

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

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

Université de Paris-Sud
UFR Scientifique d'Orsay
Ecole doctorale de Chimie de Paris-Sud

THESE DE DOCTORAT

Présentée par **Julien LEJEUNE**

Pour l'obtention du titre de

DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

Discipline : **Chimie**

**PROPRIETES DE COMMUTATION DES ANALOGUES COFE DU BLEU
DE PRUSSE : VERS UN CONTROLE DE LA POSITION EN ENERGIE
DES ETATS STABLE ET METASTABLE**

Thèse soutenue le 26 juin 2013

devant le jury composé de :

Pr. Andreas HAUSER

Dr. Hélène BOLVIN

Dr. François GUILLAUME

Pr. Azzedine BOUSSEKSOU

Dr. Christophe CARTIER DIT MOULIN

Pr. Anne BLEUZEN

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Directrice de thèse

« Celui qui trouve sans chercher est celui qui a longtemps cherché sans trouver »

Les rêveries de la volonté du songe de l'eau

G. Bachelard (1884-1962)

« Pour bien savoir les choses, il en faut savoir le détail ; et comme il est presque infini, nos connaissances sont toujours superficielles et imparfaites »

Maximes

F. de La Rochefoucauld (1613-1680)

Résumé / Abstract

Les composés à commutation électronique constituent une large famille de systèmes particulièrement prometteuse, notamment pour le stockage de l'information à l'échelle moléculaire. Parmi ces composés, les analogues du bleu de Prusse cobalt-fer (ABP $A_x\text{CoFe}$) sont des polymères inorganiques formés d'enchaînements $\text{Co-N}\equiv\text{C-Fe}$ pouvant présenter deux états électroniques $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})\text{-N}\equiv\text{C-Fe}^{\text{III}}(\text{BS})$ et $\text{Co}^{\text{III}}(\text{BS})\text{-N}\equiv\text{C-Fe}^{\text{II}}(\text{BS})$ (HS : haut spin ; BS : bas spin) aux propriétés structurales et électroniques bien distinctes. La transition électronique entre ces deux états peut être contrôlée de manière réversible par une grande variété de paramètres chimique (insertion de cations alcalins) et physiques (température, pression, irradiation). Ces propriétés de photo-commutation sont particulièrement intéressantes pour le développement de mémoires optiques à l'échelle moléculaire.

Afin de comprendre les propriétés électroniques des ABP $A_x\text{CoFe}$, nous nous sommes intéressés à l'interaction entre les centres métalliques *via* le pont cyanure dans l'enchaînement $\text{Co-N}\equiv\text{C-Fe}$, aussi bien sur un plan expérimental (mise en œuvre de techniques d'analyse reposant sur l'utilisation du rayonnement synchrotron) que théorique (modélisation *ab initio* de type post-Hartree-Fock). Nous avons également étudié la nature de l'interaction, démontrée expérimentalement, entre les cations alcalins et le réseau bimétallique formé par les enchaînements $\text{Co-N}\equiv\text{C-Fe}$. Finalement, la pertinence du modèle à deux états, habituellement utilisé pour rendre compte des propriétés électroniques des systèmes commutables, est discutée, avec la mise en évidence de multistabilités au sein des ABP $A_x\text{CoFe}$. Ce travail propose ainsi une étude la plus complète possible des phénomènes électroniques rencontrés dans ces systèmes.

Electronically switchable compounds constitute a wide family of very promising systems, especially in the field of data storage at a molecular scale. Amongst these compounds, cobalt-iron Prussian blue analogues ($A_x\text{CoFe}$ PBAs) are inorganic polymers based on $\text{Co-N}\equiv\text{C-Fe}$ linkages that may exhibit two $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})\text{-N}\equiv\text{C-Fe}^{\text{III}}(\text{LS})$ and $\text{Co}^{\text{III}}(\text{LS})\text{-N}\equiv\text{C-Fe}^{\text{II}}(\text{LS})$ (HS: high spin; LS: low spin) electronic states with very different structural and electronic properties. Electronic transition in between these two states can be reversibly controlled by a large variety of both chemical (insertion of alkali cations) and physical (temperature, pressure, irradiation) parameters. These photo-switching properties are extremely appealing for the development of optical memory devices at the molecular scale.

In order to understand the electronic properties of $A_x\text{CoFe}$ PBAs, the interaction occurring between the metallic centres through the cyanide bridge in the $\text{Co-N}\equiv\text{C-Fe}$ linkages was investigated both at an experimental (use of synchrotron-radiation-based analytic techniques) and a theoretical (post-Hartree-Fock *ab initio* modelling) levels. The nature of the experimentally-demonstrated interaction between the alkali cations and the bimetallic network, made of the $\text{Co-N}\equiv\text{C-Fe}$ linkages, was also studied. Finally, the relevance of the two-state model, usually invoked to account for the electronic properties of switchable systems, is discussed, as multistabilities are evidenced in PBAs. This work therefore offers study of the electronic phenomena occurring in such systems as comprehensive as possible.

Avant-propos

Ce mémoire présente une partie de mes travaux de thèse, réalisés entre l'automne 2009 et l'été 2013 à l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO), plus précisément au sein du Laboratoire de Chimie Inorganique (LCI), sous la direction du Pr. Anne Bleuzen.

Au cours de ce travail, j'ai étudié les analogues du bleu de Prusse, une classe de polymères inorganiques. Ces composés sont d'une grande richesse, aussi bien en raison de leur versatilité extrême liée à leur composition chimique modulable à l'envi qu'au travers des multiples phénomènes physico-chimiques qu'ils peuvent présenter.

La majeure partie de ce mémoire est consacrée à l'étude des analogues du bleu de Prusse cobalt-fer. Cette classe de composés peut présenter deux états électroniques $\text{Co}^{\text{II}}\text{-N}\equiv\text{C-Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{-N}\equiv\text{C-Fe}^{\text{II}}$ aux propriétés électroniques très différentes, et ainsi être utilisée à des fins de stockage informatique. Le contrôle de la position relative en énergie de ces deux états, la compréhension des mécanismes de cette transition électronique et l'étude d'éventuelles multistabilités à l'échelle microscopique au sein de ces systèmes constituent un défi que nous nous sommes proposé de relever !

Je souhaite, au travers de ce manuscrit, faire partager au lecteur le plaisir intense que j'ai pu avoir en tentant de mieux comprendre cette famille complexe et passionnante de composés. C'est donc au lecteur curieux – comme moi – d'en apprendre (un peu) plus sur les analogues du bleu de Prusse que je dédie ce travail.

Bonne lecture !

Orsay, le 19 août 2013.

Julien LEJEUNE.

Remerciements

Ce travail de doctorat a été réalisé à l'Institut de Chimie Moléculaire et de Matériaux d'Orsay (ICMMO) de l'Université Paris Sud (UPS) d'Orsay entre septembre 2009 et avril 2013. Je remercie Jean-Pierre Mahy, directeur de l'ICMMO, ainsi que Guy Couarraze et Jacques Bittoun, présidents successifs de l'UPS pendant ces quatre années, pour m'avoir accueilli dans leurs structures respectives.

Merci à Talal Mallah, directeur du Laboratoire de Chimie Inorganique (LCI), pour m'avoir permis de travailler dans d'excellentes conditions au sein de son laboratoire. Je n'ai jamais manqué de rien pendant ces années de thèse, et c'est en partie grâce à sa gestion du laboratoire que je le dois.

Des moyens, matériels et financiers, je n'en ai pas manqué : merci à l'École Doctorale de Chimie de Paris Sud (ED470) pour son encadrement administratif et à l'École Normale Supérieure de Lyon (ENS-Lyon) pour son soutien financier.

Je tiens à remercier Andreas Hauser, président du jury, ainsi qu'Azzedine Bousseksou et Christophe Cartier dit Moulin, examinateurs lors de ma soutenance. Merci également à Hélène Bolvin et à François Guillaume, qui ont accepté d'évaluer mon travail en tant que rapporteurs de ce manuscrit. C'est un grand honneur qu'ils m'ont fait en prenant le temps de critiquer ce mémoire qui représente tant pour moi.

Ce travail n'existerait simplement pas sans le concours d'Anne Bleuzen, directrice de cette thèse. Je lui dois tellement que je pourrais écrire un second manuscrit uniquement consacré à la remercier... Merci Anne d'avoir accepté de travailler avec moi. Merci de m'avoir constamment, au cours de ces quatre années, considéré comme un collaborateur, comme quelqu'un avec qui tu pouvais échanger, humainement et scientifiquement. J'ai toujours eu un droit de parole et de veto, sur les plans scientifique, collaboratif, politique, de l'enseignement... C'est une précieuse marque de confiance que je n'oublierai pas.

J'ai eu l'immense plaisir de travailler avec toi aussi bien en recherche qu'en enseignement ; je rends donc hommage à ta rigueur, à ton sens aigu du travail bien fait, à ton enthousiasme (qu'on peut, sans aucun doute, qualifier de 'débordant'). L'imagination et l'originalité dont tu es capable sont des atouts rares et précieux en recherche. J'espère, un jour, avoir le quart des qualités dont tu disposes !

Cette thèse, ce sont également des collaborations avec des scientifiques remarquables. J'ai eu le privilège de passer de nombreuses journées (et de nombreuses nuits) sur l'anneau du synchrotron SOLEIL. Merci à Pascale Roy (responsable de la ligne AILES), à François Baudalet (responsable de la ligne ODE), à Jean-Paul Itié (responsable de la ligne PSICHÉ), à Paul Dumas (responsable de la ligne SMIS). Ils m'ont, chacun, permis de poser les fondations de ce travail par leur disponibilité exceptionnelle et leur expertise scientifique avisée.

Un remerciement à mes compagnons de veille sur l'anneau : Jean-Daniel Cafun (post-doc sur la ligne ODE, aujourd'hui à l'ESRF de Grenoble), Gaëlle Creff (post-doc sur la ligne AILES, aujourd'hui à l'IPN d'Orsay), Jean-Blaise Brubach (scientifique sur la ligne AILES). Mention spéciale pour Jean-Blaise, qui, non content de m'avoir vu revenir un certain nombre de fois sur AILES, a poussé la gentillesse jusqu'à passer certains de mes échantillons sur son propre temps de recherche. J'ai une pensée affectueuse pour tous les gens de SOLEIL qui m'ont accueilli, nourri, noyé sous le café, obligé à participer à des jeux stupides et fait rire pendant ces longues et riches semaines de synchrotron.

Mais ces interactions scientifiques ne se sont pas limitées au synchrotron ! Nombre de résultats passionnants sont nés d'une longue collaboration avec Vincent Robert, professeur au Laboratoire de Chimie

Quantique de Strasbourg. Ce travail, débuté lors de mon stage de fin d'études en Master à Lyon, s'est poursuivi pendant toutes ces années. Sans lui, c'est toute la partie théorique de ce travail qui n'existerait pas. C'est Vincent qui m'a présenté à Anne et qui m'a appris tout ce que je connais en Chimie Théorique ; je lui en suis redevable.

Dans le clan des théoriciens, je salue et remercie (de nouveau) Hélène Bolvin, mais également Nadia Ben Amor (chargée de recherche au Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques de Toulouse), Nicolas Suaud (maître de conférences dans ce même laboratoire), Daniel Maynau (directeur de recherche dans ce même laboratoire), Tim Krah (doctorant au Laboratoire de Chimie Quantique de Strasbourg).[†] La recherche française en Chimie Théorique est une petite famille qui a pris soin de moi. Petit clin d'œil aux membres de tous horizons du groupe de travail 'Jujols' (ils se reconnaîtront).

Quatre ans, c'est long. Sauf quand on les passe en bonne compagnie ! Merci aux membres du LCI, permanents, post-docs, doctorants et stagiaires qui se sont succédé sur ce laps de temps. J'ai une pensée émue pour Éric Rivière (ingénieur de recherche au LCI) et Sandra Mazerat (adjointe technique au LCI). J'ai été impressionné par la qualité du travail de Sandra, sa gentillesse et sa disponibilité. Qu'on puisse, en un clin d'œil (et avec le sourire !), fournir des protocoles et des résultats, le tout d'une précision diabolique, sur des expériences vieilles de plus de cinq ans me laisse admiratif. Éric a joué de malchance : non seulement il a dû supporter mes aller-retours incessants entre la salle de SQUID et son bureau, mais il m'a également subi en tant que 'co-(ir)responsable' pour les tâches informatiques du laboratoire. Son courage est exemplaire ; je pense sérieusement à lui ériger une statue.

Je ne vais pas remercier, un par un, tous les membres du laboratoire : les buveurs de thé et de café, les mangeurs de pizza, les cinéphiles, tous se reconnaîtront. Je garde un souvenir dubitatif des nombreuses conversations du midi, autour de la machine à café, portant sur des sujets divers, variés et souvent complètement décalés...

Un grand 'MERCI !' aux membres de 'ma' petite équipe : Anne Bleuzen (notre guide spirituel), Giulia Fornasieri (maître de conférences), Émilie Delahaye (post-doc, maintenant chargée de recherche à l'IPCMS de Strasbourg). Je tire mon chapeau à Merwen Aouadi, compagnon de galère qui a partagé mon banc de nage sur toute la durée de cette thèse. J'ai également une pensée pour chaque stagiaire qui est passé par le groupe pendant mon séjour au LCI : Aude, Cyrille, Zhujun, Samuel, Virgile, Patrick, Robinson, Carine, Marine, Nicolas... mais surtout mes 'petits protégés', Nathanaël, Benjamin et Simon, qui sont passés entre mes griffes et qui ont subi les affres de mes premiers encadrements de stage (et qui y ont survécu : ils méritent une médaille pour cela).

Ces années de doctorat furent également des années d'enseignement. Du L1 au M1, de la Chimie organique à la Chimie sol-gel, des travaux dirigés aux 'colles' orales, je tiens à remercier les nombreuses personnes avec qui j'ai pu interagir. L'enseignement a été et restera une part importante de mon travail. Si les sigles barbares 'Chim303' ou 'Chim442' ne vous disent rien, ils évoquent, pour moi, des enseignants-chercheurs avec qui j'ai eu plaisir à travailler.

Une thèse se passe bien entendu au laboratoire mais également en-dehors. Merci à mes amis, les lyonnais, les valenciennois, les parisiens. Je reste convaincu qu'une bonne soirée de détente entre amis peut

[†] Il y a un piège : Tim a effectué son stage de Master au Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques de Toulouse...

parfois être plus bénéfique à l'avancement d'un travail de thèse qu'une journée studieuse, penché sur un clavier d'ordinateur ou sur une paillasse.

Merci à ma famille, à mes parents surtout, qui m'ont soutenu depuis toujours, qui ont cru en moi et qui, aujourd'hui encore, font semblant de s'intéresser à ce que je leur raconte de manière tout-à-fait convaincante lorsque je leur parle de mes derniers résultats (ou dernières déboires).

Il n'en reste qu'une à remercier. En lisant ces pages, je suis sûr et certain qu'elle a eu peur d'être oubliée. Merci à toi, Cécile, de partager ma vie depuis ces quelques années. Cette thèse, c'est également la tienne (bien que ça ne t'empêche pas d'aller également, de ton côté, visiter les arcanes de la Mathématique). Tu es l'ingrédient essentiel non seulement de ce doctorat, mais également de tout ce qui est venu avant et qui viendra ensuite.

Nombreuses sont les personnes que j'oublie... Toi, lecteur, tu m'as probablement aidé pendant cette thèse, sur un plan scientifique ou personnel. Je compte sur toi pour m'envoyer un billet de réclamation ; j'espère pouvoir me faire pardonner en t'invitant au restaurant (c'est toi qui paie)...

Table des matières

Résumé / Abstract	5
Avant-propos	9
Remerciements	13
Table des matières	19
Glossaire	25
Introduction générale	29
I. <i>Stockage d'information à l'échelle moléculaire</i>	31
1. Enjeux	31
2. Commutateurs moléculaires en phase solide	31
II. <i>Transition de spin et transfert de charge : le modèle à deux états</i>	34
1. Considérations générales	34
2. Principe de la transition de spin	34
3. Transition de spin dans un cristal	36
4. Transition de spin photo-induite	39
III. <i>Présentation des analogues du bleu de Prusse</i>	42
1. Synthèse des analogues du bleu de Prusse.....	42
2. Structure des analogues du bleu de Prusse	43
3. Propriétés électroniques des analogues du bleu de Prusse	45
4. Analogues du bleu de Prusse cobalt-fer.....	46
IV. <i>Présentation de la problématique</i>	49
1. Objectif	49
2. Contrôle de la bistabilité électronique	49
3. Paramètres permettant d'ajuster les propriétés de bistabilité des analogues du bleu de Prusse	51
4. Choix et présentation des outils analytiques et théoriques employés.....	51
Chapitre I	55
<i>Introduction</i>	57
I. <i>Approche qualitative du positionnement relatif en énergie des états $Co^{III}Fe^{II}$ et $Co^{II}Fe^{III}$</i>	58
1. Contrôle de l'occupation de l'état photo-induit $Co^{II}Fe^{III}$	58
2. Contrôle thermique de la transition électronique	60
3. Contrôle chimique de la transition électronique	61
4. Contrôle de la transition électronique par l'application d'une pression	62
5. Contrôle physico-chimique de la transition électronique	62
II. <i>Transition électronique photo-induite à partir de l'état $Co^{III}Fe^{II}$ induit sous pression</i>	64
1. Synthèse et caractérisation de $K_{0,1}CoFe$	64
2. Suivi de la transition électronique induite sous pression par couplage IR-XAS	64
3. Mise en évidence de l'état photo-induit sous pression	67
4. Nature de l'état photo-induit sous pression	70
<i>Conclusions</i>	72

Chapitre II	73
<i>Introduction</i>	75
I. <i>Nature des liaisons métal-ligand dans l'enchaînement M-N≡C-M'</i>	76
1. Quelques propriétés des enchaînements M-N≡C-M'	76
2. Nature controversée de la liaison M-N	77
II. <i>Élaboration du modèle d'étude</i>	79
1. Environnement local des cations métalliques	79
2. Méthodes et paramètres de calcul employés	80
3. Banc d'essai : étude de la série [M(OH ₂) ₆] ^{k+}	83
III. <i>Rationalisation des comportements électroniques dans les analogues cobalt-fer</i>	88
1. Application du modèle d'étude aux analogues cobalt-fer	88
2. Résultats obtenus à partir de la série [Co(NCH) _y (OH ₂) _(6-y)] ^{k+}	89
IV. <i>Extension du modèle aux analogues du bleu de Prusse</i>	93
1. Rationalisation du comportement électronique des analogues du bleu de Prusse	93
2. Utilisation prédictive du modèle ab initio	97
V. <i>Description orbitale de l'enchaînement M-N≡C-M'</i>	98
1. Propriétés du ligand cyanure pontant	98
2. Rigidité de la liaison M'-C	99
3. Description de la liaison M-N	100
<i>Conclusions</i>	106
Chapitre III	108
<i>Introduction</i>	110
I. <i>Mise en évidence de l'interaction entre le cation alcalin et le réseau bimétallique</i>	111
1. Modification de la stabilité relative des états Co ^{II} Fe ^{III} et Co ^{III} Fe ^{II}	111
2. Caractéristiques de l'interaction entre le cation alcalin et le réseau bimétallique	114
II. <i>Attribution du spectre infra-rouge des analogues du bleu de Prusse</i>	117
1. Choix de la spectroscopie infra-rouge	117
2. Bande de vibration ν{C≡N}	118
3. Bandes de vibration métal-ligand	118
4. Bande(s) de vibration ν{O-H}	120
III. <i>Lecture de l'interaction A⁺---CN⁻ à l'échelle atomique</i>	122
1. Comparaison des ABP Na ₂ CoFe et Rb ₂ CoFe	122
2. Positionnement du cation alcalin dans les ABP A ₂ CoFe	125
<i>Conclusions</i>	128
Chapitre IV	130
<i>Introduction</i>	132
I. <i>Comparaison des états Co^{II}Fe^{III} et (Co^{II}Fe^{III})[*]</i>	133
1. Motivations	133
2. Un réseau bimétallique invariant	133
3. Rôle du cation sodium	137
4. Positionnement du cation sodium dans les états Co ^{II} Fe ^{III} et (Co ^{II} Fe ^{III}) [*]	138

II. Déplacement thermiquement activé du cation sodium	141
1. Mise en évidence du déplacement thermiquement activé du cation sodium	141
2. Limites du modèle à deux états	144
Conclusions.....	146
Conclusions générales & perspectives	147
Bibliographie	153
Annexe I.....	iii
I. Principe.....	v
II. Dispositif expérimental.....	vii
III. Application aux analogues du bleu de Prusse cobalt-fer	viii
Annexe II	ix
I. Principe.....	xi
II. Dispositif expérimental.....	xiii
III. Application aux analogues du bleu de Prusse cobalt-fer	xiv
Annexe III.....	xv
I. Principe.....	xvii
II. Dispositif expérimental.....	xix
III. Application aux analogues du bleu de Prusse cobalt-fer	xxii
Annexe IV	xxiii
I. Principe.....	xxv
II. Dispositifs expérimentaux.....	xxvii
1. Choix de la matrice (Nujol)	xxvii
2. Études effectuées à l'ICMMO	xxviii
3. Études effectuées au synchrotron SOLEIL : ligne de lumière AILES	xxix
4. Études effectuées au synchrotron SOLEIL : ligne de lumière SMIS.....	xxxi
III. Application aux analogues du bleu de Prusse cobalt-fer	xxiii
1. Définition des gammes spectrales d'étude.....	xxiii
2. Bande de vibration d'élongation $\nu\{C\equiv N\}$	xxiii
3. Bandes de vibrations d'élongation métal-ligand.....	xxiv
Annexe V.....	xxxvii
I. Principe du rayonnement synchrotron.....	xxxix
II. Dispositif expérimental.....	xl
III. Présentation du synchrotron SOLEIL.....	xlii
Annexe VI.....	xlv

I.	Considérations générales.....	xlvii
II.	Méthode Hartree-Fock : approche « self-consistent field »	l
III.	Méthode multi-référentielle « complete active space self-consistent field »	lii
IV.	Approche perturbative « complete active space perturbation theory (2 nd order) ».....	liv
V.	Application à un système réel : l'exemple de la molécule de dioxygène.....	lv
Annexe VII.....		lix
I.	Présentation	lxi
II.	Métathèse de $K_3[Fe(CN)_6]$	lxii
1.	Synthèse de $(Bu_4N)_3[Fe(CN)_6]$	lxii
2.	Protocole	lxiii
3.	Dosage des solutions de $(Bu_4N)_3[Fe(CN)_6]$	lxiv
III.	Synthèse des ABP.....	lxvi
1.	Synthèse des ABP A_xCoFe	lxvi
2.	Protocoles.....	lxvi
IV.	Caractérisations	lxvii
1.	Analyses élémentaires	lxvii
2.	États électroniques dans les conditions normales de température et de pression	lxvii
3.	États électroniques en fonction de la température.....	lxvii
Annexe VIII		lxxi
I.	Définition des paramètres de calcul	lxxiii
1.	Géométrie des monomères $[M(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{k+}$	lxxiii
2.	Basculement des molécules d'eau	lxxiii
3.	Paramètre IPEA.....	lxxv
II.	Optimisation de la distance $d(M-O)$ dans la série $[M(OH_2)_6]^{k+}$	lxxviii
III.	Optimisation de la distance $d(M-N)$ dans la série $[M(NCH)_6]^{k+}$	lxxxii
Publications.....		xc
	<i>Microscopic origin for multistability in a photomagnetic CoFe Prussian blue analogue.....</i>	<i>xciii</i>
	<i>Room-temperature photoinduced electron transfer in a Prussian blue analogue under hydrostatic pressure.....</i>	<i>xcix</i>

Glossaire

Tout au long de ce mémoire, plusieurs termes reviendront à de nombreuses occasions. Pour en alléger un peu la lecture, j'utiliserai plusieurs notations. Ce glossaire récapitule les abréviations fréquemment rencontrées dans ce manuscrit. Certaines sont utilisées volontairement sous leur forme anglophone, qu'elles n'aient pas d'équivalent direct en Français ou que celui-ci ne soit pas réellement usité. Lors de la première occurrence de chaque abréviation dans le texte principal (comme dans les annexes), celle-ci sera rappelée.

ABP	: <i>Analogue(s) du bleu de Prusse</i>
A_xMM'	: <i>(Analogue(s) du bleu de Prusse de formule) $A_xM_4[M'(CN)_6]_{4(k+(x/4))j} \cdot nH_2O^\dagger$</i>
BS	: <i>Bas spin</i>
CASSCF	: <i>Complete active space self-consistent field</i>
CASPT2	: <i>Complete active space perturbation theory (2nd order)</i>
CFC	: <i>Structure cubique en mode de réseau à faces centrées</i>
CLOA	: <i>Combinaison linéaire d'orbitales atomiques</i>
CNTP	: <i>Conditions normales de température et de pression</i>
$Co^{II}Fe^{III}$: <i>État électronique $Co^{II}(HS)-N\equiv C-Fe^{III}$ pour un ABP A_xCoFe</i>
$(Co^{II}Fe^{III})^*$: <i>État électronique obtenu après irradiation à basse température de l'ABP Na_2CoFe</i>
$Co^{III}Fe^{II}$: <i>État électronique $Co^{III}(BS)-N\equiv C-Fe^{II}$ pour un ABP A_xCoFe</i>
$(CoFe)_P^*$: <i>État électronique obtenu après irradiation sous pression de l'ABP $K_{0,1}CoFe$</i>
DFT	: <i>Density functional theory</i>
DRX	: <i>Diffraction de rayons X</i>
EXAFS	: <i>Extended X-ray absorption fine structure</i>
(post-)HF	: <i>(Post-)Hartree-Fock</i>
HS	: <i>Haut spin</i>
IR(TF)	: <i>Spectroscopie infra-rouge / spectromètre infra-rouge (à Transformée de Fourier)</i>
LIESST	: <i>Light-induced excited spin-state trapping</i>
LIR	: <i>Lointain infra-rouge</i>
MCSCF	: <i>Multi-configurational self-consistent field</i>
MIR	: <i>Moyen infra-rouge</i>
OA	: <i>Orbitale(s) atomique(s)</i>
OM	: <i>Orbitale(s) moléculaire(s)</i>
SCF	: <i>Self-consistent field</i>
SQUID	: <i>Magnétométrie par 'superconducting quantum interference device'</i>
T_C	: <i>Température de Curie</i>
T_R	: <i>Température de relaxation thermique</i>
TS	: <i>Transition de spin</i>
$T_{x/2}MM'$: <i>(Analogue(s) du bleu de Prusse de formule) $T_{x/2}M_4[M'(CN)_6]_{4(k+(x/4))j} \cdot nH_2O^\dagger$</i>
UHF	: <i>Unrestricted Hartree-Fock</i>
XANES	: <i>X-ray absorption near edge structure</i>
XAS	: <i>X-ray absorption spectroscopy</i>

[†] Les indices k et j sont définis dans le Chapitre d'introduction générale.

À ces abréviations, j'ajouterai quelques conventions d'écriture :

A-B	:	Désigne une liaison simple entre A et B (covalente simple ou dative)
A≡B	:	Désigne une liaison triple entre A et B
A---B	:	Désigne une liaison faible entre A et B (incluant les liaisons hydrogène)
A ⁺ ---CN ⁻	:	Désigne (par abus) l'interaction entre le cation alcalin A ⁺ et le réseau bimétallique [†]
[A-B]	:	Désigne une entité A-B isolée (un complexe par exemple)
{A-B}	:	Désigne un fragment A-B au sein d'un édifice plus grand
{A-B}@C	:	Désigne un fragment A-B au sein d'un environnement C spécifique
v{A-B}	:	Désigne (la position en énergie de) la bande de vibration associée à la liaison A-B
d(A-B)	:	Désigne la distance entre les atomes A et B

Ces notations peuvent se combiner : par exemple, v{C≡N}@{M-N≡C-M'} désigne la position en énergie bande de vibration d'élongation du pont cyanure dans l'enchaînement M-N≡C-M', ou cette bande elle-même.

[†] L'interaction entre le cation alcalin et le réseau bimétallique au sein des analogues du bleu de Prusse cobalt-fer est traitée en détails dans les Chapitres III et IV.

Introduction générale

I. Stockage d'information à l'échelle moléculaire

1. Enjeux

Au cours du XX^{ème} siècle, le développement de l'informatique a modifié la manière de stocker l'information avec la mise en application du codage binaire dans le cadre de l'électronique. Actuellement, le mode de stockage le plus répandu est le stockage magnétique, présent dans tous les disques durs. Cependant, la réduction en taille de tels dispositifs se heurte à l'apparition de comportements super-paramagnétiques, ce qui provoque une perte de l'information lors de la miniaturisation de ces systèmes de stockage.

Afin de s'adapter aux contraintes actuelles en matière de stockage de l'information, il est donc nécessaire de développer de nouveaux moyens de stockage qui reposent, par exemple, sur une bistabilité à l'échelle moléculaire.

2. Commutateurs moléculaires en phase solide

Les systèmes utilisés pour le stockage d'information à l'échelle moléculaire doivent répondre à plusieurs critères : la commutation doit reposer sur un petit nombre d'atomes, dans les Conditions Normales de Température et de Pression (CNTP) ; elle doit pouvoir se faire entre deux états pouvant coexister sur une même gamme de température et de pression ; ces états doivent être stables dans le temps et présenter des propriétés distinctes. Afin d'obtenir une mémoire réinscriptible, cette commutation doit également être réversible.

Bien que plusieurs types de stimuli puissent être envisagés pour l'étape d'écriture et que plusieurs techniques puissent être utilisées pour l'étape de lecture, la méthode optique (impulsion laser pour l'écriture et lecture par la mesure de certaines propriétés optiques du matériau) apparaît comme étant la plus pratique pour une utilisation au sein de dispositifs commerciaux (ces techniques sont d'ailleurs déjà mises en application dans certains dispositifs existants). De plus, l'utilisation de commutateurs à l'état solide (matériaux bistables) semble être la plus adaptée au développement de tels dispositifs. Le schéma récapitulatif d'un tel système est présenté Figure 1.

Les systèmes élaborés pour répondre à cette demande peuvent être séparés entre deux grandes familles : l'une, organique, à commutation structurale ; l'autre, inorganique, à commutation électronique (ces termes sont évidemment à nuancer, structures géométrique et électronique étant intrinsèquement liées). Les systèmes à commutation structurale mettent en jeu une modification réversible de leur géométrie. Ce type de commutation peut, par exemple, reposer sur l'isomérisation Z/E d'une double-liaison C=C ou sur un réarrangement sigmatropique.^[1] Ce type de commutation, généralement porté par des systèmes organiques, peut être contrôlé de manière réversible par une irradiation du composé à deux longueurs d'onde précises correspondant aux maxima d'absorption de chacune des deux formes sur lesquelles repose la bistabilité structurale. Cette classe de composés souffre cependant de deux limitations principales : le rendement quantique de commutation reste en général relativement faible dans ces systèmes et ces composés organiques peuvent présenter une photo-résistance limitée.^[2]

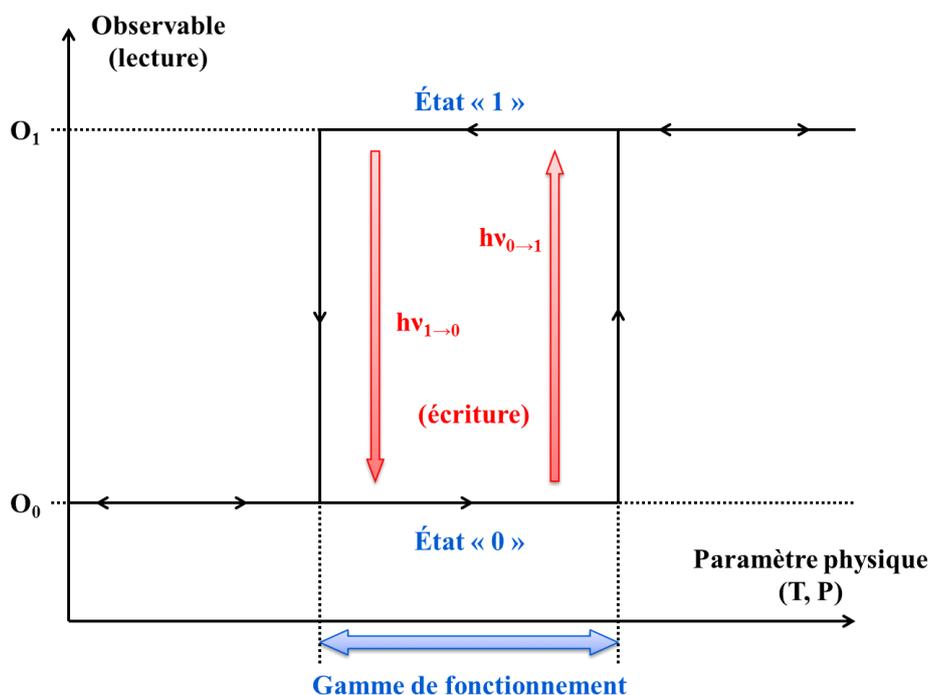


Figure 1 – Schéma de principe d'un système de stockage d'information à l'échelle moléculaire. O_0 et O_1 représentent deux valeurs distinctes d'une grandeur physique (optique) mesurable. $h\nu_{0\rightarrow 1}$ et $h\nu_{1\rightarrow 0}$ désignent les énergies des impulsions servant à l'écriture.

Les systèmes à transition électronique sont des composés inorganiques, ceux-ci pouvant comporter un ou plusieurs centres métalliques. Ce type de commutation repose sur le changement d'une grandeur électronique, qu'il s'agisse du spin local porté par les centres métalliques et/ou de leur degré d'oxydation. Cette transition électronique s'accompagne d'un changement structural permettant de piéger le système dans un état métastable de longue durée de vie. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à cette seconde classe de composés en raison de leur robustesse et de la nature totale des conversions observées dans de tels systèmes.

Trois grandes familles de systèmes à commutation électronique peuvent être définies (de manière assez arbitraire) :

- (1) Le ligand peut permettre d'ajuster les paramètres électroniques du centre métallique, siège de la commutation, de manière passive. Cette classe de composés est principalement constituée des systèmes à Transition de Spin (TS) ;
- (2) Le ligand peut permettre d'ajuster les paramètres électroniques du centre métallique de manière active, en transformant une commutation structurale périphérique (typiquement, une isomérisation Z/E des ligands) en une commutation électronique centrée sur le cation métallique. Ces hybrides entre commutation structurale (organique) et électronique (inorganique) sont principalement rencontrés dans les composés de type « ligand-driven light-induced spin change » (LDLISC)^[3-5] pour lesquels la photo-isomérisation de ligands périphériques déclenche la TS du cation métallique central ;
- (3) Le ligand peut enfin participer directement à la commutation électronique lors d'une redistribution de la densité électronique. Cette redistribution est à l'origine d'un Transfert de Charge (TC) au sein de l'édifice. Ce TC peut prendre deux formes : soit le transfert d'électron s'effectue entre un

cation métallique et les ligands qui l'entourent (on parle alors de ligands 'non-innocents'),^[6-7] soit celui-ci a lieu entre deux centres métalliques par l'intermédiaire d'un ligand pontant (Figure 2).^[8-9]

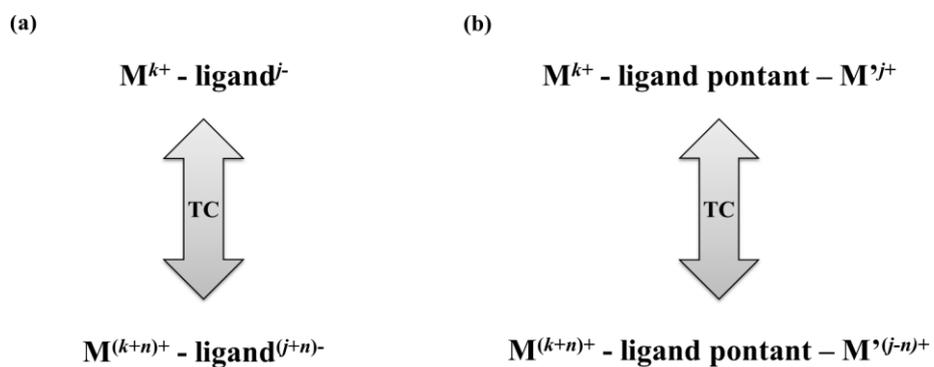


Figure 2 – Deux classes de composés à TC ; (a) transfert métal-ligand ; (b) transfert métal-métal.

II. Transition de spin et transfert de charge : le modèle à deux états

1. Considérations générales

Au sein des composés à commutation électronique, les systèmes à TS forment une famille aujourd'hui bien connue et aux mécanismes de commutation bien identifiés.^[10-12] Les premiers exemples de ces composés dans la littérature remontent aux années 1930.^[13-14] Cette bistabilité repose sur le basculement réversible depuis l'état Bas Spin (BS) vers l'état Haut Spin (HS) du cation métallique central (généralement un cation fer) lors de la modification d'un paramètre physique^[15] (nous présenterons ici l'influence de la température, mais ce type de raisonnement peut être transposé, par exemple, à la pression). Cette partie a pour objectif de proposer une approche simplifiée de la TS et de redévelopper les équations fondamentales menant au modèle à deux états. L'origine de la TS est tout d'abord présentée au sein d'un système isolé, puis l'impact de l'environnement de ce système sur la TS est détaillé. Les similitudes entre TS et TC seront également mises en avant afin d'étendre ces considérations, par analogie, au TC. Cette approche est focalisée sur la description d'un seul centre à TS isolé, puis sur l'apparition d'une boucle d'hystérèse sous l'effet de l'interaction de ce composé avec son environnement. Cette démarche complète celle habituellement présentée dans la littérature consistant à considérer une assemblée de systèmes à TS sans interaction (présentant donc une transition thermique graduelle inhérente à la distribution de Boltzmann entre les états BS et HS), puis à prendre en compte les interactions entre ces motifs.^[16-18] Ces deux démarches conduisent à la construction de l'hystérèse au sein des composés à TS.

2. Principe de la transition de spin

L'évolution en fonction de la température de l'enthalpie libre d'un système à TS lors de la commutation BS → HS peut s'écrire sous la forme suivante (Équation 1) :

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T \Delta S(T) = \{H_{HS}(T) - H_{BS}(T)\} - T \{S_{HS}(T) - S_{BS}(T)\}$$

Équation 1 – Évolution en fonction de la température de l'enthalpie libre du système lors de la réaction de TS BS → HS.

La géométrie de chacun des états HS et BS étant peu sensible à la température, ΔH et ΔS peuvent être considérés en première approximation comme étant indépendants de la température. Sous cette hypothèse, $\Delta G(T)$ peut donc être représentée comme étant une fonction affine de la température (Équation 2) :

$$\Delta G(T) \approx \alpha T + \beta$$

Équation 2 – Modèle affine de l'évolution en température de ΔG ($\alpha = -\Delta S(T_0)$; $\beta = +\Delta H(T_0)$ avec T_0 une température arbitraire).

L'état HS présente des liaisons métal-ligand moins fortes / plus longues que l'état BS ainsi qu'une multiplicité de spin plus élevée ($S_{HS}(T_0)$ est supérieur à $S_{BS}(T_0)$ par définition) ; α est donc négatif. Un choix judicieux des ligands permet d'ajuster la valeur de β de manière à avoir β faiblement positif ($H_{BS}(T_0) \lesssim H_{HS}(T_0)$).[†] Ainsi, à basse température, le composé est dans l'état BS ; une montée de la température provoque une diminution de $\Delta G(T)$ jusqu'à une température critique $T_{transition}$ pour laquelle $\Delta G(T_{transition}) = 0$; le système bascule alors dans l'état HS pour des températures supérieures à $T_{transition}$. De la même manière, une descente en température déclenche la transition inverse HS \rightarrow BS. Cette commutation est schématisée Figure 3.

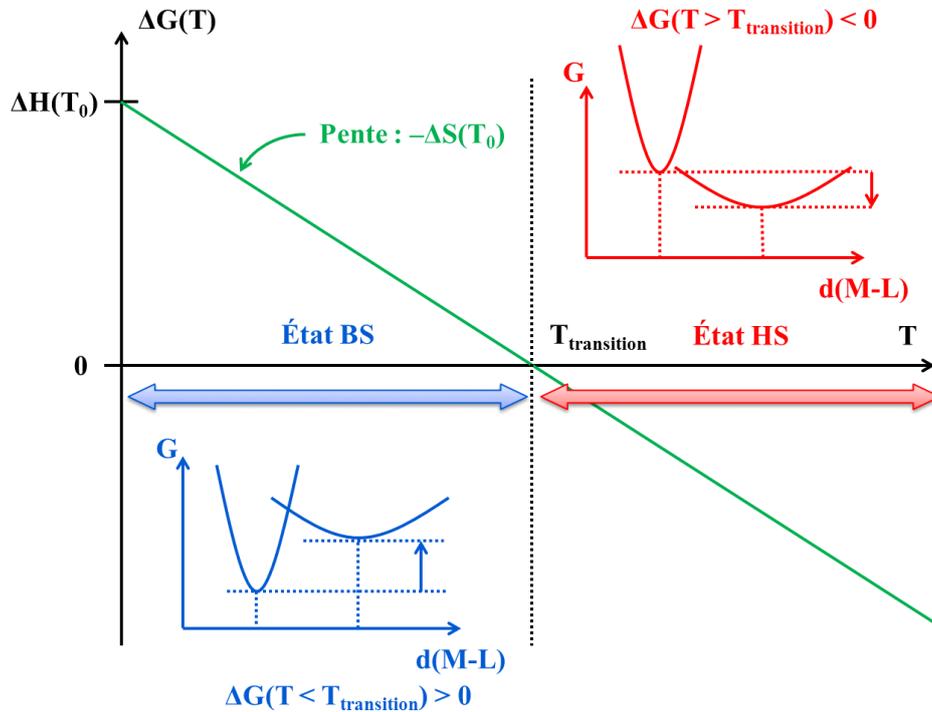


Figure 3 – Évolution de $\Delta G(T)$ en fonction de la température dans un composé à TS. Encarts : courbes de potentiel relatives aux états HS et BS dans les cas $T < T_{transition}$ (état BS) et $T > T_{transition}$ (état HS).

Le raisonnement appliqué ici à la TS est parfaitement transposable au TC. En considérant un système $\{AB\}$ 'naïf' à transfert de charge $A^0B^0 \leftrightarrow A^+B^-$, l'évolution de l'enthalpie libre lors de la transition $A^0B^0 \rightarrow A^+B^-$ en fonction de la température peut s'écrire sous la forme (Équation 3) :

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T \Delta S(T) = \{H_{A^+B^-}(T) - H_{A^0B^0}(T)\} - T \{S_{A^+B^-}(T) - S_{A^0B^0}(T)\}$$

Équation 3 – Évolution de l'enthalpie libre en fonction de la température d'un système $\{AB\}$ à TC lors de la commutation $A^0B^0 \rightarrow A^+B^-$.

Cette équation est parfaitement analogue à celle obtenue pour la TS (Équation 1). Sous les mêmes hypothèses que celles invoquées pour la TS, ΔH et ΔS peuvent être considérés en première approximation comme étant indépendants de la température, ce qui mène également à une expression affine pour $\Delta G(T)$.

[†] Cette condition « $H_{BS}(T_0) \lesssim H_{HS}(T_0)$ » correspond à la condition « $\Delta \gtrsim P$ » dans le modèle du champ cristallin, où Δ désigne le paramètre de champ cristallin et P l'énergie d'appariement du complexe à TS. La transition de spin thermiquement activée est envisageable si $|\Delta - P| \approx k_B T$, où k_B est la constante de Boltzmann.

Plusieurs différences peuvent cependant être d'ores et déjà mises en évidence entre TS et TC. Le signe de ΔS est toujours le même dans le cas de la TS, en raison de l'entropie plus forte de l'état HS vis-à-vis de l'état BS ; dans le cas de la TC, cette différence d'entropie entre les états A^0B^0 et A^+B^- dépend du type de système. La variation d'entropie ΔS peut donc être *a priori* positive ou négative dans le cas du TC.

Dans le cas de la TS, une transition thermiquement activée est possible sous la condition $H_{BS}(T_0) \approx H_{HS}(T_0)$. Dans le modèle du champ cristallin, cette condition se traduit par une compétition entre le paramètre de champ cristallin Δ et l'énergie d'appariement P . De la même manière, le TC est possible sous la condition $H_{A^0B^0}(T_0) \approx H_{A^+B^-}(T_0)$. En assimilant l'enthalpie du système à l'énergie des deux états électroniques A^0B^0 et A^+B^- , cette condition peut être réécrite sous la forme $E^\circ(A^+/A) \approx E^\circ(B/B^-)$ pour le système $\{AB\}$.

3. Transition de spin dans un cristal

Le modèle de TS présenté ci-dessus est valable pour un centre à TS isolé. Cependant, en phase cristalline, les composés à TS interagissent entre eux, que ce soit par couplage magnétique, par interaction faible (liaisons H, π -stacking, etc.) ou sous l'effet de contraintes structurales. L'expression de l'enthalpie de chaque état (HS ou BS) pour une unité à TS peut être modifiée de manière à prendre en compte la fraction HS du cristal, noté η (Équations 4). La Figure 4 propose une représentation schématique de ces interactions dans les cas où η est proche de 1 (cristal dans l'état HS) ou de 0 (cristal dans l'état BS). L'effet de la fraction HS (ou, de manière équivalente, de la fraction BS) du cristal sur l'entropie d'une unité à TS peut être négligé en première approximation.

$$H_{HS}(T, \eta) = H_{HS}(T_0) + f(\eta)$$

et

$$H_{BS}(T, \eta) = H_{BS}(T_0) + g(\eta)$$

Équations 4 – Modification de l'expression de H en prenant en compte l'interaction de l'unité à TS avec le reste du cristal. f (resp. g) est une fonction traduisant l'interaction du monomère dans l'état HS (resp. BS) avec le reste du cristal, de fraction HS η .

Généralement, ces interactions tendent à stabiliser une unité BS (resp. HS) dans un cristal de fraction HS faible ($\eta \approx 0$) (resp. élevée ($\eta \approx 1$)), et à déstabiliser une unité BS (resp. HS) dans un cristal de fraction HS élevée ($\eta \approx 1$) (resp. faible ($\eta \approx 0$)). La Figure 5 illustre la manière dont sont modifiées les courbes H_{HS} et H_{BS} en fonction de la distance métal-ligand lors que ces interactions sont prises en compte. En conséquence, lorsque le système est dans un état majoritairement BS (basse température, $\eta \approx 0$), cet état est stabilisé par les interactions entre les unités à TS et la transition $BS \rightarrow HS$ s'effectue à une température $T_{\text{montée}}$ supérieure à $T_{\text{transition}}$ (définie dans le cas sans interaction). De la même manière, lorsque le système est dans un état majoritairement HS (haute température, $\eta \approx 1$), cet état est stabilisé par les interactions entre les unités à TS et la transition $HS \rightarrow BS$ s'effectue à une température T_{descente} inférieure à $T_{\text{transition}}$. La Figure 6 donne une représentation schématique de la modification de la droite $\Delta G(T)$ en fonction de la température en tenant compte des interactions au sein du cristal.

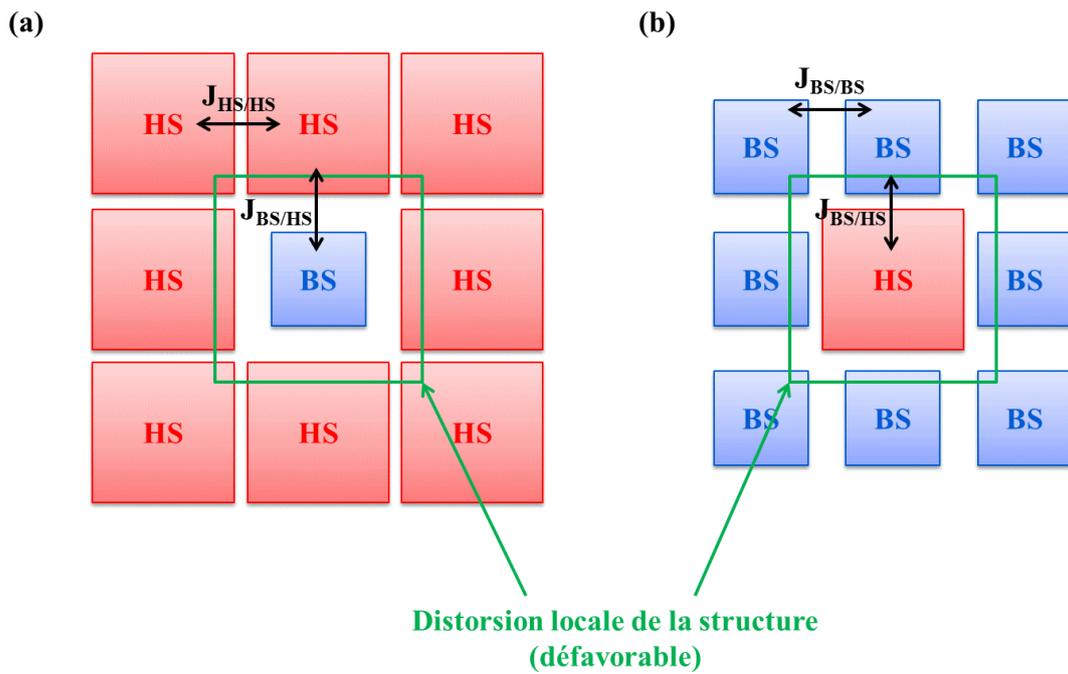


Figure 4 – Schéma des interactions entre plus proches voisins dans un cristal de composé à TS. J représente le couplage magnétique entre deux centres métalliques voisins ; (a) cas $\eta \approx 1$; (b) cas $\eta \approx 0$.

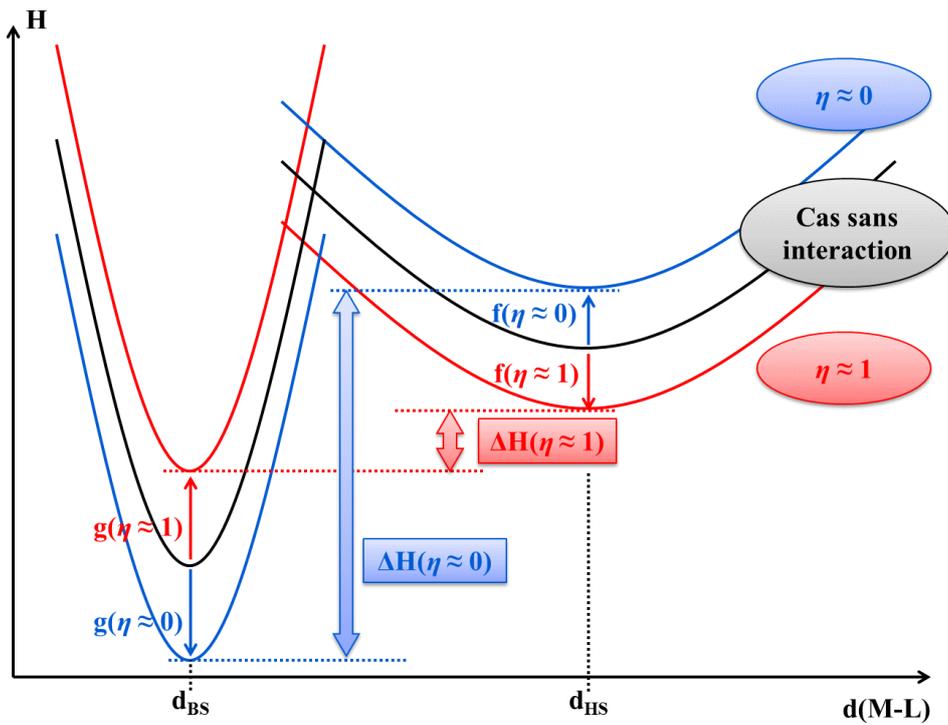


Figure 5 – Conséquences de l'interaction entre unités à TS dans un cristal sur la position relative des courbes H_{HS} et H_{BS} en fonction de la distance métal-ligands. Les courbes pour $\eta \approx 0$ (resp. $\eta \approx 1$) sont indiquées en bleu (resp. en rouge).

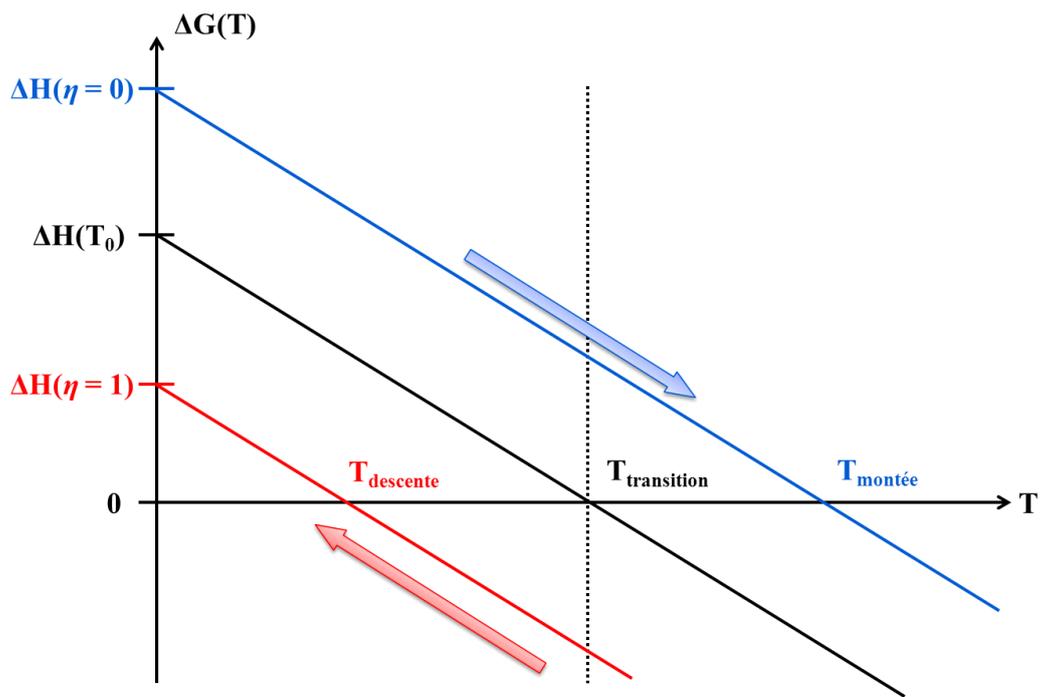


Figure 6 – Modification par les interactions dans un cristal de la droite $\Delta G(T)$ en fonction de T .

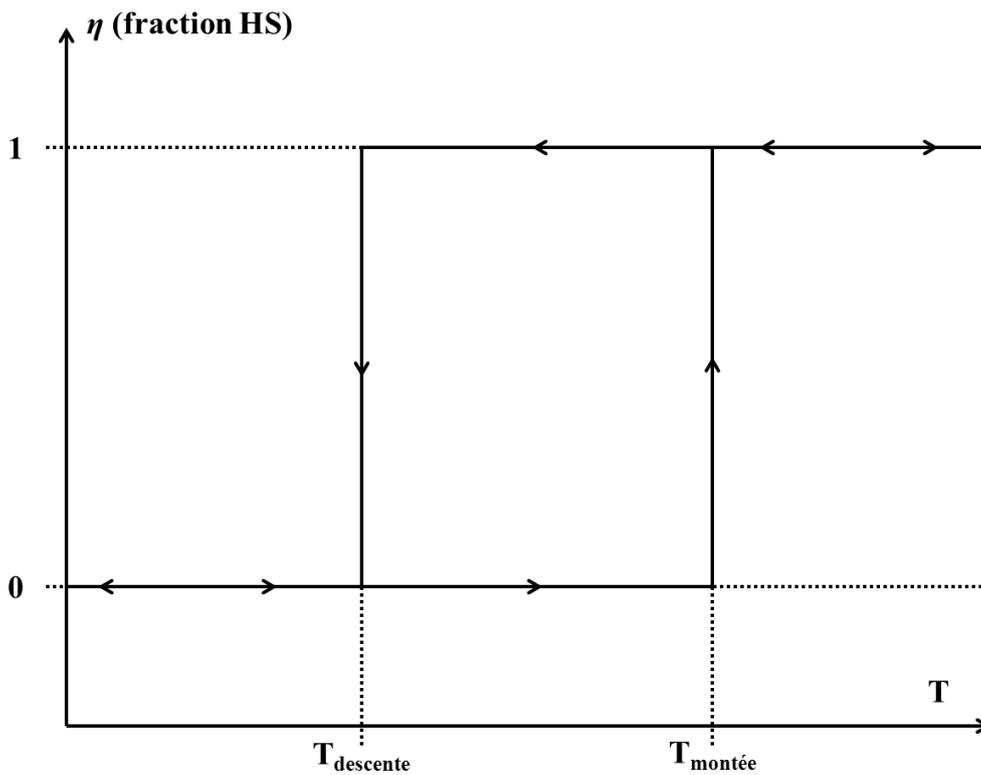


Figure 7 – Ouverture d'une boucle d'hystérèse thermique dans les systèmes à TS coopératifs à l'état cristallin.

En conclusion, ces interactions au sein du cristal se traduisent par un retard à la transition aussi bien lors de la montée que de la descente thermique. Ce phénomène collectif est à l'origine de l'ouverture d'une boucle d'hystérèse thermique dans certains composés à TS (Figure 7). Outre ces effets enthalpiques, l'ouverture d'une boucle d'hystérèse peut également être modifiée par des interactions magnétiques ou élastiques entre les unités à TS au sein du cristal.^[17, 19-20] La différence de température $T_{\text{montée}} - T_{\text{descente}}$ et la coopérativité de la transition sont des indicateurs de la nature et de la force de ces interactions au sein du cristal.

De la même manière, une hystérèse peut avoir lieu dans un système à TC. Au sein du système à TC $\{AB\}$, une paire A^0B^0 (resp. A^+B^-) isolée dans un système majoritairement A^+B^- (resp. A^0B^0) sera *a priori* déstabilisée. Bien que l'origine de cette interaction au sein des unités à TC reste assez méconnue, des mécanismes analogues à ceux impliqués dans l'hystérèse de la TS peuvent être invoqués (redistribution de la densité électronique sur le réseau cristallin pour chacun des deux états A^0B^0 et A^+B^- , interactions spécifiques au sein du réseau dans l'un et/ou l'autre des deux états électroniques, contraintes structurales, etc.).

4. Transition de spin photo-induite

En 1985, la mise en évidence d'une TS photo-induite à basse température dans le composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (ptz = 1-propyltétrazole) a ouvert de nouvelles voies d'étude et d'application pour la famille des composés à TS.^[21] L'irradiation à basse température de certains composés à TS dans l'état BS permet de « piéger » le système dans l'état HS. Les états impliqués dans ce mécanisme, dénommé « Light-Induced Excited Spin-State Trapping » (effet LIESST),^[12, 16, 21] sont schématisés Figure 8. Pour certains composés, la transition inverse est possible pour une autre longueur d'onde ; on parle alors d'effet « reverse-LIESST », permettant de retourner à l'état BS initial.^[22] La principale limitation à l'utilisation de l'effet LIESST réside dans l'existence d'une « température de fonctionnement » au-delà de laquelle l'état HS obtenu en photo-excitant le composé n'est plus stable. En effet, au-dessus d'une température-seuil nommée Température de Relaxation thermique (T_R), l'agitation thermique est suffisante pour permettre au composé de relaxer dans son état fondamental BS. La Figure 9 présente une vue d'ensemble du comportement électronique d'un composé à TS en fonction de la température.

De la même manière, des transitions photo-induites ont pu être observées dans certains systèmes à TC.^[8, 23] Le mécanisme supposé du TC photo-induit est comparable à celui du LIESST. Une différence majeure entre la relaxation d'un système photo-inductible à TS et d'un analogue photo-inductible à TC réside dans la température de relaxation de ces systèmes. Dans le cas de la TS, pour laquelle la transition est majoritairement localisée sur le centre métallique à TS et plus faiblement sur ses ligands (variation de la distance métal-ligand lors du passage $BS \leftrightarrow HS$),^[24] les températures de relaxation thermique observées sont relativement faibles (quelques K)[†].^[25] Dans le cas du TC, la transition électronique implique au moins deux centres rédox (deux centres métalliques ou un couple métal / ligand non-innocent) spatialement séparés. Le TC nécessite donc une séparation de charges à grande distance, à l'origine de barrières d'activation et de températures de relaxation correspondantes sensiblement plus élevées (quelques dizaines de K).

[†] Cette faible variation de la géométrie dans le cas de composés à TS est cependant à nuancer, certaines TS pouvant être accompagnées de fortes modifications de la structure du système (notamment dans le cas d'empilements différents en phase cristalline).

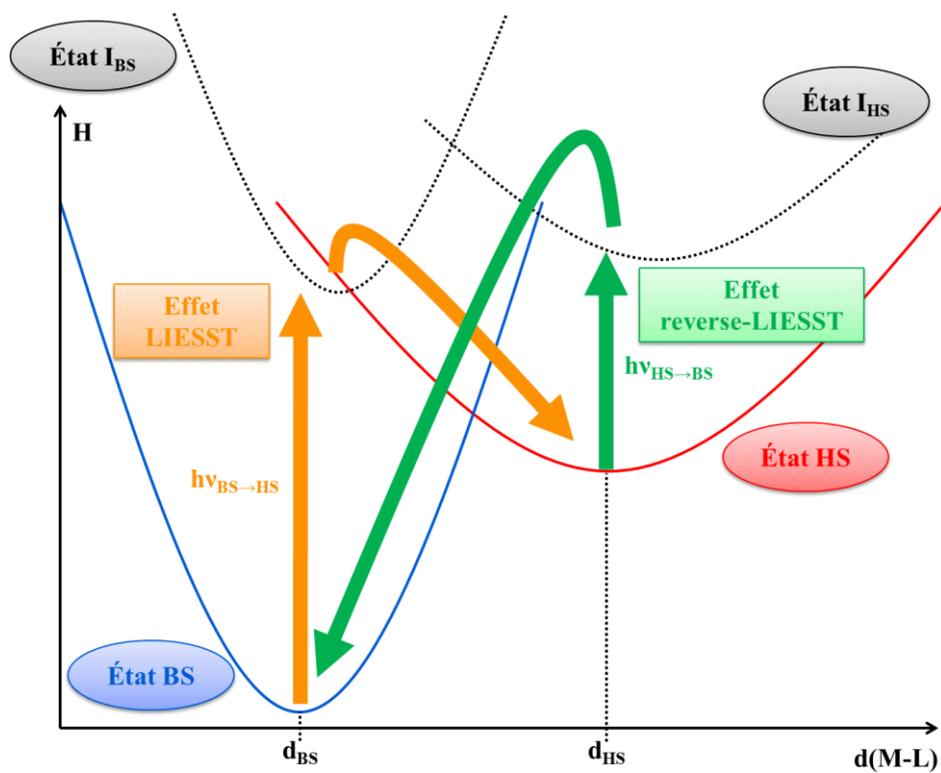


Figure 8 – Représentation schématique des états impliqués au cours des transitions LIESST et reverse-LIESST au sein d'un composé à TS. I_{BS} (resp. I_{HS}) représente un état photo-induit intermédiaire à relaxation rapide de même multiplicité de spin que l'état BS (resp. HS). $h\nu_1$ (resp. $h\nu_2$) désigne l'énergie de l'impulsion utilisée pour induire la transition BS \rightarrow HS (resp. HS \rightarrow BS).

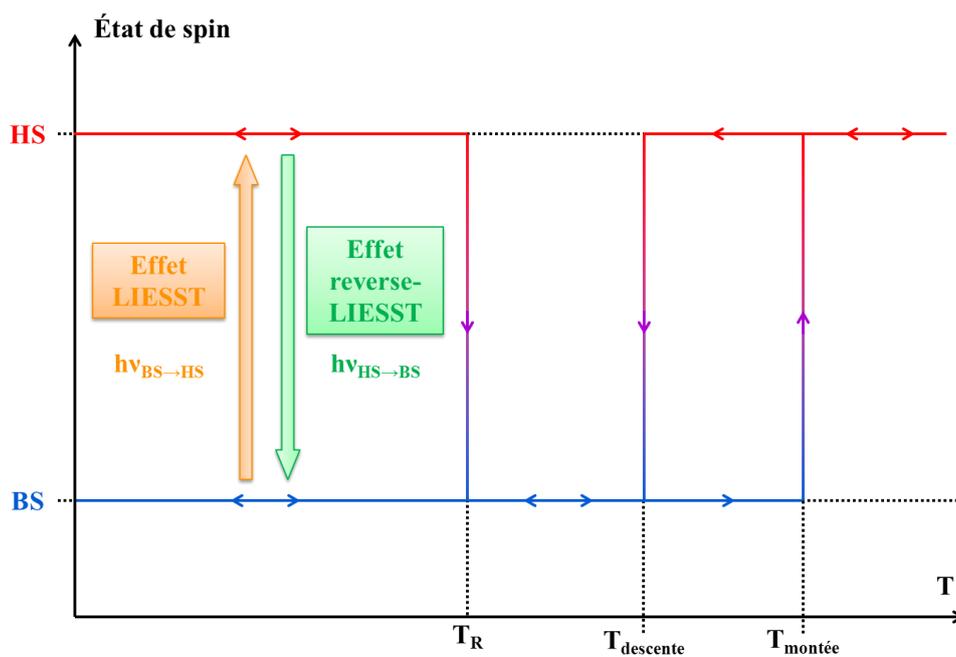


Figure 9 – Représentation schématique des états de spin d'un composé à TS en fonction de la température.

En raison de ce dernier point, nous nous sommes particulièrement intéressé aux systèmes à TC (ou à transition complexe mêlant TS et TC) afin de développer des composés commutables à température ambiante. Dans la suite de ce travail, nous nous sommes concentrés sur l'étude des Analogues du Bleu de Prusse (ABP).^[26] Ces composés, construits à partir du motif $M-N\equiv C-M'$, peuvent en effet présenter à la fois une TS^[27] et/ou un TC^[28-32] (selon la nature du couple M/M').

III. Présentation des analogues du bleu de Prusse

1. Synthèse des analogues du bleu de Prusse

Le bleu de Prusse est un polymère inorganique utilisé depuis longtemps comme pigment en peinture.[†] La paternité de ce composé est généralement attribuée au peintre Diesbach et à l'alchimiste Dippel qui auraient, par erreur, réalisé la première synthèse du bleu de Prusse au début du XVIII^{ème} siècle. Les premiers protocoles scientifiques décrivant la synthèse du bleu de Prusse ont été publiés à partir des années 1710-1720.^[33-34] Le bleu de Prusse est obtenu par addition d'hexacyanoferrate de potassium sur une solution aqueuse d'un sel de nitrate de fer. Le composé de coordination obtenu présente une structure Cubique en mode de réseau à Faces Centrées (CFC). La famille des ABP est obtenue en remplaçant, lors de la synthèse du bleu de Prusse, les cations fer par d'autres cations métalliques.

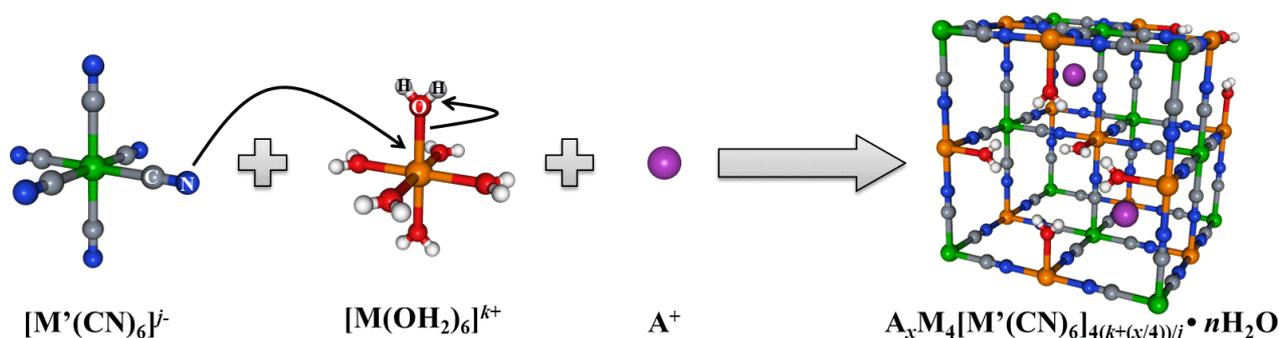


Figure 10 – Synthèse d'ABP par condensation des monomères $[M(OH_2)_6]^{k+}$ et $[M'(CN)_6]^{j-}$.
Couleurs : M (orange), M' (vert), C (gris), N (bleu), O (rouge), H (blanc), A (violet).

Les ABP sont formés par condensation des précurseurs $[M'(CN)_6]^{j-}$ et $[M(OH_2)_6]^{k+}$ (où M et M' sont des métaux de transition, généralement de la première série). $[M'(CN)_6]^{j-}$ constitue une brique rigide et stable à partir de laquelle le réseau bimétallique se forme. La Figure 10 illustre le mécanisme de formation des ABP par substitution des molécules d'eau du précurseur $[M(OH_2)_6]^{k+}$ par les ligands isocyanure issus du complexe $[M'(CN)_6]^{j-}$. L'ajout d'un sel d'alcalin (la nature de l'alcalin pouvant être différente de celle de l'hexacyanométallate d'alcalin) en quantité variable au moment de la synthèse peut permettre de modifier la formule chimique de l'ABP synthétisé. La formule chimique de l'ABP formé est du type $A_xM_4[M'(CN)_6]_{4(k+(x/4))/j} \cdot nH_2O$ (où A^+ est un cation alcalin). Le choix des conditions expérimentales permet (dans une certaine mesure) d'ajuster la stœchiométrie d'un ABP selon quatre paramètres fondamentaux :

- la nature du métal de transition M (et son degré d'oxydation au sein du complexe $[M(OH_2)_6]^{k+}$) ;
- la nature du métal de transition M' (et son degré d'oxydation au sein du complexe $[M'(CN)_6]^{j-}$) ;
- la nature du cation alcalin A^+ ;
- la quantité x de cations alcalins A^+ présents dans le produit final.[‡]

[†] Voir, par exemple, « La grande vague de Kanagawa » (神奈川沖浪裏) du peintre japonais Hokusai (北斎).

[‡] À noter que la quantité de cations alcalins présents dans la structure finale peut être très différente de la quantité d'alcalins introduits dans le milieu réactionnel !

En référence à ces quatre paramètres principaux, nous noterons par la suite l'ABP $A_xM_4[M'(CN)_6]_{4(k+(x/4))j} \cdot nH_2O$ sous la forme simplifiée A_xMM' .

2. Structure des analogues du bleu de Prusse

Le polymère inorganique obtenu lors de la synthèse de l'ABP est constitué d'enchaînements $M-N \equiv C-M'$ dans les trois directions de l'espace. Afin de respecter l'électronéutralité de l'édifice, ce réseau bimétallique présente des lacunes en entités $\{M'(CN)_6\}$ (dès que les charges des monomères de départ $[M'(CN)_6]^{j-}$ et $[M(OH_2)_6]^{k+}$ ne se compensent pas deux à deux), constitutives de la structure de l'ABP.[†] Ces lacunes sont complétées par des molécules d'eau liées aux cations métalliques M.^[26]

La structure ainsi formée est de type CFC : les cations métalliques M' et les lacunes en entités $\{M'(CN)_6\}$ occupent les sommets et le centre des faces de la maille élémentaire cubique tandis que les cations métalliques M occupent les sites octaédriques de la structure.^[26] La présence de lacunes dans la structure engendre une différence entre les densités électroniques aux positions cristallographiques des métaux M et M' .

L'ajout d'un sel d'alcalin au cours de la synthèse peut permettre l'insertion conjointe de cations alcalins A^+ et de monomères $[M'(CN)_6]^{j-}$ supplémentaires dans la structure (dans un rapport j pour 1). Les lacunes en entité $\{M'(CN)_6\}$ sont alors partiellement –voire totalement– comblées.

Enfin, outre les molécules d'eau liées aux cations métalliques M au niveau des lacunes en entités $\{M'(CN)_6\}$, une quantité variable de molécules d'eau zéolitiques est présente dans chaque ABP, le réseau bimétallique présentant un large volume poreux.^[26] Ce large volume poreux a d'ailleurs été mis à profit comme réservoir pour de petites molécules organiques dans plusieurs études récentes.^[35-38]

Peu d'informations sont, à ce jour, disponibles sur la distribution de ces défauts constitutifs de la structure des ABP. Les nombres de lacunes, de cations alcalins et de molécules d'eau zéolitiques peuvent être déterminés par analyse élémentaire. La Figure 11 présente une représentation idéalisée de la maille élémentaire d'ABP de formules différentes prenant en compte ces défauts constitutifs.

Outre ces défauts constitutifs, des défauts supplémentaires peuvent également apparaître dans la structure des ABP. Par exemple, certains ABP peuvent présenter une isomérie du pont cyanure : sous l'effet d'un stimulus (température, irradiation, vieillissement du composé) certains enchaînements $M-N \equiv C-M'$ peuvent basculer sous la forme $M-C \equiv N-M'$.^[39] Aucune explication quant à l'origine de cette isomérie de pont n'a été établie à ce jour, malgré quelques suggestions concernant les mécanismes de celle-ci.^[40]

Deux types de déformations du réseau bimétallique peuvent également être observés. D'une part, la maille CFC idéale de certains ABP peut présenter une légère déformation quadratique,^[41] monoclinique ou rhomboédrique.^[42] De plus, les polyèdres de coordination rigides $\{M'(CN)_6\}$ peuvent basculer autour de leur position cristallographique.^[43] Ce dernier type de déformation est représenté schématiquement à la Figure 12.

[†] Dans les synthèses classiques des ABP, j est toujours supérieur à k , ce qui explique que les lacunes observées soient du type $\{M'(CN)_6\}$ et non $\{M\}$.

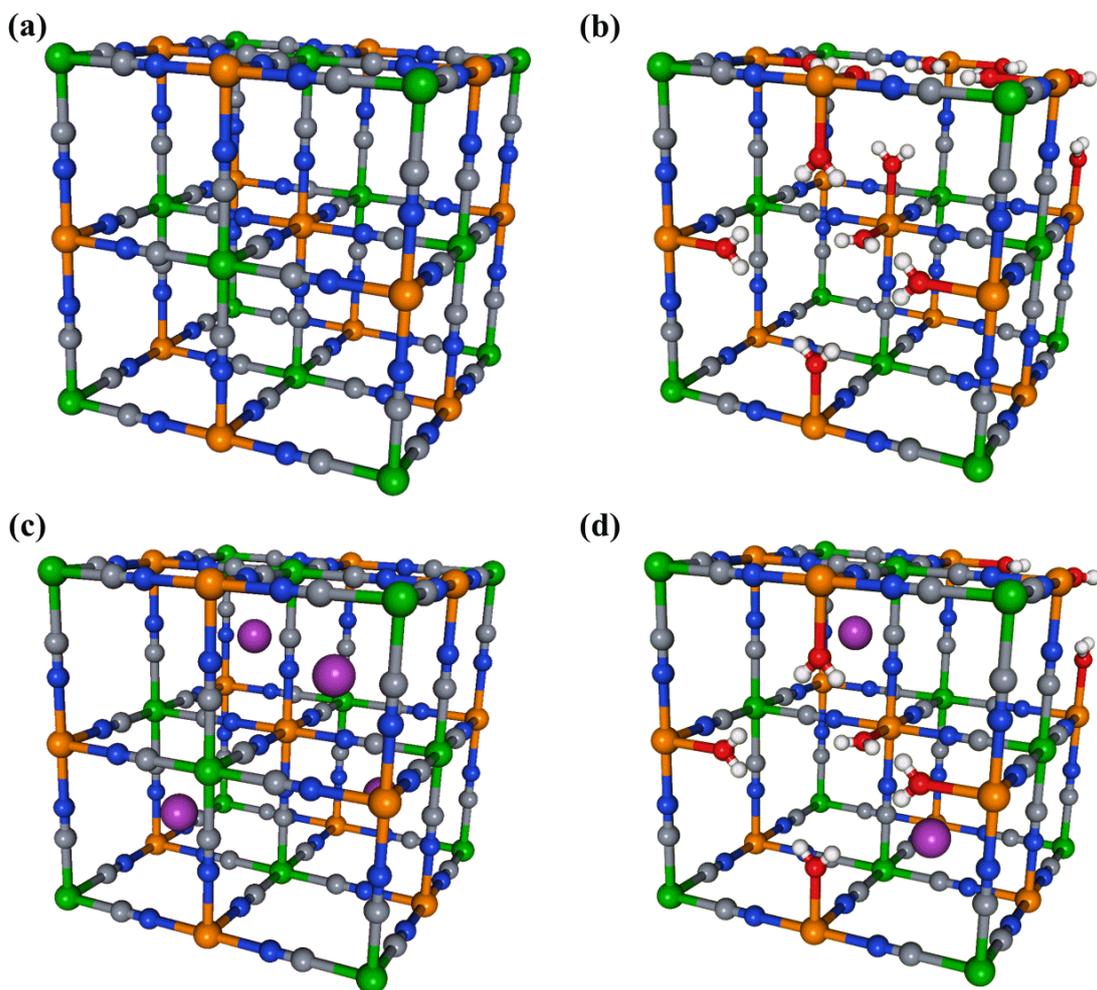


Figure 11 – Schémas de mailles élémentaires d'ABP ; (a) ABP sans cations alcalins ni lacunes (avec $j = k$) : A_0MM' ; (b) ABP sans cations alcalins (avec $j \neq k$) : A_0MM' ; (c) ABP sans lacunes : $A_{max}MM'$; (d) ABP avec cations alcalins et lacunes : A_xMM' . Les molécules d'eau zéolitiques ne sont pas représentées par souci de clarté. Couleurs : M (orange), M' (vert), C (gris), N (bleu), O (rouge), H (blanc), A (violet).

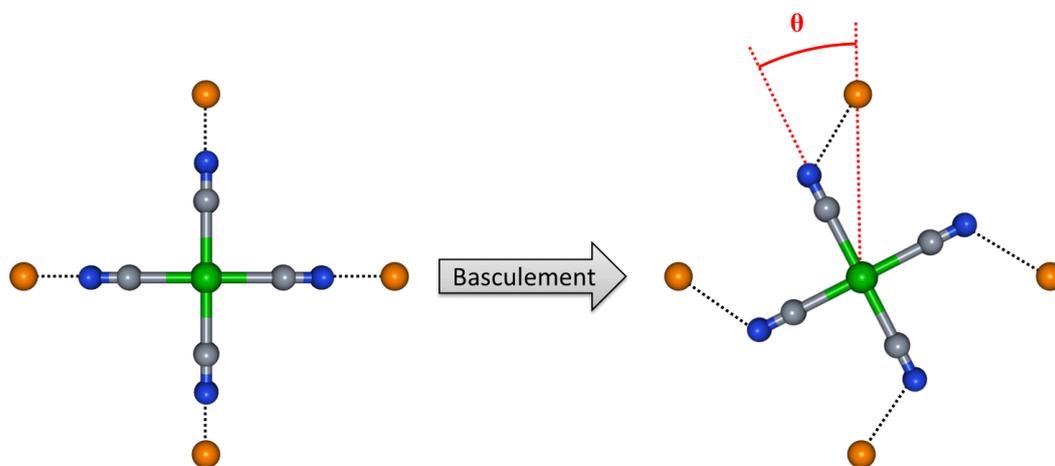


Figure 12 – Représentation schématique (en deux dimensions) du basculement d'un polyèdre de coordination $\{M'(CN)_6\}$ d'un angle θ autour de sa position cristallographique au sein d'un ABP. Couleurs : M (orange), M' (vert), C (gris), N (bleu).

La superposition au sein des ABP d'une structure à longue distance et de défauts locaux, qu'ils soient cohérents ou non (lacunes, cations alcalins, basculement des polyèdres de coordination, etc.), rend leur caractérisation particulièrement complexe.

3. Propriétés électroniques des analogues du bleu de Prusse

L'intérêt principal des ABP repose sur la richesse des propriétés électroniques rencontrées dans cette classe de composés. La nature de ces comportements électroniques dépend principalement du choix des métaux de transition utilisés lors de la synthèse des ABP.

Le réseau bimétallique formé par les enchaînements $M-N\equiv C-M'$ au sein des ABP permet aux cations de métaux de transition de communiquer par couplage magnétique. Si les cations M et M' portent un spin électronique local, plusieurs comportements magnétiques peuvent être observés : ferromagnétisme (par exemple dans la famille $A_xNi^{II}Cr^{III}$),^[44] anti-ferromagnétisme (par exemple dans le composé $A_4V^{II}Cr^{III}$)^[45] ou ferrimagnétisme (par exemple dans la famille $A_xCo^{II}Fe^{III}$).^[46] La valeur de la constante J associée au couplage magnétique peut être prédite de manière qualitative au moyen du modèle de Kahn et Briat,^[47-48] lequel repose sur une décomposition de l'interaction magnétique en chemins d'échange magnétiques entre les centres métalliques. Cette constante de couplage magnétique J n'est pas accessible directement par l'expérience ; cependant, celle-ci peut être reliée à la Température de Curie (T_C) d'un système grâce à la théorie du magnétisme de Néel.^[49-50]

L'application des concepts énoncés par Kahn et Briat a permis de prédire puis de réaliser des ABP présentant des T_C particulièrement élevées.^[44-45, 51-52] Des études théoriques ont également démontré la pertinence du modèle de Kahn et Briat dans la prédiction des propriétés magnétiques des ABP.^[53] Outre ces propriétés magnétiques, certains ABP possèdent également des propriétés de bistabilité électronique. Nous allons présenter quelques exemples choisis parmi ces systèmes.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, certains ABP peuvent présenter une TS. Par exemple, le composé Cs_4FeCr présente une transition thermique $Fe^{II}(BS)-N\equiv C-Cr \leftrightarrow Fe^{II}(HS)-N\equiv C-Cr$ entre 200 K et 250 K.^[27] Comme dans le cas des composés moléculaires à TS, cette TS au sein de l'analogue Cs_4FeCr est accompagnée d'une variation de la distance métal-ligand lors du passage $HS \leftrightarrow BS$.

Certains ABP peuvent présenter un TC sous l'effet d'un stimulus externe ; parmi ceux-ci, l'ABP Rb_4MnFe peut transiter réversiblement entre les états $Mn^{II}-N\equiv C-Fe^{III}$ et $Mn^{III}-N\equiv C-Fe^{II}$, que ce soit sous l'effet d'un changement de température,^[54-55] d'une irradiation^[28, 54] ou de l'application d'une pression hydrostatique.^[28] Cette transition s'accompagne également d'une modification structurale ; une transition de phase « CFC \leftrightarrow quadratique », due à une déformation locale de type Jahn-Teller autour des ions Mn^{III} ($HS : t_{2g}^3 e_g^1$), est observée lors du TC.^[28]

Enfin, ces propriétés de TS et de TC peuvent être combinées au sein d'un même ABP. Par exemple, le composé A_0CoOs peut présenter un TC accompagné d'une TS : $Co^{II}(HS)-N\equiv C-Os^{III}(BS) \leftrightarrow$

$\text{Co}^{\text{III}}(\text{BS})-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Os}^{\text{II}}(\text{BS})$.^[32] Cette transition électronique peut être induite soit thermiquement aux alentours de 230 K^\dagger , soit par irradiation à basse température.

Le modèle à deux états, présenté précédemment, est souvent utilisé afin d'expliquer ces différentes transitions électroniques. Par analogie avec les composés à TS, le rôle du champ cristallin a souvent été présenté comme le moteur des transitions électroniques rencontrées dans les ABP.^[56-57] Ce modèle d'un contrôle exclusif par le champ cristallin des propriétés de bistabilité électronique des ABP a cependant été remis en cause plus récemment lors d'études mettant en avant, par exemple, la notion de redistribution de la densité électronique dans ces systèmes.^[58-59] Ce problème de la compétition entre champ cristallin, d'une part, et redistribution de la densité électronique, d'autre part, est particulièrement présent lors de l'étude des ABP A_xCoFe .

4. Analogues du bleu de Prusse cobalt-fer

Les ABP A_xCoFe présentent une bistabilité électronique reposant sur les états $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BS})$ et $\text{Co}^{\text{III}}(\text{BS})-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BS})$ ^[60] (par la suite, nous utiliserons les notations « $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ » et « $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ » pour désigner ces états). D'un point de vue structural, cette transition s'accompagne d'une importante contraction/dilatation de la maille élémentaire de l'ABP, le paramètre de maille valant $10,30\text{ \AA}^\ddagger$ dans l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ ^[61] contre $9,96\text{ \AA}^\ddagger$ dans l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$.^[61] Cette variation du paramètres de maille est essentiellement due à la variation de la distance cobalt-ligand lors de la transition électronique ($d(\text{Co}^{\text{II}}-\text{N}) = 2,08\text{ \AA}$; $d(\text{Co}^{\text{III}}-\text{N}) = 1,91\text{ \AA}$).^[60-61] Cette transition électronique peut être activée thermiquement,^[31] par irradiation dans le visible^[30] ou dans certaines gammes de rayonnement X, ou encore par application d'une pression hydrostatique.^[42, 62] Les différents états présentés par les composés de cette famille sont présentés de manière simplifiée Figure 13.

Expérimentalement, l'impact du nombre de cations alcalins insérés dans la structure^[63] et de leur nature^[58] a été mis en évidence ; par exemple, le composé $\text{Cs}_{0,7}\text{CoFe}$ se trouve dans l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ dans les CNTP^[63] tandis que le composé $\text{Cs}_{2,0}\text{CoFe}^\natural$ se trouve dans l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ dans les mêmes conditions.^[63] La nature du cation alcalin inséré dans la structure peut également modifier la stabilité relative des états électroniques des ABP : le composé $\text{Rb}_{1,8}\text{CoFe}^\natural$ se trouve dans l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ dans les CNTP^[56] tandis que le composé $\text{Na}_{2,0}\text{CoFe}^\natural$ se trouve dans l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ dans les mêmes conditions.^[31, 64] Ces données expérimentales mettent en avant le rôle majeur de la nature du cation alcalin dans ces composés, ainsi que celui des lacunes (les nombres de lacunes et de cations alcalins étant liés dans les ABP).

Plusieurs travaux dits de « dilution de métaux » ont été réalisés sur la famille A_xCoFe .^[65-66] Dans ces travaux de dilution de métaux, le réactif initial $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (resp. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) est remplacé en partie par un autre cation métallique $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (resp. $[\text{M}'(\text{CN})_6]^{3-}$), ce qui a pour conséquence de remplacer une partie des enchaînements commutables $\text{Co}^{\text{II/III}}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}^{\text{III/II}}$ par des enchaînements $\text{M}^{\text{II}}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}^{\text{III}}$ (resp. $\text{Co}^{\text{II}}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{M}'^{\text{III}}$) ne présentant pas de commutation électronique (par exemple : $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}^{\text{II}}$ ou Zn^{II} ;

[†] Ce composé présentant une boucle d'hystérèse thermique, les températures de transition ascendante et descendante diffèrent.

[‡] Ces valeurs peuvent varier légèrement en fonction de la formule de l'ABP A_xCoFe .

[‡] Les composés $\text{Na}_{2,0}\text{CoFe}$, $\text{K}_{1,8}\text{CoFe}$, $\text{Rb}_{1,8}\text{CoFe}$ et $\text{Cs}_{2,0}\text{CoFe}$ reviendront régulièrement dans ce manuscrit. Par souci de simplicité, ils seront notés sous la forme générale A_2CoFe dans la suite de ce mémoire. Cette approximation est par ailleurs justifiée au vu de la précision de la mesure de la valeur de x par analyse élémentaire (incertitude d'environ $\pm 0,1$ pour les ABP A_xCoFe).

$M^{III} = Co^{III}$). Pour de forts taux de dilution, les enchaînements $Co^{II/III}-N\equiv C-Fe^{III/II}$, actifs lors de la transition électronique, sont statistiquement isolés dans une matrice ne présentant pas de commutation. Expérimentalement, la transition $Co^{II}Fe^{III} \leftrightarrow Co^{III}Fe^{II}$ est cependant toujours possible dans ces composés à forte dilution, ce qui révèle une transition électronique fortement localisée à l'échelle de la paire cationique Co/Fe.

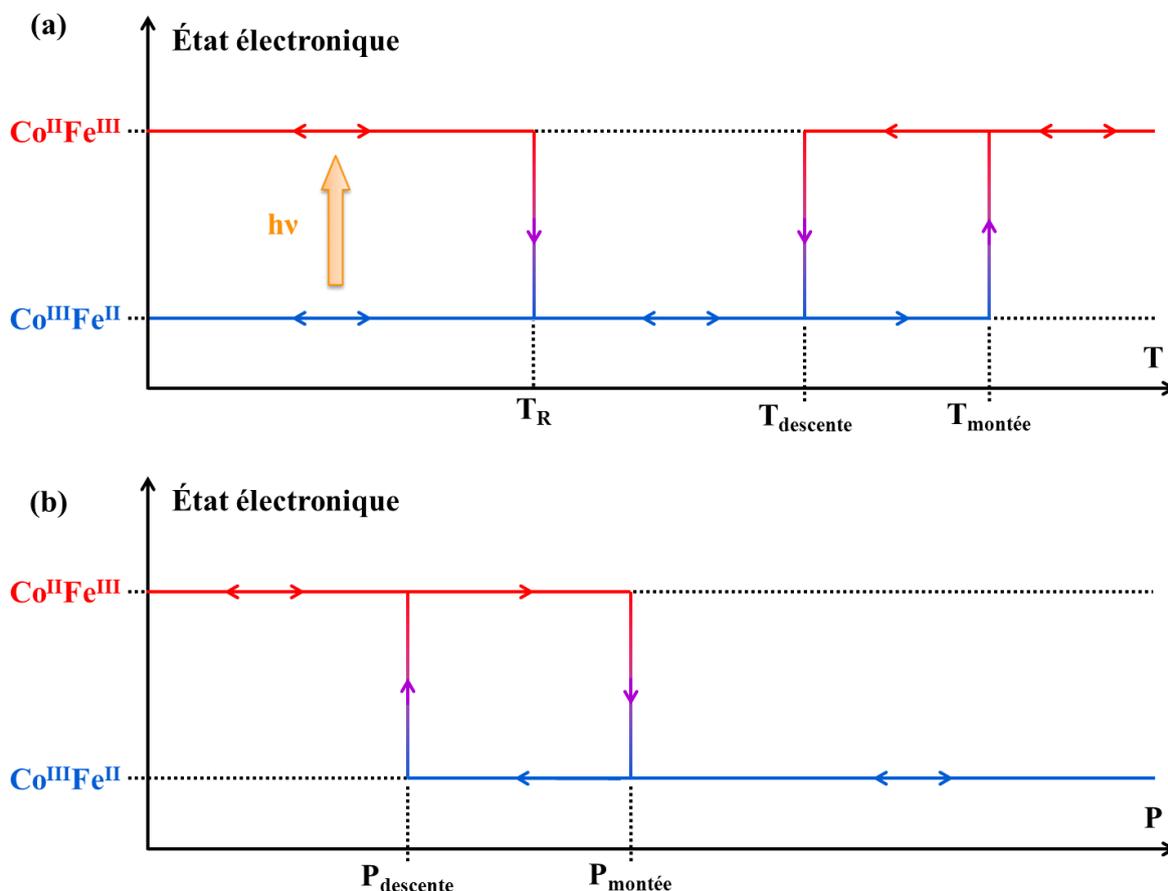


Figure 13 – Représentation schématique des différents états électroniques rencontrés dans les composés de type A_xCoFe (a) à température variable ; (b) à pression hydrostatique variable.

De nombreuses études ont proposé une explication à ces propriétés de bistabilité électronique des ABP A_xCoFe en termes de variation de paramètre de champ cristallin.^[56-57, 67-68] Par exemple, l'impact du nombre de cations alcalins par maille sur les propriétés électroniques des ABP A_xCoFe peut être justifié de cette manière (l'insertion de cations alcalins s'accompagnant d'une modification de la sphère de coordination des cations cobalt en jouant sur le nombre de lacunes en entités $\{Fe(CN)_6\}$; voir la Figure 11). La transition induite sous pression entre les états $Co^{II}Fe^{III}$ et $Co^{III}Fe^{II}$ peut également s'expliquer par une variation du paramètre de champ cristallin autour du cation cobalt accompagnant le renforcement de l'interaction entre le cation cobalt et le pont cyanure.

Cependant, certaines des observations expérimentales présentées ci-avant ne peuvent pas être expliquées dans le cadre du modèle du champ cristallin. Par exemple, les ABP Na_2CoFe et Rb_2CoFe présentent le même nombre de cations alcalins et donc le même nombre de lacunes en entités $\{Fe(CN)_6\}$. En conséquence, ces deux ABP possèdent un même réseau bimétallique et une même sphère de coordination associée aussi bien aux cations cobalt que fer. Comme le modèle du champ cristallin repose sur une

description de cette sphère de coordination, celui-ci ne rend pas compte du rôle de la nature du cation alcalin dans la modulation des propriétés électroniques des ABP $A_x\text{CoFe}$.

De la même manière, les études de dilution de métaux dans les ABP $A_x\text{CoFe}$ montrent une conservation des propriétés de commutation à l'échelle de la paire Co/Fe pour des matrices très différentes. En effet, le paramètre de maille du réseau peut varier très fortement lors de la dilution (entre 9,90 Å et 10,40 Å pour la série de dilution au zinc par exemple).^[65] Dans le modèle du champ cristallin, cette très forte variation du paramètre de maille devrait s'accompagner d'un bouleversement des propriétés électroniques des ABP $A_x\text{CoFe}$, ce qui n'est pas observé expérimentalement.

Enfin, plusieurs études expérimentales montrent que la variation du paramètre de champ cristallin reste très limitée sur une large gamme d'ABP $A_x\text{CoFe}$,^[57-58] remettant en cause le rôle de ce paramètre dans les propriétés de commutation de ces systèmes. Afin de rendre compte de ces différentes propriétés électroniques, d'autres explications (notamment en termes de redistribution de charge à l'origine de la modification du potentiel rédox des couples $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ et $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$) ont été avancées.^[58]

Ces résultats démontrent le caractère particulier des ABP, faisant intervenir en même temps des notions de champ cristallin, de redistribution électronique, de modifications structurales, etc. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à ces questions et nous nous sommes efforcés de rationaliser les phénomènes de commutation présents dans les ABP $A_x\text{CoFe}$ à partir d'observations et de modélisations effectuées (principalement) sur cette famille de composés.

IV. Présentation de la problématique

1. Objectif

L'objectif de ce travail de recherche est d'obtenir à terme un système à base d'ABP capable de transiter réversiblement par photo-induction dans les CNTP entre deux états électroniques de longue durée de vie. Les ABP $A_x\text{CoFe}$ ont été retenus dans ce but car ils présentent déjà cette transition électronique photo-induite et leurs propriétés peuvent être modulées finement par le choix des paramètres de synthèse.

2. Contrôle de la bistabilité électronique

Le principal obstacle à l'utilisation de systèmes à base d'ABP $A_x\text{CoFe}$ pour une application à visée commerciale est leur température de fonctionnement trop faible (de l'ordre de 100 K dans les CNTP).^[30, 63] Les mécanismes et les états impliqués dans les phénomènes de photo-induction et de relaxation thermique au sein de ces ABP présentent toujours certaines zones d'ombres n'ayant pas été élucidées. Cependant, en s'inspirant du schéma mécanistique connu des composés à effet LIESST, un modèle simplifié de ces phénomènes pour les ABP $A_x\text{CoFe}$ peut être proposé (Figure 14).

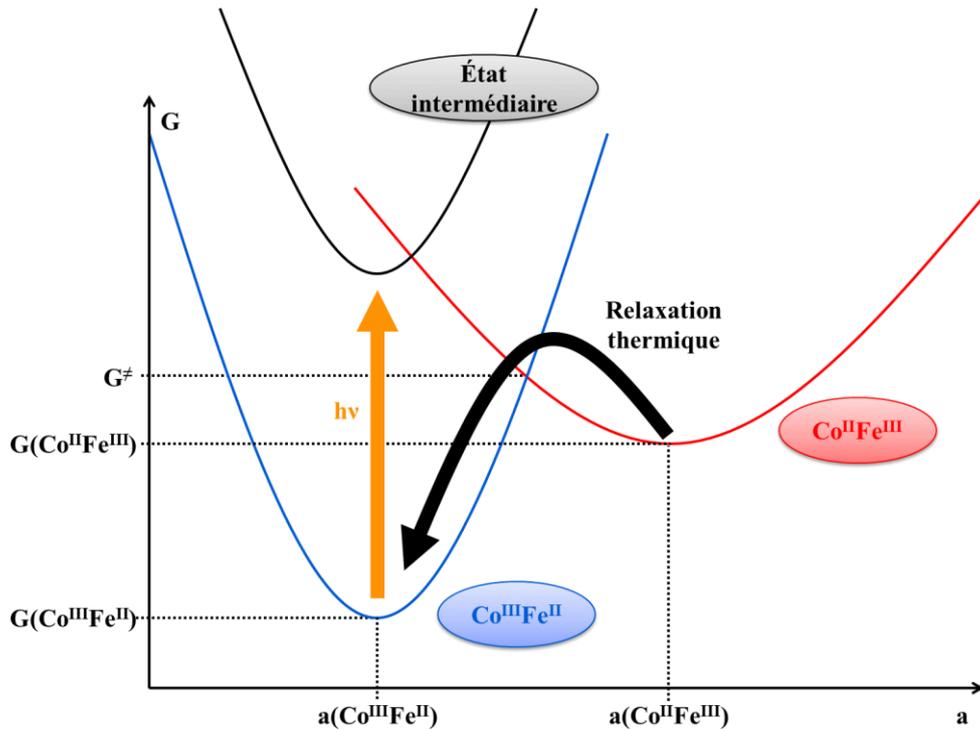


Figure 14 – Modèle de la transition électronique dans les ABP $A_x\text{CoFe}$. $a(\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}})$ (resp. $a(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})$) désigne le paramètre de maille du système dans l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ (resp. $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$). $G(\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}})$ (resp. $G(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})$) désigne l'enthalpie libre du système dans l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ (resp. $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$). G^\ddagger désigne l'enthalpie libre du point correspondant au croisement intersystème entre l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ photo-induit et l'état fondamental $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$.

À partir de cette représentation du système, plusieurs paramètres peuvent être identifiés : $a(\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}})$ et $a(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})$ représentent le paramètre de maille de chacun des deux états électroniques et sont connus expérimentalement ; $h\nu$ est l'énergie fournie lors de la photo-induction du composé $A_x\text{CoFe}$. En fonction de la longueur d'onde utilisée lors de l'irradiation du composé à basse température (gamme du visible ou des rayons X), plusieurs états intermédiaires et plusieurs cascades de désexcitation peuvent être anticipées.

Lors de la transition thermique $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$, l'énergie thermique à fournir au système doit être supérieure à la différence d'enthalpie libre $G(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}) - G(\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}})$. En considérant les enchaînements $\text{Co}^{\text{II/III}}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}^{\text{III/II}}$ comme étant isolés (les interactions avec le reste de la matrice sont négligées dans une première approximation), la température de transition thermique du système est donc régie par l'équation suivante (Équation 5) :

$$\text{Condition de transition : } \Delta G(T_{\text{transition}}) = 0 \quad \Leftrightarrow \quad T_{\text{transition}} = \frac{\Delta H(T_0)}{\Delta S(T_0)}$$

Équation 5 – Température de transition thermique dans un ABP $A_x\text{CoFe}$, sous l'hypothèse d'enchaînements $\text{Co}^{\text{II/III}}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}^{\text{III/II}}$ isolés. Les notations utilisées sont identiques à celles définies dans le modèle de la TS.

Cette équation est modifiée de manière analogue au cas de la TS lorsque les interactions entre les enchaînements $\text{Co}^{\text{II/III}}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}^{\text{III/II}}$ et le reste du système sont prises en compte. L'apparition d'une boucle d'hystérèse thermique est alors possible dans les ABP $A_x\text{CoFe}$.

Lors de la relaxation thermique $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$, l'énergie thermique à fournir au système doit être supérieure à la barrière d'activation $G^\ddagger - G(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})$, cette grandeur dépendant implicitement de la position relative des puits correspondants aux deux états électroniques $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$. Les valeurs ΔH et ΔS associées à la différence $G^\ddagger - G(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})$ sont accessibles expérimentalement par des mesures de calorimétrie sur ces systèmes.^[55]

Une solution pour modifier la T_R du système revient donc à moduler la partie enthalpique $H^\ddagger - H(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})$ associée à cette différence d'enthalpie libre $G^\ddagger - G(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})$. Trois paramètres peuvent modifier la valeur de cette barrière : la forme des puits de potentiel, leur position relative horizontale et leur position relative verticale (ce qui correspond à la stabilité relative des états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$). La Figure 15 illustre le rôle de chacun de ces paramètres dans la modulation de la barrière d'activation.

La largeur des puits dépend de paramètres structuraux et électroniques du système, dont notamment la nature, le degré d'oxydation et l'état de spin des métaux impliqués dans la transition électronique ; la position horizontale des puits de potentiel est un paramètre structural difficilement contrôlable. Ces paramètres sont fixés par le choix des métaux utilisés lors de la formation de l'ABP ; ils devraient donc varier faiblement au sein d'une même famille d'ABP. Nous avons choisi dans ce travail de nous concentrer sur la famille $A_x\text{CoFe}$ afin de conserver ses propriétés de (photo-)commutation particulières : nous considérerons donc ces deux paramètres (largeur et position horizontale des puits de potentiel) comme étant fixés dans cette étude.

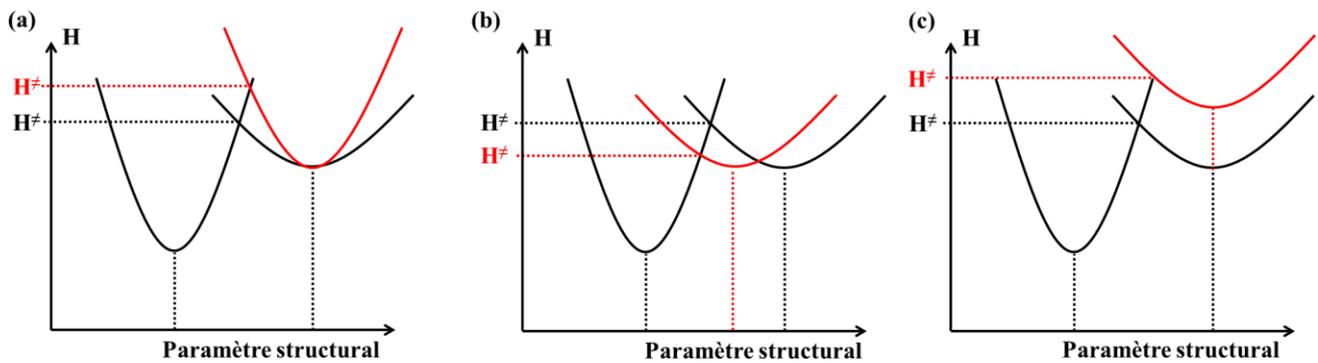


Figure 15 – Mise en évidence de la sensibilité de la barrière d'activation $H^\ddagger - H(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})$ (a) à la largeur des puits de potentiel (à position relative constante) ; (b) à la position relative horizontale des puits de potentiel (à position relative verticale et à largeur constantes) ; (c) à la position relative verticale des puits de potentiel (à position relative horizontale et à largeur constantes).

En conséquence, notre objectif est de contrôler la position relative (verticale) en énergie des puits de potentiel correspondant aux deux états électroniques $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ et $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ par une modification chimique ou un stimulus physique des ABP A_xCoFe .

3. Paramètres permettant d'ajuster les propriétés de bistabilité des analogues du bleu de Prusse

Pour contrôler cette position relative en énergie, plusieurs leviers sont à notre disposition. Différents paramètres de synthèse peuvent être modulés afin de contrôler la position relative en énergie des puits de potentiel, non seulement dans la famille A_xCoFe , mais également dans toute famille d'ABP : la nature du cation alcalin et la quantité de cations alcalins insérés dans la structure (et donc la quantité de lacunes). Comme nous allons le démontrer, ces deux paramètres de synthèse peuvent impacter les propriétés électroniques des ABP en modulant la nature chimique de la sphère de coordination du cation M, l'interaction entre les centres métalliques ou encore celle entre le cation alcalin et le réseau bimétallique.

Cependant, ces paramètres ne sont pas indépendants au sein des ABP ; par exemple, le nombre de lacunes est directement lié au nombre de cations alcalins insérés dans la structure : ainsi, l'interaction entre le cation alcalin et le réseau bimétallique d'une part, et le rôle de la sphère de coordination du cation M à proximité des lacunes, d'autre part, ne peuvent pas être étudiés séparément. De la même manière, le choix du couple de métaux M/M' va modifier la maille élémentaire et ainsi jouer sur les phénomènes à grande échelle (déformation de maille, effets collectifs), mais également sur le couplage entre les centres métalliques...

4. Choix et présentation des outils analytiques et théoriques employés

Outre cette interdépendance forte entre les différents paramètres permettant de contrôler la position relative en énergie des puits de potentiel dans les ABP, la structure complexe et partiellement désordonnée de ceux-ci rend leur caractérisation fine particulièrement compliquée. Ainsi, plusieurs techniques sont nécessaires afin de pouvoir proposer un modèle structural et chimique d'un ABP :

- *Formule chimique du composé* : la formule du composé peut être déduite par analyse élémentaire. Cette technique donne ainsi accès au nombre de lacunes et de cations alcalins insérés dans la structure. Sachant que la brique $\{M'(CN)_6\}$ est un constituant stable et rigide de la structure des ABP, cette technique permet de déduire la composition moyenne de la sphère de coordination du centre métallique M.
- *Ordre à longue distance* : la Diffraction des Rayons X (DRX) sur poudre permet d'obtenir plusieurs informations concernant la structure cristalline du composé, à savoir son degré de cristallinité, le type de maille élémentaire du composé et les paramètres de celle-ci (les distances métal-métal dans le cas des ABP). Les éléments légers de la structure (et donc les déformations locales de la maille) ne sont pas observables par cette méthode d'analyse.
- *Structure locale autour des centres métalliques* : les distances métal-ligand peuvent être déduites des mesures de Spectroscopie d'Absorption des rayons X (XAS) de type « Extended X-ray Absorption Fine Structure » (EXAFS). Cependant, cette technique ne permet pas de différencier la nature chimique des éléments de la première sphère de coordination des métaux de transition.
- *Degré d'oxydation des centres métalliques* : la spectroscopie XAS est également employée pour déterminer le degré d'oxydation des centres métalliques. C'est plus particulièrement la spectroscopie de structure près du front d'absorption des rayons X (XANES pour « X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy ») qui permet de déterminer ces degrés d'oxydation.
- *États de spin des centres métalliques* : la brique $\{M'(CN)_6\}$ présente toujours un état BS dans le cas des ABP A_xMM' (le ligand cyanure étant un ligand à champ fort en raison des forts caractères σ -donneur et π -accepteur de ce ligand). L'état de spin (HS ou BS) du cation métallique M peut donc être déduit de l'état de spin total de la structure. Cette grandeur macroscopique est accessible par des mesures de magnétométrie par « Superconducting Quantum Interference Device » (SQUID). Cette technique permet également de déterminer la nature des couplages magnétiques (ferro-, anti-ferro- ou ferri-magnétique) entre les centres métalliques M et M' de l'ABP. En combinaison avec le XANES, le spin local porté par chacun des centres métalliques peut être déduit de cette technique. Cette détermination peut être également effectuée à un niveau atomique par spectroscopie « X-ray Magnetic Circular Dichroism » (XMCD), dérivée du XAS.

Le principe de fonctionnement et l'utilisation de ces différentes techniques sont détaillés en annexe de ce mémoire (Annexes I à III). Combinées, ces techniques d'analyse permettent de proposer un modèle pour le composé synthétisé : nature, degré d'oxydation et état de spin local de chacun des centres métalliques, couplage magnétique entre ceux-ci, nombre de cations alcalins, de lacunes et de molécules d'eau zéolitiques, structure de la maille, distances métal-métal et métal-ligand.

Nous avons développé au cours de ce travail deux approches complémentaires permettant de s'affranchir de ces nombreuses caractérisations, tout en proposant une étude détaillée des ABP. Expérimentalement, la spectroscopie par Infra-Rouge (IR) permet d'observer tous les phénomènes électroniques au sein d'un composé car elle permet de sonder l'impact de la redistribution électronique au sein de ce système sur ses propriétés vibrationnelles. Cette technique est donc sensible non-seulement à tous les paramètres décrits précédemment mais également à la structure locale du composé (sphère de coordination de

chaque centre métallique, interaction entre le cation alcalin et le réseau bimétallique, réseau des molécules d'eau) et ce sans phénomène de moyenne sur l'ensemble du composé. Une description détaillée de cette technique est présentée en annexe (Annexe IV). Cette utilisation de la spectroscopie IR a été couplée à une source de lumière de type synchrotron afin de bénéficier de la large gamme spectrale et de la brillance exceptionnelle de celle-ci. Une brève description du rayonnement synchrotron et des lignes de lumière utilisées au synchrotron SOLEIL dans le cadre de ce travail est présentée en annexe (Annexes III à V).

Bien que l'IR constitue une solution expérimentale permettant de sonder de manière simultanée tous les phénomènes électroniques présents dans les ABP, celle-ci ne permet pas de séparer les différentes contributions issues des multiples interactions au sein de ces systèmes. Une seconde approche consiste donc à décorréler ces différents paramètres afin d'étudier l'influence de chacun sur les propriétés électroniques de ces composés. Cette démarche n'étant pas permise expérimentalement, nous avons développé une approche théorique des ABP reposant sur la modélisation de ces composés afin de pouvoir faire varier indépendamment chaque paramètre du système.

Cependant, la complexité intrinsèque des ABP limite le nombre d'approches théoriques adaptées à leur étude : la méthode de calcul utilisée doit en effet s'affranchir de la nature partiellement désordonnée de ces matériaux (limitant les approches périodiques). Ainsi des approches de type « théorie de la fonctionnelle de la densité » (DFT pour « Density Functional Theory ») ont été utilisées dans le cadre d'ABP présentant peu de lacunes,^[67, 69] ou pour l'étude de couplages magnétiques au sein d'ABP,^[53] ceux-ci dépendant principalement de la nature des métaux mis en jeu (et dans une moindre mesure de la structure locale des ABP). La complexité des transitions mises en jeu (TS couplée à un TC, impliquant une modification importante des distances interatomiques) place les ABP A_xCoFe dans la famille des composés à transition « non-verticale ». Pour étudier ces phénomènes de transition et accéder à des informations concernant des états hors-équilibre, nous avons donc retenu plusieurs méthodes de calcul *ab initio* reposant sur un calcul explicite de la fonction d'onde du système (méthodes MCSCF pour « Multi-Configurational Self-Consistent Field »). Une description plus détaillée des méthodes de calcul utilisées est présentée en annexe (Annexe VI).

À l'aide de ces deux outils, théorique et analytique, nous nous sommes concentrés sur l'étude des paramètres pouvant moduler la position relative en énergie des puits de potentiel dans les ABP, et plus particulièrement dans la famille A_xCoFe afin de contrôler la T_R au sein de ces systèmes.

Ce mémoire comporte deux grandes parties. Dans un premier temps, le rôle de l'interaction entre les centres métalliques M et M' *via* le pont cyanure dans les propriétés électroniques des ABP A_xCoFe est mis en lumière. Une compréhension qualitative (Chapitre I) puis quantitative (Chapitre II) de cette interaction permettant de contrôler la stabilité relative des états électroniques des ABP est établie. Dans un second temps, l'interaction spécifique entre le cation alcalin et le réseau bimétallique est étudiée. L'influence de la nature du cation alcalin dans les ABP A_xCoFe est tout d'abord mise en avant (Chapitre III). Finalement, l'émergence de multistabilités électroniques reposant sur cette interaction entre le cation alcalin et le réseau bimétallique est démontrée (Chapitre IV).

Au cours de ce travail, l'ABP $K_{0,1}CoFe$ (resp. Rb_2CoFe) servira à plusieurs reprises de référence pour les ABP A_xCoFe dans l'état électronique $Co^{II}Fe^{III}$ (resp. $Co^{III}Fe^{II}$). Afin de faciliter la lecture de ce manuscrit, une caractérisation complète de ces composés dans leur état fondamental est proposée lors de la présentation des différentes méthodes d'analyse (DRX, SQUID, XAS, IR), disponible en annexe (Annexes I à IV). Un

récapitulatif des synthèses effectuées et une caractérisation des composés utilisés tout au long de ce manuscrit est également fournie (Annexe VII).

Chapitre I

**Contrôle qualitatif de la position relative des états
électroniques au sein des analogues du bleu de
Prusse et population de ces états**

Introduction

Ce chapitre propose une approche qualitative du positionnement relatif en énergie des états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$, celui-ci constituant la première étape du contrôle de la transition électronique dans les ABP A_xCoFe . Afin de pouvoir moduler finement la stabilité relative de ces deux états, une connaissance préalable des paramètres permettant ce contrôle est nécessaire. Une discussion du modèle à deux états (présenté dans le Chapitre d'introduction générale) est tout d'abord proposée afin de mieux comprendre les différents paramètres chimiques et physiques impliqués dans la modulation de la position relative en énergie des états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$. Le contrôle de l'occupation de l'état métastable $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ par irradiation du composé est également discuté. Un schéma général, reposant sur la force de l'interaction entre les centres métalliques cobalt et fer du système, est proposé afin d'expliquer les propriétés électroniques des ABP A_xCoFe .

Cette description qualitative du système est ensuite mise à l'épreuve par un suivi des propriétés électroniques du composé $\text{K}_{0,1}\text{CoFe}$ lors de l'application d'une pression hydrostatique. Les différents états électroniques du système sont caractérisés par la combinaison des spectroscopies IR et XAS sur synchrotron. Une transition photo-induite sous pression à température ambiante est ainsi mise en évidence au sein de l'ABP $\text{K}_{0,1}\text{CoFe}$. Finalement, la nature de l'état photo-induit est discutée, mettant en lumière certaines limitations du modèle à deux états dans la compréhension des propriétés de commutation des ABP A_xCoFe .

I. Approche qualitative du positionnement relatif en énergie des états $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ et $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$

1. Contrôle de l'occupation de l'état photo-induit $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$

Notre objectif dans l'étude des ABP A_xCoFe est le contrôle de la photo-commutation à température ambiante de composés de cette classe, comme annoncé dans le Chapitre d'introduction générale. Le contrôle de la température de relaxation thermique (T_R) de l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ photo-excité (Figure 13a et Figure 14 du Chapitre d'introduction générale) constitue donc un aspect essentiel de ce travail.

Les propriétés de photo-commutation des ABP A_xCoFe reposent sur la transition électronique photo-induite $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ à basse température. Plusieurs conditions sont nécessaires pour observer cette transition photo-induite :

- l'état fondamental du système (à basse température) doit être l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$;
- la barrière énergétique correspondant au retour thermique $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ doit être suffisamment grande pour piéger l'état photo-excité $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$.

Dans le modèle à deux états, décrit dans le Chapitre d'introduction générale (Figure 14), ces deux conditions dépendent (entre autres) de la position relative en énergie des états électroniques $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$. Quatre situations, résumées sur la Figure 16, peuvent être envisagées :

- (a) L'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ est largement plus stable que l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$. La barrière énergétique correspondant à la relaxation thermique depuis l'état photo-induit $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ vers l'état fondamental $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ est donc très faible. En conséquence, l'état photo-induit $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ n'est pas stable et le système relaxe immédiatement lorsque cet état est peuplé. C'est, vraisemblablement, le cas de l'analogue $\text{Cs}_{3,9}\text{CoFe}$ pour lequel l'état photo-induit n'est pas observé.^[56, 63]
- (b) L'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ est légèrement plus stable que l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$. La barrière énergétique correspondant à la relaxation thermique depuis l'état photo-induit $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ vers l'état fondamental $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ est assez élevée, ce qui permet d'observer l'état métastable $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ à basse température. C'est, par exemple, le cas des analogues $\text{Cs}_{0,7}\text{CoFe}$, Na_2CoFe ou encore Rb_2CoFe pour lesquels l'état photo-induit peut être piégé à basse température.^[56, 63-64]
- (c) L'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ est légèrement plus stable que l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$. La barrière énergétique correspondant à la relaxation thermique depuis l'état photo-induit $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ vers l'état fondamental $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ est assez élevée, ce qui permet d'observer l'état métastable $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ à basse température. Bien qu'envisageable d'un point de vue théorique, cette situation n'a pas été mise en évidence expérimentalement.
- (d) L'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ est largement plus stable que l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$. La barrière énergétique correspondant à la relaxation thermique depuis l'état photo-induit $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ vers l'état fondamental $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ est donc très faible. En conséquence, l'état photo-induit $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ n'est pas stable et relaxe immédiatement lorsqu'il est peuplé. C'est, par exemple, le cas de l'analogue $\text{K}_{0,1}\text{CoFe}$ pour lequel l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ n'est pas observé (à pression ambiante).^[63]

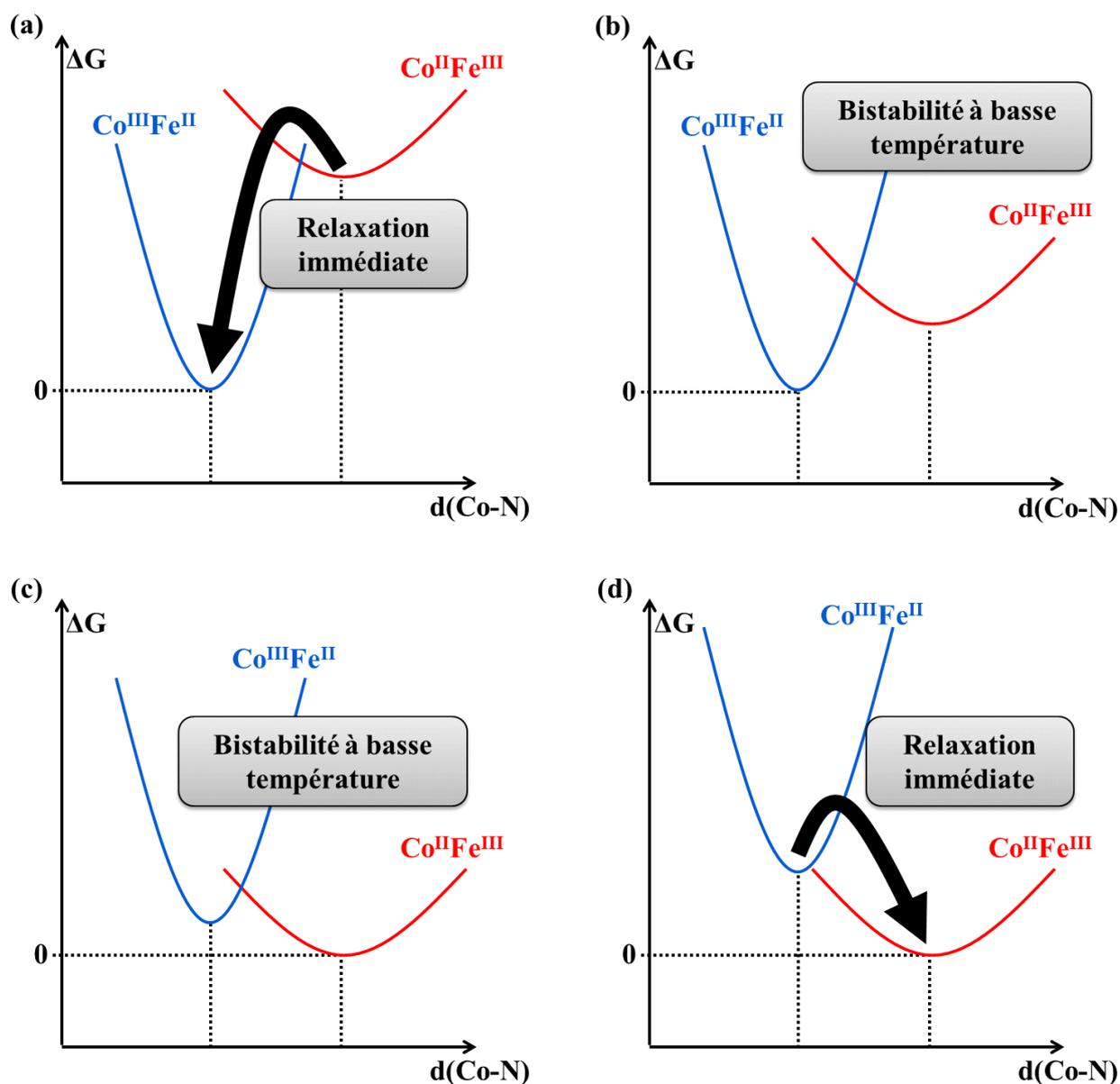


Figure 16 – Différentes positions relatives en énergie des états $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ et $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$. Les courbes d'énergie potentielles pour chacun des deux états sont représentées en fonction d'un paramètre structural (par exemple, la distance $d(\text{Co-N})$). La description des situations (a) à (d) est détaillée dans le texte principal.

Afin de conserver les propriétés de photo-commutation depuis l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ vers l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ au sein des ABP A_xCoFe , le système doit donc présenter un positionnement relatif en énergie des états $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ et $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ à basse température correspondant à celui de la Figure 16b. Comme précisé au Chapitre d'introduction générale, cette différence d'énergie relative entre les deux états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ comprend à la fois un terme enthalpique et un terme entropique. Nous allons voir comment ces deux termes peuvent être modulés par voie chimique ou physique.

2. Contrôle thermique de la transition électronique

Comme pour les composés à TS (décrits en détails dans le Chapitre d'introduction générale), la température du système intervient dans l'expression de l'enthalpie libre du système sous la forme du terme $-T \Delta S$. Le terme ΔS dépend principalement de la nature des deux états électroniques $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ et de la forme des puits de potentiel correspondant à ces états. Celui-ci est donc imposé par le choix du système et semble particulièrement difficile à moduler, comme souligné dans le Chapitre d'introduction générale. Dans le cas des ABP A_xCoFe , l'état électronique $\text{Co}^{\text{III}}(\text{BS})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BS})$ présente un spin total nul ($S = 0$) et des liaisons $\text{Co}^{\text{III}}(\text{BS})\text{-N}$ courtes ($d(\text{Co}^{\text{III}}(\text{BS})\text{-N}) = 1,86 \text{ \AA}$) tandis que l'état $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BS})$ possède un spin total non-nul ($S = 1$) et des distances $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})\text{-N}$ longues ($d(\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})\text{-N}) = 2,01 \text{ \AA}$), l'entité $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ étant quasiment identique dans les deux états électroniques. En conséquence, l'état électronique $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ est l'état d'entropie la plus élevée, à la fois pour des raisons électroniques (cet état présente une plus grande dégénérescence électronique que l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ en termes de nombre de micro-états) et vibrationnelles (la distance $d(\text{Co-N})$ étant plus longue dans cet état, la contribution vibrationnelle de la liaison Co-N à l'entropie totale du système est plus importante dans l'état électronique $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$). La contribution entropique favorise donc l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ dans les ABP A_xCoFe .

La température du système constitue ainsi un premier paramètre physique permettant d'ajuster la contribution d'origine entropique à l'enthalpie libre des ABP A_xCoFe , et donc l'état électronique de ces systèmes. La stabilisation relative de l'état électronique $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ (resp. $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$) à haute (resp. basse) température est confirmée expérimentalement dans la famille des ABP A_xCoFe : par exemple, Na_2CoFe présente une transition thermiquement activée réversible autour de $T_{\text{transition}} \approx 260 \text{ K}^\dagger$ [31, 64] ; de la même manière, $\text{Cs}_{0,7}\text{CoFe}$ présente une transition thermiquement activée réversible autour de $T_{\text{transition}} \approx 215 \text{ K}^\dagger$ [63]. La stabilisation thermique de l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ est illustrée à la Figure 17.

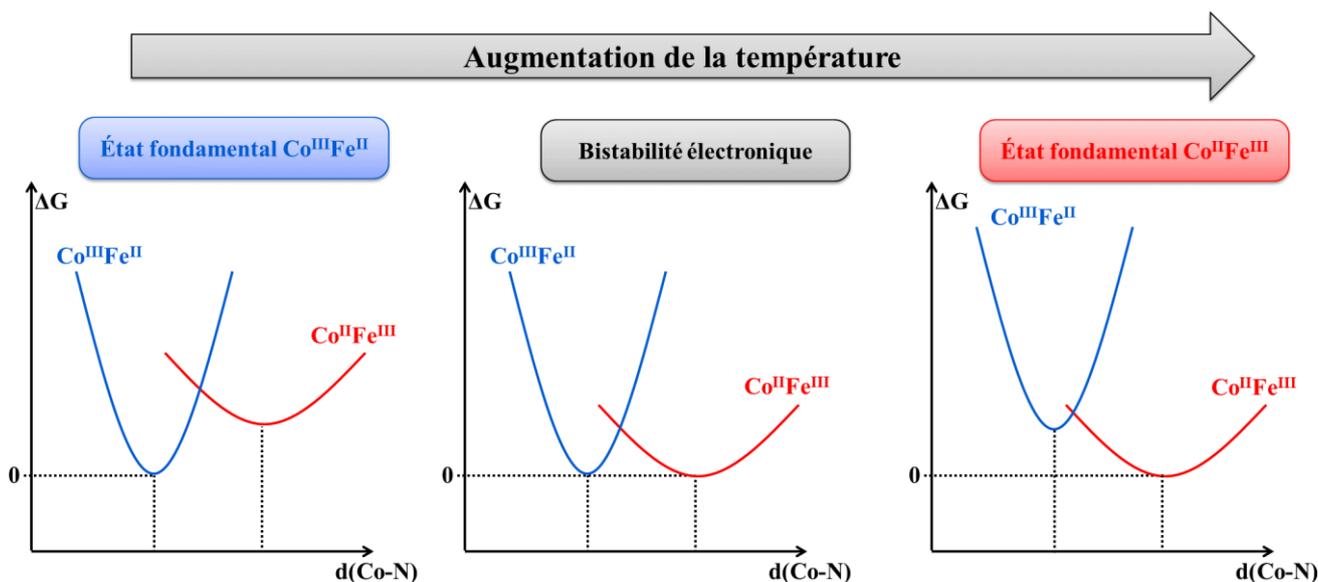


Figure 17 – Stabilisation relative de l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ dans les ABP A_xCoFe lors d'une hausse de la température. Pour chaque température, l'état électronique fondamental est pris comme référence énergétique.

[†] Ces composés présentant une boucle d'hystérèse thermique, les températures de transition ascendante et descendante diffèrent.

Ce contrôle thermique de la stabilité relative des états électroniques $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ et $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ reste cependant limité : bien qu'un état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ thermiquement induit soit attendu pour Cs_2CoFe à haute température, ce composé est thermiquement dégradé avant même de transiter (au-delà de 350~400 K, la désorption de molécules d'eau zéolitiques peut modifier les propriétés des ABP). De la même manière, l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ n'est pas thermiquement accessible pour le composé $\text{K}_{0,1}\text{CoFe}$, même à très basse température. Le contrôle de la température du système constitue donc un paramètre permettant de moduler finement la stabilité relative des états $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ et $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$.

3. Contrôle chimique de la transition électronique

Nous venons de montrer que la contribution entropique à l'enthalpie libre des ABP A_xCoFe favorisait l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$. La stabilisation relative de l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ à basse température, nécessaire aux propriétés de photo-commutation des ABP A_xCoFe , s'effectue donc par un contrôle enthalpique. Les données expérimentales concernant les ABP A_xCoFe suggèrent que cette contribution enthalpique est principalement gouvernée par l'interaction entre les cations métalliques cobalt et fer *via* les ponts cyanure (ce qui peut sembler assez intuitif).^[63] Le contrôle chimique de cette interaction peut être envisagé par l'introduction de nombreuses lacunes en entités $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$: ces lacunes vont diminuer le nombre de paires Co/Fe, et ainsi l'interaction entre les deux cations métalliques. Les résultats expérimentaux cités précédemment indiquent qu'une forte interaction entre les cations métalliques favorise l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ par rapport à l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$: par exemple, $\text{Cs}_{3,9}\text{CoFe}$ (resp. $\text{K}_{0,1}\text{CoFe}$), composé au sein duquel l'interaction Co/Fe est très forte (resp. faible), est toujours dans l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ (resp. $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$) quelle que soit la température.

L'état fondamental $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ peut donc être obtenu à basse température sous contrôle chimique en introduisant des cations alcalins (et donc en réduisant le nombre de lacunes) au sein des ABP A_xCoFe . Cette idée est parfaitement illustrée par la série Cs_xCoFe ^[63] :

- Pour de faibles taux de cations alcalins ($\text{Cs}_{0,3}\text{CoFe}$ par exemple)^[63] : le système présente toujours un état fondamental $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$, quelle que soit la température (situation illustrée par la Figure 16d) ;
- Pour des taux intermédiaires de cations alcalins ($\text{Cs}_{0,7}\text{CoFe}$, par exemple)^[63] : le système présente une bistabilité électronique. La transition électronique peut être effectuée sous contrôle thermique (comme illustré à la Figure 17) ;
- Pour des taux élevés de cations alcalins ($\text{Cs}_{2,3}\text{CoFe}$, par exemple)^[63] : le système présente toujours un état fondamental $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$, quelle que soit la température. Les deux états $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ et $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ sont proches en énergie, ce qui permet d'observer la transition photo-induite $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ à basse température (situation illustrée par la Figure 16b) ;
- Pour des taux maximaux de cations alcalins ($\text{Cs}_{3,9}\text{CoFe}$, par exemple)^[56, 63] : le système présente toujours un état fondamental $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$, quelle que soit la température. L'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ est tellement stabilisé que l'état photo-induit $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ n'est pas observé (situation illustrée par la Figure 16a).

En résumé, seule une gamme relativement restreinte de taux de cations alcalins est adaptée à l'existence de propriétés de photo-commutation dans les ABP A_xCoFe .

Des études expérimentales ont également relié la T_R de l'état photo-induit $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ des ABP A_xCoFe à la quantité x de cations alcalins insérés dans la structure.^[63] Il a été montré que la T_R décroît avec l'augmentation de la quantité de cations alcalins insérés : par exemple, $\text{Cs}_{0,7}\text{CoFe}$ présente une T_R de 160 K contre 140 K pour $\text{Cs}_{1,2}\text{CoFe}$.^[63] En extrapolant ces résultats, une T_R maximale est attendue pour un composé sans cation alcalin A_0CoFe . Ces résultats sont cohérents avec le modèle à deux états reposant sur l'interaction entre les centres métalliques cobalt et fer *via* le pont cyanure que nous venons de présenter.

L'origine de ce contrôle chimique de la stabilité relative des états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ est présentée ici de manière très qualitative et repose sur une notion (encore assez vague) d'interaction entre les centres métalliques. Une inspection de la nature de cette interaction et de son contrôle quantitatif par voie chimique est proposée au Chapitre II.

4. Contrôle de la transition électronique par l'application d'une pression

La pression (hydrostatique) exercée sur le système permet également de moduler le positionnement relatif en énergie des états électroniques $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ et $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ dans les ABP A_xCoFe en faisant varier l'enthalpie relative de ces deux états. D'un point de vue qualitatif, l'application d'une pression au système A_xCoFe favorise l'état électronique $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$, celui-ci présentant un paramètre de maille plus court ($a(\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}) = 9,96 \text{ \AA}$)^[56, 63] par rapport à l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ ($a(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}) = 10,30 \text{ \AA}$).^[56, 63] Cette stabilisation relative de l'état électronique $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ (resp. $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$) à haute (resp. basse) pression est confirmée expérimentalement dans la famille des ABP A_xCoFe : par exemple, $\text{Cs}_{0,7}\text{CoFe}$ présente une transition induite sous pression (à température ambiante) entre 0,1 et 0,8 GPa^[62] ; de la même manière, $\text{K}_{0,3}\text{CoFe}$ présente une transition induite sous pression (à température ambiante) entre 0,6 et 0,8 GPa.^[42, 62] Ce contrôle de la stabilité relative de ces deux états électroniques se fait sans dégradation du composé pour des pressions relativement faibles (au-delà de 5~10 GPa, la pression appliquée à un ABP peut provoquer une perte irréversible de la structure CFC).

L'application d'une pression hydrostatique aux ABP A_xCoFe permet également de moduler la température de transition de certains composés à transition électronique thermiquement induite (comme dans $\text{Cs}_{0,7}\text{CoFe}$),^[62-63] voire de permettre une transition électronique thermiquement induite dans certains composés n'en présentant pas à pression ambiante (comme dans $\text{K}_{0,3}\text{CoFe}$).^[62] Encore une fois, ces observations expérimentales sont en accord avec le modèle à deux états reposant sur une modulation de la différence relative d'enthalpie entre les états électroniques $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$.

5. Contrôle physico-chimique de la transition électronique

Le modèle à deux états présenté ici permet de rendre compte des propriétés de bistabilité électronique des ABP A_xCoFe . À la lumière de ce raisonnement, les deux conditions relatives au contrôle de la photo-transition $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ dans les ABP A_xCoFe énoncées précédemment peuvent être reformulées :

- pour que l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ soit l'état fondamental du système (à basse température), une forte interaction entre les centres métalliques de l'ABP est nécessaire afin de favoriser cet état d'un point de vue enthalpique ;

- l'obtention d'une T_R élevée lors de la relaxation $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ nécessite de faibles taux de cations alcalins.

Au vu des données expérimentales concernant les ABP $A_x\text{CoFe}$, l'optimisation des propriétés de photo-commutation des ABP $A_x\text{CoFe}$ par un *unique* paramètre de contrôle, chimique ou physique, de l'interaction entre les centres métalliques semble inaccessible. Seule une combinaison de plusieurs paramètres (température, pression, composition chimique, etc.) peut permettre ce contrôle des propriétés de photo-commutation.

Le contrôle de la transition électronique de l'analogue $\text{K}_{0,1}\text{CoFe}$ par l'application d'une pression à température variable a été reporté dans la littérature.^[42] Cette transition a été étudiée par plusieurs techniques, incluant des suivis par mesures magnétiques, par spectroscopie XAS ou par DRX. Ces expériences montrent l'existence d'une transition électronique induite sous pression à température ambiante pour $\text{K}_{0,1}\text{CoFe}$, située autour de $P_{\text{transition}} \approx 1 \text{ GPa}$.[†] Au regard de la modulation de la T_R dans la série Cs_xCoFe , maximal pour de faibles taux de cations alcalins, nous avons souhaité étudier la possibilité de photo-commuter l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ généré sous pression dans l'analogue $\text{K}_{0,1}\text{CoFe}$.

[†] $\text{K}_{0,1}\text{CoFe}$ présentant une boucle d'hystérèse sous pression, les pressions de transition ascendante et descendante diffèrent.

II. Transition électronique photo-induite à partir de l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ induit sous pression

1. Synthèse et caractérisation de $\text{K}_{0,1}\text{CoFe}$

Afin d'obtenir la T_R la plus élevée de la série A_xCoFe , nous souhaitons insérer la plus petite quantité de cations alcalins possible (idéalement, aucun) et obtenir ainsi une structure du type A_0CoFe . L'utilisation directe du réactif commercial d'hexacyanoferrate(III) de potassium $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ a donc été proscrite dans cette synthèse, afin d'éviter toute insertion –aussi limitée soit-elle– de cations potassium dans la structure de l'ABP. Une première étape de métathèse est alors nécessaire afin de remplacer le cation potassium de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ par un contre-ion inerte et volumineux qui ne peut pas s'insérer dans la structure de l'ABP. Le contre-ion retenu est le cation tétrabutylammonium $(\text{Bu}_4\text{N})^+$. Cette étape de métathèse est décrite en détails en annexe (Annexe VII).

La synthèse de $\text{K}_{0,1}\text{CoFe}$ (Annexe VII) se fait ensuite par addition d'une solution aqueuse de nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ sur le précurseur d'hexacyanoferrate(III) de tétrabutylammonium $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ formé lors de l'étape de métathèse. Le solide obtenu après lavage et séchage présente les caractéristiques des ABP A_xCoFe dans l'état électronique $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ (Annexes I à IV) : la poudre formée est de couleur bordeaux, le système présente une maille CFC de paramètre $a = 9,96 \text{ \AA}$, la bande principale de vibration des ponts cyanures se situe à $\nu\{\text{C}\equiv\text{N}\} = 2159 \text{ cm}^{-1}$, les spectres XAS aux seuils K du cobalt et du fer indiquent des cations $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})$ et $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BS})$ tous deux en symétrie octaédrique. Quelle que soit la température du système, l'ABP $\text{K}_{0,1}\text{CoFe}$ présente toujours ce même état électronique $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$, comme indiqué par les mesures magnétiques en température.

2. Suivi de la transition électronique induite sous pression par couplage IR-XAS

Afin de pouvoir suivre la transition induite sous pression $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$, deux techniques ont été retenues. D'une part, la spectroscopie XAS (au seuil K du cobalt) fournit une sonde très précise de l'état d'oxydation des cations cobalt et de leur environnement local. D'autre part, la spectroscopie IR permet de sonder les liaisons métal-ligands dans l'enchaînement $\text{Co-N}\equiv\text{C-Fe}$ (ce point est largement illustré dans les Chapitres III et IV). Le principe de ces techniques est rappelé en annexe (Annexes III et IV).

L'utilisation de différentes techniques d'analyse nécessite, *a priori*, différents environnements pour l'échantillon (matrice, cellule, contrôle de la température, de la pression, etc.). Cette modification de l'environnement-échantillon peut nuire fortement à la comparaison de données collectées sur différents appareils de mesure (notamment en raison d'incertitudes sur la température ou sur la pression réelles lors de la mesure). Afin de s'affranchir du rôle de l'environnement dans les mesures XAS et IR effectuées sur $\text{K}_{0,1}\text{CoFe}$, nous avons utilisé une cellule de pression à enclume de diamant pouvant être adaptée à la fois aux lignes de

lumière ODE et SMIS du synchrotron SOLEIL où ont été effectuées les mesures XAS et IR sous pression (Annexes III à V).

L'utilisation d'une cellule unique pour différentes techniques spectroscopiques nécessite cependant de réaliser plusieurs compromis afin de remplir les contraintes spécifiques à chacune de ces techniques. L'accès au rayonnement synchrotron, limité dans le temps, restreint également le nombre d'expériences pouvant être réalisées. Ainsi, parmi les bandes de vibration pertinentes dans l'étude IR du réseau bimétallique de $K_{0,1}CoFe$ ($\nu\{Fe-C\}$, $\nu\{Co-N\}$ et $\nu\{C\equiv N\}$ principalement), seule la bande de vibration $\nu\{Fe-C\}$ a pu être étudiée lors de cette expérience multi-lignes, aussi bien en raison de contraintes techniques que temporelles. En raison de l'absorption due aux diamants dans la cellule de pression, la bande de vibration $\nu\{C\equiv N\}$ n'a pas pu être observée. De plus, la combinaison de détecteurs et de séparatrices utilisées dans le montage expérimental ne nous a pas permis de descendre en-dessous de 380 cm^{-1} , rendant inaccessible l'observation des bandes de vibration $\nu\{Co-N\}$ (voir le Chapitre III pour une attribution de cette bande). Plusieurs solutions peuvent être envisagées afin de lever ces limitations : l'utilisation d'une séparatrice adaptée au lointain IR permettrait d'observer les bandes de vibration $\nu\{Co-N\}$ dans les conditions décrites ci-dessus, sans autre changement d'environnement. Par ailleurs, l'utilisation d'une cellule à enclume de moissanite (une phase cristalline du carbure de silicium, SiC), par exemple, permettrait de s'affranchir des phonons du diamant masquant les bandes de vibration de la liaison $C\equiv N$.

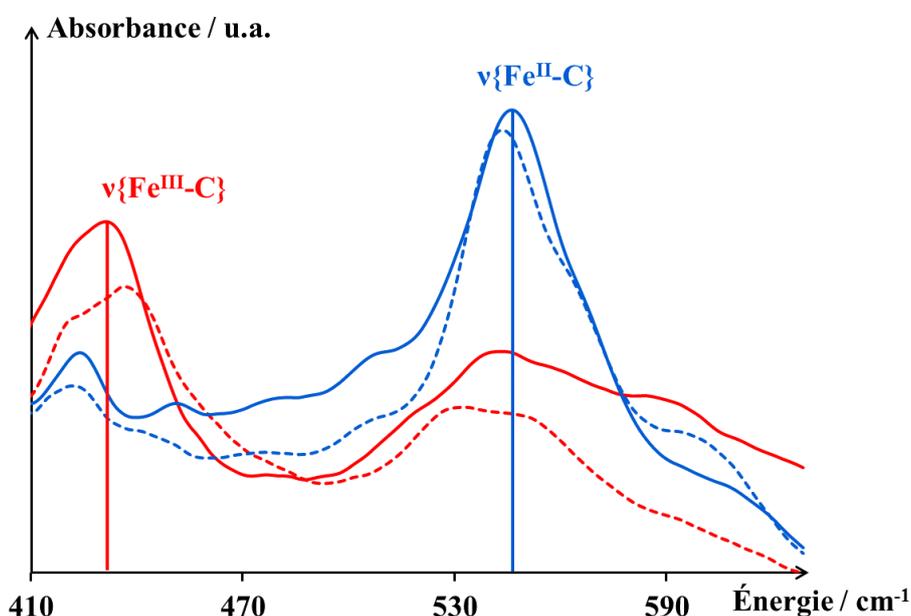


Figure 18 – Évolution du spectre IR de $K_{0,1}CoFe$ sur la gamme des vibrations $\nu\{Fe-C\}$ en fonction de la pression hydrostatique appliquée au composé. Couleurs : $P = 0$ GPa (rouge, continu) ; $P = 0,3$ GPa (rouge, pointillé) ; $P = 1,3$ GPa (bleu, pointillé) ; $P = 2,5$ GPa (bleu, continu).

Afin de contrôler la qualité de cette approche couplée multi-lignes, nous avons dans un premier temps réalisé la commutation induite sous pression $Co^{II}Fe^{III} \rightarrow Co^{III}Fe^{II}$ de l'ABP $K_{0,1}CoFe$ (déjà décrite dans la littérature).^[42, 62] Pour chaque valeur de la pression hydrostatique appliquée à l'échantillon, l'acquisition de spectres a été réalisée successivement sur chacune des deux lignes de lumière sans ouverture de la cellule afin de se placer dans des conditions de mesure rigoureusement identiques. La calibration à l'intérieur de la cellule de pression a été effectuée par suivi des bandes IR du quartz (Annexe IV).^[70] L'effet de l'application d'une pression hydrostatique à l'ABP $K_{0,1}CoFe$ a été étudié par un suivi IR de la bande de vibration $\nu\{Fe-C\}$ (Figure

18) et par spectroscopie XAS au seuil K du cobalt (Figure 19). Une étude complète des bandes de vibration $\nu\{\text{Fe-C}\}$ et $\nu\{\text{Co-N}\}$ au sein des ABP A_xCoFe , ainsi qu'une attribution détaillée de ces bandes, est proposée au Chapitre III.

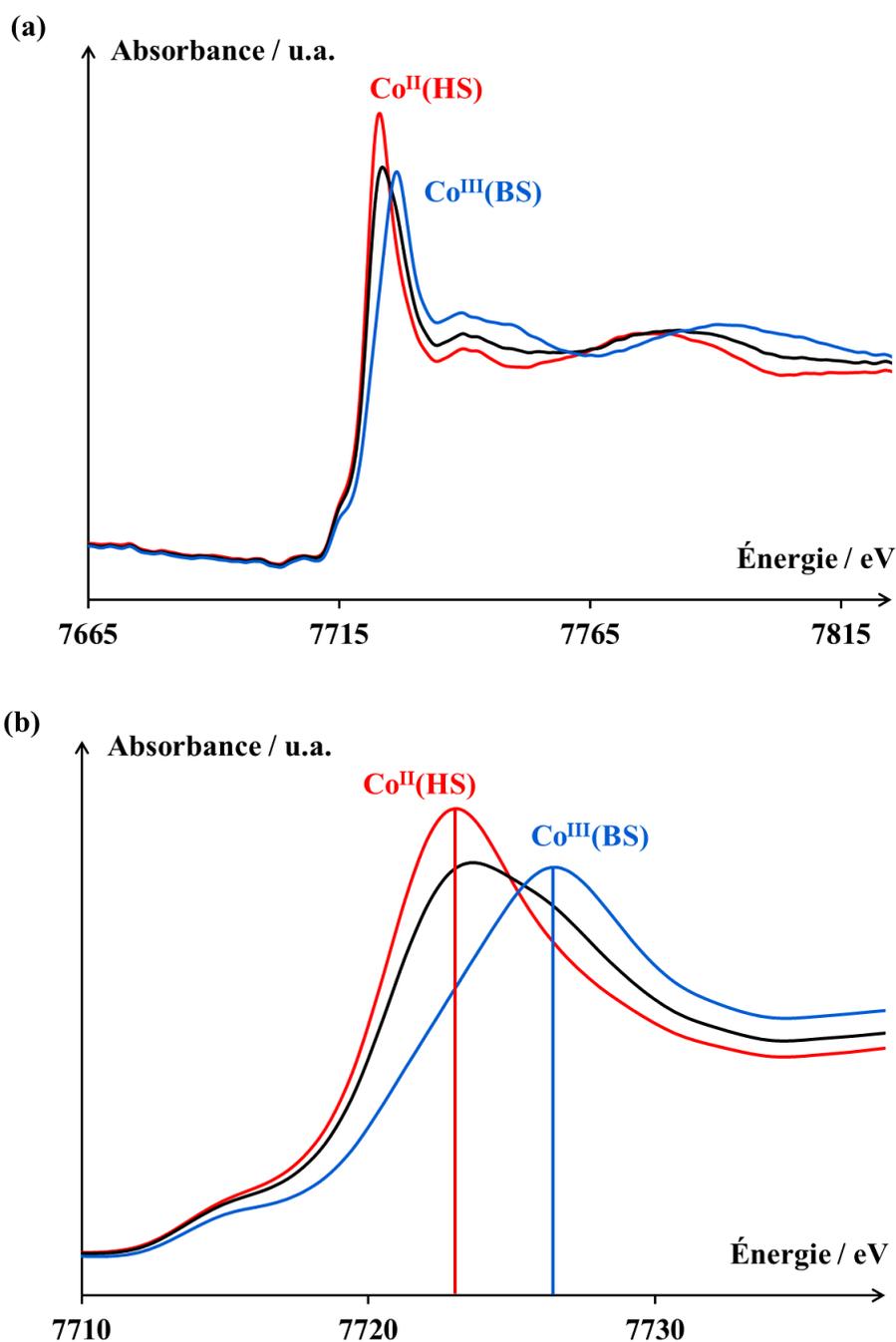


Figure 19 – Évolution du spectre XAS au seuil K du cobalt de $\text{K}_{0.1}\text{CoFe}$ en fonction de la pression hydrostatique appliquée au composé ; (a) spectre XAS ; (b) détail du spectre XANES autour de la raie blanche. Couleurs : $P = 0$ GPa (rouge) ; $P = 1$ GPa (noir) ; $P = 2$ GPa (bleu).

À pression ambiante, le spectre IR de $\text{K}_{0.1}\text{CoFe}$ présente une bande de vibration caractéristique de la liaison $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-C}$ dans un environnement $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ (Annexe III). La bande de vibration $\nu\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{-C}\}$, très minoritaire, indique que la majorité du composé se trouve dans l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$. Ces résultats sont confirmés par les mesures XAS effectuées au seuil K du cobalt : le spectre XAS de $\text{K}_{0.1}\text{CoFe}$ présente majoritairement la

raie blanche caractéristique d'ions $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})$ à pression ambiante. La contribution des ions $\text{Co}^{\text{III}}(\text{BS})$ est alors minimale. Lors de l'application d'une pression hydrostatique, une diminution de l'intensité de la bande IR $\nu\{\text{Fe}^{\text{III}}-\text{C}\}$ est observée tandis que la bande $\nu\{\text{Fe}^{\text{II}}-\text{C}\}$ croît progressivement (Figure 18). Cette transition progressive, centrée autour de $P = 1$ GPa, est également visible en XAS au seuil K du cobalt (Figure 19) : la contribution des ions $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})$ diminue progressivement au profit des ions $\text{Co}^{\text{III}}(\text{BS})$. Pour $P = 1$ GPa, les deux contributions sont bien visibles et révèlent la coexistence des états électroniques $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$. Pour des pressions supérieures à 2 GPa, la transition induite sous pression $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ est totalement terminée ; seules les contributions correspondant à l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ sont visibles en IR comme en XAS. Ces mesures sont en parfait accord avec les études précédentes par DRX de la transition induite sous pression de l'analogue $\text{K}_{0,1}\text{CoFe}$,^[42] confirmant ainsi la reproductibilité de cette expérience et validant le protocole d'étude multi-lignes.

3. Mise en évidence de l'état photo-induit sous pression

L'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ ainsi formé est susceptible d'être photo-commutable, par analogie aux ABP A_xCoFe présentant cet état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ à pression ambiante. Le composé $\text{K}_{0,1}\text{CoFe}$ a été irradié à $P = 2$ GPa grâce à un laser vert ($\lambda = 532$ nm) pendant quelques minutes. Les spectres IR (Figure 20) et XAS au seuil K du cobalt (Figure 21) ainsi obtenus sont présentés ci-après. Au fur et à mesure de l'irradiation, une diminution de l'intensité de la bande de vibration $\nu\{\text{Fe}^{\text{II}}-\text{C}\}$ est observée sur le spectre IR de $\text{K}_{0,1}\text{CoFe}$, ce qui suggère une plus faible contribution de l'état électronique $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$. Le spectre XAS au seuil K du cobalt indique également une disparition progressive de la contribution associée aux ions $\text{Co}^{\text{III}}(\text{BS})$, ce qui confirme la transformation de l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ en un état photo-induit sous pression, noté $(\text{CoFe})_{\text{P}}^*$ par la suite. L'application d'une faible pression hydrostatique à l'ABP $\text{K}_{0,1}\text{CoFe}$ a donc permis l'obtention d'un système photo-commutable à température ambiante.

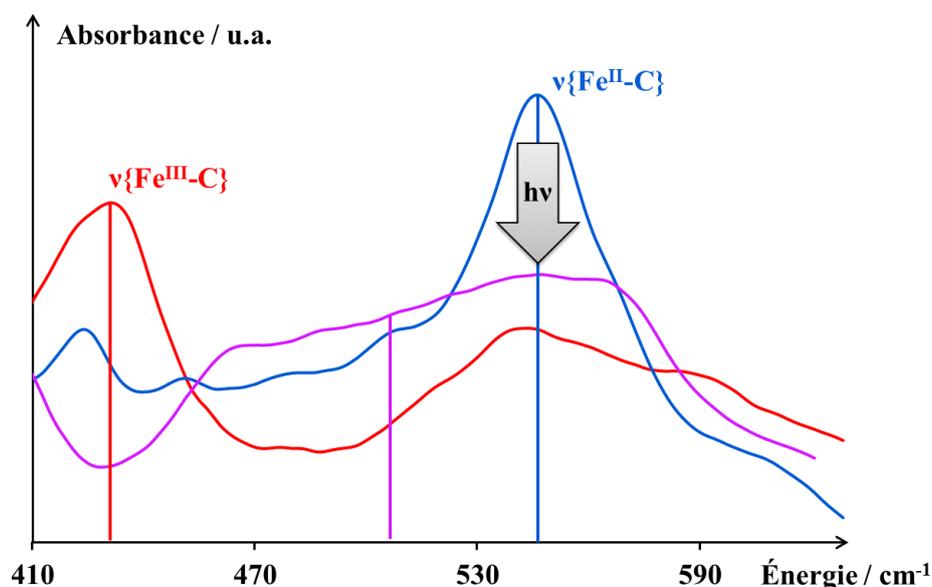


Figure 20 – Évolution du spectre IR de $\text{K}_{0,1}\text{CoFe}$ sur la gamme des vibrations $\nu\{\text{Fe}-\text{C}\}$ lors de l'irradiation du composé sous pression. Couleurs : $P = 0$ GPa (rouge) ; $P = 2$ GPa (bleu) ; $P = 2$ GPa + irradiation (violet).

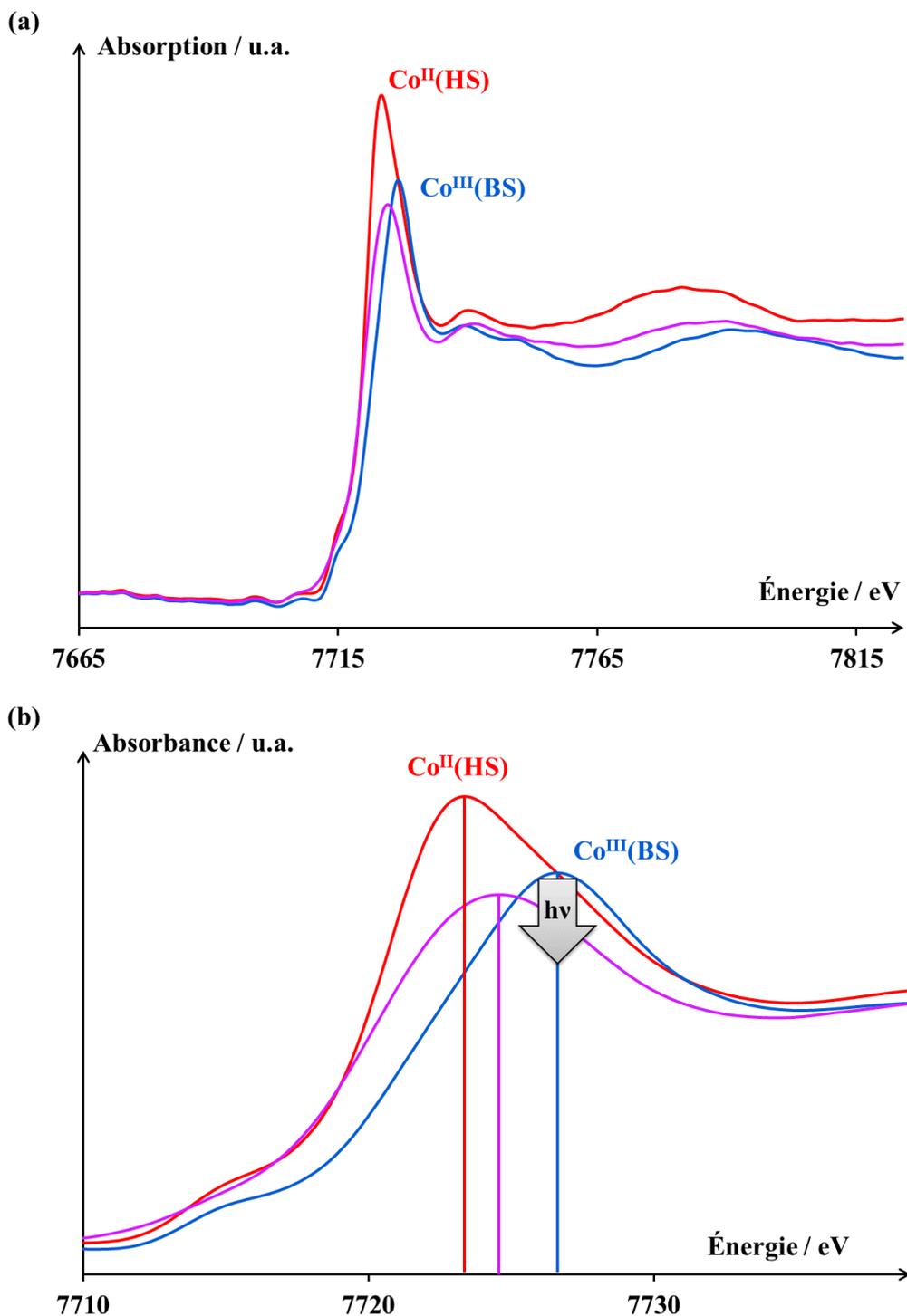


Figure 21 – Évolution du spectre XAS au seuil K du cobalt de $K_{0,1}\text{CoFe}$ lors de l'irradiation du composé sous pression ; (a) spectre XAS complet (XANES + EXAFS) ; (b) détail du spectre XANES autour de la raie blanche. Couleurs : P = 0 GPa (rouge) ; P = 2 GPa (bleu) ; P = 2 GPa + irradiation (violet).

La nature de l'état $(\text{CoFe})_P^*$ est cependant intrigante. Le spectre IR de $K_{0,1}\text{CoFe}$ dans l'état $(\text{CoFe})_P^*$ présente une unique contribution très large pour la bande $\nu\{\text{Fe-C}\}$. La position en énergie de cette bande de vibration est intermédiaire entre celles des bandes $\nu\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{-C}\}$ (caractéristique de l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$) et $\nu\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{-C}\}$ (caractéristique de l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$). Enfin, cette bande de vibration large n'est pas reproductible par une

combinaison linéaire des deux contributions associées aux états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$, contrairement à ce qui peut être observé lors de transitions partielles, qu'elles soient thermiquement induites, induites sous pression ou photo-induites (ce point est illustré notamment au Chapitre III lors de l'attribution détaillée des bandes de vibration IR $\nu\{\text{métal-ligand}\}$ au sein des ABP). De la même manière, le spectre XAS au seuil K du cobalt de $\text{K}_{0,1}\text{CoFe}$ dans l'état $(\text{CoFe})_{\text{P}}^*$ présente une raie blanche bien définie, symétrique et d'énergie intermédiaire à celles des raies caractéristiques des états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$. Ce signal XAS ne peut pas être reproduit par une combinaison linéaire des deux contributions associées au cation cobalt dans les états $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})$ (caractéristique de l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$) et $\text{Co}^{\text{III}}(\text{BS})$ (caractéristique de l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$), contrairement à ce qui est observé lors de la transition induite sous pression $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ (Figure 19b). De la même manière, le spectre XAS au seuil K du fer de $\text{K}_{0,1}\text{CoFe}$ dans l'état $(\text{CoFe})_{\text{P}}^*$ présente une contribution unique, différente de celle de l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$.^[71] Ces données IR et XAS indiquent clairement que l'état photo-induit $(\text{CoFe})_{\text{P}}^*$ est différent à la fois des états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$.

Afin d'écartier toute possibilité de dégradation de l'échantillon lors de l'irradiation, plusieurs paramètres ont été contrôlés. Des études précédentes montrent que l'application d'une pression trop forte aux ABP A_xCoFe peut conduire au piégeage irréversible du système dans l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ en détériorant la structure de l'ABP. Cependant, de telles observations ont été effectuées pour des pressions bien supérieures à celles utilisées ici (la pression critique de dégradation de l'échantillon est estimée entre 5 et 10 GPa environ). Le spectre XAS au seuil K du cobalt du composé $\text{K}_{0,1}\text{CoFe}$ dans l'état $(\text{CoFe})_{\text{P}}^*$ (Figure 21) ne présente ni un effondrement de la raie blanche, ni l'apparition d'un pré-seuil, tous deux caractéristiques de l'amorphisation du système. Le spectre XAS au seuil K du fer confirme cette absence de pré-seuil et d'effondrement de la raie blanche.^[71] L'hypothèse d'une dégradation du composé sous l'effet de la pression peut donc être, *a priori*, écartée.

L'utilisation du rayonnement synchrotron peut également endommager certains ABP, ou encore déclencher une transition photo-induite $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ lorsque celle-ci est possible (par exemple à basse température dans les systèmes de la famille A_2CoFe).^[56, 63-64] Le rayonnement X polychromatique utilisé lors d'une étude XAS est en effet particulièrement énergétique et le faisceau synchrotron doit être atténué afin de conserver un flux de photons incidents inférieur au seuil de photo-dégradation de l'échantillon (il est nécessaire de déterminer ce seuil lors de chaque expérience, celui-ci dépendant à la fois de la nature de l'échantillon, de l'intensité du faisceau et de l'environnement-échantillon). Afin d'étudier la photo-dégradation de l'ABP $\text{K}_{0,1}\text{CoFe}$ lors de son exposition à un fort rayonnement X, l'échantillon a été soumis au rayonnement synchrotron non-atténué. L'effet de la photo-dégradation est immédiat dans ce cas : après quelques minutes, le spectre XAS présente l'effondrement de la raie blanche et l'apparition d'un pré-seuil, tous deux caractéristiques de l'amorphisation du composé. Les signatures initiales de l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ ne sont pas retrouvées après atténuation du faisceau, ce qui traduit une dégradation irréversible de l'échantillon. Le spectre de $\text{K}_{0,1}\text{CoFe}$ dans l'état $(\text{CoFe})_{\text{P}}^*$ ne présentant aucune de ces caractéristiques, la photo-dégradation de l'échantillon peut également être écartée. En conclusion, l'état $(\text{CoFe})_{\text{P}}^*$ est un état stable de $\text{K}_{0,1}\text{CoFe}$, différent des états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$, qui n'est pas associé à une amorphisation du composé. Ce travail révèle donc l'existence d'une multistabilité électronique au sein de l'ABP $\text{K}_{0,1}\text{CoFe}$ faisant apparaître (au moins) trois états distincts.

4. Nature de l'état photo-induit sous pression

D'autres analyses sont nécessaires afin de préciser la nature exacte de l'état $(\text{CoFe})_{\text{P}}^*$. Tout d'abord, une étude par DRX sous pression permettrait de confirmer la conservation de la cristallinité de l'ABP $\text{K}_{0,1}\text{CoFe}$ dans l'état $(\text{CoFe})_{\text{P}}^*$, ce que laisse supposer le spectre XAS au seuil K du cobalt (Figure 21). De plus, l'étude IR des bandes de vibration $\nu\{\text{Co-N}\}$ et $\nu\{\text{C}\equiv\text{N}\}$ fournirait d'avantage d'informations concernant ces deux liaisons au sein de l'état $(\text{CoFe})_{\text{P}}^*$ (des solutions techniques permettant d'envisager ces expériences ont été discutées précédemment). Dans cette optique, un projet devrait être déposé auprès du synchrotron SOLEIL afin de coupler DRX (ligne PSICHÉ), IR (ligne SMIS) et XAS (ligne ODE) afin de permettre la caractérisation complète de l'état $(\text{CoFe})_{\text{P}}^*$.

Malgré les informations limitées dont nous disposons, quelques hypothèses peuvent être avancées concernant la nature de l'état $(\text{CoFe})_{\text{P}}^*$. Tout d'abord, la forme bien symétrique de la raie blanche observée en XAS au seuil K du cobalt indique une seule contribution venant des cations cobalt, et donc un unique état électronique pour ceux-ci, différent de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})$ comme de $\text{Co}^{\text{III}}(\text{BS})$. La bande IR correspondant à la vibration $\nu\{\text{Fe-C}\}$, particulièrement large dans l'état $(\text{CoFe})_{\text{P}}^*$, rappelle celles observées pour les vibrations $\nu\{\text{M-O}\}$ dans des oxydes, associées à une forte délocalisation de la densité électronique dans ces systèmes. Une interprétation possible, tenant compte de ces deux résultats, consiste à décrire le système sous la forme d'enchaînements $\text{Co}^{(3-\delta)}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}^{(2+\delta)}$ (δ compris entre 0 et 1) dans lesquels les centres métalliques possèdent des degrés d'oxydation formels non-entiers. Ce type de systèmes présentant des degrés d'oxydation intermédiaire, dits « à valence mixte de classe III » dans la nomenclature de Robin & Day,^[72] a déjà été mis en évidence dans la littérature, notamment dans le cas de systèmes symétriques (le cas de l'ion de Creutz-Taube, présentant des cations ruthénium au degré d'oxydation formel « +2,5 », constitue un exemple marquant de cette famille).^[73-74] La Figure 22 résume schématiquement le comportement électronique des trois grandes classes de composés à valence mixte, selon la nomenclature de Robin & Day.

Bien que les états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ de $\text{K}_{0,1}\text{CoFe}$ permettent d'identifier clairement les degrés d'oxydation formels des centres métalliques (par rapport aux monomères de référence $[\text{Co}(\text{OH}_2)]^{k+}$ d'une part, et $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{j-}$ d'autre part), cette distinction n'est plus possible dans l'état $(\text{CoFe})_{\text{P}}^*$ en raison de ses signatures IR et XAS intermédiaires. En termes de nomenclature des composés à valence mixte, la multistabilité issue de l'existence des états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$, $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ et $(\text{CoFe})_{\text{P}}^*$ au sein de $\text{K}_{0,1}\text{CoFe}$ serait donc le résultat d'une transition $\{\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}} / \text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\} \rightarrow (\text{CoFe})_{\text{P}}^*$ depuis un composé à valence mixte de classe II (présentant deux états électroniques distincts, fortement localisés) vers un composé à valence mixte de classe III (pour lequel un seul état électronique délocalisé est observé). Ce type de transition électronique serait le premier exemple, à notre connaissance, d'une « transition de classe de Robin & Day ». Cette hypothèse reste, à l'heure actuelle, à prendre avec beaucoup de précautions ; plus de données expérimentales concernant l'état $(\text{CoFe})_{\text{P}}^*$ sont nécessaires avant de pouvoir statuer définitivement sur la nature de cet état.

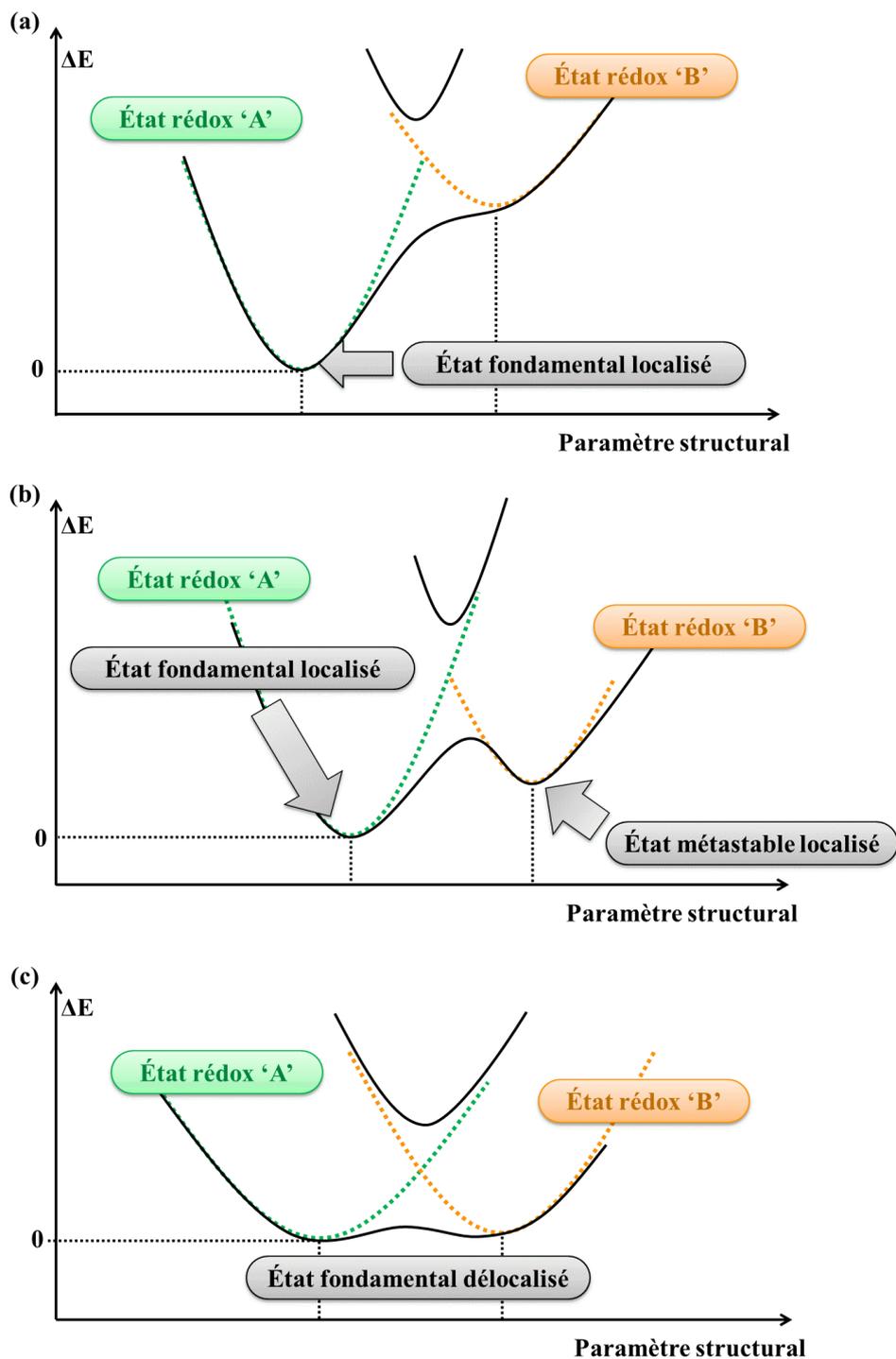


Figure 22 – Représentation schématique des différentes classes de composés à valence mixte selon la nomenclature de Robin & Day. Les puits de potentiel correspondant à chacun des deux états rédox localisés (présentant des degrés d'oxydation entiers) du système mis en jeu (par exemple, Co(II)Fe(III) et Co(III)Fe(II) dans le cas des ABP A_xCoFe) sont représentés par des traits pointillés. L'état électronique du système complet, combinaison linéaire de ces deux états rédox localisés, est représenté par un trait plein. (a) Composés de classe I : la stabilité relative des deux états rédox est très différente. L'état fondamental du système possède un caractère très fortement localisé (sur un seul état rédox). (b) Composés de classe II : la différence de stabilité relative entre les deux états rédox est moins marquée. L'état fondamental du système possède un caractère fortement localisé (sur un seul état rédox). La faible différence d'énergie entre les deux états rédox du système permet d'observer un état métastable, lui aussi localisé sur un état rédox (c'est, par exemple, le cas de l'ABP Na_2CoFe). (c) Composés de classe III : l'état fondamental du système présente une très forte délocalisation sur les deux états rédox localisés. La définition de degrés d'oxydation formels entiers n'est plus possible (ce pourrait être le cas de l'ABP $\text{K}_{0,1}\text{CoFe}$ sous pression après irradiation).

Conclusions

Dans ce premier chapitre, nous avons abordé la question de la stabilité relative des états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ dans les ABP A_xCoFe . Nous avons montré, qualitativement, que la position relative en énergie de ces deux états pouvait être contrôlée par des paramètres chimiques (quantité de cations alcalins) ou physiques (température, pression), ceux-ci permettant de moduler l'interaction entre les centres métalliques de l'ABP. L'utilisation de la lumière permet de peupler l'état métastable $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ du système, à condition que la température du système ne suffise pas à passer la barrière énergétique associée à sa relaxation thermique vers l'état fondamental $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$.

L'application de ces principes à l'analogue $\text{K}_{0,1}\text{CoFe}$ a permis un contrôle de l'état électronique fondamental du système par application d'une pression hydrostatique. La transition induite sous pression $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$, précédemment décrite dans la littérature, a été suivie par le couplage de techniques IR et XAS sur synchrotron. L'irradiation de l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ induit sous pression a permis l'obtention d'un état photo-induit $(\text{CoFe})_{\text{P}}^*$, différent des états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$. Cette photo-commutation sous pression constitue une approche originale de la préparation de commutateurs électroniques à température ambiante.

Enfin, la nature de l'état photo-induit sous pression $(\text{CoFe})_{\text{P}}^*$ a été discutée. L'hypothèse d'une « transition de classe de Robin & Day » a été proposée afin de rendre compte de la multistabilité électronique, reposant sur les trois états électroniques $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$, $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ et $(\text{CoFe})_{\text{P}}^*$, observée dans l'analogue $\text{K}_{0,1}\text{CoFe}$. Une étude structurale et spectroscopique plus approfondie de l'état $(\text{CoFe})_{\text{P}}^*$ serait cependant nécessaire afin de caractériser la nature exacte de cet état. La spectroscopie Raman pourrait ainsi offrir une approche complémentaire à la spectroscopie IR dans l'étude des états électroniques $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$, $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ et $(\text{CoFe})_{\text{P}}^*$.

Chapitre II

Rationalisation du rôle du pont cyanure dans les propriétés électroniques des analogues du bleu de Prusse : une approche théorique

Introduction

Dans le Chapitre I, le rôle central de l'interaction entre les cations cobalt et fer du réseau bimétallique dans les propriétés électroniques des ABP $A_x\text{CoFe}$ a été mis en avant. Si quelques notions, très qualitatives, ont pu être mises en évidence (une interaction marquée entre les centres métalliques de l'enchaînement $\text{Co-N}\equiv\text{C-Fe}$ favorise l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$), la nature précise de cette interaction reste à définir.

Ce second chapitre propose une étude de l'interaction entre les centres métalliques le long de l'enchaînement $\text{M-N}\equiv\text{C-M}'$ afin de mieux comprendre quel est le rôle du pont cyanure dans les propriétés électroniques des ABP $A_x\text{MM}'$. Afin de distinguer le rôle des différents paramètres physico-chimiques à l'origine de cette interaction, un modèle théorique *ab initio* reposant sur la description de l'environnement local des cations métalliques de l'enchaînement $\text{M-N}\equiv\text{C-M}'$ est proposé.

Cette description théorique du système est tout d'abord mise à l'épreuve sur la famille des ABP $A_x\text{CoFe}$, permettant non seulement de reproduire les propriétés électroniques de cette classe de composés, mais également d'expliquer l'origine de leurs propriétés de commutation. L'utilisation de ce modèle théorique est ensuite étendue à une très large gamme d'ABP $A_x\text{MM}'$ afin de rationaliser les comportements électroniques observés dans toute cette famille de composés.

Finalement, la nature de la liaison M-N dans l'enchaînement $\text{M-N}\equiv\text{C-M}'$ est discutée. À l'aide des résultats obtenus au cours de l'approche théorique, les différentes contributions responsables des propriétés électroniques du pont cyanure sont identifiées.

I. Nature des liaisons métal-ligand dans l'enchaînement M-N≡C-M'

1. Quelques propriétés des enchaînements M-N≡C-M'

L'enchaînement M-N≡C-M', constituant le motif de base des ABP, est présent au sein de systèmes extrêmement variés : on peut trouver le pont cyanure dans des systèmes biologiques,^[75] dans des matériaux pour l'énergie,^[76-78] ou encore dans des systèmes magnétiques commutables.^[79-80] Les enchaînements M-N≡C-M' sont historiquement associés au développement d'aimants à température ambiante.^[44-45, 51-52] Cette utilisation du pont cyanure dans le contrôle de propriétés magnétiques a depuis été étendue à la conception de molécules-aimants^[81] ou encore de chaînes-aimants.^[82] La mise en évidence en 1996 de la photo-commutation de l'ABP K_{0,6}CoFe par le groupe d'Hashimoto^[30] a marqué le début de l'élaboration de systèmes commutables et photo-commutables construits à partir de l'enchaînement M-N≡C-M', d'abord sous forme de systèmes étendus^[30-32, 41, 54] puis, plus récemment, moléculaires.^[83-84]

Le motif M-N≡C-M' est présent dans des systèmes de dimensionnalités et de nucléarités très variées. Le motif M-N≡C-M' peut ainsi être rencontré au sein de systèmes binucléaires,^[85-88] tétranucléaires,^[84, 89-92] octanucléaires,^[83, 93] de clusters de petites dimensions,^[81, 94] de chaînes unidimensionnelles^[80] ou enfin de systèmes étendus.^[95-97] Cette grande variabilité, aussi bien de la forme que de la composition chimique des systèmes comprenant ce motif M-N≡C-M' se traduit par une multitude d'environnement chimiques pour les cations métalliques M et M' constituant cet enchaînement (Figure 23). Malgré ces environnements très différents, certaines propriétés électroniques sont communes à plusieurs de ces systèmes. Par exemple, la commutation électronique entre les états **Co^{II}Fe^{III}** et **Co^{III}Fe^{II}** décrite au Chapitre I peut être observée aussi bien dans des systèmes moléculaires tétranucléaires^[84, 98] ou octanucléaires,^[83] que dans des systèmes étendus.^[30-31] L'enchaînement Co-N≡C-Fe constituant le seul dénominateur commun à tous ces systèmes, il peut sembler raisonnable d'attribuer l'origine de ces propriétés électroniques communes à ce seul motif.

Cette conservation des propriétés de commutation, quel que soit l'environnement de l'enchaînement M-N≡C-M', peut également être observée pour d'autres couples de métaux M et M' (par exemple pour les couples Mn/Fe^[41, 54] ou Co/Os).^[32] Le pont cyanure semble donc jouer un rôle central dans les propriétés de commutation de l'enchaînement M-N≡C-M', quelle que soit la nature des métaux M et M'. Cette brève revue de littérature permet de mettre en avant un point essentiel : les propriétés de commutation (TS, TC, etc.) reposant sur l'enchaînement M-N≡C-M' présentent avant tout un caractère très local, porté principalement par le pont cyanure.

Cette 'localité' des propriétés de commutation du motif M-N≡C-M' a par ailleurs été mise en évidence dans plusieurs études expérimentales. Dans les ABP commutables A_xCoFe, des études de dilution lors desquelles les cations cobalt (resp. fer) sont progressivement remplacés par des cations zinc ou nickel (resp. cobalt) ont démontré que les paires commutables Co^{II/III}-N≡C-Fe^{III/II} restent toujours actives, même dans des environnements très déformés par la présence de paires non-commutables telles que Zn^{II}-N≡C-Fe^{III} ou Ni^{II}-N≡C-Fe^{III} (resp. Co^{II}-N≡C-Co^{III}). Ainsi, les propriétés de l'enchaînement M-N≡C-M' sont conservées malgré des modulations très importantes, aussi bien chimiques que structurales, de son environnement. C'est à

partir de cette hypothèse d'une faible sensibilité du motif $M-N\equiv C-M'$ à son environnement que nous avons élaboré un modèle d'étude du pont cyanure.^[65-66]

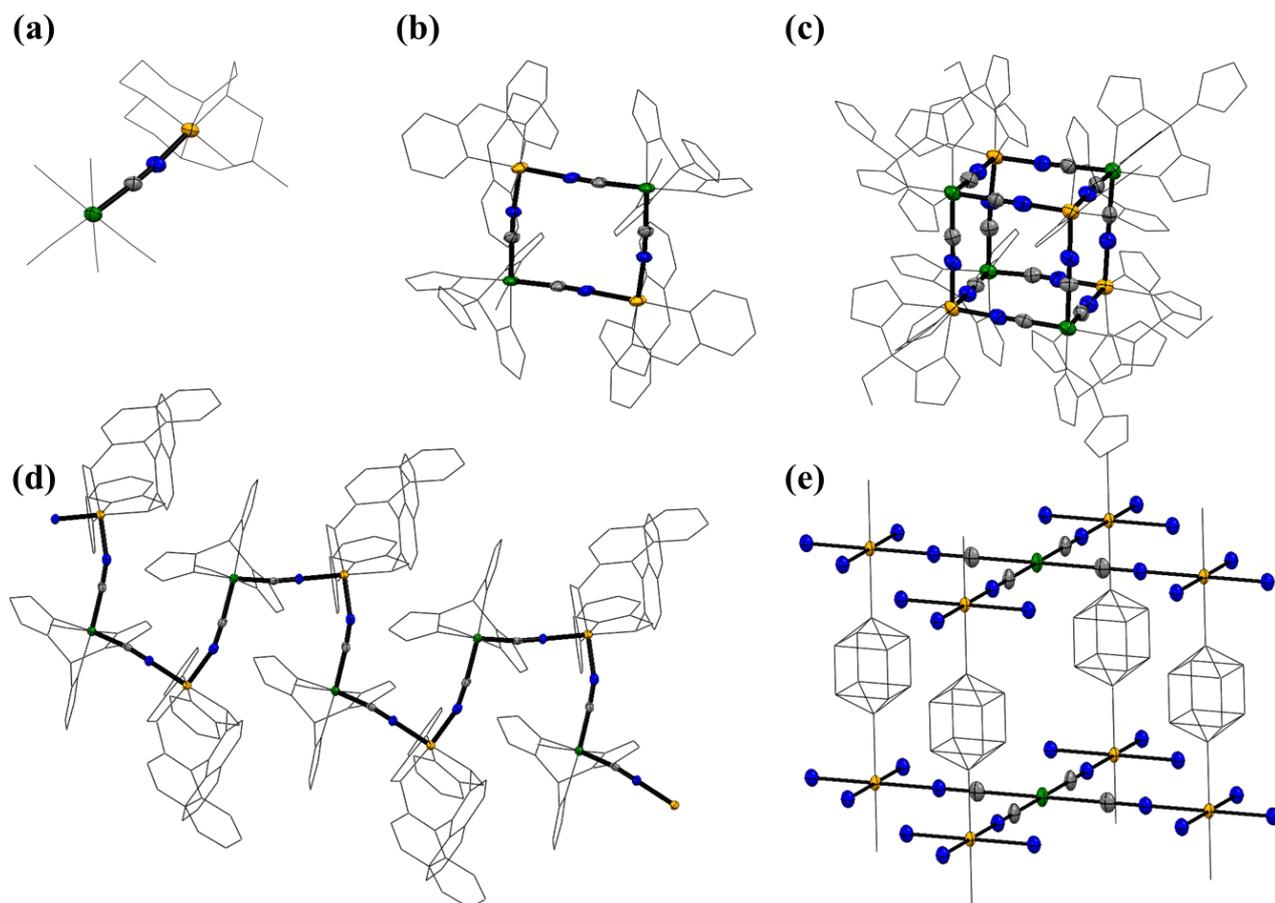


Figure 23 – Mise en évidence du motif $M-N\equiv C-M'$ dans différents systèmes extraits de la littérature. Exemple de composés (a) binucléaire,^[87] (b) tétranucléaire,^[92] (c) octanucléaire,^[83] (d) de chaîne unidimensionnelle^[80] et (e) de réseau tridimensionnel.^[99]
Couleurs : M (orange), M' (vert), C (gris), N (bleu).

2. Nature controversée de la liaison $M-N$

Le ligand cyanure est connu pour son mode de coordination préférentiel par son atome de carbone. L'entité $\{M'(CN)_n\}$ ainsi formée est particulièrement stable ; en conséquence, la littérature comprend de nombreux exemples de complexes du type $[M'(CN)_6]^{z-}$ dont les propriétés structurales^[100-101] et électroniques^[102-104] sont aujourd'hui bien appréhendées. En raison de ce mode préférentiel de coordination du ligand cyanure par son atome de carbone, aucune donnée expérimentale n'est accessible concernant les complexes du type $[M(NC)_6]^{z-}$ (dans ce mode de coordination par l'atome d'azote, le ligand '-NC' est appelé 'isocyanure').

Bien que le ligand isocyanure soit peu discuté dans la littérature, d'autres ligands azotés (comme les ligands pyridine, bipyridine, éthylènediamine, etc.) sont connus, notamment dans le domaine de la TS. L'électronégativité de l'atome d'azote ($\chi_N = 3,04$) est en effet intermédiaire entre celle de l'atome de carbone ($\chi_C = 2,55$) et celle de l'atome d'oxygène ($\chi_O = 3,44$).^[105] En conséquence, ces ligands azotés sont à l'origine de paramètres de champ cristallin intermédiaires (de l'ordre de l'énergie d'appariement des électrons des

métaux de transition de la première série), les plaçant entre les ligands carbonés à champ fort (comme les ligands cyanure, carbonyle, etc.) et les ligands oxygénés à champ faible (comme les ligands aqua, acétate, oxalate, etc.). Ces valeurs intermédiaires du paramètre de champ cristallin ont été mises à contribution pour l'élaboration de complexes à TS (dont le complexe *cis*-[Fe(phen)₂(NCS)₂], particulièrement étudié dans la littérature, présentant une sphère de coordination du type {FeN₆}).^[106-107] Le rôle du ligand isocyanure dans le contrôle du champ cristallin exercé sur un centre métallique est également illustré par les ABP présentant une TS (sans TC), comme par exemple l'analogue Cs₄FeCr.^[27, 108-109]

Par ailleurs, le ligand (iso)cyanure a également été utilisé dans l'élaboration de composés binucléaires pour lesquels le transfert partiel entre un couple donneur-accepteur de métaux de transition est assuré par le pont cyanure.^[110-111] Ces travaux mettent en avant le rôle primordial du pont cyanure dans la redistribution de charge de sein de ce type d'édifice Ce rôle du pont cyanure dans le contrôle de la densité électronique portée par les centres métalliques est illustré par les ABP présentant un TC (sans TS), comme par exemple les analogues Rb₃₋₄MnFe.^[55]

Dans le cas d'ABP présentant à la fois un TC et une TS, comme par exemple les analogues de la série A_xCoFe ou encore l'ABP A₀CoOs,^[32] ces deux propriétés électroniques du pont cyanure (modification du champ cristallin et redistribution électronique) peuvent entrer en compétition dans la modulation du potentiel rédox des couples M^{III}/M^{II} et M'^{III}/M'^{II}, à l'origine de la transition électronique. En conséquence, la nature de la liaison M-N au sein de tels édifice, et son rôle quant à la transition électronique, sont très controversés : différentes modélisation de cette liaison sont proposées dans la littérature, reposant soit sur la discussion du paramètre de champ cristallin Δ_o,^[56-57] soit sur l'étude de l'évolution du potentiel rédox des centres métalliques M et M' associée la redistribution de densité électronique le long du pont cyanure.^[58] Afin de mieux comprendre les phénomènes électroniques au sein de l'enchaînement M-N≡C-M', une meilleure connaissance théorique et expérimentale de cette liaison M-N est nécessaire. Nous avons donc souhaité étudier, sur un pied d'égalité, ces deux paramètres électroniques (paramètre de champ cristallin et redistribution de la densité électronique) au sein de l'édifice {M(NC)₆}.

II. Élaboration du modèle d'étude

1. Environnement local des cations métalliques

Dans les systèmes construits autour de l'enchaînement M-N≡C-M', l'environnement local de chaque cation métallique peut varier fortement (comme illustré dans la Figure 23). Afin de pouvoir étudier le rôle de la seule liaison M-N dans les propriétés de l'enchaînement M-N≡C-M', un contrôle de la sphère de coordination du cation M est nécessaire. Au regard de cette contrainte, les ABP constituent le système idéal pour l'étude de cette liaison M-N :

- Les ABP forment une vaste famille de composés isostructuraux formés à partir d'enchaînements M-N≡C-M' linéaires, comme indiqué dans le Chapitre d'introduction générale. Ainsi, la nature et le degré d'oxydation des cations M et M' peuvent être modulés à l'envi tout en gardant une même structure, ce qui n'est pas le cas de la plupart des composés moléculaires.
- Dans les ABP, le cation M' est toujours entouré de six ligands cyanure formant l'entité stable {M'(CN)₆} décrite précédemment. Les propriétés de ce motif sont parfaitement connues (ce qui n'est pas le cas des briques du type {M'(CN)₃L₃} utilisées dans l'élaboration de certains composés moléculaires ; voir la Figure 23).
- En raison de la présence de lacunes en entités {M'(CN)₆} dans les ABP, la sphère de coordination moyenne du cation M est composée d'un mélange de molécules d'eau et de ligands isocyanure (Figure 24). Étant donnée la composition chimique A_xM₄[M'(CN)₆]_{4(k+(x/4))j}·nH₂O d'un ABP A_xMM' (voir le Chapitre d'introduction générale), la sphère de coordination du cation M s'exprime donc sous la forme {M(NC)_y(OH₂)_{(6-y)}} où $y = 6(k+(x/4))/j$. En conséquence, pour un couple de précurseurs [M(OH₂)₆]^{k+} et [M'(CN)₆]^{j-} donné (autrement dit, pour un choix donné de la nature et du degré d'oxydation des cations M et M'), la composition chimique de la sphère de coordination du cation M est totalement déterminée par la quantité x de cations alcalins insérés dans l'ABP. Le contrôle de la stœchiométrie des ABP permet donc de choisir finement la composition chimique de la sphère de coordination du cation M. Les données expérimentales concernant les cations métalliques hydratés [M(OH₂)₆]^{k+} sont abondantes dans la littérature, aussi bien sur un plan structural^[112-120] que spectroscopique^[121] ou électrochimique.^[122] Le ligand H₂O, essentiellement σ-donneur, est particulièrement bien connu. Par différence, le rôle du ligand isocyanure dans les propriétés de l'entité {M(NC)_y(OH₂)_{(6-y)}} peut donc être facilement identifié.
- Dans le cas des systèmes moléculaires, la nature du solvant (polarité, hydrophobicité, etc.) peut influencer de manière très marquée les propriétés électronique de l'enchaînement M-N≡C-M'.^[98, 111] L'utilisation d'un système étendu, tel que les ABP, permet d'étudier le pont cyanure sans que les propriétés électroniques de celui-ci ne soient perturbées par la nature du solvant.
- Enfin, la littérature concernant les ABP est particulièrement abondante, ce qui constitue une grande quantité de données expérimentales disponibles pour l'étude de la liaison M-N.

2. Méthodes et paramètres de calcul employés

La littérature relative aux ABP comprend de nombreuses études théoriques centrées sur la description des propriétés magnétiques ou photo-magnétiques de la paire M/M' . La plupart de ces travaux mettent en œuvre des méthodes de calcul de type DFT au sein desquelles le réseau bimétallique est représenté en termes de monomères,^[68, 123-124] de paires^[53, 125-128] ou directement à l'échelle d'un réseau étendu.^[69, 128-134] Ces calculs permettent non seulement de décrire de nombreuses propriétés électroniques et structurales (constante de couplage magnétique,^[53, 125-127, 134] spectre IR,^[128] etc.) de ces systèmes, mais également d'étudier les mécanismes relatifs à la thermo- et photo-transition dans le cas d'analogues commutables.^[129-131, 133] Néanmoins, ces approches théoriques nécessitent l'optimisation préalable de paramètres de calcul dans le cas de fonctionnelles hybrides^[131, 135] ou dans celui de fonctionnelles du type GGA+U (paramètre de Hubbard),^[130, 133] ces paramètres devant *a priori* être ré-optimisés lors d'un changement du système d'étude. Afin de s'affranchir de cette contrainte, nous avons préféré, dans le cadre de ce travail, utiliser des méthodes de calcul *ab initio* reposant sur un calcul explicite de la fonction d'onde du système.

Afin de mieux appréhender les propriétés électroniques de l'enchaînement $M-N\equiv C-M'$, nous souhaitons étudier simultanément le rôle de la redistribution de la densité électronique le long du pont ainsi que celui du champ cristallin. Pour ce faire, l'entité $\{M(NC)_y(OH_2)_{(6-y)}\}$, présente dans les ABP A_xMM' , constitue une excellente sonde pour la liaison M-N. Au vu de la nature des propriétés électroniques des ABP, fortement localisées sur l'enchaînement $M-N\equiv C-M'$, ce fragment $\{M(NC)_y(OH_2)_{(6-y)}\}$ a donc été étudié par l'intermédiaire du monomère $[M(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{k+}$ dans le cadre de ce travail. Ce type de description monomérique des ABP a déjà été envisagé dans la littérature, aussi bien dans le cadre de calculs DFT^[68, 123-124] que dans celui d'approches reposant sur une description explicite de la fonction d'onde de ces systèmes.^[136-137] Dans le monomère $[M(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{k+}$, des atomes d'hydrogène ont été ajoutés aux ligands isocyanure afin de compenser la charge lors de la substitution des molécules d'eau par ces ligands isocyanure au cours de la formation des ABP. Dans la série $[M(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{k+}$, le centre métallique M présente ainsi le même degré d'oxydation formel « $+k$ » quelle que soit la valeur de y . Ce degré d'oxydation du cation M peut être modulé en changeant la charge totale du monomère.

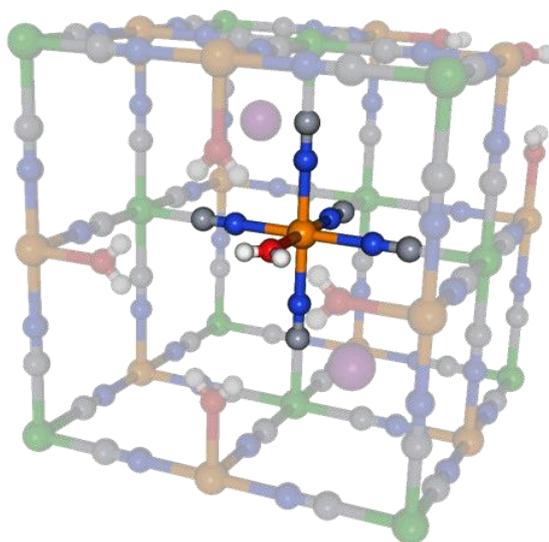


Figure 24 – Mise en évidence d'une entité $\{M(NC)_y(OH_2)_{(6-y)}\}$ (ici, $y = 5$) dans un ABP A_xMM' .
Couleurs : M (orange), M' (vert), C (gris), N (bleu), O (rouge), H (blanc), A (violet).

L'étude des propriétés électroniques du monomère $[M(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{k+}$ se divise en trois étapes :

- (1) L'optimisation géométrique du monomère permet l'étude de ses propriétés structurales ;
- (2) Le calcul de l'état de spin du cation M permet l'étude du champ cristallin exercé par les ligands au sein de ce monomère ;
- (3) Le calcul du potentiel rédox associé au cation M permet l'étude de la redistribution de la densité électronique au sein de ce monomère.

Afin de pouvoir traiter ces trois aspects du monomère $[M(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{k+}$, des méthodes de calcul *ab initio* reposant sur un traitement explicite de la fonction d'onde du système ont été retenues dans cette étude. Une brève introduction aux méthodes de calcul *ab initio* utilisées lors de ce travail est proposée en annexe (Annexe VI). Après une description préliminaire à un niveau de calcul CASSCF (« Complete Active Space – Self-Consistent Field »), la corrélation dynamique au sein des monomères $[M(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{k+}$ a été introduite par la méthode CASPT2 (« Complete Active Space – Perturbation Theory 2nd order »). Ces calculs ont été effectués au moyen du logiciel MOLCAS (version 7.2).^[138]

De nombreuses études ont démontré la pertinence des approches post-Hartree-Fock (HF) de type « Complete Active Space » (CAS) dans la détermination des propriétés électroniques de structures de taille réduite. Dans ce type de description, le choix de l'espace actif (CAS) est primordial. Le CAS minimal est analogue à celui utilisé dans une approche de type « champ cristallin » : la fonction d'onde est définie comme une combinaison linéaire de déterminants de Slater construits à partir des différentes occupations des cinq OM métalliques (issues des cinq OA *nd* du cation métallique, voir la Figure 31). Cet espace actif minimal, comprenant *m* électrons (où *m* dépend de la nature et du degré d'oxydation du cation métallique et peut être déterminé, par exemple, par un décompte électronique effectué dans le modèle ionique ou dans le modèle de Green)^[139] dans 5 orbitales est noté de manière canonique CAS[*m*,5]. Si cette description du système est, *a priori*, suffisante pour rendre compte de manière qualitative de ses propriétés électroniques, une extension de ce CAS est nécessaire afin d'atteindre une précision dite 'spectroscopique'. En accord avec la littérature traitant de la description de complexes octaédriques dans une approche post-HF,^[103] le CAS[*m*,5] a donc été étendu au CAS[*(m+4)*,12] canonique comprenant :

- Les cinq OM métalliques *nd* décrites précédemment, correspondant aux OM de valence du complexe (essentielle à la description électronique de celui-ci) ;
- Un jeu de cinq OM *nd'*, dites « de corrélation », permettant une relaxation de la fonction d'onde lors d'un traitement CASPT2.^[140] Ces OM sont analogues aux orbitales $(n+1)d$;
- Les deux OM de type σ de symétrie E_g portées par les ligands (OM $1e_g$ dans la Figure 31). L'introduction de ces OM dans le CAS est nécessaire afin de rendre compte de manière quantitative des transferts de charge partiels entre le centre métallique et les ligands impliqués dans la liaison métal-ligand. L'ajout de ces deux OM (pleines) dans l'espace actif est à l'origine de l'augmentation du nombre total d'électrons présents dans le CAS.

Les interactions de type π entre les OA *d* du centre métallique et les OM 1π et $2\pi^*$ des ligands sont prises en compte de manière implicite lors du processus d'optimisation SCF des orbitales du système (les déterminants de Slater étant construits sur la totalité des orbitales, et non pas seulement celles du CAS). Une illustration du rôle primordial de la taille du CAS dans la qualité des résultats obtenus par une approche post-HF est proposée en annexe (Annexe VI).

La construction des OM se faisant par un traitement CLOA, cette définition du CAS s'accompagne du choix d'une base de calcul définie par un ensemble d'OA. Dans le cadre de cette étude, des bases de type « Atomic Natural Orbitals » (ANO)^[141] ont été employées en raison de la qualité des résultats obtenus avec ce type de bases.^[103, 142-143] L'utilisation d'une base d'orbitales totalement décontractées étant trop coûteux (et inutile) lors d'une approche post-HF, ce choix de la base de calcul est complété par la définition des contractions suivantes, en accord avec la littérature^[143] :

- Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn : (21s15p10d6f4g2h) → [7s6p5d3f2g1h] ;
- Ru : (21s15p10d6f4g2h) → [8s7p6d4f3g2h] ;
- C, N, O : (14s9p4d6f2g) → [4s3p1d] ;
- H (pour les ligands isocyanure) : (8s4p3d1f) → [2s1p] ;
- H (pour les molécules d'eau) : (8s4p3d1f) → [1s].

Afin de faciliter la convergence des calculs, un « level shift » de 1,00 u.a. (unités atomiques) a été ajouté lors du traitement CASSCF.^[144] De la même manière, un « imaginary shift » de 0,25 u.a. a été ajouté lors du traitement CASPT2.^[145] Le rôle (et le choix de la valeur) du paramètre « Ionization Potential – Electron Affinity » (IPEA) dans la détermination des propriétés électroniques de complexes de métaux de transition a été fortement débattu dans la littérature.^[142, 146] L'impact du paramètre IPEA sur les grandeurs calculées dans la série $[M(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{k+}$ a été inspecté sur une large gamme allant de 0 à 0,5 u.a. (Annexe VIII). Les résultats de cette inspection montrent que le paramètre IPEA ne module pas la géométrie des monomères de manière significative. De plus, les grandeurs énergétiques calculées dans le cadre de cette étude ne sont pas modifiées qualitativement (par exemple, la variation des potentiels rédox sur cette gamme de valeurs pour l'IPEA ne dépasse pas $\pm 0,2$ V, ce qui reste faible au regard des variations de potentiel observées ; voir l'Annexe VIII). Les résultats présentés dans la suite de cette étude ont été obtenus avec un paramètre IPEA fixé à 0 u.a.

Lors de l'étude des monomères $[M(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{k+}$, la sphère de coordination du cation central M a été définie comme étant parfaitement octaédrique. Les distances d(M-O) et d(O-H) ont été adaptées de la littérature relative aux cations métalliques hydratés (voir l'Annexe VIII pour plus de détails concernant le choix de la géométrie des monomères $[M(OH_2)_6]^{k+}$).^[112] Les distances d(M-O) n'étant pas référencées dans la littérature ont été obtenues par relaxation isotrope[†] de la sphère de coordination de $[M(OH_2)_6]^{k+}$ (voir ci-après et l'Annexe VIII). La validité de cette démarche a été vérifiée en comparant des distances d(M-O) calculées et expérimentales, notamment au sein des monomères $[Co(OH_2)_6]^{k+}$ (voir ci-après). La présence d'un basculement des molécules d'eau ayant été mise en évidence au sein de complexes du type $[M(OH_2)_6]^{k+}$ en phase cristalline, l'effet d'un tel basculement sur les propriétés électroniques des monomères $[Co(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{k+}$ a été inspecté (Annexe VIII). Au vu de l'impact mineur de ce basculement sur les propriétés électroniques des monomères $[M(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{k+}$, celui-ci a été fixé comme étant nul pour la totalité des calculs. Comme les monomères $[M(NCH)_6]^{k+}$ ne sont pas accessibles expérimentalement, les distances d(M-N) et d(C-H) ont été obtenues par une relaxation isotrope de la sphère de coordination de $[M(NCH)_6]^{k+}$ (Annexe VIII). Finalement, les monomères $[M(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{k+}$ ont été construits en utilisant les distances d(M-O) (resp. d(M-N) et d(C-H)) précédemment optimisées pour les monomères $[M(OH_2)_6]^{k+}$ (resp. $[M(NCH)_6]^{k+}$).

[†] Les déformations de type Jahn-Teller des poylèdres de coordination $\{MO_6\}$ et $\{MN_6\}$ n'ont pas été prises en compte. Dans le cadre de systèmes expérimentaux présentant de type de déformations (typiquement, M = Mn^{III} ou M = Cu^{II}), la distance métal-ligand prise en compte est la moyenne arithmétique des distances expérimentales.

Le calcul des propriétés électroniques des monomères $[M(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{k+}$ se divise en deux étapes. Tout d'abord, l'état de spin fondamental de ces monomères a été déterminé à partir de la différence adiabatique d'énergie entre les états HS et BS de plus basses énergies, obtenus pour chacun de ces monomères (cette différence d'énergie sera notée $E_{HS}-E_{BS}$ par la suite). Ensuite, le calcul des potentiels rédox dans la série $[M(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{k+}$ a été effectué sous les hypothèses suivantes :

- (1) La variation d'entropie entre les monomères $[M(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{2+}$ et $[M(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{3+}$ a été négligée ;
- (2) La différence d'énergie électronique entre l'état fondamental de ces deux monomères a été assimilée à la différence d'enthalpie entre ces états.

Sous ces conditions, le potentiel rédox du couple M^{III}/M^{II} (exprimé en V) au sein du monomère $[M(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{k+}$ est défini par l'Équation 6 :

$$E^\circ(M^{III}/M^{II}) \approx [E(M^{III}) - E(M^{II})]/\mathcal{F}$$

Équation 6 – Expression simplifiée du potentiel rédox du couple M^{III}/M^{II} . $E(M^{III})$ (resp. $E(M^{II})$) désigne l'énergie de l'état fondamental calculé au niveau CASPT2 pour le monomère $[M(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{3+}$ (resp. $[M(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{2+}$). \mathcal{F} vaut $96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Cette expression du potentiel rédox a été corrigée de manière semi-empirique à partir de la série $[M(OH_2)_6]^{k+}$, connue expérimentalement (voir ci-après) :

$$E^\circ_{\text{corr}}(M^{III}/M^{II}) = [E^\circ(M^{III}/M^{II}) - E^\circ_{\text{réf}}]/\gamma$$

Équation 7 – Expression corrigée du potentiel rédox du couple M^{III}/M^{II} . $E^\circ_{\text{réf}}$ désigne un potentiel de référence (traditionnellement $E^\circ_{\text{réf}} = 0 \text{ V}$ pour le couple $H^+/\frac{1}{2}H_2$). γ désigne un facteur correctif *ad hoc*, déterminé ci-après.

Cette expression corrigée du potentiel rédox fait apparaître une référence pour l'échelle des potentiels rédox. Dans la suite, nous prendrons le couple rédox $H^+/\frac{1}{2}H_2$ comme référence ; les potentiels rédox corrigés seront donc exprimés en V par rapport au potentiel de l'Électrode Standard à Hydrogène (ESH). Les potentiels rédox présentés dans la suite de ce travail sont ceux corrigés à partir de l'Équation 7 (sauf contre-indication).

La qualité de l'approche CASPT2 dans le calcul de propriétés spectroscopiques (telles que l'état de spin d'un centre métallique) a été confirmée par de nombreuses études théoriques.^[103] Cependant, la pertinence de telles techniques dans le calcul de propriétés rédox reste à démontrer, et une vérification de la qualité de cette description s'avère nécessaire préalablement à l'étude de la série $[M(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{k+}$. Afin de vérifier la validité d'une telle démarche dans le calcul de potentiels rédox, nous avons étudié la famille des cations métalliques hydratés de métaux de transition de la première série $[M(OH_2)_6]^{k+}$, bien connus expérimentalement.^[112] Les résultats présentés dans la suite de ce mémoire sont issus de calculs effectués à un niveau CASPT2.

3. Banc d'essai : étude de la série $[M(OH_2)_6]^{k+}$

1. Optimisation des distances métal-oxygène

Les cations hydratés de métaux de transition de la première série $[M(OH_2)_6]^{k+}$ ($M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$) sont des objets bien connus expérimentalement, que ce soit sur un plan structural^[112] ou électrochimique.^[122] Cette famille de complexes constitue donc un banc d'essai idéal pour le calcul de propriétés électroniques au moyen du modèle monomérique décrit précédemment. La première étape de l'étude *ab initio* des monomères $[M(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{k+}$ passe par une optimisation de la géométrie de ces complexes. Afin de vérifier la qualité de l'optimisation isotrope envisagée dans l'étude des monomères $[M(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{k+}$, ce traitement a été effectué sur les monomères $[Co(OH_2)_6]^{2+}$ et $[Co(OH_2)_6]^{3+}$ dont les distances $d(Co-O)$ sont connues expérimentalement (Figure 25). Au vu de l'excellent accord entre les distances calculées ($d(Co^{II}-O) = 2,08 \text{ \AA}$; $d(Co^{III}-O) = 1,99 \text{ \AA}$) et expérimentales ($d(Co^{II}-O) = 2,09 \text{ \AA}$; $d(Co^{III}-O) = 1,98 \text{ \AA}$),^[112, 147] ce protocole d'optimisation a été étendu aux monomères $[Ti(OH_2)_6]^{2+}$, $[Ni(OH_2)_6]^{3+}$, $[Cu(OH_2)_6]^{3+}$, $[Zn(OH_2)_6]^{3+}$, $[Ru(OH_2)_6]^{2+}$ et $[Ru(OH_2)_6]^{3+}$ pour lesquels la distance $d(M-O)$ n'est pas reportée dans la littérature (Annexe VIII). Les distances $d(M-O)$ utilisées lors de l'étude des propriétés électroniques des monomères $[M(OH_2)_6]^{k+}$ sont récapitulées dans le Tableau 1.^[112-120]

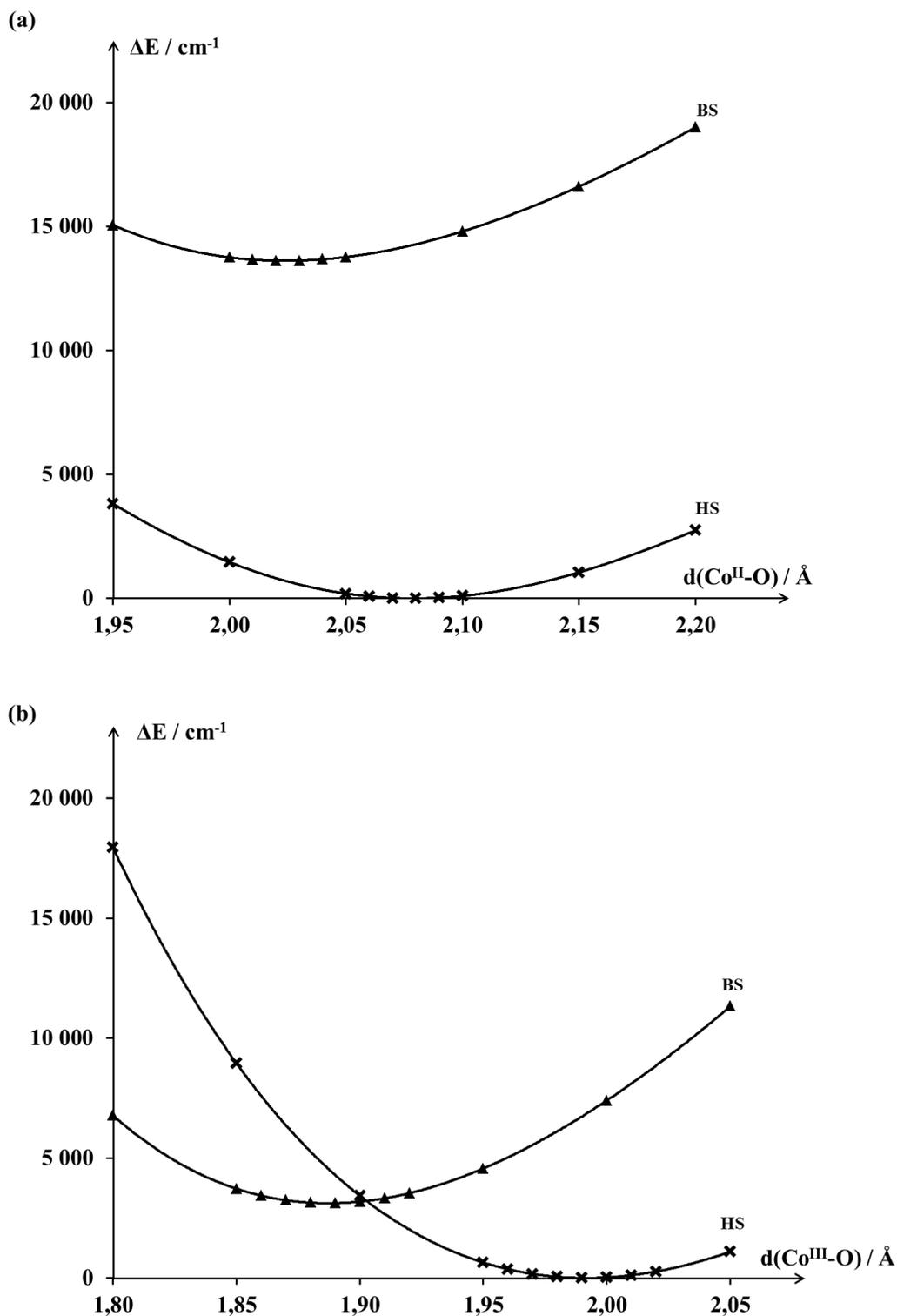


Figure 25 – Évolution de l'énergie relative des états HS (✕) et BS (▲) de plus basse énergie en fonction de la distance $d(\text{Co-O})$ dans les monomères $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{k+}$. Les énergies relatives sont données par rapport à la structure la plus stable. (a) $k = 2$; (b) $k = 3$.

Tableau 1 – Distances $d(\text{M-O})$ (exprimées en Å) utilisées lors de l'étude de la série $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{k+}$. Les distances d'équilibre déterminées par le calcul sont indiquées entre parenthèses.

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ru
$[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	(2,18)	2,21	2,08	2,20	2,09	2,09 (2,08)	2,07	1,98	(2,10)	(2,09)
$[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	2,09	2,06	1,99	2,01	2,01	1,98 (1,99)	(1,95)	(1,94)	(2,01)	(2,01)

2. Calcul de l'état de spin des monomères $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{k+}$

À partir des géométries définies précédemment, l'état fondamental de chaque monomère $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{k+}$ a été déterminé à un niveau CASPT2 par comparaison de l'énergie absolue des états HS et BS, lorsque cette comparaison est pertinente (pour les cations métalliques de configuration électronique allant de d^4 à d^7). L'état fondamental de chaque monomère $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{k+}$ est résumé dans le Tableau 2.

Tableau 2 – États de spin fondamentaux dans la série $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{k+}$. L'état de spin (HS ou BS) du système est indiqué lorsque celui-ci est pertinent.

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ru
$k = 2$	S = 1	S = 3/2	S = 2 (HS)	S = 5/2 (HS)	S = 2 (HS)	S = 3/2 (HS)	S = 1	S = 1/2	S = 0	S = 0 (BS)
$k = 3$	S = 1/2	S = 1	S = 3/2	S = 2 (HS)	S = 5/2 (HS)	S = 2 (HS)	S = 3/2 (HS)	S = 1	S = 1/2	S = 1/2 (BS)

3. Calcul des potentiels rédox $E^\circ(\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}})$ dans la série $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{k+}$

Le potentiel rédox $E^\circ(\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}})$ d'un couple de monomères $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ et $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ a été défini comme une différence d'énergie entre les états fondamentaux de ces deux monomères (Équation 6 et Équation 7). Les potentiels rédox des couples $\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) ont été calculés à partir des états fondamentaux déterminés précédemment (Tableau 2) et comparés aux données de la littérature.^[122] Les potentiels calculés et expérimentaux de la série $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{k+}$ sont résumés dans le Tableau 3.

La comparaison des potentiels rédox expérimentaux et déterminés par le calcul fait apparaître un bon accord entre ceux-ci (Figure 26). Le paramètre de correction $E^\circ_{\text{réf}}$ (resp. γ), défini dans l'Équation 7, peut être déterminé à partir de l'ordonnée à l'origine (resp. à partir de la pente) de la droite de corrélation $[E(\text{M}^{\text{III}}) - E(\text{M}^{\text{II}})]/\mathcal{F} = E^\circ_{\text{exp}}$. Ainsi, les valeurs suivantes sont attribuées aux paramètres γ et $E^\circ_{\text{réf}}$: $\gamma = 1,36$; $E^\circ_{\text{réf}} = 15,57 \text{ V}$. Les potentiels rédox calculés à partir de l'Équation 7 sont résumés dans le Tableau 3.

Tableau 3 – Potentiels rédox expérimentaux (exprimés en V/ESH) et calculés dans la série $[M(OH_2)_6]^{k+}$. Les potentiels rédox ‘bruts’ (exprimés en V) sont déterminés à partir de l’Équation 6. Les potentiels rédox ‘corrigés’ (exprimés en V/ESH) sont déterminés à partir de l’Équation 7. Le calcul des paramètres de correction est détaillé ci-après.

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Expérimental	-0,90	-0,26	-0,42	+1,56	+0,77	+1,92	+2,30	+2,40
Calculé : brut	+14,85	+15,20	+15,04	+17,58	+15,56	+18,28	+19,45	+18,65
Calculé : corrigé	-0,53	-0,27	-0,39	+1,48	-0,01	+1,99	+2,85	+2,26

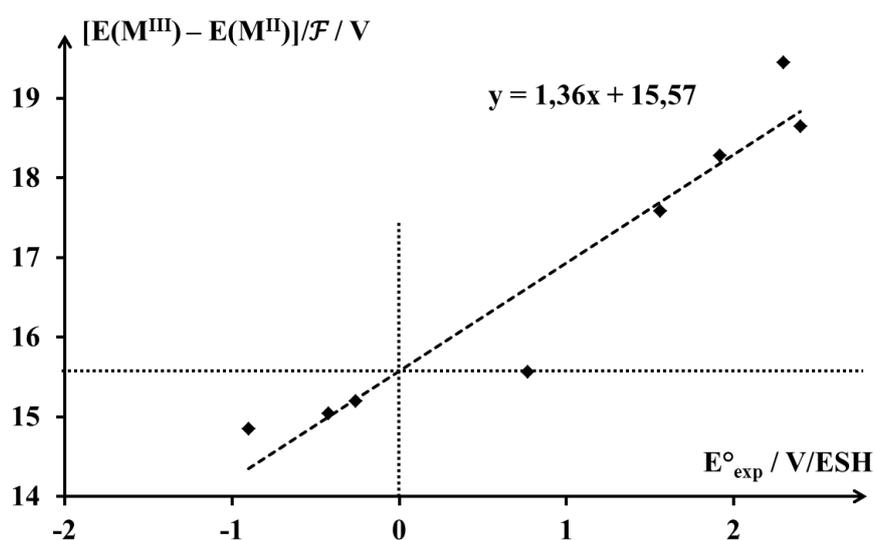


Figure 26 – Corrélation entre les valeurs calculées (à partir de l’Équation 6) et expérimentales du potentiel rédox $E^\circ(M^{III}/M^{II})$ dans la série $[M(OH_2)_6]^{k+}$.

Cette étude de la série $[M(OH_2)_6]^{k+}$ permet ainsi de vérifier la validité du protocole de calcul *ab initio* dans la détermination de potentiels rédox, confirmée par la corrélation entre les valeurs de potentiel calculées et expérimentales dans cette série. De plus, les paramètres de correction γ et $E^\circ_{\text{réf}}$ ont pu être déterminés grâce à l’étude de cette famille de composés.

Les résultats obtenus pour la série $[M(OH_2)_6]^{k+}$ montrent la validité du protocole de calcul établi précédemment, aussi bien en ce qui concerne la détermination d’états de spin que le calcul de potentiels rédox au sein de monomères.

III. Rationalisation des comportements électroniques dans les analogues cobalt-fer

1. Application du modèle d'étude aux analogues cobalt-fer

Comme nous l'avons souligné précédemment, les ABP constituent un excellent modèle d'étude pour les composés construits autour de l'enchaînement M-N≡C-M'. Au sein d'une famille donnée d'ABP A_xMM', seule la composition chimique de la sphère de coordination du cation M varie : la quantité x de cations alcalins insérés dans une maille élémentaire de composé détermine le rapport entre les nombres de ligands isocyanure et de molécules d'eau coordonnés au cation M. Afin d'étudier le rôle de la seule liaison M-N dans les propriétés de l'enchaînement M-N≡C-M', nous avons donc inspecté l'évolution des propriétés électroniques d'une famille donnée A_xMM' en fonction de la quantité x de cations alcalins.

Les ABP A_xCoFe, décrits dans le Chapitre d'introduction générale, peuvent présenter une bistabilité électronique impliquant les états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$. Cette bistabilité ayant déjà été discutée de manière qualitative lors du Chapitre I, nous avons souhaité appliquer à ces systèmes le modèle d'étude *ab initio* présenté dans ce chapitre afin d'apporter un éclairage quantitatif à l'étude de cette bistabilité électronique.

Les ABP A_xCoFe sont obtenus en solution à partir des précurseurs $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ ($k = 2$) et $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($j = 3$). La formule des ABP A_xMM' proposée dans le Chapitre d'introduction générale peut donc être simplifiée en tenant compte de la valeur des paramètres de synthèse k et j : la formule chimique des ABP A_xCoFe est alors donnée par A_xCo₄[Fe(CN)₆]_{(8+x)/3}· $n\text{H}_2\text{O}$ (x déterminant totalement la stœchiométrie de l'ABP A_xCoFe). Dans les ABP A_xCoFe, la quantité x de cations alcalins par maille élémentaire peut varier de 0 (pas de cations alcalins) à 4 (pas de lacunes). Comme précisé dans le Chapitre I, la position relative en énergie des états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ est très sensible au taux de cations alcalins insérés dans les ABP A_xCoFe :

- Pour de faibles taux de cations alcalins ($x \approx 0$), les systèmes expérimentaux (tels que K_{0,1}CoFe) présentent un état fondamental $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$.^[56, 63]
- Pour de forts taux de cations alcalins ($x \approx 4$), les systèmes expérimentaux (tels que Cs_{3,9}CoFe) présentent un état fondamental $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$.^[56, 63]

Il est intéressant de noter que pour des taux intermédiaires, les deux états électroniques $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ peuvent entrer en compétition, comme, par exemple, pour l'analogue Na₂CoFe (celui-ci présentant une transition thermiquement activée $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$).^[31, 64]

L'application du modèle monomérique aux ABP A_xCoFe conduit à la paire de monomères $[\text{Co}(\text{NCH})_y(\text{OH}_2)_{(6-y)}]^{k+}$ ($k = 2$ ou 3) et $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{j-}$ ($j = 3$ ou 4), où $y = \frac{1}{2}(x+8)$. y peut ainsi varier entre 4 ($x = 0$) et 6 ($x = 4$) au sein des ABP A_xCoFe. Les monomères $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ et $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ sont connus et caractérisés dans la littérature, aussi bien structuellement^[100-101, 148] que d'un point de vue électrochimique.^[149] Le potentiel rédox du couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ au sein du monomère $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{j-}$ vaut environ 0,4 V/ESH (cette valeur peut varier selon les conditions de mesure lors de la détermination de $E^\circ(\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}})$).^[149]

2. Résultats obtenus à partir de la série $[Co(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{k+}$

1. Structure

La structure des monomères $[Co(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{k+}$ a été déterminée par optimisation des distances $d(Co-O)$ (resp. $d(Co-N)$) dans les monomères $[Co(OH_2)_6]^{k+}$ ($y = 0$) (resp. $[Co(NCH)_6]^{k+}$ ($y = 6$)). Les résultats obtenus lors de l'optimisation des distances $d(Co-O)$ ont déjà été présentés lors de l'étude de la série $[M(OH_2)_6]^{k+}$ (Figure 25). Les résultats obtenus lors de l'optimisation des distances $d(Co-N)$ sont présentés à la Figure 27. Les distances d'équilibre $d(Co-N)$ déterminées par ces calculs ($d(Co^{II}-N) = 2,10 \text{ \AA}$; $d(Co^{III}-N) = 1,86 \text{ \AA}$) sont en excellent accord avec les données expérimentales concernant les ABP A_xCoFe ($d(Co^{II}-N) = 2,08 \text{ \AA}$; $d(Co^{III}-N) = 1,91 \text{ \AA}$),^[61, 150] ce qui confirme non seulement la qualité de la démarche *ab initio*, mais également la pertinence de la modélisation de l'enchaînement $M-N\equiv C-M'$ par $M-N\equiv C-H$ au sein du monomère $[M(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{k+}$. Ce résultat est en accord avec le caractère fortement covalent de la liaison Fe-C au sein de l'entité $\{M^r(CN)_6\}$, ce qui explique la faible sensibilité de l'entité $\{M^r(CN)_6\}$ à son environnement. Cette observation est confirmée expérimentalement par la comparaison des distances $d(Fe-C)$ au sein de l'entité $\{Fe(CN)_6\}$ observées d'une part pour le monomère libre $[Fe(CN)_6]^{j-}$ ($d(Fe^{II}-C) = 1,89 \text{ \AA}$; $d(Fe^{III}-C) = 1,91 \text{ \AA}$)^[100-101] et d'autre part au sein des ABP A_xCoFe ($d(Fe^{II}-C) = 1,92 \text{ \AA}$; $d(Fe^{III}-C) = 1,94 \text{ \AA}$).^[61]

2. États de spin

La position relative en énergie des états de spin HS et BS des monomères $[Co(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{k+}$ a été estimée à partir de la différence adiabatique d'énergie $E_{HS}-E_{BS}$ (Figure 28). Dans la série $[Co(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{2+}$, le cation Co^{II} présente toujours un état HS ($S = 3/2$), quel que soit le rapport entre les nombres de ligands isocyanure et aqua dans sa sphère de coordination. Dans la série $[Co(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{3+}$, le cation Co^{III} présente une transition de spin depuis l'état HS ($S = 2$) vers l'état BS ($S = 0$) lors de la substitution de molécules d'eau par des ligands isocyanure. Cette transition a lieu pour un faible taux de substitution y (compris entre 2 et 3). De manière notable, aucune transition de spin n'est attendue dans le domaine d'existence des ABP A_xCoFe ($0 \leq x \leq 4$, soit $4 \leq y \leq 6$) : sur cette gamme, le cation Co^{II} est toujours dans un état HS, tandis que le cation Co^{III} présente toujours un état BS. Ces états de spin, prédits par le calcul *ab initio* pour le cation cobalt aux degrés d'oxydation +II et +III, sont en accord avec ceux observés expérimentalement pour les ABP A_xCoFe .^[151]

3. Potentiel rédox du couple Co^{III}/Co^{II}

Le potentiel rédox du couple Co^{III}/Co^{II} a été calculé dans la série $[Co(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{k+}$ (Figure 29). Le potentiel rédox $E^\circ(Co^{III}/Co^{II})$ se révèle très sensible au taux de substitution y des molécules d'eau par des ligands isocyanure dans cette série : une variation monotone et quasi-linéaire de cette valeur est observée entre le monomère $[Co(OH_2)_6]^{k+}$ ($y = 0$; $E^\circ(Co^{III}/Co^{II}) \approx 2 \text{ V/ESH}$) et le monomère $[Co(NCH)_6]^{k+}$ ($y = 6$; $E^\circ(Co^{III}/Co^{II}) \approx 0 \text{ V/ESH}$). En supposant que le potentiel rédox du couple Fe^{III}/Fe^{II} dans l'entité $\{Fe(CN)_6\}$ reste constant (et proche de sa valeur au sein du monomère $[Fe(CN)_6]^{j-}$) pour tout ABP A_xCoFe , un croisement entre les potentiels rédox des couples Co^{III}/Co^{II} et Fe^{III}/Fe^{II} est attendu pour $y \approx 5$. En conséquence, deux états redox, proches en énergie, sont attendus pour la paire Co/Fe dans les ABP A_xCoFe , à savoir les couples $Co^{II}-Fe^{III}$ et $Co^{III}-Fe^{II}$, en accord avec la littérature.^[151]

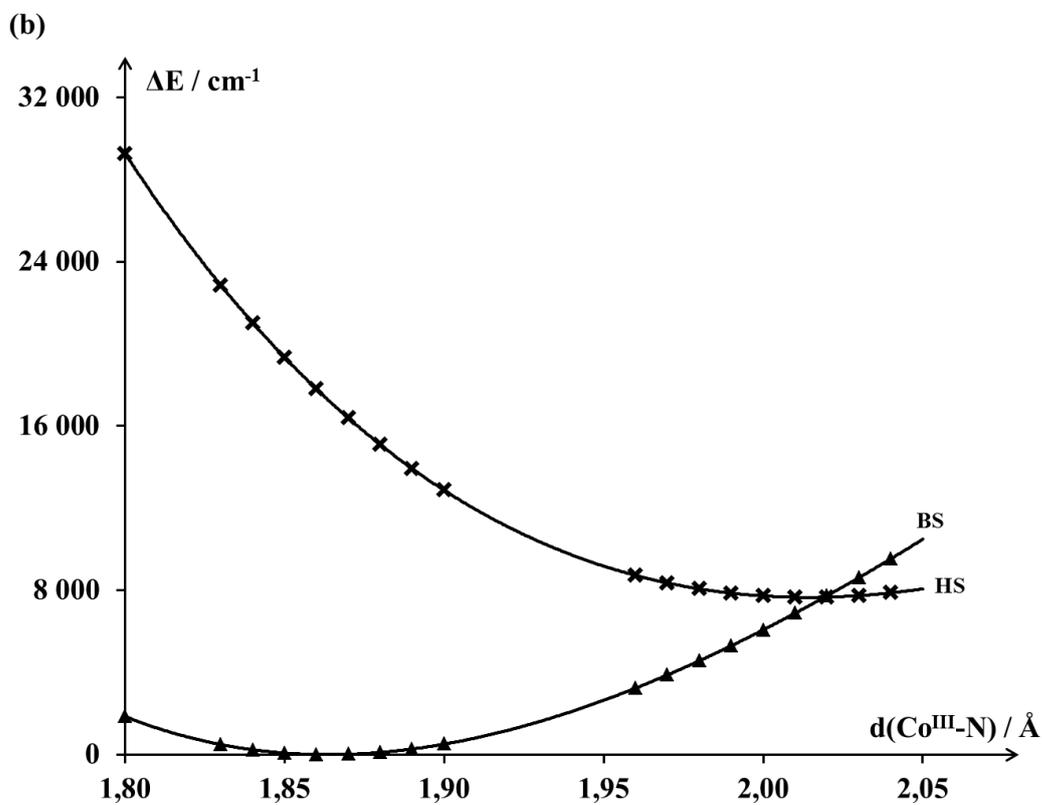
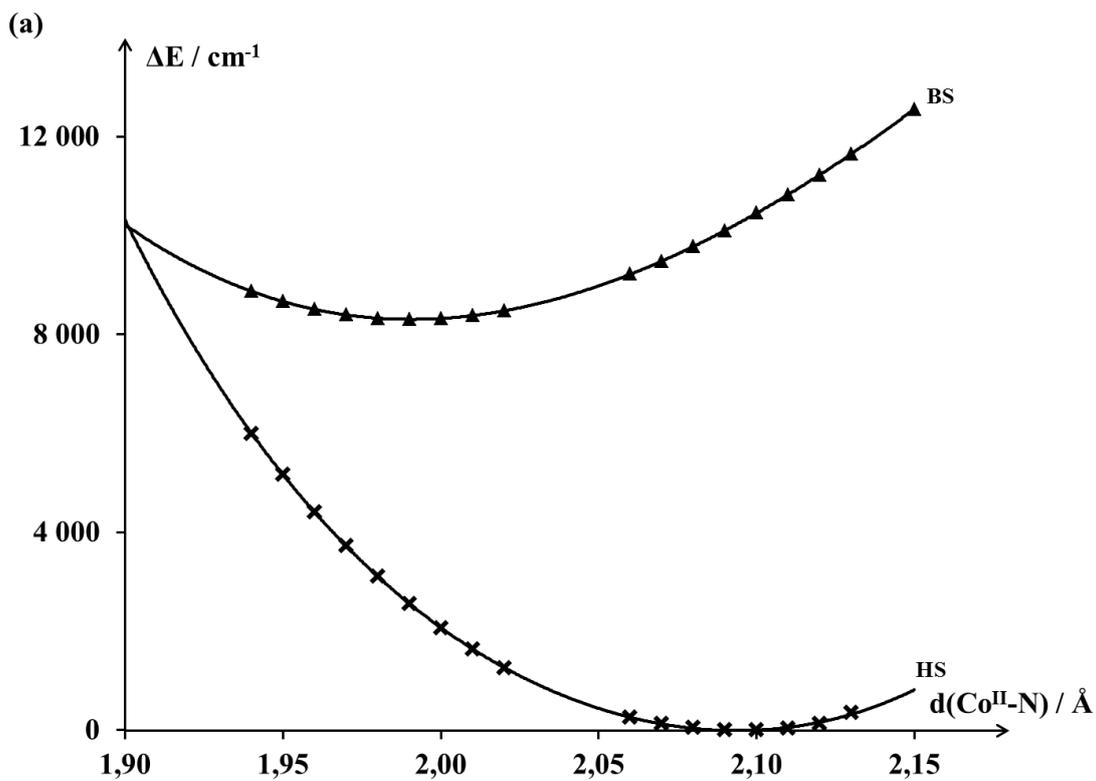


Figure 27 – Évolution de l'énergie relative des états HS (✕) et BS (▲) de plus basse énergie en fonction de la distance $d(\text{Co}-\text{N})$ dans les monomères $[\text{Co}(\text{NCH})_6]^{k+}$. Les énergies relatives sont données par rapport à la structure la plus stable. (a) $k = 2$; (b) $k = 3$.

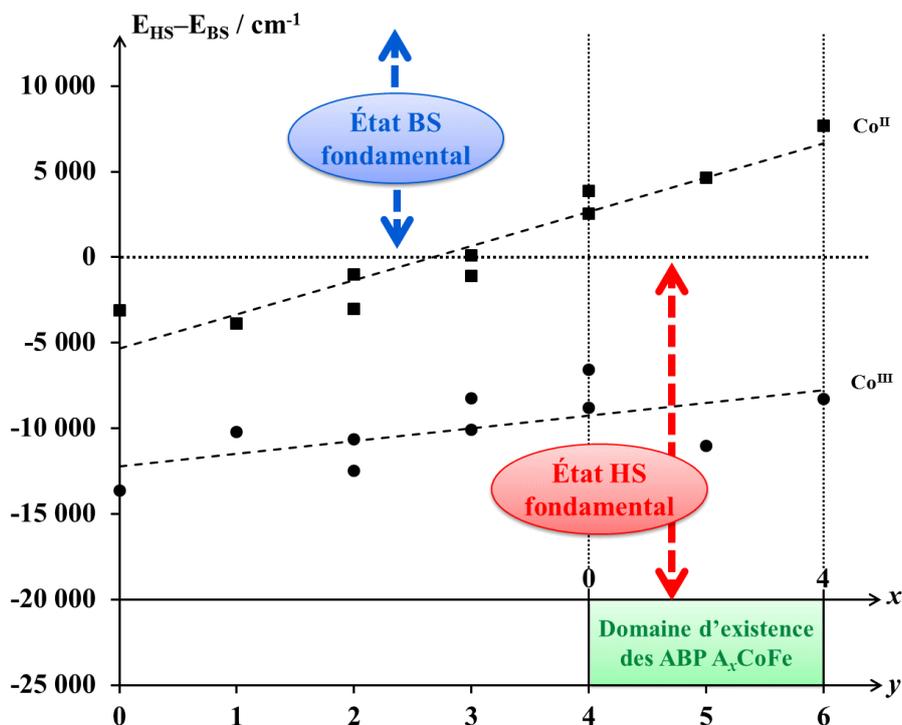


Figure 28 – Évolution de la différence d'énergie $E_{HS}-E_{BS}$ dans la série $[\text{Co}(\text{NCH})_y(\text{OH}_2)_{(6-y)}]^{k+}$ pour les états d'oxydation Co^{II} (●) et Co^{III} (■).

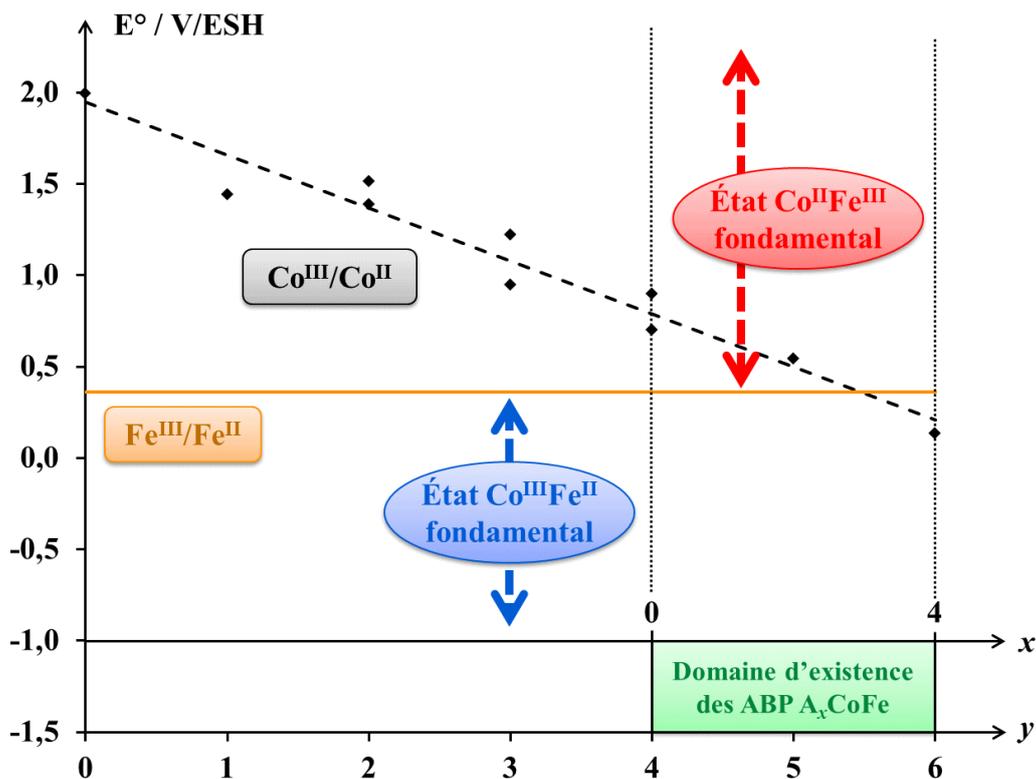


Figure 29 – Évolution du potentiel rédox calculé pour le couple $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ en fonction de y dans la série $[\text{Co}(\text{NCH})_y(\text{OH}_2)_{(6-y)}]^{k+}$. Le potentiel rédox du couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$, supposé invariant dans la série $A_x\text{CoFe}$, est indiqué par un trait plein.

4. États électroniques des ABP $A_x\text{CoFe}$

En combinant les résultats obtenus pour les états de spin du cation cobalt et le potentiel rédox du couple $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ dans la série $[\text{Co}(\text{NCH})_y(\text{OH}_2)_{(6-y)}]^{k+}$, plusieurs prédictions peuvent être formulées :

- (1) Pour de faibles taux de cations alcalins ($x \approx 0$, soit $y \approx 4$) : l'état électronique fondamental attendu pour l'enchaînement $\text{Co}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}$ est l'état $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BS})$;
- (2) Pour de forts taux de cations alcalins ($x \approx 4$, soit $y \approx 6$) : l'état électronique fondamental attendu pour l'enchaînement $\text{Co}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}$ est l'état $\text{Co}^{\text{III}}(\text{BS})-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BS})$;
- (3) Pour des taux de cations alcalins intermédiaires, proches de $x \approx 2$ (soit $y \approx 5$) : une faible différence d'énergie entre les deux états $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BS})$ et $\text{Co}^{\text{III}}(\text{BS})-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BS})$ est anticipée. En conséquence, des propriétés de commutations reposant sur la transition électronique $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BS}) \leftrightarrow \text{Co}^{\text{III}}(\text{BS})-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BS})$ sont attendues.

Toutes ces prédictions sont en parfait accord avec les données expérimentales indiquant une bistabilité électronique entre les états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ dans les ABP $A_x\text{CoFe}$ (par exemple, sur la série Cs_xCoFe).^[63] Cette étude *ab initio* de la série $[\text{Co}(\text{NCH})_y(\text{OH}_2)_{(6-y)}]^{k+}$ permet donc non seulement de reproduire, mais également d'expliquer l'origine de la bistabilité électronique observée pour certains analogues $A_x\text{CoFe}$.

Enfin, cette étude permet également d'apporter un éclairage nouveau aux propriétés de commutation des ABP $A_x\text{CoFe}$. La transition électronique $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}} \leftrightarrow \text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ mettant en jeu à la fois un TC entre les centres métalliques et une TS localisée sur le cation cobalt, la question de la chronologie de ces deux évènements électroniques au sein de cette transition a été soulevé dans la littérature.^[124, 130, 152] Deux cas peuvent intuitivement être envisagés : soit le TC entre les centres métalliques déclenche la TS localisée sur le cation cobalt ; soit la TS localisée sur le cation cobalt provoque le TC entre les centres métalliques de l'enchaînement $\text{Co}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}$. Au vu de la stabilité de l'état de spin mise en évidence par le calcul aussi bien pour les cations Co^{II} que Co^{III} dans les ABP $A_x\text{CoFe}$ (Figure 28), il semble peu probable qu'une TS puisse être à l'origine de la transition électronique dans ces systèmes. *A contrario*, la forte variation du potentiel rédox $E^\circ(\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}})$ semble indiquer que le TC entre les centres métalliques est bien à l'origine de la transition électronique $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}} \leftrightarrow \text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$, la TS du cation cobalt étant une conséquence de ce TC (ce type de transition est souvent qualifié de « Charge Transfer Induced Spin Transition » – CTIST).^[31] La démarche de modélisation *ab initio* utilisée dans ce travail a ainsi non seulement permis de caractériser les états (méta)stables des ABP $A_x\text{CoFe}$, mais a également servi à préciser (en partie) les mécanismes impliqués dans la transition électronique au sein de ces systèmes.

IV. Extension du modèle aux analogues du bleu de Prusse

1. Rationalisation du comportement électronique des analogues du bleu de Prusse

L'étude de la série de monomères $[\text{Co}(\text{NCH})_y(\text{OH}_2)_{(6-y)}]^{k+}$ a permis d'étudier l'influence de la sphère de coordination du cation cobalt sur les propriétés électroniques de la famille d'ABP $A_x\text{CoFe}$. Afin de compléter la description des ABP, il est également nécessaire de faire varier la nature des cations M et M' impliqués dans l'enchaînement $\text{M}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{M}'$. À la lumière des résultats obtenus pour la série $[\text{Co}(\text{NCH})_y(\text{OH}_2)_{(6-y)}]^{k+}$, la variation du potentiel rédox associé au cation M a été supposée linéaire entre les monomère $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{k+}$ et $[\text{M}(\text{NCH})_6]^{k+}$ par la suite.

Au vu de la littérature particulièrement abondante traitant des ABP formés en solution à partir des précurseurs $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ et $[\text{M}'(\text{CN})_6]^{3-}$ (ou, de manière équivalente, $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ et $[\text{M}'(\text{CN})_6]^{4-}$), l'étude théorique des ABP $A_x\text{MM}'$ a été restreinte à cette classe de composés. La démarche entreprise lors de cette étude d'une sous-partie de la grande famille des ABP $A_x\text{MM}'$ peut être, bien entendu, étendue à n'importe quel couple j/k associé aux précurseurs $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{k+}$ et $[\text{M}'(\text{CN})_6]^{j-}$. Une large gamme de métaux M et M' a ainsi été étudiée :

- M a été choisi parmi la série V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru ;
- M' a été choisi parmi la série Fe, Co, Ru, Os.

Malgré la littérature abondante traitant des ABP $A_x\text{MCr}$,^[27, 44, 51, 108-109, 153] cette classe de composés a volontairement été écartée de cette étude. En effet, certains composés $A_x\text{MCr}$ peuvent présenter une isomérisation du pont cyanure dans les enchaînements $\text{M}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Cr}$, conduisant à des enchaînements $\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Cr}$.^[39-40, 154] Cette modification radicale de l'entité $\{\text{Cr}(\text{CN})_6\}$ dépassant le cadre de cette étude *ab initio*, cette classe de composés ne sera pas traitée ici.

L'étude *ab initio* des séries $[\text{M}(\text{NCH})_y(\text{OH}_2)_{(6-y)}]^{k+}$ nécessite une première étape d'optimisation des distances $d(\text{M}-\text{O})$ et $d(\text{M}-\text{N})$. Les distances $d(\text{M}-\text{O})$ utilisées ont été introduites précédemment (Tableau 1 et Annexe VIII) et ont été déterminées soit par les données de la littérature, soit par le calcul au sein des monomères $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{k+}$. De la même manière, les distances $d(\text{M}-\text{N})$ n'étant pas accessibles expérimentalement, ces distances ont été optimisées par le calcul lors d'une relaxation isotrope de la sphère de coordination dans les monomères $[\text{M}(\text{NCH})_6]^{k+}$ (Tableau 4 et Annexe VIII). Le (ou les) état(s) électronique(s) fondamental (fondamentaux) associé(s) à chaque ABP $A_x\text{MM}'$ a (ont) ensuite été déterminé(s) à l'aide :

- (1) Du calcul de l'état de spin fondamental du cation M dans la série $[\text{M}(\text{NCH})_y(\text{OH}_2)_{(6-y)}]^{k+}$;
- (2) Du calcul du potentiel rédox du couple $\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}$ dans la série $[\text{M}(\text{NCH})_y(\text{OH}_2)_{(6-y)}]^{k+}$;
- (3) De l'utilisation du potentiel rédox du couple $\text{M}'^{\text{III}}/\text{M}'^{\text{II}}$ dans le monomère $[\text{M}'(\text{CN})_6]^{j-}$, référencé dans la littérature.^[149]

Les états de spin fondamentaux des monomères $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{k+}$ ont déjà été déterminés précédemment (Tableau 2). Ceux des monomères $[\text{M}(\text{NCH})_6]^{k+}$ obtenus par le calcul *ab initio* sont résumés dans le Tableau 5. Les

potentiels rédox des couples M^{III}/M^{II} pour les monomères $[M(OH_2)_6]^{k+}$ et $[M(NCH)_6]^{k+}$ calculés de cette manière sont résumés dans le Tableau 6. Enfin, les potentiels rédox utilisés pour les couples M^{III}/M^{II} au sein des monomères $[M'(CN)_6]^-$ sont ceux référencés dans la littérature^[149] :

- $M' = Fe : E^\circ(Fe^{III}/Fe^{II}) = +0,4 \text{ V/ESH}$;
- $M' = Co : E^\circ(Co^{III}/Co^{II}) = -1,0 \text{ V/ESH}$;
- $M' = Ru : E^\circ(Ru^{III}/Ru^{II}) = +0,8 \text{ V/ESH}$;
- $M' = Os : E^\circ(Os^{III}/Os^{II}) = +0,6 \text{ V/ESH}$.

Tableau 4 – Distances d(M-N) (exprimées en Å) déterminées par le calcul au sein des monomères $[M(NCH)_6]^{k+}$.

	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ru
$[M(NCH)_6]^{2+}$	2,09	2,17	2,21	2,14	2,10	2,05	2,09	2,12	1,98
$[M(NCH)_6]^{3+}$	2,05	1,99	2,04	2,06	1,86	1,92	1,95	2,03	1,99

Tableau 5 – États de spin fondamentaux dans la série $[M(NCH)_6]^{k+}$. L'état de spin (HS ou BS) du système est indiqué lorsque celui-ci est pertinent.

	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ru
$k = 2$	$S = 3/2$	$S = 2$ (HS)	$S = 5/2$ (HS)	$S = 2$ (HS)	$S = 3/2$ (HS)	$S = 1$	$S = 1/2$	$S = 0$	$S = 0$ (BS)
$k = 3$	$S = 1$	$S = 3/2$	$S = 2$ (HS)	$S = 5/2$ (HS)	$S = 0$ (BS)	$S = 1/2$ (BS)	$S = 1$	$S = 1/2$	$S = 1/2$ (BS)

Tableau 6 – Potentiels rédox calculés (exprimés en V/ESH) dans les séries $[M(OH_2)_6]^{k+}$ et $[M(NCH)_6]^{k+}$.

	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ru
Série $[M(OH_2)_6]^{k+}$	-0,27	-0,39	+1,48	-0,01	+1,99	+2,85	+2,26	+2,71	-0,47
Série $[M(NCH)_6]^{k+}$	-0,53	-1,47	+0,40	-0,43	+0,13	+1,64	+0,98	+2,83	+0,02

La combinaison de ces informations permet de prédire de manière systématique le comportement électronique des ABP A_xMM' correspondant aux couples de cations métalliques M et M' choisis précédemment (Tableau 7).

Pour la totalité des composés décrits dans la littérature, à savoir A_xMnFe ,^[28, 54] A_xFeFe ,^[155] A_xCoFe ,^[61, 156] A_xNiFe ,^[44] A_xCuFe ,^[36, 157] A_xZnFe ,^[76, 158] A_xCoCo ,^[65] A_xCuCo ,^[36, 159] A_xZnCo ,^[160] A_xFeRu ,^[161] A_xZnRu ,^[76] A_xRuRu ,^[161] A_xCoOs ,^[32] A_xNiOs ,^[162] et A_xZnOs ,^[76] l'accord entre les données structurales et électroniques calculées et celles obtenues expérimentalement est remarquable[†], confirmant ainsi l'extrême robustesse de l'approche *ab initio* dans la description de la structure électronique des ABP. La qualité des résultats obtenus est particulièrement notable pour les trois familles de composés commutables référencés dans la littérature A_xCoFe , A_xMnFe et A_xCoOs . Tout d'abord, pour chacune de ces familles d'ABP, le calcul prévoit l'existence d'une bistabilité électronique, en accord avec la littérature. De plus, les états électroniques impliqués dans ces bistabilités sont en effet ceux observés expérimentalement. Enfin, les taux de cations alcalins autour desquels la bistabilité électronique est attendue sont qualitativement en accord avec ceux observés expérimentalement :

- Dans la famille d'ABP A_xCoFe : une bistabilité électronique $Co^{II}(HS)-N\equiv C-Fe^{III}(BS) \leftrightarrow Co^{III}(BS)-N\equiv C-Fe^{II}(BS)$ est anticipée par le calcul autour de $x \approx 3$ (taux intermédiaire de cations alcalins). Expérimentalement, seuls les ABP A_xCoFe tels que $0,7 \leq x \leq 2$ présentent cette bistabilité électronique (à pression ambiante, voir le Chapitre I) prédite par le calcul^[31, 63] ;
- Dans la famille d'ABP A_xMnFe : une bistabilité électronique $Mn^{II}(HS)-N\equiv C-Fe^{III}(BS) \leftrightarrow Mn^{III}(HS)-N\equiv C-Fe^{II}(BS)$ est anticipée par le calcul autour de $x \approx 4$ (taux élevé de cations alcalins). Expérimentalement, seuls les ABP A_xMnFe tels que $3 \leq x$ présentent cette bistabilité électronique prédite par le calcul^[55] ;
- Dans la famille d'ABP A_xCoOs : une bistabilité électronique $Co^{II}(HS)-N\equiv C-Os^{III}(BS) \leftrightarrow Co^{III}(BS)-N\equiv C-Os^{II}(BS)$ est anticipée par le calcul autour de $x \approx 0$ (faible taux de cations alcalins). Expérimentalement, seul l'ABP A_0CoOs a été réporté dans la littérature comme présentant cette bistabilité électronique prédite par le calcul.^[32]

Les données expérimentales concernant les ABP A_xMM' étudiés dans cette étude confirment ainsi la fiabilité du modèle monomérique.

[†] On peut noter que la distance $d(Mn^{III}-N)$ optimisée par le calcul (2,04 Å) est très proche de la moyenne arithmétique des distances $d(Mn^{III}-N)$ observées expérimentalement dans les ABP A_xMnFe (2,03 Å) ; ce constat justifie, *a posteriori*, la relaxation isotrope des polyèdres de coordination $\{MO_6\}$ et $\{MN_6\}$.

Tableau 7 – Prédiction des états électroniques fondamentaux des ABP A_xMM' . Les ABP décrits dans la littérature sont indiqués par des cases grisées. Les valeurs expérimentales (en V/ESH) des potentiels rédox $E^\circ(M^{III}/M^{II})$ pour les monomères $[M'(CN)_6]^-$ (extraites de la littérature) sont rappelées entre parenthèses dans la ligne correspondant aux cations M' . Les valeurs calculées (en V/ESH) des potentiels rédox $E^\circ(M^{III}/M^{II})$ pour les monomères $[M(OH_2)_6]^{k+}$ (resp. $[M(NCH)_6]^{k+}$) sont rappelées entre parenthèses à gauche (resp. à droite) de la colonne correspondant aux cations M . Dans le cas de systèmes prédits comme étant commutables, le taux de cations alcalins x correspondant à la coexistence des deux états électroniques est également indiqué.

M'					
M		Fe	Co	Ru	Os
		(+0,4)	(-1,0)	(+0,8)	(+0,6)
<i>{M(OH₂)₆}</i>	<i>{M(NCH)₆}</i>				
V		V ^{III} Fe ^{II} (BS)	V ^{II} Co ^{III} (BS)	V ^{III} Ru ^{II} (BS)	V ^{III} Os ^{II} (BS)
(-0,27)	(-0,53)				
Cr		Cr ^{III} Fe ^{II} (BS)	Cr ^{III} Co ^{II} (BS)	Cr ^{III} Ru ^{II} (BS)	Cr ^{III} Os ^{II} (BS)
(-0,39)	(-1,47)				
Mn		Mn ^{II} (HS)Fe ^{III} (BS)		Mn ^{II} (HS)Ru ^{III} (BS)	Mn ^{II} (HS)Os ^{III} (BS)
(+1,48)	(+0,40)	↑ $x \approx 4$	Mn ^{II} (HS)Co ^{III} (BS)	↑ $x \approx 0$	↑ $x \approx 2$
		Mn ^{III} (HS)Fe ^{II} (BS)		Mn ^{III} (HS)Ru ^{II} (BS)	Mn ^{III} (HS)Os ^{II} (BS)
Fe		Fe ^{III} (HS)Fe ^{II} (BS)	Fe ^{II} (HS)Co ^{III} (BS)	Fe ^{III} (HS)Ru ^{II} (BS)	Fe ^{III} (HS)Os ^{II} (BS)
(-0,01)	(-0,43)				
Co		Co ^{II} (HS)Fe ^{III} (BS)		Co ^{II} (HS)Ru ^{III} (BS)	Co ^{II} (HS)Os ^{III} (BS)
(+1,99)	(+0,13)	↑ $x \approx 3$	Co ^{II} (HS)Co ^{III} (BS)	↑ $x \approx 0$	↑ $x \approx 1$
		Co ^{III} (BS)Fe ^{II} (BS)		Co ^{III} (BS)Ru ^{II} (BS)	Co ^{III} (BS)Os ^{II} (BS)
Ni		Ni ^{II} Fe ^{III} (BS)	Ni ^{II} Co ^{III} (BS)	Ni ^{II} Ru ^{III} (BS)	Ni ^{II} Os ^{III} (BS)
(+2,85)	(+1,64)				
Cu		Cu ^{II} Fe ^{III} (BS)	Cu ^{II} Co ^{III} (BS)	Cu ^{II} Ru ^{III} (BS)	Cu ^{II} Os ^{III} (BS)
(+2,26)	(+0,98)				
Zn		Zn ^{II} Fe ^{III} (BS)	Zn ^{II} Co ^{III} (BS)	Zn ^{II} Ru ^{III} (BS)	Zn ^{II} Os ^{III} (BS)
(+2,71)	(+2,83)				
Ru		Ru ^{III} (BS)Fe ^{II} (BS)	Ru ^{II} (BS)Co ^{III} (BS)	Ru ^{III} (BS)Ru ^{II} (BS)	Ru ^{III} (BS)Os ^{II} (BS)
(-0,47)	(+0,02)				

2. Utilisation prédictive du modèle *ab initio*

Outre la rationalisation des propriétés électroniques des ABP décrits expérimentalement, le modèle monomérique permet également de prédire les propriétés électroniques d'ABP n'étant pas reportés dans la littérature. Parmi ceux-ci, trois composés commutables inédits apparaissent dans le Tableau 7 :

- A_0MnRu : une bistabilité électronique reposant sur les états $Mn^{II}(HS)-N\equiv C-Ru^{III}(BS)$ et $Mn^{III}(HS)-N\equiv C-Ru^{II}(BS)$ est anticipée pour ce composé ;
- A_2MnOs : une bistabilité électronique reposant sur les états $Mn^{II}(HS)-N\equiv C-Os^{III}(BS)$ et $Mn^{III}(HS)-N\equiv C-Os^{II}(BS)$ est anticipée pour ce composé ;
- A_0CoRu : une bistabilité électronique reposant sur les états $Co^{II}(HS)-N\equiv C-Ru^{III}(BS)$ et $Co^{III}(BS)-N\equiv C-Ru^{II}(BS)$ est anticipée pour ce composé.

La réalisation de ces composés présente cependant un certain nombre de difficultés sur un plan synthétique. L'anion $[Os(CN)_6]^{3-}$ n'est pas accessible commercialement sous forme de sel ; sa synthèse s'effectue sous rampe à partir d'un sel de cyanure (comme le cyanure de potassium KCN) et d'une source d'osmium.^[162] L'anion $[Ru(CN)_6]^{3-}$ est instable en solution aqueuse^[163] et se dégrade rapidement vers des produits binucléaires (principalement) et doit être préparé *in situ* par oxydation de l'anion $[Ru(CN)_6]^{4-}$.

Le développement de protocoles de synthèse adaptés à ces réactifs est actuellement en cours afin de parvenir à l'élaboration de ces nouveaux ABP commutables.

V. Description orbitale de l'enchaînement M-N≡C-M'

1. Propriétés du ligand cyanure pontant

Au vu des résultats obtenus grâce au modèle monomérique, la nature des liaisons formant l'enchaînement M-N≡C-M' peut être précisée dans une approche orbitale en s'appuyant sur les données obtenues par le calcul. Trois liaisons chimiques forment l'enchaînement M-N≡C-M' : la liaison covalente C≡N et les deux liaisons datives M-N et M'-C. Le diagramme d'OM du ligand cyanure peut être construit au moyen de la théorie des OM par Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques (CLOA) (Figure 30).

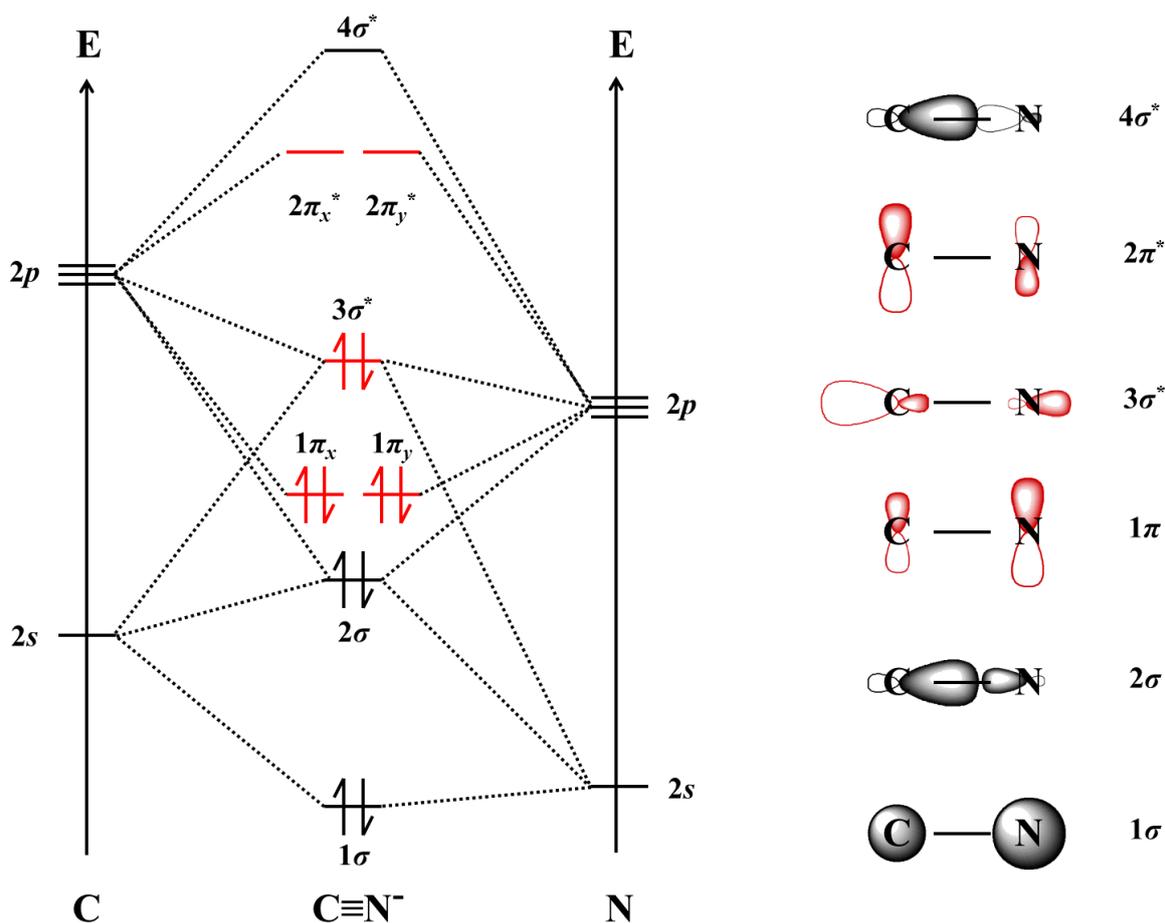


Figure 30 – Diagramme d'OM du ligand cyanure. Les OA 1s des atomes de carbone et d'azote ne sont pas prises en compte par souci de clarté.

Trois groupes d'orbitales de valence sont proches en énergie des orbitales *d* des centres métalliques M et M' et peuvent ainsi être impliqués dans les propriétés électroniques du ligand cyanure :

- Les orbitales 1π, liantes, peuvent être impliquées dans une interaction de type π (latérale) avec les centres métalliques liés au ligand cyanure. Ces orbitales étant occupées et relativement profondes en énergie, cette interaction π est de type 'π-donneur'. Le lobe le plus développé de ces OM est porté par l'atome d'azote.

- L'orbitale $3\sigma^*$, légèrement anti-liante, est l'OM occupée de plus grande énergie (Haute Occupée – HO) du système. La forme de cette OM fait apparaître deux lobes très importants et fortement directionnels, pointant vers l'extérieur de la molécule. Ces lobes vont intervenir lors de la formation de la liaison σ (axiale) entre le ligand cyanure et un centre métallique. Comme le poids du lobe porté par l'atome de carbone est plus important que celui porté par l'atome d'azote, le mode de coordination préférentiel du ligand cyanure est celui pour lequel l'atome de carbone est lié au centre métallique.
- Les orbitales $2\pi^*$, anti-liantes, peuvent être impliquées dans une interaction de type π (latérale) avec un centre métallique lié au ligand cyanure. Ces orbitales constituent les OM vacantes de plus basse énergie (Basse Vacante – BV). En conséquence, l'interaction π entre ces OM et les OA d'un centre métallique est de type ' π -accepteur'. Le lobe le plus développé de ces OM est porté par l'atome de carbone.

Le ligand cyanure possède ainsi un caractère ambident, pouvant se lier à la fois par l'atome de carbone et par son atome d'azote au moyen de l'OM $3\sigma^*$. La contribution relative des OM 1π et $2\pi^*$ lors de l'interaction π entre le ligand cyanure et le centre métallique dépend *a priori* non seulement de la nature de l'atome coordonné au centre métallique, mais également de la position en énergie des OA d du centre métallique.

2. Rigidité de la liaison $M'-C$

En raison de la forme de l'OM $3\sigma^*$, le ligand cyanure se lie préférentiellement à un centre métallique par son atome de carbone. Ainsi, les exemples de complexes du type $[M'(CN)_6]^{j-}$ sont particulièrement fréquents dans la littérature et la nature de la liaison $M'-C$ au sein de l'entité $\{M'(CN)_6\}$ est bien connue. Dans la première série des métaux de transition, et notamment dans le cas du complexe $[Fe(CN)_6]^{4-}$, l'interaction de type π entre le centre métallique et les ligands cyanure est principalement portée par les OM $2\pi^*$,^[104] aussi bien pour des raisons énergétiques (faible différence d'énergie entre les OA d du centre métallique et les OM $2\pi^*$) qu'orbitales (le lobe principal de l'OM $2\pi^*$ est porté par l'atome de carbone, celui-ci étant lié au centre métallique). En conséquence, l'interaction de type π -donneur entre le ligand cyanure et le centre métallique peut être négligée au sein de l'entité $\{M'(CN)_6\}$. Le diagramme d'OM de l'entité $\{M'(CN)_6\}$ est présenté ci-après (Figure 31).

La combinaison dans la liaison $M'-C$ d'une forte σ -donation depuis le ligand cyanure vers le centre métallique et d'une π -rétro-donation particulièrement marquée depuis le centre métallique vers le ligand sont à l'origine d'une très forte délocalisation des OM à caractère métallique ($1t_{2g}$ et $2e_g^*$) sur la totalité du complexe. En conséquence, la liaison $M'-C$ présente un très fort caractère covalent : la brique $\{M'(CN)_6\}$ est donc extrêmement rigide, ce qui se traduit par une quasi-invariance de ses propriétés électroniques et structurales, quel que soit son environnement chimique. En raison de cette faible sensibilité de l'entité $\{M'(CN)_6\}$ à son environnement, le cation métallique M' présente toujours un état de spin BS, conséquence du très fort champ des ligands dû à la combinaison des effets σ et π issus des ligands cyanure (Figure 31). De plus, le(s) potentiel(s) rédox associé(s) aux différents degrés d'oxydation du cation métallique M' au sein de la brique $\{M'(CN)_6\}$ est (sont) comparable(s) à celui (ceux) du monomère libre $[M'(CN)_6]^{j-}$.

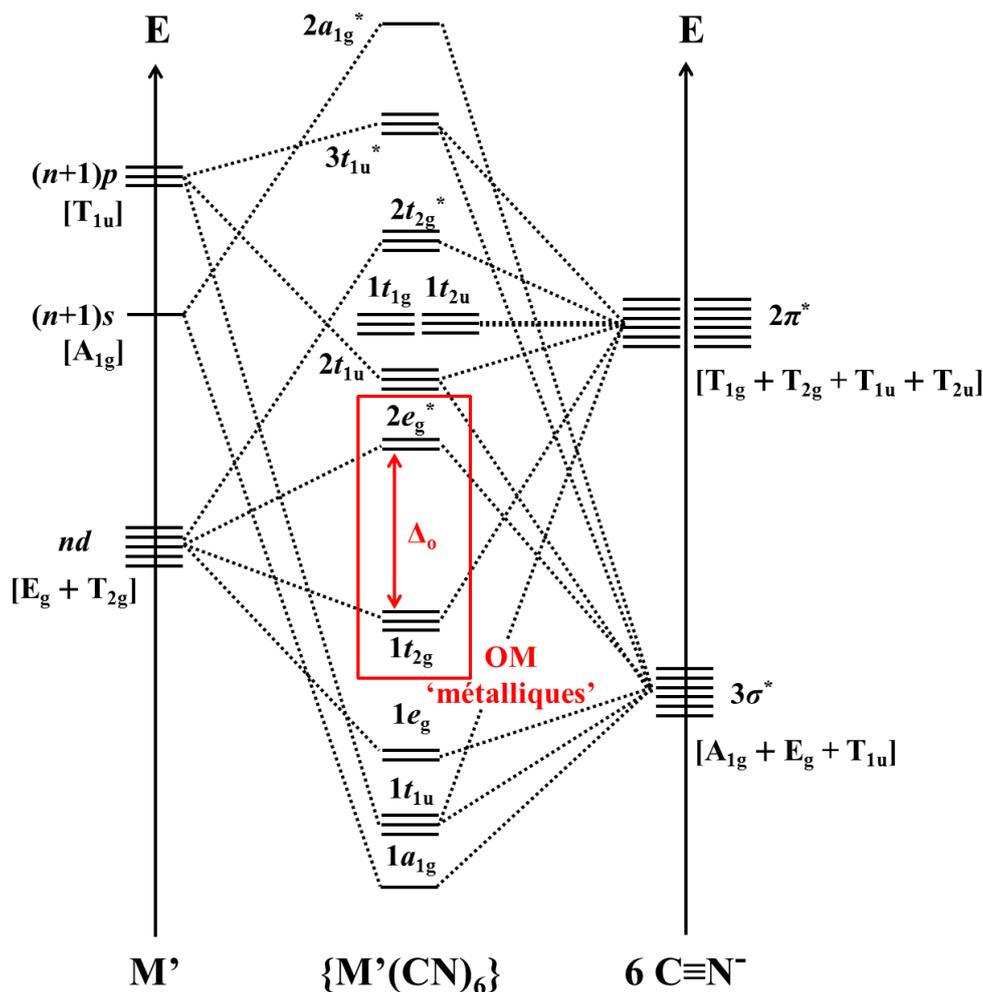


Figure 31 – Diagramme d’OM de l’entité $\{M'(CN)_6\}$. Seules les OM $3\sigma^*$ et $2\pi^*$ du ligand cyanure et les OA $(n+1)s$, nd et $(n+1)p$ du centre métallique ($n+1$ désigne la couche atomique de valence du centre métallique) sont prises en compte par souci de clarté. Δ_o désigne le paramètre d’éclatement en champ octaédrique au sein de l’entité $\{M'(CN)_6\}$ dans le modèle de champ cristallin (éclatement $t_{2g}-e_g^*$).

3. Description de la liaison M-N

1. Champ cristallin exercé par le ligand isocyanure

L’étude théorique des séries $[M(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{k+}$ va nous permettre de proposer une description de la liaison M-N au sein de l’enchaînement M-N≡C-M’, aussi bien en termes de champ cristallin exercé par le ligand isocyanure qu’en termes de redistribution de charge au sein de la liaison M-N. Ces résultats vont nous permettre, en combinaison avec les données de la littérature relatives à la liaison M’-C au sein de l’entité $\{M'(CN)_6\}$, de proposer une description complète de l’enchaînement $\{M-N\equiv C-M'\}$.

Les calculs effectués sur les monomères $[Co(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{k+}$ montrent une faible évolution de la stabilité relative des états de spin HS et BS lors de la substitution des molécules d’eau par des ligands isocyanure (Figure 28). Néanmoins, l’augmentation de la différence d’énergie $E_{HS}-E_{BS}$ lors de la substitution des molécules d’eau par les ligands isocyanure dans la série $[Co(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{k+}$ indique que le paramètre de champ cristallin dû au ligand isocyanure est légèrement supérieur à celui issu du ligand aqua.

Dans le modèle du champ cristallin, les différences d'énergie $E_{HS}-E_{BS}$ au sein des complexes $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{k+}$ et $[\text{Co}(\text{NCH})_6]^{k+}$ peuvent s'exprimer de la manière suivante (Équations 8) :

$$\begin{aligned} E_{HS}-E_{BS} ([\text{CoL}_6]^{2+}) &= E_{HS}([\text{CoL}_6]^{2+}) - E_{BS}([\text{CoL}_6]^{2+}) \\ &= \Delta_o([\text{CoL}_6]^{2+}) - P([\text{CoL}_6]^{2+}) \\ &\text{et} \\ E_{HS}-E_{BS} ([\text{CoL}_6]^{3+}) &= E_{HS}([\text{CoL}_6]^{3+}) - E_{BS}([\text{CoL}_6]^{3+}) \\ &= 2\{\Delta_o([\text{CoL}_6]^{3+}) - P([\text{CoL}_6]^{3+})\} \end{aligned}$$

Équations 8 – Expressions analytiques dans le modèle du champ cristallin de la différence d'énergie $E_{HS}-E_{BS}$ pour les complexes $[\text{CoL}_6]^{2+}$ et $[\text{CoL}_6]^{3+}$ ($L = \text{OH}_2$ ou $\text{NC}[\text{H}]$). Δ_o désigne le paramètre d'éclatement en champ octaédrique et P l'énergie d'appariement (au sein de l'ion complexe).

En utilisant le modèle semi-empirique de Jørgensen^{†[164]} et en considérant que l'énergie d'appariement au sein de l'ion complexe $[\text{ML}_6]^{k+}$ est assimilable à celle de l'ion libre $\text{M}(\text{DO})$ (P ne dépend que de la nature et du degré d'oxydation DO du cation métallique), ces expressions peuvent être simplifiées de la manière suivante (Équations 9) :

$$\begin{aligned} E_{HS}-E_{BS} ([\text{CoL}_6]^{2+}) &= \Delta_o([\text{CoL}_6]^{2+}) - P([\text{CoL}_6]^{2+}) \\ &= f(L) g(\text{Co}^{\text{II}}) - P(\text{Co}^{\text{II}}) \\ &\text{et} \\ E_{HS}-E_{BS} ([\text{CoL}_6]^{3+}) &= 2\{\Delta_o([\text{CoL}_6]^{2+}) - P([\text{CoL}_6]^{2+})\} \\ &= 2\{f(L) g(\text{Co}^{\text{III}}) - P(\text{Co}^{\text{III}})\} \end{aligned}$$

Équations 9 – Expressions analytiques simplifiées de la différence d'énergie $E_{HS}-E_{BS}$ pour les complexes $[\text{CoL}_6]^{2+}$ et $[\text{CoL}_6]^{3+}$ ($L = \text{OH}_2$ ou $\text{NC}[\text{H}]$). Les facteurs f et g sont ceux définis par le modèle de Jørgensen.[†]

L'énergie d'appariement P (associée à l'ion libre) peut être éliminée dans chacune de ces expressions en considérant la différence d'énergie $\{E_{HS}-E_{BS}([\text{Co}(\text{NCH})_6]^{k+})\} - \{E_{HS}-E_{BS}([\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{k+})\}$ (Équations 10) :

$$\begin{aligned} \{E_{HS}-E_{BS} ([\text{Co}(\text{NCH})_6]^{2+})\} - \{E_{HS}-E_{BS} ([\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+})\} &= f(\text{NC}[\text{H}]) g(\text{Co}^{\text{II}}) - f(\text{OH}_2) g(\text{Co}^{\text{II}}) \\ &= g(\text{Co}^{\text{II}}) \{f(\text{NC}[\text{H}]) - f(\text{OH}_2)\} \\ &\text{et} \\ \{E_{HS}-E_{BS} ([\text{Co}(\text{NCH})_6]^{3+})\} - \{E_{HS}-E_{BS} ([\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{3+})\} &= 2 f(\text{NC}[\text{H}]) g(\text{Co}^{\text{III}}) - 2 f(\text{OH}_2) g(\text{Co}^{\text{III}}) \\ &= 2 g(\text{Co}^{\text{III}}) \{f(\text{NC}[\text{H}]) - f(\text{OH}_2)\} \end{aligned}$$

Équations 10 – Relation analytique entre les différences d'énergies $E_{HS}-E_{BS}$ et le paramètre f de Jørgensen pour les différents ligands de la série $[\text{Co}(\text{NCH})_y(\text{OH}_2)_{(6-y)}]^{k+}$.

[†] Dans le modèle de Jørgensen, le paramètre de champ cristallin Δ_o associé au complexe $[\text{ML}_6]^{k+}$ est défini comme le produit suivant : $\Delta_o([\text{ML}_6]^{k+}) = f(L) g(\text{M}(\text{DO}))$, où f est un facteur correctif associé au ligand L (indépendant de la nature et du degré d'oxydation (DO) de M) et g est un paramètre de champ intrinsèque au cation $\text{M}(\text{DO})$ (indépendant de la nature de L).

Les différences d'énergie $\{E_{\text{HS}}-E_{\text{BS}}([\text{Co}(\text{NCH})_6]^{k+})\} - \{E_{\text{HS}}-E_{\text{BS}}([\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{k+})\}$ peuvent être estimées à partir des données présentées à la Figure 28. En utilisant les valeurs tabulées pour $g(\text{Co}^{\text{II}})$ et $g(\text{Co}^{\text{III}})$, la valeur du paramètre de Jørgensen $f(\text{NC}[\text{H}])$ est estimée à environ 1,2 pour les deux systèmes étudiés ($k = 2$ et $k = 3$).

Cette valeur déterminée par le calcul est à comparer à celles attribuées aux ligands aqua ($f(\text{OH}_2) = 1$, définissant la référence du modèle de Jørgensen) et cyanure ($f(\text{CN}) = 1,7$). Comme attendu, le paramètre de Jørgensen du ligand isocyanure est légèrement plus élevé que celui du ligand aqua. La valeur $f(\text{NC}[\text{H}]) = 1,2$ obtenue est très proche de $f(\text{NH}_3) = 1,25$, ce qui est cohérent avec le fait que les ligands isocyanure et ammoniacque soient tous les deux des ligands qui se lient à un centre métallique par leur atome d'azote. De plus le paramètre f associé au ligand isocyanure est légèrement inférieur à celui associé au ligand ammoniacque (essentiellement σ -donneur), en accord avec la présence d'un effet π -donneur issu du ligand isocyanure, celui-ci ayant pour effet de diminuer l'éclatement $t_{2g}-e_g^*$. Ces résultats sont en accord avec la valeur du paramètre $f(\text{NC}[\text{H}])$ extrait à partir de simulations de spectres d'absorption des rayons X effectuées sur les ABP A_xCoFe .^[57]

En conclusion, cette étude nous a permis de quantifier le paramètre de champ cristallin dû au ligand isocyanure et de placer celui-ci dans la série spectrochimique entre le ligand aqua et le ligand cyanure (par valeur croissante du paramètre f de Jørgensen).

2. Redistribution de la densité électronique dans la liaison métal-isocyanure

La variation importante du potentiel rédox du couple $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ lors de la substitution des ligands aqua par des ligands isocyanure dans la série $[\text{Co}(\text{NCH})_y(\text{OH}_2)_{(6-y)}]^{k+}$ traduit la très forte redistribution de densité électronique entre le ligand isocyanure et le cation métallique. La diminution de $E^\circ(\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}})$ indique une stabilisation relative du degré d'oxydation Co^{III} par rapport au degré d'oxydation Co^{II} . Cette stabilisation relative du degré d'oxydation Co^{III} traduit donc une augmentation de la densité électronique portée par le cation cobalt, laquelle peut être expliquée par un transfert de charge partiel très marqué depuis le ligand isocyanure vers le centre métallique. La Figure 32 présente l'évolution de la charge de Mulliken^[165] du cation cobalt (calculée au niveau CASPT2) au sein du complexe $[\text{Co}(\text{NCH})_y(\text{OH}_2)_{(6-y)}]^{k+}$. La diminution de la charge partielle portée par le cation cobalt au fur et à mesure de la substitution des ligands aqua par des ligands isocyanure confirme le transfert de charge partiel observé depuis le pont cyanure vers le centre métallique au sein de la liaison M-N. Cette forte redistribution peut également s'expliquer par une combinaison de la σ - et de la π -donation depuis le ligand isocyanure vers le cation cobalt, ces deux interactions renforçant la densité électronique sur le centre métallique.

3. Construction du diagramme d'OM de l'entité $\{\text{M}(\text{NC})_6\}$

Ces deux inspections du ligand isocyanure, aussi bien en termes de champ cristallin que de redistribution de la densité électronique dans la liaison M-N, permettent d'estimer le poids relatif des deux contributions (π -donneuse et π -accepteuse) impliquées dans l'interaction π entre le ligand isocyanure et le centre métallique M. Les valeurs obtenues pour le paramètre f de Jørgensen et pour le potentiel rédox du couple $\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}$ au sein du complexe $[\text{M}(\text{NCH})_y(\text{OH}_2)_{(6-y)}]^{k+}$ démontrent que l'interaction π -donneuse depuis les OM 1π du ligand isocyanure vers les OA d du centre métallique prédomine. Cette situation, miroir de celle

observée pour l'entité $\{M'(CN)_6\}$ (pour laquelle le caractère π -accepteur est très marqué), peut être justifiée *a posteriori* par la taille des lobes portés par l'atome d'azote dans les OM 1π et $2\pi^*$ (Figure 30). Le ligand isocyanure possède donc un caractère π -donneur, l'interaction de type π -accepteur entre les OM $2\pi^*$ et les OA d du centre métallique apparaissant comme secondaire.

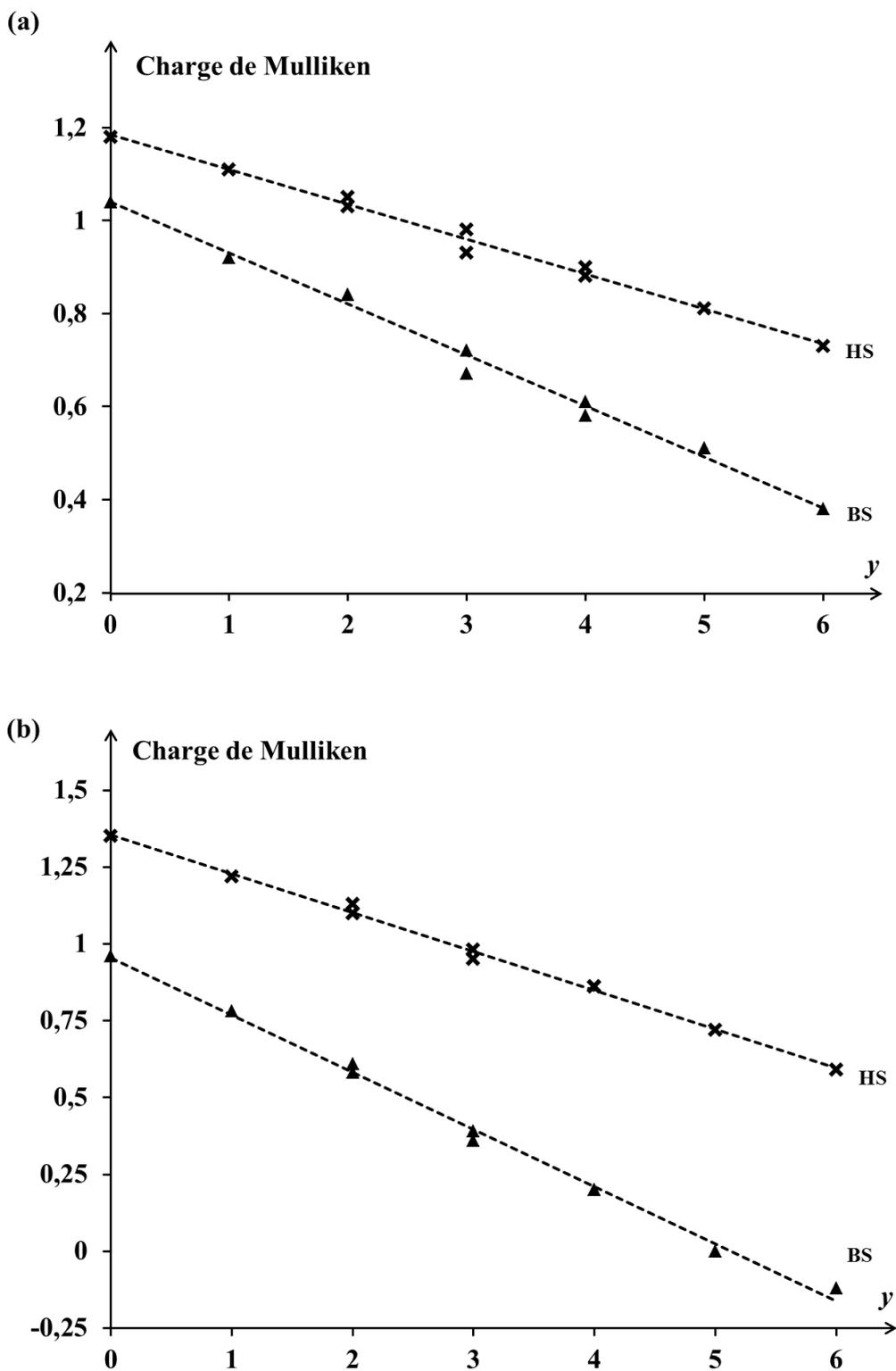


Figure 32 – Évolution de la charge de Mulliken portée par le cation cobalt au sein du complexe $[\text{Co}(\text{NCH})_y(\text{OH}_2)_{(6-y)}]^{k+}$ dans les états HS (✕) et BS (▲). (a) $k = 2$; (b) $k = 3$.

Sous cette hypothèse, le diagramme d'OM de l'entité $\{M(NC)_6\}$ peut alors être construit au moyen de la théorie des OM (Figure 33). Ce diagramme fait apparaître les propriétés électroniques suivantes :

- Concernant l'éclatement $t_{2g}-e_g^*$ (champ cristallin) : un paramètre de champ cristallin relativement faible Δ_o est observé au sein de l'entité $\{M(NC)_6\}$ en raison de la compétition entre les effets σ (déstabilisant les orbitales à caractère métallique $2e_g^*$) et π (déstabilisant les orbitales à caractère métallique $2t_{2g}^*$) dans la liaison M-N ;
- Concernant la redistribution de densité électronique : la σ -donation, depuis les OM $3\sigma^*$ des ligands isocyanure vers les OA d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ du cation M, est à l'origine d'un transfert de charge partiel depuis le ligand isocyanure vers le centre métallique. La π -donation, depuis les OM 1π du ligand isocyanure vers les OA d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} du cation M, contribue à renforcer ce transfert de charge partiel.

Ces observations sont en parfait accord avec les données obtenues par le modèle monomérique.

La combinaison des diagrammes d'OM des entités $\{M'(CN)_6\}$ (Figure 31) et $\{M(NC)_6\}$ (Figure 33) permettent de rendre compte des propriétés de l'enchaînement M-N \equiv C-M'. L'OM $3\sigma^*$ procure au ligand cyanure son caractère ambident, celui-ci pouvant se lier à la fois par l'atome de carbone et par son atome d'azote. Le rôle de l'OM $3\sigma^*$ est donc essentiel dans la redistribution électronique le long du pont M-N \equiv C-M'. Comme la contribution relative des OM 1π et $2\pi^*$ lors de l'interaction π entre le ligand cyanure et le centre métallique dépend fortement de l'atome coordonné au centre métallique, le pont cyanure possède une très forte asymétrie se traduisant par des propriétés électroniques très différentes pour les enchaînements M-N \equiv C-M' et M'-N \equiv C-M. Ainsi, la liaison M'-C est caractérisée par un caractère π -accepteur très marqué, lequel est à l'origine de la nature très covalente de cette liaison et du champ des ligands extrêmement fort autour du cation M'. *A contrario*, la liaison M-N se distingue par son caractère π -donneur, lequel est à l'origine non seulement de la très forte redistribution de charge depuis le pont cyanure vers le cation M, mais également du faible champ cristallin ressenti par ce cation. Cette forte asymétrie est à l'origine de la richesse des propriétés électroniques du pont cyanure qui le distinguent des autres ligands pontants symétriques couramment utilisés lors de la synthèse de réseaux métalliques, comme par exemple les ligands oxo (O^{2-}) ou hydroxo (OH^-) impliqués dans la formation d'(hydr)oxydes.

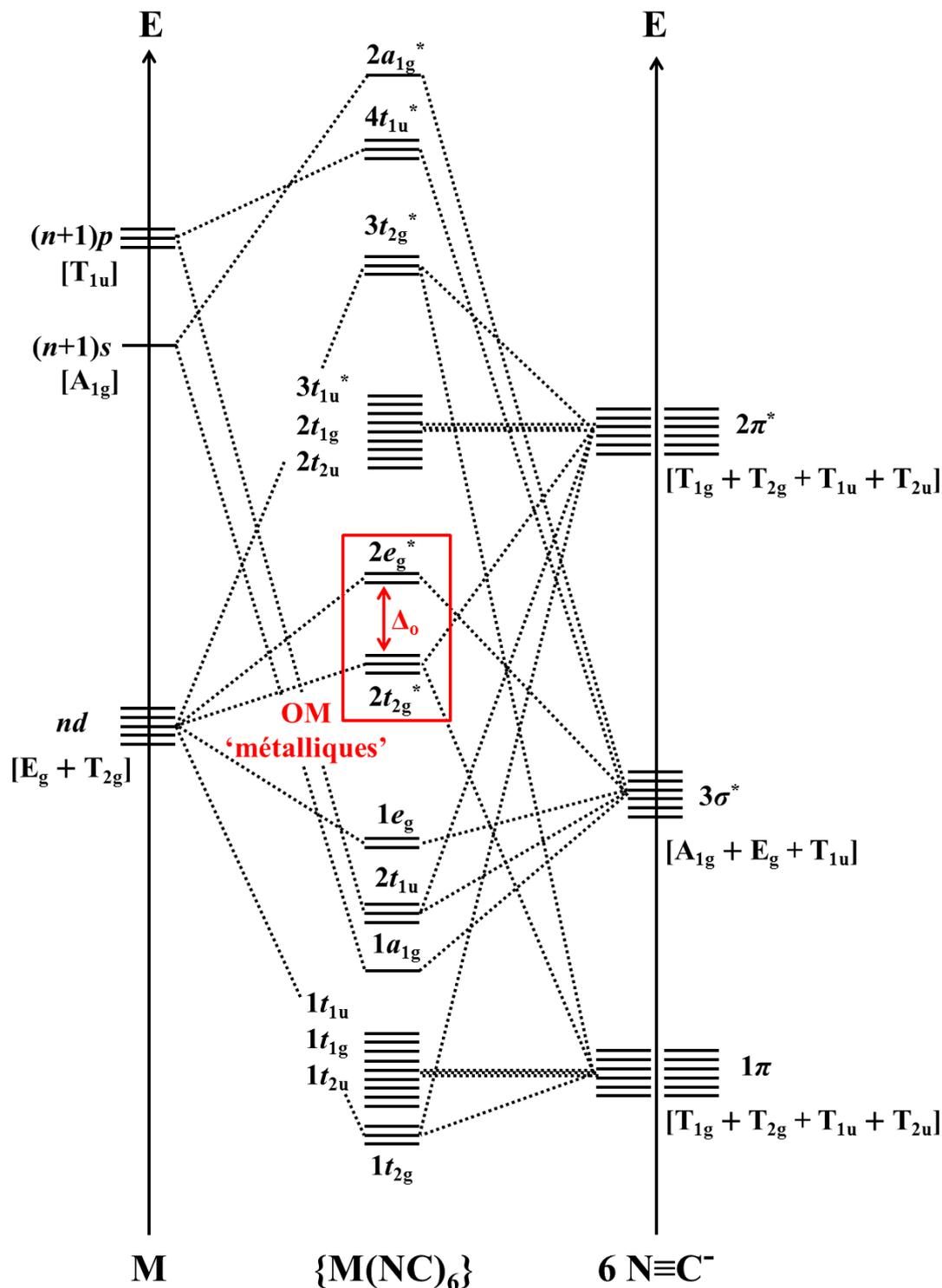


Figure 33 – Diagramme d'OM de l'entité $\{M(NC)_6\}$. Seules les OM $3\sigma^*$, 1π et $2\pi^*$ du ligand isocyanure et les OA $(n+1)s$, nd et $(n+1)p$ du centre métallique ($n+1$ désigne la couche atomique de valence du centre métallique) sont prises en compte par souci de clarté. L'interaction entre les blocs T_{1u} est limitée aux OM $3\sigma^*$ des ligands avec les OA $(n+1)p$ du centre métallique par souci de clarté. Δ_o désigne le paramètre d'éclatement en champ octaédrique au sein de l'entité $\{M(NC)_6\}$ dans le modèle de champ cristallin (éclatement $t_{2g}-e_g^*$). L'interaction de type π -donneuse depuis les OM 1π du ligand vers les OA d du centre métallique est plus marquée que l'interaction π -accepteuse depuis les OM $2\pi^*$ du ligand vers les OA d du centre métallique (voir le texte principal).

Conclusions

Afin de mieux comprendre l'interaction entre les centres métalliques M et M' *via* le pont cyanure le long des enchaînements M-N≡C-M' (décrite dans le Chapitre I), un modèle monomérique *ab initio* reposant sur la description de la sphère de coordination de chaque centre métallique a été développé. L'utilisation de ce modèle monomérique a permis de reproduire et de rationaliser les propriétés de bistabilité électronique décrites expérimentalement pour certains composés des familles d'ABP commutables, tels que A_xCoFe, A_xMnFe et A_xCoOs. La généralisation de cette étude *ab initio* à une très large gamme de couples M/M' a finalement permis une rationalisation systématique du comportement électronique de nombreux ABP A_xMM', ainsi que la prédiction de nouveaux ABP commutables.

Cette étude des monomères [M(NCH)_y(OH₂)_(6-y)]^{k+} a également permis de mieux appréhender la nature de la liaison M-N et de rendre compte des propriétés électroniques de celle-ci au sein de l'enchaînement M-N≡C-M'. La superposition d'une forte σ-donation et d'une π-donation depuis le ligand isocyanure vers le centre métallique M sont ainsi responsables du faible champ cristallin ressenti par le cation M et du fort transfert de charge partiel depuis le pont cyanure vers ce cation. Ces propriétés électroniques de la liaison M-N permettent de rendre compte de la forte redistribution électronique dans l'enchaînement M-N≡C-M' et de l'asymétrie prononcée du pont cyanure.

Ce second chapitre conclut notre étude de l'interaction entre les cations métalliques M et M' au sein du réseau bimétallique des ABP. Comme nous avons pu le constater au fur et à mesure des Chapitres I et II, cette interaction constitue la base des propriétés électroniques des ABP. Ainsi, le comportement électronique des ABP A_xMM' peut être qualitativement expliqué à partir du seul réseau bimétallique formé des enchaînements M-N≡C-M' et des lacunes en entités {M'(CN)₆}.

Comme nous allons le voir dans la seconde partie de ce mémoire, ce comportement électronique, conditionné par la nature du réseau bimétallique des ABP, peut être finement modulé par l'interaction entre les cations alcalins (jusqu'alors considérés comme étant innocents) et les ponts cyanure formant le réseau bimétallique.

Chapitre III

**Interaction entre les cations alcalins et le réseau
bimétallique au sein des analogues $A_x\text{CoFe}$ du bleu
de Prusse**

Introduction

Dans la première partie de ce mémoire, nous avons étudié l'interaction entre les centres métalliques impliqués dans l'enchaînement $M-N\equiv C-M'$ *via* le pont cyanure. Comme nous avons pu le constater dans le Chapitre II, les propriétés électroniques des ABP A_xMM' peuvent qualitativement être expliquées en termes de composition du réseau bimétallique de ces systèmes (stœchiométrie des ABP et nature des cations M et M'). C'est ainsi le réseau bimétallique qui confère aux ABP l'essentiel de leurs propriétés électroniques.

Cependant, nous avons souligné dans le Chapitre d'introduction générale que la nature des cations alcalins insérés dans ces réseaux pouvait également moduler les propriétés de bistabilité électronique des ABP A_xCoFe . Dans cette seconde partie, nous allons nous intéresser à la nature de l'interaction entre les cations alcalins et le réseau bimétallique au sein des ABP (que nous noterons, par convention, A^+---CN^- par la suite), ainsi qu'à ses conséquences sur les propriétés électroniques des ABP A_xCoFe .

Au cours de ce Chapitre III, cette interaction est d'abord mise en évidence dans deux familles d'ABP isostructuraux : dans la série A_2CoFe par l'étude de son influence sur la stabilité relative des états $Co^{II}Fe^{III}$ et $Co^{III}Fe^{II}$ à température et pression ambiantes ; puis par l'étude des propriétés de commutation thermique des ABP de la série $A_{1,2}CoFe$. Ces deux séries suggèrent également différents positionnements pour le cation alcalin au sein des ABP A_xCoFe .

Afin de compléter cette étude, l'inspection des ABP Na_2CoFe et Rb_2CoFe a également été effectuée à un niveau microscopique au moyen de la spectroscopie IR. Après une étape préalable d'attribution complète des signatures IR des ABP, notamment dans la gamme spectrale associée aux vibrations métal-ligand, l'utilisation de cette technique nous a permis de rendre compte de ces différentes positions du cation alcalin. Finalement, plusieurs modèles structuraux rendant compte des signatures spectrales de ces ABP sont proposés.

I. Mise en évidence de l'interaction entre le cation alcalin et le réseau bimétallique

1. Modification de la stabilité relative des états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$

Au cours du Chapitre II, nous avons pu constater que le rôle de la stœchiométrie des ABP $\text{A}_x\text{MM}'$ est primordial dans le contrôle de leurs propriétés électroniques. Ce point a été illustré notamment par la série A_xCoFe pour laquelle l'impact du nombre x de cations alcalins insérés par maille a été mis en évidence, en accord avec les données de la littérature (notamment dans la série Cs_xCoFe).^[63] Dans ce troisième chapitre, nous allons nous intéresser à la nature de l'interaction entre le cation alcalin et le réseau bimétallique des ABP, indirectement mise en évidence dans la littérature.^[58, 166-168] Cette première partie propose de démontrer l'existence d'une telle interaction de manière indirecte au travers des deux séries d'ABP $\text{A}_{1,2}\text{CoFe}$ et A_2CoFe .

Tous les ABP de la famille A_2CoFe , de formule générale $\text{A}_2\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3,33}\square_{0,67}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (\square désigne une lacune en entité $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$), présentent un même réseau bimétallique défini par les enchaînements $\text{Co}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}$ et les lacunes en entités $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$. En conséquence, une variation de la nature du cation alcalin A^+ ne modifie pas la stœchiométrie de ce réseau bimétallique. Le Tableau 8 récapitule les données IR relatives à la bande de vibration $\nu\{\text{C}\equiv\text{N}\}$, dont la position en énergie est caractéristique de l'état électronique des ABP A_xCoFe (voir l'Annexe IV), ainsi que le paramètre de maille des composés Na_2CoFe , K_2CoFe , Rb_2CoFe et Cs_2CoFe dans les CNTP (voir l'Annexe I).

Tableau 8 – Récapitulatif des principales signatures spectrales et structurales des ABP de la série A_2CoFe dans les CNTP.

Composé	Position en énergie de $\nu\{\text{C}\equiv\text{N}\}$ (en cm^{-1})	Paramètre de maille (en Å)	État électronique dans les CNTP
Na_2CoFe	2153	10,30	$\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$
K_2CoFe	2110 / 2159	10,08 / 10,28	$\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ / $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$
Rb_2CoFe	2110	9,96	$\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$
Cs_2CoFe	2123	9,96	$\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$

Dans cette famille de composés, les données IR et DRX indiquent que la nature de l'état fondamental à température et pression ambiantes varie selon la nature du cation alcalin. Pour $\text{A}^+ = \text{Na}^+$, la position en énergie de la bande de vibration $\nu\{\text{C}\equiv\text{N}\}$, proche de 2160 cm^{-1} , est caractéristique de l'état électronique $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ (voir l'Annexe IV). Cet état électronique de Na_2CoFe dans les CNTP est confirmé par la mesure du paramètre de maille de cet ABP par DRX, également caractéristique de l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ (voir l'Annexe I). Pour $\text{A}^+ = \text{Rb}^+$ ou Cs^+ , la position en énergie de la bande de vibration $\nu\{\text{C}\equiv\text{N}\}$ (proche de 2120 cm^{-1}) et le paramètre de la maille élémentaire des ABP Rb_2CoFe et Cs_2CoFe ($9,96 \text{ Å}$ pour les deux composés) sont

caractéristiques de l'état électronique $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ (voir les Annexes I et IV). Enfin, pour $A^+ = \text{K}^+$, l'ABP K_2CoFe présente quant à lui des signatures IR et DRX indiquant la coexistence des deux états électroniques $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ dans les CNTP.

Dans cette série $A_2\text{CoFe}$, seule la nature du cation alcalin A^+ est modifiée. Cependant, cette seule variation de la nature du cation alcalin modifie également la stabilité relative des états électroniques $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$. Cette modulation de l'état électronique des ABP $A_2\text{CoFe}$ selon la nature du cation alcalin met en évidence l'existence d'une interaction entre le cation alcalin et le réseau bimétallique, ce qui remet fortement en question le caractère 'innocent' et spectateur du cation alcalin au sein des ABP. Dans le modèle à deux états, déjà longuement discuté au cours des Chapitres I et II, cette variation de la stabilité relative des états électroniques $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ devrait se traduire par une modification de la température de transition thermique des composés commutables d'une série $A_x\text{CoFe}$ à x fixé. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons étudié la série $A_{1,2}\text{CoFe}$ pour laquelle certains composés présentent une commutation thermique.

Les composés $\text{Na}_{1,1}\text{CoFe}^\dagger$, $\text{K}_{1,3}\text{CoFe}^\dagger$, $\text{Rb}_{1,3}\text{CoFe}^\dagger$ et $\text{Cs}_{1,2}\text{CoFe}^\dagger$ peuvent présenter une transition thermique (au moins partielle) sur la gamme de température allant de 150 à 300 K, celle-ci pouvant être mise en évidence par des mesures magnétiques SQUID (Figure 34 ; voir l'Annexe II pour plus de précisions sur les mesures SQUID appliquées aux ABP). Cette série présente le même type de comportement que la série $A_2\text{CoFe}$ discutée précédemment : à une température donnée, la stabilité relative des états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ dépend de la nature du cation alcalin A^+ . Comme attendu, la température de transition dépend également de la nature du cation A^+ : la T_R de $\text{Na}_{1,2}\text{CoFe}$ se situe autour de 255 K, tandis que les autres ABP de la série $A_{1,2}\text{CoFe}$ présentent principalement un état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ sur toute la gamme de température allant de 150 à 300 K, traduisant des T_R plus élevées.

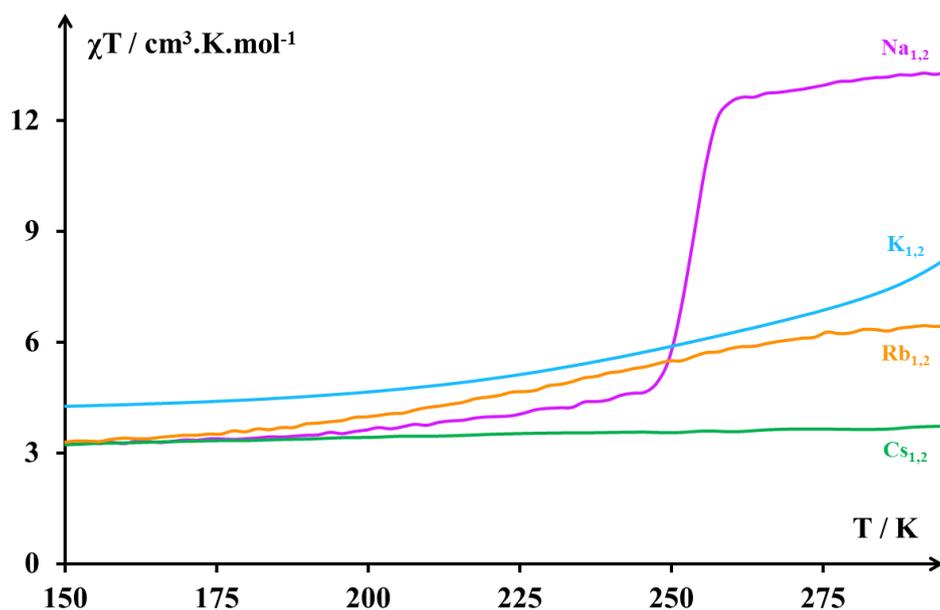


Figure 34 – Évolution du produit de la susceptibilité magnétique et de la température en fonction de la température (lors de la descente en température 300 K \rightarrow 150 K) dans les ABP $A_{1,2}\text{CoFe}$. Couleurs : $\text{Na}_{1,2}\text{CoFe}$ (magenta), $\text{K}_{1,2}\text{CoFe}$ (cyan), $\text{Rb}_{1,2}\text{CoFe}$ (vert), $\text{Cs}_{1,2}\text{CoFe}$ (orange).

[†] Par souci de simplicité, les composés $\text{Na}_{1,1}\text{CoFe}$, $\text{K}_{1,3}\text{CoFe}$, $\text{Rb}_{1,3}\text{CoFe}$ et $\text{Cs}_{1,2}\text{CoFe}$ seront notés sous la forme générale $A_{1,2}\text{CoFe}$ dans la suite de ce mémoire. Cette approximation est par ailleurs justifiée au vu de la précision de la mesure de la valeur de x par analyse élémentaire (incertitude d'environ $\pm 0,1$ pour les ABP $A_x\text{CoFe}$).

Les séries $A_{1,2}CoFe$ et A_2CoFe démontrent qu'il est possible de moduler l'interaction entre le cation alcalin et le réseau bimétallique en faisant varier la nature du cation alcalin. Cette interaction implique d'une part le cation alcalin, chargé positivement, et d'autre part le réseau bimétallique, chargé négativement ; en effet, la structure (neutre) d'un ABP A_xMM' peut être décomposée formellement sous la forme « $x A^+ + \{Co_4[Fe(CN)_6]_{(8+x)/3}(OH_2)_{6(4-x)/3}\}^{x-}$ » (en omettant les molécules d'eau zéolitiques et en ne conservant que celles liées aux cations cobalt au niveau des lacunes en entités $\{Fe(CN)_6\}$). Cette description revient à considérer les ABP comme un sel comprenant des cations (alcalins) et un 'anion' étendu. Dans cette vision électrostatique, une modification de la charge formelle et/ou de la densité de charge d'une des deux espèces (cations ou 'anion') devrait moduler l'interaction entre le cation et le réseau anionique.

Dans cette approche très 'naïve' de l'interaction entre le cation alcalin et le réseau bimétallique, nous avons remplacé le cation alcalin(I) par un cation alcalino-terreux(II) afin d'exalter l'interaction entre le cation alcalin(o-terreux) et le réseau bimétallique. Le remplacement des cations alcalins par des cations alcalino-terreux dans les ABP A_xCoFe se traduit par la modification de leur composition initiale $A_xCo_4[Fe(CN)_6]_{(8+x)/3} \cdot nH_2O$ en $T_{x/2}Co_4[Fe(CN)_6]_{(8+x)/3} \cdot nH_2O$ (où T désigne un cation alcalino-terreux). Ainsi, les ABP $T_{x/2}CoFe$ (définis par analogie aux ABP A_xCoFe) présentent un même réseau bimétallique que les ABP A_xCoFe pour une valeur de x donnée. En conséquence, l'ABP $Mg_{0,6}CoFe$ (noté par la suite $Mg_{1,2/2}CoFe$) présente le même réseau bimétallique que les ABP $A_{1,2}CoFe$. À température ambiante, ce composé présente les caractéristiques de l'état électronique $Co^{II}Fe^{III}$ ($\nu\{C\equiv N\} = 2157 \text{ cm}^{-1}$; $a = 10,28 \text{ \AA}$). Les mesures magnétiques montrent que ce composé ne présente pas de transition thermiquement activée sur la gamme de température allant de 10 à 300 K, comme illustré à la Figure 35 (sur la gamme 150-300 K).

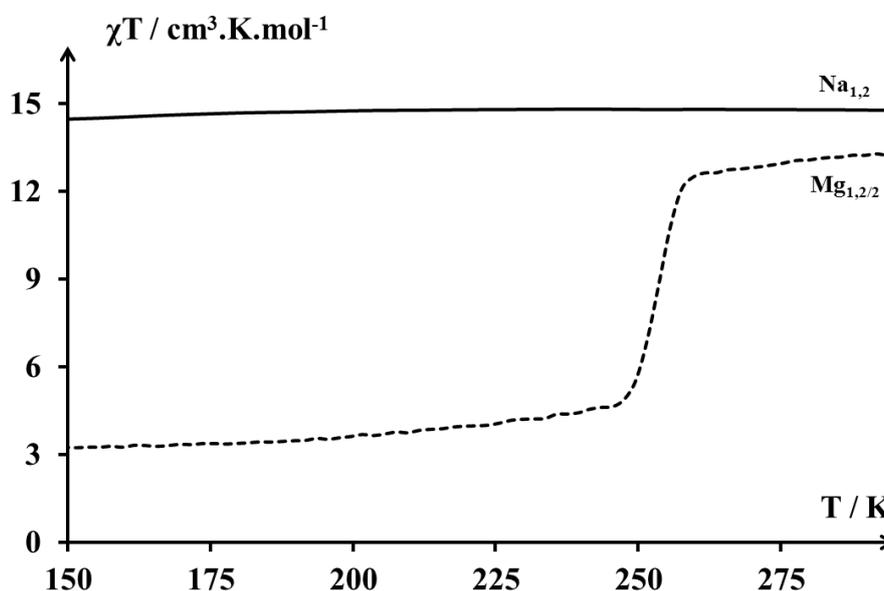


Figure 35 – Évolution du produit de la susceptibilité magnétique et de la température en fonction de la température (lors de la descente en température 300 K → 150 K) de l'ABP $Mg_{1,2/2}CoFe$ (trait plein). L'évolution des propriétés magnétique de l'ABP $Na_{1,2}CoFe$, présentant une transition électronique complète sur la même gamme de température, est donnée à titre de comparaison (trait pointillé).

Ce comportement en température est différent de celui des composés de la série $A_{1,2}CoFe$. En conséquence, outre la possibilité de moduler l'interaction entre le cation alcalin et le réseau bimétallique en changeant la nature du cation alcalin A^+ , le comportement électronique du composé $Mg_{1,2/2}CoFe$ démontre qu'il est également possible de contrôler l'interaction entre le réseau bimétallique et le cation interstitiel en jouant sur la charge formelle de celui-ci.

2. Caractéristiques de l'interaction entre le cation alcalin et le réseau bimétallique

Même si la nature exacte de cette interaction entre le cation alcalin et le réseau bimétallique semble difficilement accessible par les types de signatures présentées ici, plusieurs suppositions peuvent être émises connaissant la nature chimique du système. Au vu de l'impact de l'interaction entre le cation alcalin et le réseau bimétallique sur les propriétés électroniques des ABP A_xCoFe , il peut sembler raisonnable de penser que cette interaction a lieu au niveau des enchaînements $Co-N\equiv C-Fe$ (plutôt qu'au niveau des lacunes en entités $\{Fe(CN)_6\}$), ceux-ci jouant un rôle essentiel dans les propriétés électroniques des ABP (Chapitre II). D'un point de vue purement électrostatique, il semble peu probable que cette interaction entre le cation alcalin (chargé positivement) et le réseau bimétallique se fasse à la proximité immédiate des cations cobalt et fer (tous deux chargés positivement). En conséquence, l'interaction entre le cation alcalin et le réseau bimétallique doit être, *a priori*, portée par une interaction entre le cation A^+ et le pont cyanure CN^- . Par la suite, nous noterons cette interaction « $A^+ \cdots CN^-$ »[†].

Ce postulat peut être justifié aussi bien d'un point de vue électrostatique qu'orbitaire. Le cation alcalin est chargé positivement (charge formelle « +1 ») tandis que le pont cyanure porte une charge partielle négative (difficile à estimer, au vu du fort transfert de charge partiel depuis le pont cyanure vers le cation cobalt au sein des enchaînements $Co-N\equiv C-Fe$; voir le Chapitre II). D'un point de vue orbitaire, le pont cyanure présente une forte densité électronique disponible pour une interaction orbitaire, répartie principalement dans les orbitales $3\sigma^*$ et 1π (voir la Figure 30 du Chapitre II). De plus, la population électronique des orbitales $2\pi^*$ n'est pas négligeable en raison, principalement, de la très forte π -rétro-donation depuis le cation fer vers le pont cyanure (voir la Figure 31 du Chapitre II), permettant ainsi un recouvrement liant entre ces orbitales et celles du cation alcalin. Au vu du nombre important d'orbitales pouvant être impliquées dans l'interaction $A^+ \cdots CN^-$, nous ne pouvons pas proposer un schéma d'interaction orbitaire simple pour celle-ci.

En termes de modulation de la redistribution de charge le long du pont cyanure, deux comportements (antagonistes) peuvent être envisagés pour l'interaction $A^+ \cdots CN^-$:

- Soit l'interaction $A^+ \cdots CN^-$ renforce la densité électronique sur le pont cyanure. Au vu de la donation depuis le pont cyanure vers le cation cobalt, cette interaction se traduirait par un renforcement de la densité électronique sur le cation cobalt, et donc par une diminution (supplémentaire) du potentiel rédox du couple Co^{III}/Co^{II} , favorisant l'état électronique $Co^{III}Fe^{II}$;
- Soit l'interaction $A^+ \cdots CN^-$ diminue la densité électronique du pont cyanure. En conséquence, le transfert de charge partiel depuis l'entité $\{Fe(CN)_6\}$ vers le cation cobalt le long du pont serait affaibli. Cette diminution de la densité électronique sur le cation cobalt se traduirait par une augmentation du potentiel rédox du couple Co^{III}/Co^{II} , favorisant l'état électronique $Co^{II}Fe^{III}$.

La première situation semble peu probable : le cation alcalin est pauvre en densité électronique et devrait plutôt avoir tendance à capter une partie de la densité électronique du pont cyanure *via* ses orbitales de valence (vides) ns et/ou np (Figure 36). En conséquence, l'interaction $A^+ \cdots CN^-$ devrait appauvrir la densité électronique du réseau bimétallique, et donc renforcer la stabilité relative de l'état $Co^{II}Fe^{III}$. Les données présentées dans le Tableau 8 semblent donc indiquer un renforcement de l'interaction $A^+ \cdots CN^-$ lors de la diminution de la taille du cation alcalin. Cette redistribution de la densité électronique depuis le pont cyanure

[†] Par abus ! Au vu des différences entre le ligand cyanure (libre) et le pont cyanure au sein de l'enchaînement $M-N\equiv C-M'$, le reste du réseau bimétallique participe également à cette interaction entre le cation alcalin et le pont cyanure.

vers le cation alcalin est par ailleurs confirmée par l'analogie $Mg_{1,2}CoFe$: en exaltant (formellement) la charge portée par le cation alcalin(o-terreux) (en passant d'un cation alcalin(I) à un cation alcalino-terreux(II)), l'interaction entre le cation alcalin(o-terreux) et le pont cyanure est renforcée. En conséquence, le transfert partiel de charge depuis le pont cyanure vers le cation alcalin(o-terreux) est plus marquée, ce qui se traduit par une stabilisation accrue de l'état $Co^{II}Fe^{III}$.

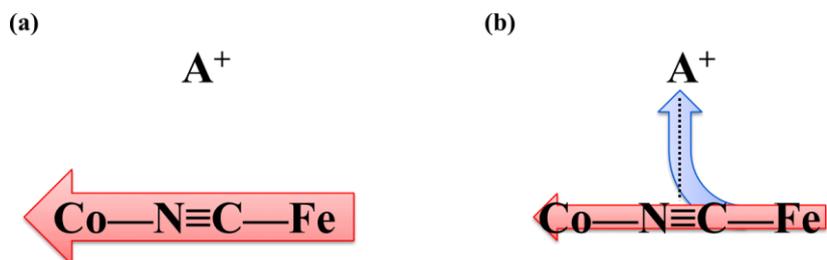


Figure 36 – Redistribution schématique de la densité électronique dans l'enchaînement Co-N≡C-Fe. (a) Cation alcalin 'innocent' (point de vue développé au Chapitre II) ; (b) prise en compte de l'interaction $A^+ \cdots CN$. Couleurs : transfert de charge partiel depuis l'entité $\{Fe(CN)_6\}$ vers le cation cobalt (rouge), transfert de charge partiel depuis le réseau bimétallique vers le cation alcalin (bleu).

Dans une description classique des ABP, les cations alcalins sont représentés au centre des octants formés par les cubes $\{Co_4Fe_4\}^\dagger$ (Figure 37).^[56] Au vu de l'évolution du rayon atomique dans la série Cs ($r_a(Cs) = 2,60 \text{ \AA}$) \rightarrow Rb ($r_a(Rb) = 2,35 \text{ \AA}$) \rightarrow K ($r_a(K) = 2,20 \text{ \AA}$) \rightarrow Na ($r_a(Na) = 1,80 \text{ \AA}$),^[169] l'interaction entre un cation alcalin placé au centre de l'octant $\{Co_4Fe_4\}$ et le réseau bimétallique devrait diminuer en allant de Cs^+ à Na^+ . Cette conclusion est en désaccord avec les données mises en évidence précédemment (Tableau 8). Ces résultats remettent ainsi en question la représentation classique des ABP représentant les cations alcalins situés au centre des octants $\{Co_4Fe_4\}$.

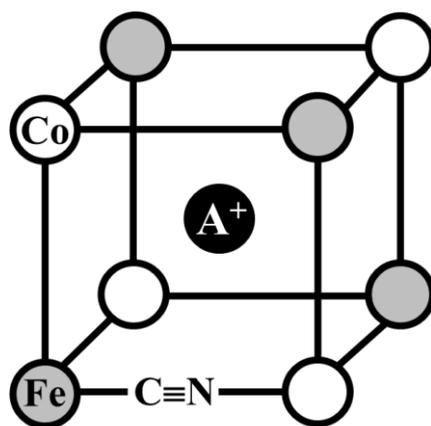


Figure 37 – Représentation classique de la position du cation alcalin A^+ au sein d'un octant $\{Co_4Fe_4\}$.

La pertinence de cette question du positionnement du cation alcalin dans les ABP peut également être confirmée à partir d'arguments géométriques : dans la famille des ABP A_xCoFe , la distance moyenne entre le centre de l'octant et le milieu d'une arête varie entre 3,50 et 3,65 \AA , selon l'état électronique de la structure. Ces distances sont sensiblement supérieures à celles habituellement observées dans les complexes de cations alcalins :

[†] Par souci de clarté, les lacunes ne seront pas explicitement prises en compte ici. Une manière plus adéquate de nommer ces octants serait $\{Co_4Fe_{(8+x)/3}\square_{(4-x)/3}\}$.

- $d(\text{Cs-L})$ est habituellement comprise entre 3,1 et 3,5 Å^[170-173] ;
- $d(\text{Rb-L})$ est habituellement comprise entre 2,8 et 3,3 Å^[170, 172, 174] ;
- $d(\text{K-L})$ est habituellement comprise entre 2,6 et 2,9 Å^[171-172] ;
- $d(\text{Na-L})$ est habituellement comprise entre 2,3 et 2,4 Å.^[172]

Cette différence marquée entre les distances $d(\text{A-L})$ observées dans la littérature et celles imposées par la géométrie des ABP rend peu probable le positionnement de petits cations alcalins (Na^+ , K^+) au centre des octants $\{\text{Co}_4\text{Fe}_4\}$. Ces arguments géométriques viennent ainsi conforter les objections, formulées précédemment sur un plan électronique, remettant en cause le positionnement classique du cation alcalin au sein des ABP. Cette question du positionnement du cation alcalin au sein des ABP A_xCoFe sera discutée plus en détails dans la suite de ce chapitre, puis dans le Chapitre IV.

Enfin, outre la modification de la stabilité relative des états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$, démontrée par les séries $\text{A}_{1,2}\text{CoFe}$ et A_2CoFe , la forme de la transition thermique dépend également de la nature du cation alcalin (Figure 34) : $\text{K}_{1,2}\text{CoFe}$ et $\text{Cs}_{1,2}\text{CoFe}$ présentent une transition thermique très graduelle, tandis que celle-ci est très abrupte pour l'analogue $\text{Na}_{1,2}\text{CoFe}$. Ces données suggèrent des types d'interaction $\text{A}^+ \cdots \text{CN}^-$ différents selon la nature du cation alcalin A^+ , qu'il s'agisse de positions différentes du cation alcalin dans la maille ou de modifications de la nature des recouvrements orbitaux responsables de l'interaction $\text{A}^+ \cdots \text{CN}^-$.

Dans cette première partie, nous avons pu mettre en évidence l'existence d'une interaction entre le cation alcalin et le réseau bimétallique au travers des conséquences de celle-ci sur la stabilité relative des états électroniques des ABP A_xCoFe . Cette interaction a pu ensuite être modulée par le remplacement du cation alcalin par un cation alcalino-terreux afin de renforcer cette interaction. Enfin, la nature de l'interaction $\text{A}^+ \cdots \text{CN}^-$ a été discutée à partir des données issues des séries $\text{A}_{1,2}\text{CoFe}$ et A_2CoFe . Les résultats présentés dans cette première partie ne nous permettent pas d'apprécier la position du cation alcalin au sein de la maille des ABP ou la nature des orbitales mises en jeu dans l'interaction $\text{A}^+ \cdots \text{CN}^-$: les mesures magnétiques et DRX nous fournissent des résultats macroscopiques, moyennés à l'échelle de l'échantillon ; concernant l'étude IR de la vibration $\nu\{\text{C}\equiv\text{N}\}$, la superposition des nombreux effets électroniques compétitifs au niveau du pont cyanure (σ -donation vers les cations fer et cobalt, π -rétro-donation depuis le cation fer, π -donation vers le cation cobalt, interaction avec le cation alcalin) masque une éventuelle signature attendue pour l'interaction $\text{A}^+ \cdots \text{CN}^-$. Afin d'étudier directement cette interaction, une sonde microscopique, intervenant à l'échelle atomique, est donc nécessaire.

II. Attribution du spectre infra-rouge des analogues du bleu de Prusse

1. Choix de la spectroscopie infra-rouge

La spectroscopie IR est une méthode de choix pour l'étude des systèmes chimiques ; cette technique permet en effet de sonder la totalité des liaisons d'un système physico-chimique par l'intermédiaire des fréquences de vibration de celui-ci. La spectroscopie IR étant additive, elle permet également une lecture de chaque contribution du système pour un type de vibration donné, contrairement à d'autres méthodes de caractérisation dites 'macroscopiques' (comme les mesures magnétiques SQUID), celles-ci fournissant des valeurs moyennées sur l'ensemble du système. La spectroscopie IR constitue donc un moyen de sonder directement les effets de l'interaction entre le cation alcalin et le réseau bimétallique à l'échelle atomique. Le principe général de cette technique est présenté en annexe (Annexe IV).

La structure des ABP A_xMM' a été présentée lors du Chapitre d'introduction générale (Figure 11), puis discutée au cours du Chapitre II (Figure 24) : ces systèmes sont formés d'enchaînements $M-N\equiv C-M'$ et présentent des lacunes en entités $\{M'(CN)_6\}$. En conséquence, les bandes de vibration suivantes sont attendues dans le spectre IR d'un ABP A_xMM' :

- Bande de vibration $\nu\{C\equiv N\}$ associée aux ponts cyanures. La distribution de la densité électronique le long du pont cyanure est très sensible à la nature, au degré d'oxydation et à l'état de spin des cations M et M' au sein des enchaînements $M-N\equiv C-M'$. En conséquence, la bande de vibration $\nu\{C\equiv N\}$, située dans le Moyen Infra-Rouge (MIR) entre 2100 et 2200 cm^{-1} , est couramment utilisée dans la littérature comme sonde de l'état électronique d'un ABP A_xMM' (notamment dans le cas d'ABP A_xCoFe ou A_xMnFe).^[29, 31, 175]
- Bande de vibration $\nu\{M-N\}$ associée à la liaison M-N dans les enchaînements $M-N\equiv C-M'$. Cette bande de vibration se situe dans le domaine du Lointain Infra-Rouge (LIR) et est attendue à basse énergie ($\nu\{M-N\} < 400 cm^{-1}$) au vu des données de la littérature concernant la liaison M-N au sein d'autres environnements. L'étude de cette bande de vibration nécessite, *a priori*, un dispositif adapté permettant de descendre à des énergies particulièrement basses et rarement accessibles en laboratoire (en raison de la gamme spectrale des sources de lumière de laboratoire, habituellement située entre 300 et 5000 cm^{-1} , mais également du 'mur du KBr' ; voir l'Annexe IV). De plus, le ligand isocyanure est particulièrement rare dans la littérature, comme souligné lors du Chapitre II. En conclusion, aucune donnée n'est disponible dans la littérature concernant cette bande de vibration $\nu\{M-N\} @ \{M-N\equiv C\}$.
- Bande de vibration $\nu\{M'-C\}$ associée à la liaison M'-C dans les enchaînements $M-N\equiv C-M'$. Cette bande de vibration se situe également dans le LIR (entre 400 et 600 cm^{-1}) et a déjà été attribuée dans la littérature, aussi bien pour des complexes du type $[M'(CN)_n]^{j-}$ que dans le cas de ligands cyanure pontants.^[176] Néanmoins, son utilisation dans le cas des ABP n'a pas été rapportée dans la littérature.
- Bande de vibration $\nu\{M-O\}$ associée à la liaison M-O au niveau des lacunes en entités $\{Fe(CN)_6\}$. Cette bande, située entre 200 et 600 cm^{-1} , a été étudiée dans le cadre de cations métalliques hydratés $[M(OH_2)_n]^{k+}$.^[176]
- Bande de vibration $\nu\{O-H\}$ associée à la liaison O-H au sein des molécules d'eau du système. La gamme spectrale des vibrations $\nu\{O-H\}$ présente deux régions distinctes : entre 3000 et

3500 cm⁻¹, cette région présente de très larges bandes formées de nombreuses contributions associées aux liaisons O-H impliquées dans un réseau de liaisons hydrogène ; entre 3550 et 3700 cm⁻¹, le spectre MIR des ABP présente des pics bien définis associés aux liaisons O-H n'étant pas impliquées dans un réseau de liaisons hydrogène. Cette dernière gamme spectrale est très peu utilisée dans la littérature concernant les ABP, bien que certaines attributions aient été proposées par différents auteurs (parfois en désaccord avec cette étude).^[43]

Nous proposons ainsi d'étudier les ABP A_xCoFe à une échelle atomique au travers de ces différentes bandes de vibration.

2. Bande de vibration $\nu\{C\equiv N\}$

La bande de vibration d'élongation $\nu\{C\equiv N\}$, située entre 2100 et 2200 cm⁻¹, est très utilisée dans la littérature afin de caractériser l'état électronique des ABP A_xCoFe ainsi que la transition électronique entre les états **Co^{II}Fe^{III}** et **Co^{III}Fe^{II}**.^[31, 64, 156, 175] Cependant, cette bande de vibration est formée d'un massif constitué de nombreuses contributions dues aux différents environnements chimiques de l'enchaînement Co-N≡C-Fe (ligands cyanure pontants ou de surface, enchaînements résiduels Co^{II}-N≡C-Fe^{II}, etc.)[†] sur une fenêtre spectrale très étroite (moins d'une centaine de cm⁻¹). En conséquence, l'attribution exacte de chacune de ces contributions est particulièrement périlleuse (et d'ailleurs fortement controversée dans la littérature).^[156, 175]

3. Bandes de vibration métal-ligand

L'attribution des bandes de vibration métal-ligand, à savoir $\nu\{Co-N\}$, $\nu\{Co-O\}$ et $\nu\{Fe-C\}$, a été réalisée en s'appuyant sur la commutation électronique **Co^{III}Fe^{II}** ↔ **Co^{II}Fe^{III}** thermiquement activée de l'ABP Na₂CoFe, introduite précédemment (Figure 34). La Figure 38 présente l'évolution du spectre LIR de l'ABP Na₂CoFe autour de sa température de transition thermique. Le spectre de l'ABP Na₂CoFe à différentes températures fait apparaître deux paires de bandes de vibrations couplées lors de la transition électronique, respectivement situées sur les gammes spectrales allant de 150 à 350 cm⁻¹ et de 400 à 600 cm⁻¹. Au vu des données de la littérature concernant les complexes du type du type $[M(NH_3)_6]^{k+}$ ^[177] (resp. $[M'(CN)_6]^{j-}$ ^[102]), les bandes de vibration situées sur la gamme spectrale allant de 150 à 350 cm⁻¹ (resp. de 400 à 600 cm⁻¹) ont été attribuées aux liaisons Co-N (resp. Fe-C) au sein des ABP A_xCoFe. Connaissant l'état électronique de l'ABP Na₂CoFe à haute (T = 300 K) et basse (T = 200 K) températures, les attributions suivantes ont pu être proposées :

- Bande de vibration $\nu\{Co^{II}-N\}$: autour de 220 cm⁻¹ (observée dans l'état **Co^{II}Fe^{III}**) ;
- Bande de vibration $\nu\{Co^{III}-N\}$: autour de 275 cm⁻¹ (observée dans l'état **Co^{III}Fe^{II}**) ;
- Bande de vibration $\nu\{Fe^{III}-C\}$: autour de 430 cm⁻¹ (observée dans l'état **Co^{II}Fe^{III}**) ;
- Bande de vibration $\nu\{Fe^{II}-C\}$: autour de 540 cm⁻¹ (observée dans l'état **Co^{III}Fe^{II}**).

[†] L'origine de ces enchaînements Co^{II}-N≡C-Fe^{II} minoritaires sera discutée un peu plus loin.

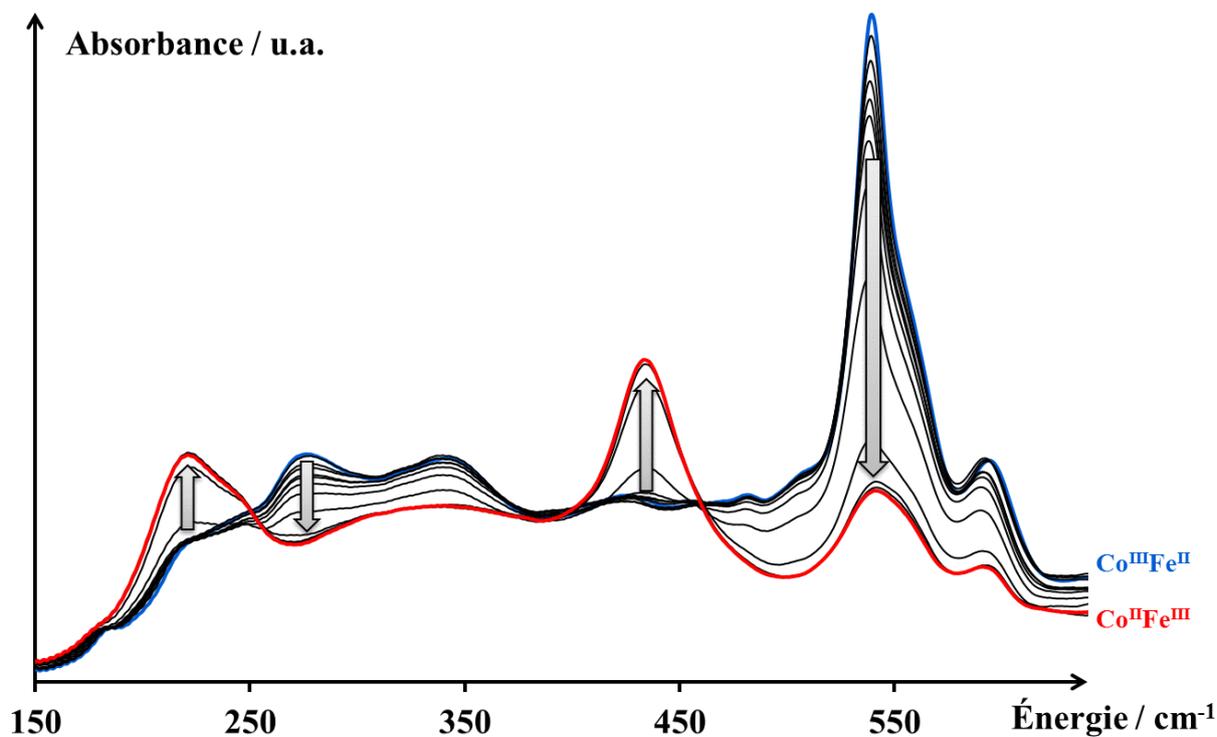


Figure 38 – Suivi par LIR de la transition thermique $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ ($T = 200 \text{ K}$; bleu) \rightarrow $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ ($T = 300 \text{ K}$; rouge) au sein de l'ABP Na_2CoFe , dans la gamme d'énergie $150\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$. Les flèches indiquent l'évolution des quatre bandes de vibration principales (par ordre croissant d'énergie : $\nu\{\text{Co}^{\text{II}}\text{-N}\}$, $\nu\{\text{Co}^{\text{III}}\text{-N}\}$, $\nu\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{-C}\}$ et $\nu\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{-C}\}$) lors de la montée en température du système.

Ces attributions confirment l'hypothèse, déjà évoquée au cours du Chapitre II, d'une entité $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ très peu sensible à son environnement chimique. Par exemple, la position en énergie de la bande de vibration $\nu\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{-C}\}$ au sein des ABP A_xCoFe dans l'état électronique $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ ($\nu\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{-C}\}@ \text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}} = 540 \text{ cm}^{-1}$) est peu différente de celle du complexe $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ libre en solution ($\nu\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{-C}\}@ [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = 585 \text{ cm}^{-1}$).^[176] Ce déplacement de la position en énergie de la bande $\nu\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{-C}\}$ vers les basses énergies au sein des ABP peut s'expliquer par le transfert de charge partiel depuis l'entité $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ vers le cation cobalt observé dans ces structures, diminuant ainsi la densité électronique localisée sur la liaison $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-C}$ (la σ -donation depuis le pont cyanure vers le cation cobalt diminue la σ -donation depuis le ligand cyanure vers le cation fer dans l'entité $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$).

La Figure 38 fait également apparaître une autre famille de bandes de vibration. Celles-ci sont faiblement résolues et s'étendent sur une large gamme spectrale allant de 250 à 400 cm^{-1} . En accord avec les données de la littérature relatives aux complexes du type $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{k+}$,^[176] ces bandes de vibration ont été attribuées aux liaisons $\text{Co}^{\text{II/III}}\text{-O}$ au sein des ABP. Ces bandes sont faiblement résolues et leur intensité peut varier fortement d'un ABP A_xCoFe à l'autre. En conséquence, ces bandes n'ont pas été retenues pour cette première étude LIR des ABP A_xCoFe .

Cette étude par spectroscopie LIR de l'ABP Na_2CoFe nous a permis de proposer la première attribution complète, à notre connaissance, des bandes de vibration métal-ligand au sein d'un ABP.

4. Bande(s) de vibration $\nu\{O-H\}$

La Figure 39 présente le spectre MIR d'un ABP A_xCoFe dans la gamme spectrale associée aux vibrations $\nu\{O-H\}$. Ce spectre présente deux régions distinctes dans la gamme spectrale allant de 3000 à 3700 cm^{-1} :

- De 3000 à 3500 cm^{-1} , le spectre MIR présente des bandes asymétriques très larges. En accord avec les données de la littérature, ces bandes ont été attribuées aux liaisons O-H au sein de molécules d'eau impliquées dans un réseau de liaisons hydrogène ;
- De 3550 à 3700 cm^{-1} , le spectre MIR présente plusieurs bandes très fines, symétriques et bien résolues. Le nombre de ces bandes dépend de la nature de l'ABP A_xCoFe .

Le massif allant de 3000 à 3500 cm^{-1} présentant de nombreuses contributions très mal définies, nous nous sommes concentrés sur l'étude des bandes fines présentes à haute énergie (3550-3700 cm^{-1}).

Les bandes de vibration O-H situées entre 3550 et 3700 cm^{-1} pour les ABP A_xCoFe ont été également attribuées grâce à un suivi de la transition thermique $Co^{III}Fe^{II} \leftrightarrow Co^{II}Fe^{III}$ au sein de l'ABP Na_2CoFe . La Figure 40 présente l'évolution du spectre MIR de l'ABP Na_2CoFe autour de sa température de transition. Quatre bandes de vibration, dont deux sont couplées lors de la transition électronique, sont observées dans cette gamme d'énergie. La première bande de vibration, située autour de 3590 cm^{-1} , est associée dans la littérature à la vibration de la liaison O-H au sein de dimères d'eau $(H_2O)_2$.^[178-181] Les trois autres bandes de vibration observées dans l'ABP Na_2CoFe correspondent donc à des liaisons O-H intermédiaires entre celles observées dans des molécules d'eau libre ($\nu\{O-H\}@{H_2O} = 3755\text{ cm}^{-1}$)^[178] et sous forme de dimères ($\nu\{O-H\}@{(H_2O)_2} = 3590\text{ cm}^{-1}$). En accord avec les données de la littérature, ces bandes ont donc été attribuées à des molécules d'eau coordonnées à des centres métalliques.

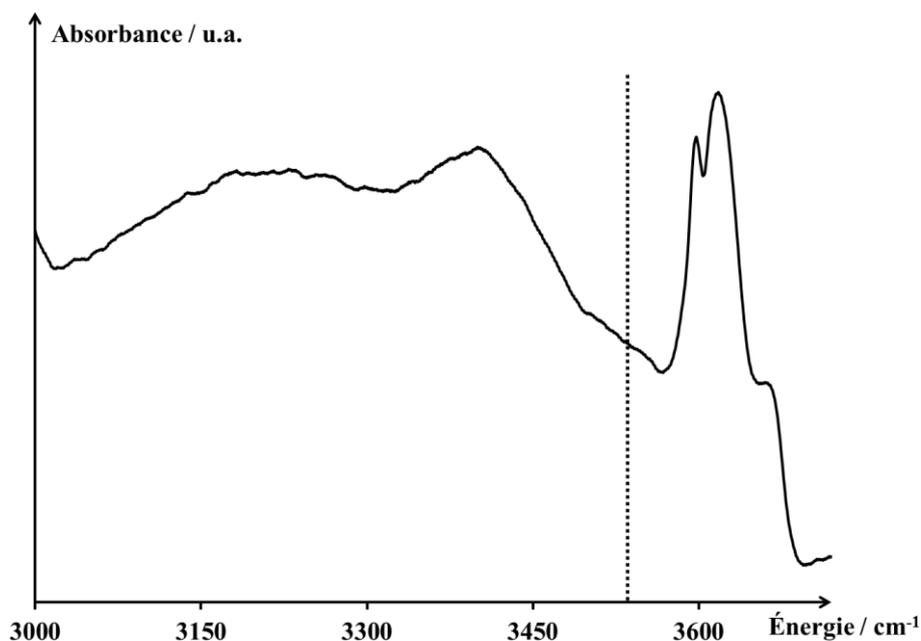


Figure 39 – Spectre MIR d'un ABP A_xCoFe (ici, Na_2CoFe à $T = 200\text{ K}$) dans la gamme d'énergie associée aux vibrations $\nu\{O-H\}$. La ligne pointillée verticale délimite la séparation entre la zone correspondant aux liaisons O-H impliquées dans un réseau de liaisons hydrogènes (basse énergie) et celle correspondant aux liaisons O-H libres (haute énergie).

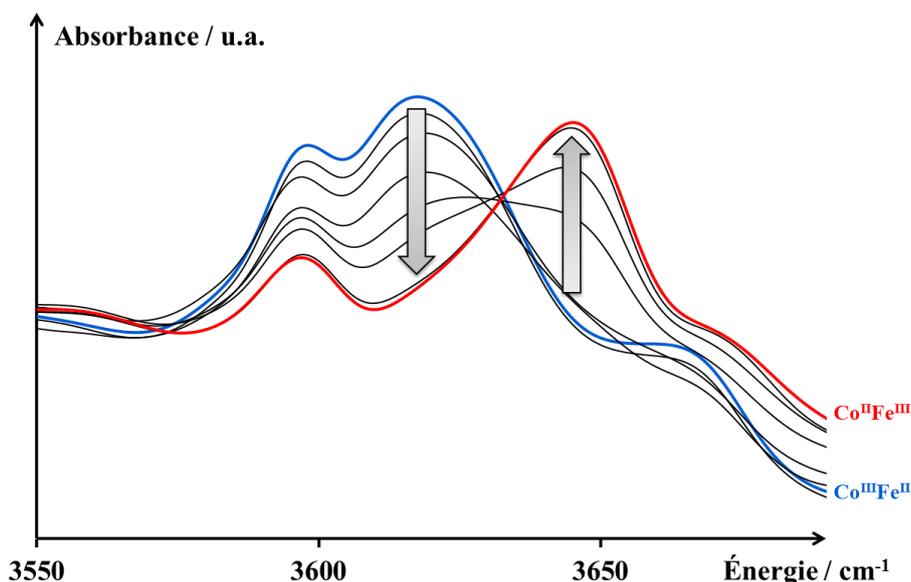


Figure 40 – Suivi par MIR de la transition thermique $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ ($T = 200 \text{ K}$; bleu) \rightarrow $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ ($T = 300 \text{ K}$; rouge) au sein de l'ABP Na_2CoFe , dans la gamme d'énergie 3550-3700 cm^{-1} . Les flèches indiquent l'évolution des deux bandes de vibration principales (par ordre croissant d'énergie : $\nu\{\text{O-H}\}@{\text{Co}^{\text{III}}\text{-OH}_2}$ et $\nu\{\text{O-H}\}@{\text{Co}^{\text{II}}\text{-OH}_2}$) lors de la montée en température du système.

Les deux bandes, situées respectivement autour de 3620 et 3650 cm^{-1} , sont particulièrement sensibles à l'état électronique de la structure (Figure 40). Au vu de sa position en énergie et de son intensité en fonction de l'état électronique de l'ABP A_xCoFe , la bande située à 3620 cm^{-1} (resp. 3650 cm^{-1}) a été attribuée à la vibration $\nu\{\text{O-H}\}@{\text{Co}^{\text{III}}\text{-OH}_2}$ (resp. $\nu\{\text{O-H}\}@{\text{Co}^{\text{II}}\text{-OH}_2}$) associée aux molécules d'eau liées aux cations Co^{III} (BS) (resp. Co^{II} (HS)) au niveau des lacunes en entités $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ de la structure. Ces attributions sont cohérentes avec la redistribution de charge attendue dans l'enchaînement Co-OH_2 : plus le cation cobalt est chargé, plus le transfert de charge depuis la molécule d'eau vers le centre métallique est marqué ; en conséquence, la densité électronique dans l'orbitale liante responsable de la liaison O-H diminue, provoquant ainsi un affaiblissement de cette liaison O-H et un déplacement de la bande de vibration $\nu\{\text{O-H}\}@{\text{M-OH}_2}$ vers les basses énergies. Cette utilisation des bandes de vibration $\nu\{\text{O-H}\}@{\text{M-OH}_2}$ comme sonde de l'état électronique d'un ABP A_xMM n'a pas été rapportée dans la littérature et constitue une alternative originale à l'utilisation de la bande de vibration $\nu\{\text{C}\equiv\text{N}\}$. Nous verrons dans le Chapitre IV que cette bande de vibration peut également apporter de nouvelles informations lors de l'étude des ABP.

Enfin, la dernière bande située à plus haute énergie (autour de 3660 cm^{-1}) a été attribuée à la vibration $\nu\{\text{O-H}\}@{\text{Na}^+\text{---OH}_2}$ associée aux liaisons O-H au sein de molécules d'eau en interaction avec les cations sodium. La faible interaction entre le cation sodium et la molécule d'eau explique la faible différence entre les positions en énergie des bandes de vibration $\nu\{\text{O-H}\}@{\text{Na}^+\text{---OH}_2}$ et $\nu\{\text{O-H}\}@{\text{H}_2\text{O}}$.

La position et le nombre de ces pics fins, relatifs aux liaisons O-H dans les molécules d'eau n'étant pas impliquées dans un réseau de liaisons hydrogène dans les ABP A_xCoFe , peuvent fortement varier selon la composition chimique (nature du cation alcalin et nombre de cations alcalins par maille) de l'ABP A_xCoFe .

Cette attribution complète des bandes de vibration au sein des ABP nous fournit un moyen d'analyse particulièrement adapté à l'étude des propriétés électroniques et structurales des ABP. Dans la troisième partie de ce chapitre, nous allons appliquer ce nouvel outil analytique à l'étude de l'interaction $\text{A}^+\text{---CN}^-$. Comme nous allons le constater, la spectroscopie IR est à même de fournir de nombreuses informations détaillées sur les ABP, inaccessibles par d'autres techniques d'analyse.

III. Lecture de l'interaction $A^+ \cdots CN^-$ à l'échelle atomique

1. Comparaison des ABP Na_2CoFe et Rb_2CoFe

Comme nous avons pu le constater dans la première partie de ce chapitre, les ABP Na_2CoFe et Rb_2CoFe présentent chacun un état électronique fondamental différent à température ambiante : à $T = 300$ K, Na_2CoFe est dans l'état $Co^{II}Fe^{III}$, tandis que Rb_2CoFe est dans l'état $Co^{III}Fe^{II}$ (Tableau 8). Néanmoins, l'ABP Na_2CoFe présente une transition thermique $Co^{II}Fe^{III} \leftrightarrow Co^{III}Fe^{II}$ centrée autour de 260 K. En conséquence, ces deux ABP présentent un même état électronique $Co^{III}Fe^{II}$ à basse température (comme confirmé par DRX ou par des mesures magnétiques) que nous nous proposons d'étudier par spectroscopie IR, notamment au moyen des bandes de vibrations métal-ligand que nous venons d'attribuer.

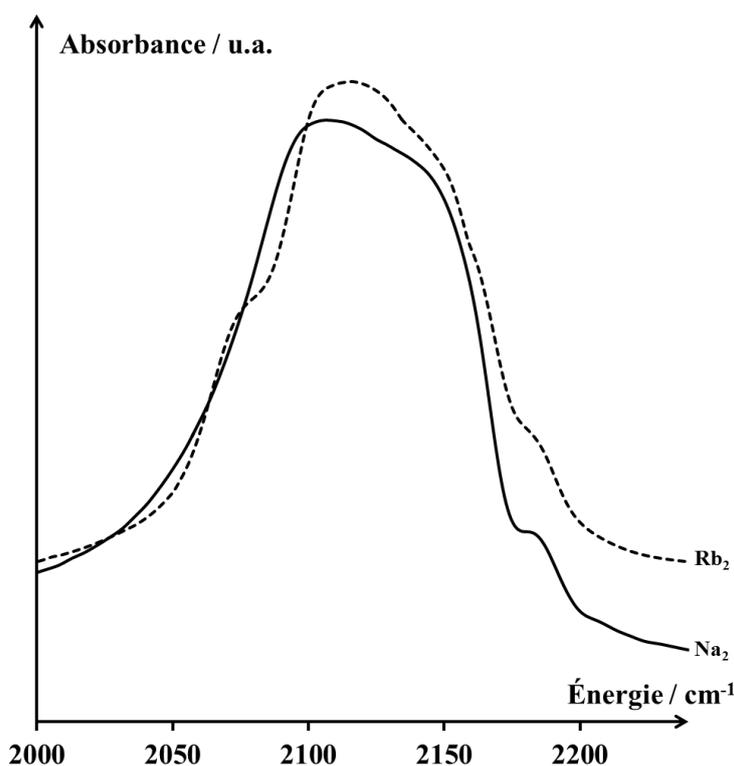


Figure 41 – Spectres IR des composés Na_2CoFe (trait plein) et Rb_2CoFe (trait pointillé) à $T = 200$ K dans la gamme spectrale associée à la vibration $\nu\{C\equiv N\}$.

La Figure 41 présente les spectres IR des ABP Na_2CoFe et Rb_2CoFe à $T = 200$ K, dans la gamme spectrale associée aux vibrations $\nu\{C\equiv N\}$. Bien que la position en énergie de la bande de vibration $\nu\{C\equiv N\}$ constitue, *a priori*, une sonde idéale de l'interaction $A^+ \cdots CN^-$, la superposition des nombreuses contributions électroniques (parfois antagonistes : voir le Chapitre II pour une discussion sur la redistribution électronique le long de l'enchaînement $Co-N\equiv C-Fe$) dues aux deux cations métalliques cobalt et fer, situés de part et d'autre du pont cyanure, masque complètement l'effet de l'interaction $A^+ \cdots CN^-$ sur la bande $\nu\{C\equiv N\}$. Nous nous sommes donc tournés vers l'étude des liaisons métal-ligand au sein de ces ABP.

Les spectres LIR associés aux ABP Na_2CoFe et Rb_2CoFe à $T = 200$ K dans l'état $Co^{III}Fe^{II}$ sont présentés à la Figure 42. Les positions en énergie des bandes de vibration $\nu\{Co-N\}$ (vers 275 cm^{-1}) et $\nu\{Fe-C\}$

(vers 540 cm^{-1}) confirment l'état électronique fondamental $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ pour ces deux ABP à $T = 200\text{ K}$. Les spectres LIR correspondant aux bandes de vibration $\nu\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{-C}\}$ sont quasiment superposables : tous les deux présentent un pic très fin autour de 540 cm^{-1} ainsi qu'un épaulement à plus haute énergie (vers 550 cm^{-1}). Les deux spectres LIR associés à la bande de vibration $\nu\{\text{Co}^{\text{III}}\text{-N}\}$ présentent une contribution principale, centrée autour de 275 cm^{-1} , caractéristique de l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$. Le spectre LIR de l'ABP Na_2CoFe possède également une contribution supplémentaire à plus haute énergie (vers 290 cm^{-1}).

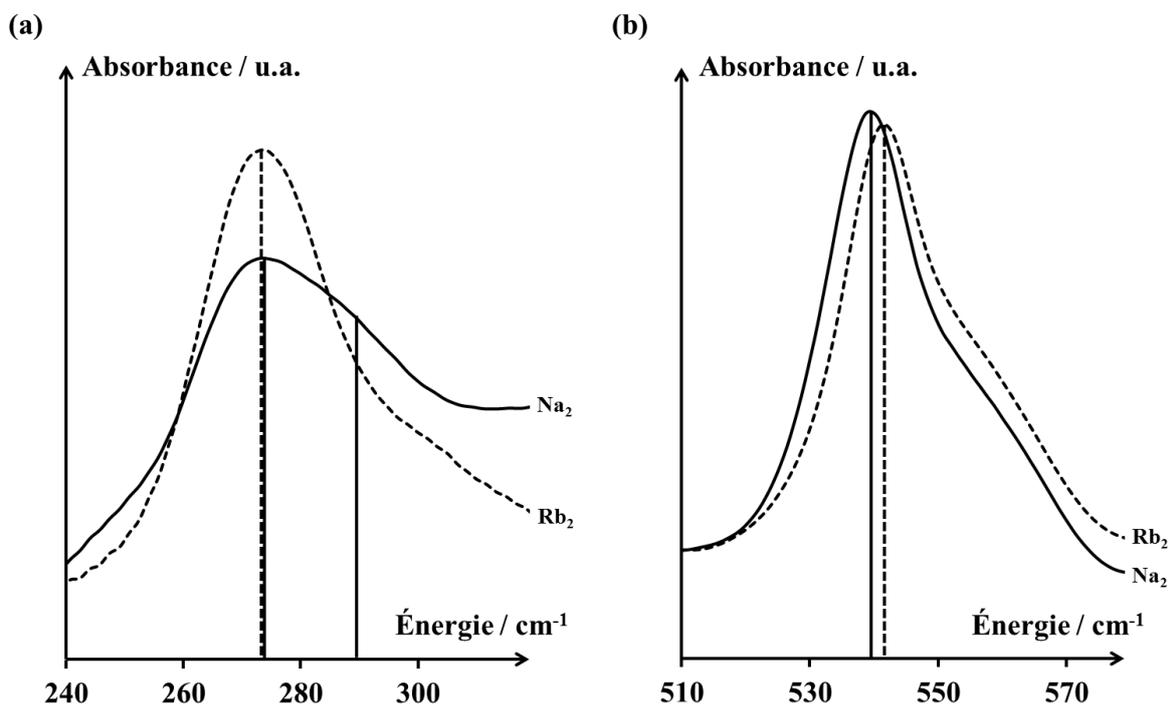


Figure 42 – Spectres LIR des composés Na_2CoFe (trait plein) et Rb_2CoFe (trait pointillé) à $T = 200\text{ K}$ dans les gammes spectrales associées aux vibrations (a) $\nu\{\text{Co}^{\text{III}}\text{-N}\}$ et (b) $\nu\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{-C}\}$.

Plusieurs informations peuvent être extraites des spectres LIR des ABP Na_2CoFe et Rb_2CoFe . L'apparition d'un épaulement à haute énergie sur la bande de vibration $\nu\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{-C}\}$ suggère l'existence de deux environnements différents pour la liaison $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-C}$ dans les ABP A_2CoFe . Ce dédoublement de la bande $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-C}$, identique pour les deux ABP Na_2CoFe et Rb_2CoFe , peut être attribué à la sphère de coordination variable du cation fer dans ces systèmes : dans l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$, les ABP A_xCoFe sont caractérisés par des enchaînements $\text{Co}^{\text{III}}\text{-N}\equiv\text{C}\text{-Fe}^{\text{II}}$ majoritaires. Lorsque les ABP A_xCoFe passent de l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ à l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ (sous l'effet d'un stimulus physique, voir le Chapitre I, ou au cours de leur synthèse, voir le Chapitre II), un électron est transféré (formellement) depuis le cation cobalt vers le cation fer. Cependant, en raison de la présence de lacunes en entité $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$, tous les cations cobalt ne peuvent pas transiter. Les ABP A_xCoFe présentent donc une faible quantité de centres Co^{II} dans l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$. En indiquant de manière explicite l'état d'oxydation des centres métalliques, la formule chimique des ABP A_2CoFe dans l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ est donc $\text{A}_2\text{Co}^{\text{II}}_{2/3}\text{Co}^{\text{III}}_{10/3}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_{10/3}\square_{2/3}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (\square désigne une lacune en entité $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$). En conséquence, la sphère de coordination moyenne des cations Fe^{II} dans l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ est donnée par $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}\equiv\text{N}\text{-Co}^{\text{III}})_5(\text{C}\equiv\text{N}\text{-Co}^{\text{II}})\}$. L'existence de centres Co^{II} dans l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ génère ainsi deux types d'enchaînements $\text{Co}\text{-N}\equiv\text{C}\text{-Fe}$: 5/6 de ces enchaînements sont du type $\text{Co}^{\text{III}}\text{-N}\equiv\text{C}\text{-Fe}^{\text{II}}$ tandis que le 1/6 restant est du type $\text{Co}^{\text{II}}\text{-N}\equiv\text{C}\text{-Fe}^{\text{II}}$. L'épaulement à haute énergie de la bande $\nu\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{-C}\}$ est donc imputable à l'existence de ces enchaînements $\text{Co}^{\text{II}}\text{-N}\equiv\text{C}\text{-Fe}^{\text{II}}$ minoritaires. Cette attribution peut être confirmée par la position relative en énergie de ces deux bandes : dans les enchaînements minoritaires $\text{Co}^{\text{II}}\text{-N}\equiv\text{C}\text{-Fe}^{\text{II}}$, le transfert de charge partiel depuis l'entité $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ vers le cation cobalt est moins marqué que dans les

enchaînements majoritaires $\text{Co}^{\text{III}}\text{-N}\equiv\text{C-Fe}^{\text{II}}$. En conséquence, la liaison $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-C}$ est plus riche en densité électronique dans les enchaînements $\text{Co}^{\text{II}}\text{-N}\equiv\text{C-Fe}^{\text{II}}$, et présente donc une bande de vibration $\nu\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{-C}\}$ à plus haute énergie, en accord avec les spectres LIR de Na_2CoFe et Rb_2CoFe .

L'interaction $\text{A}^+\text{---CN}^-$ ne semble perturber que très faiblement la liaison $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-C}$ dans les ABP A_2CoFe . En effet, la bande de vibration $\nu\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{-C}\}$ est presque identique pour les ABP Na_2CoFe et Rb_2CoFe , malgré la forte différence d'interaction $\text{A}^+\text{---CN}^-$ entre ces deux composés, révélée par les mesures macroscopiques (Tableau 8 et Figure 34). En conséquence, l'entité $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ semble très peu sensible à l'interaction $\text{A}^+\text{---CN}^-$ dans ces deux composés. Ces résultats confirment l'extrême rigidité structurale et électronique de l'entité $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$, déjà discutée au cours du Chapitre II puis lors de l'attribution des bandes de vibration métal-ligand dans les ABP. Le faible déplacement de la bande de vibration $\nu\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{-C}\}$ vers les basses énergies dans l'ABP Na_2CoFe par rapport à Rb_2CoFe (environ 3 cm^{-1}) peut s'expliquer en termes de différences de densité électronique sur l'entité $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$: en raison de l'interaction $\text{Na}^+\text{---CN}^-$ plus forte que $\text{Rb}^+\text{---CN}^-$, le transfert de charge partiel depuis l'entité $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ vers le reste de la structure (cation cobalt et cation alcalin) devrait être plus marqué dans Na_2CoFe et donc déplacer la bande de vibration $\nu\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{-C}\}$ vers les basses énergies, en accord avec les spectres LIR présentés à la Figure 42.

En ce qui concerne la liaison Co-N , l'observation de deux contributions distinctes dans la bande de vibration $\nu\{\text{Co}^{\text{III}}\text{-N}\}$ de l'ABP Na_2CoFe révèle également l'existence de deux liaisons $\text{Co}^{\text{III}}\text{-N}$ chimiquement inéquivalentes. Cependant, au vu de la structure des ABP A_2CoFe , le cation Co^{III} présente toujours une sphère de coordination moyenne du type $\{\text{Co}^{\text{III}}(\text{N}\equiv\text{C-Fe}^{\text{II}})_5(\text{OH}_2)\}$ dans l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ (voir le Chapitre II). Cette différence d'environnement n'est donc pas imputable à une variation de la nature chimique des ligands formant la sphère de coordination du cation cobalt dans les enchaînements $\text{Co-N}\equiv\text{C-Fe}$, contrairement à l'épaulement observé sur la bande $\nu\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{-C}\}$.

Il peut donc sembler raisonnable d'associer cette différence d'environnement de la liaison $\text{Co}^{\text{III}}\text{-N}$ à l'existence de l'interaction $\text{A}^+\text{---CN}^-$. Deux liaisons $\text{Co}^{\text{III}}\text{-N}$ différentes peuvent ainsi être anticipées : d'une part, la liaison $\text{Co}^{\text{III}}\text{-N}@{\text{Co-N}\equiv\text{C---A}^+}$ pour laquelle le cation cobalt est coordonné par un ligand isocyanure en interaction avec un cation alcalin ; d'autre part, la liaison $\text{Co}^{\text{III}}\text{-N}@{\text{Co-N}\equiv\text{C---}\emptyset}$ pour laquelle le cation cobalt est coordonné par un ligand isocyanure n'étant pas en interaction avec un cation alcalin. Ces observations impliquent que le cation sodium n'interagisse pas de la même manière avec tous les ponts cyanures dans l'ABP Na_2CoFe . Par analogie, l'existence d'une unique contribution pour la bande de vibration $\nu\{\text{Co}^{\text{III}}\text{-N}\}$ de l'ABP Rb_2CoFe indique que toutes les liaisons $\text{Co}^{\text{III}}\text{-N}$ ressentent l'interaction $\text{Rb}^+\text{---CN}^-$ de la même manière (quelle que soit l'intensité de cette interaction). En conséquence, le cation rubidium interagit de la même façon avec tous les ponts cyanures dans l'ABP Rb_2CoFe . On peut noter que la différence de position en énergie (plus d'une dizaine de cm^{-1}) entre les deux contributions de la bande $\nu\{\text{Co}^{\text{III}}\text{-N}\}$ dans le cas de l'ABP Na_2CoFe révèle une forte perturbation de la liaison $\text{Co}^{\text{III}}\text{-N}$ par l'interaction $\text{Na}^+\text{---CN}^-$.

Ces résultats peuvent être résumés de la manière suivante :

- L'interaction $\text{A}^+\text{---CN}^-$ perturbe très peu la liaison Fe-C ;
- L'interaction $\text{A}^+\text{---CN}^-$ perturbe la liaison Co-N de manière beaucoup plus marquée ;
- L'interaction $\text{Na}^+\text{---CN}^-$ n'implique pas tous les ponts cyanure du réseau bimétallique ;
- L'interaction $\text{Rb}^+\text{---CN}^-$ implique tous les ponts cyanure du réseau bimétallique.

2. Positionnement du cation alcalin dans les ABP A_2CoFe

La combinaison des informations obtenues à l'échelle macroscopique, remettant en cause le positionnement de certains cations alcalins au centre des octants dans les ABP, et des mesures réalisées à l'échelle microscopique par IR nous permet de proposer un modèle pour la position des différents cations A^+ dans les ABP A_xCoFe .

Dans le cas de cations alcalins volumineux (Rb^+ , Cs^+), un positionnement au centre des octants (Figure 37) semble envisageable. Sous cette hypothèse, le cation alcalin interagirait faiblement (au vu des distances $d(A^+---CN^-)$) avec tous les ponts cyanure de l'octant. Dans le cas des ABP A_2CoFe , chaque octant a une composition moyenne de $\{Co_4Fe_{3,3}\square_{0,7}\}$ au vu de la formule générale $A_2Co_4[Fe(CN)_6]_{3,3}\square_{0,7}\cdot nH_2O$ de cette classe de composés. Un cation alcalin situé au centre de l'octant interagirait donc avec 3 ligands cyanure par cation fer (ceux formant les arêtes de l'octant ; voir les Figure 37 et Figure 43), soit un total de 10 ligands cyanure en interaction avec le cation alcalin par octant. La maille élémentaire d'un ABP A_2CoFe comptant 2 cations alcalins, 20 ligands cyanure seraient ainsi en interaction avec ces cations alcalins situés au centre des octants, ce qui représente la totalité des ligands cyanure de la structure. En conséquence, un seul environnement est attendu, aussi bien pour les liaisons Co-N que Fe-C. Ces propriétés, prédites sous l'hypothèse de cations alcalins volumineux situés au centre des octants, sont en accord avec les données relatives à l'ABP Rb_2CoFe .

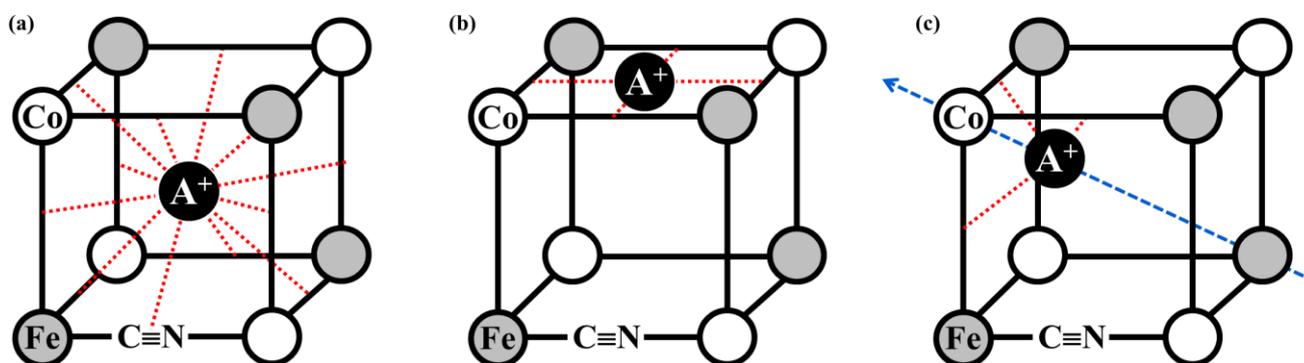


Figure 43 – Différentes positions pour le cation alcalin au sein des ABP A_xCoFe . (a) Cation au centre de l'octant $\{Co_4Fe_4\}$; (b) cation au centre des faces $\{Co_2Fe_2\}$; (c) cation positionné sur l'axe C_3 (en bleu). Les interactions A^+---CN^- sont représentées par des pointillés rouges. La présence de lacunes en entités $\{Fe(CN)_6\}$ n'est pas représentée dans un souci de clarté.

Dans le cas de cations alcalins plus petits (Na^+ , K^+), un positionnement du cation alcalin au centre de l'octant paraît peu probable au vu de la distance entre le centre des octants et le milieu des arêtes, celle-ci étant très supérieure aux distances $d(A-L)$ rencontrées dans la littérature.^[170-174] À la lumière de ces distances $d(A-L)$, deux positions alternatives peuvent raisonnablement être proposées pour le cation alcalin au sein des ABP (Figure 43) :

- Le cation alcalin peut être situé au centre des faces $\{Co_2Fe_2\}$: dans ce cas, chaque cation alcalin est en interaction avec (un maximum de) 4 ponts cyanure, avec une distance $d(A^+---CN^-)$ comprise entre 2,49 Å et 2,58 Å (selon l'état électronique de l'ABP A_xCoFe). En conséquence, l'interaction A^+---CN^- pour un cation alcalin mettrait en jeu 8 ponts cyanure par maille sur un total de 20 pour les ABP A_2CoFe . Deux types de ponts cyanure sont ainsi anticipés pour les ABP A_2CoFe (dans un rapport de 8 ponts impliqués dans l'interaction A^+---CN^- contre 12 sans interaction) ;

- Le cation alcalin peut être situé selon l'axe C_3 reliant les sommets de l'octant $\{Co_4Fe_4\}$ (comme proposé dans la littérature)^[167] : dans ce cas, chaque cation alcalin est en interaction avec (un maximum de) 3 ponts cyanure, soit 6 ponts cyanure par maille pour les ABP A_2CoFe (sur un total de 20 ponts cyanure par maille). En conséquence, deux types de ponts cyanure sont anticipés pour les ABP A_2CoFe (dans un rapport 6 ponts impliqués dans l'interaction A^+---CN^- contre 14 sans interaction).

Dans ce dernier cas, la distance $d(A^+---CN^-)$ est ajustable selon la position du cation alcalin sur l'axe C_3 . Cette distance variable $d(A^+---CN^-)$ permet d'envisager trois géométries d'interaction entre le cation alcalin et le pont cyanure selon la distance $d(Co---A^+)$ suivant l'axe C_3 (Figure 44) :

- Pour de faibles distances $d(Co---A^+)$: le cation alcalin se trouve à l'intérieur de la cavité définie par le cation cobalt et les trois ponts cyanure coordonnés à ce cation et formant les arêtes de l'octant $\{Co_4Fe_4\}$. Dans cette configuration, le cation alcalin interagit avec le côté azoté du pont cyanure. En conséquence, l'interaction A^+---CN^- entre en compétition avec la liaison $Co-N$;
- Pour des distances $d(Co---A^+)$ intermédiaires : le cation alcalin se trouve à égales distances des deux extrémités de chacun des ponts cyanure. Dans cette configuration, proche du cas où le cation alcalin est positionné au centre de l'octant, l'interaction A^+---CN^- implique la totalité du pont cyanure et peut ainsi perturber chacune des deux liaisons $Co-N$ et $Fe-C$;
- Pour des distances $d(Co---A^+)$ élevées : le cation alcalin se trouve plus près du cation fer que du cation cobalt, ce qui revient à considérer un cation alcalin placé à l'intérieure de la cavité définie par le cation fer et les trois ponts cyanure formant les arêtes de l'octant $\{Co_4Fe_4\}$. Dans cette configuration, le cation alcalin interagit avec le côté carboné du pont cyanure. En conséquence, l'interaction A^+---CN^- peut perturber la liaison $Fe-C$.

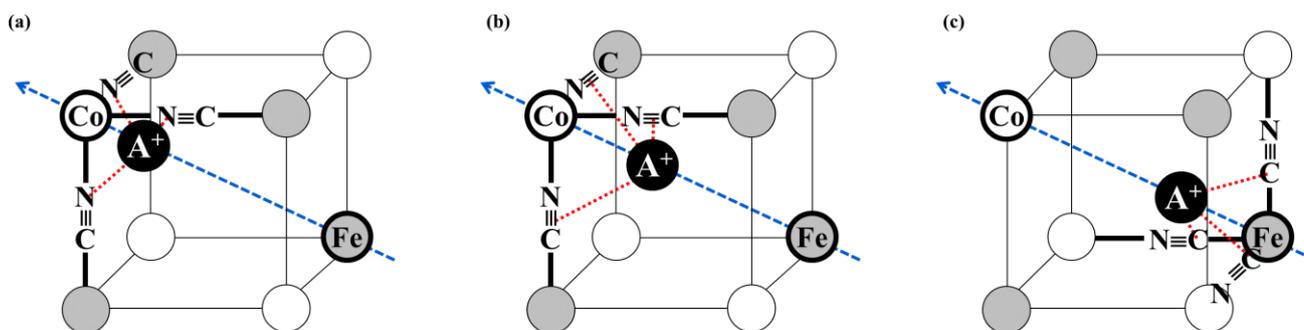


Figure 44 – Différentes distances $d(Co---A^+)$ pour le cation alcalin positionné sur l'axe C_3 de l'octant $\{Co_4Fe_4\}$ (en bleu). (a) Interaction avec la partie azotée du pont cyanure ; (b) interaction avec la totalité du pont cyanure ; (c) interaction avec la partie carbonée du pont cyanure. Les interactions A^+---CN^- sont représentées par des pointillés rouges. La présence de lacunes en entités $\{Fe(CN)_6\}$ n'est pas représentée dans un souci de clarté.

Dans l'ABP Na_2CoFe , seule la bande $\nu\{Co^{III}-N\}$ présente un dédoublement. En conséquence, les cas impliquant un cation sodium au centre de l'octant $\{Co_4Fe_4\}$ (Figure 43a) ou positionné selon l'axe C_3 et proche du cation fer (Figure 44c) peuvent être écartés, ceux-ci ne générant qu'un seul type de liaison $Co-N$ (contrairement aux observations faites précédemment sur cet ABP ; voir la Figure 42a). Le cas d'un cation sodium positionné le long de l'axe C_3 et proche du milieu de l'octant (Figure 44b) peut également être écarté en raison des distances $d(Na^+---CN^-)$ très supérieures aux distances $d(Na-L)$ rencontrées dans la littérature. En conclusion, deux positions semblent raisonnables pour le cation sodium au sein de l'ABP Na_2CoFe : soit le cation sodium se situe au centre des faces $\{Co_2Fe_2\}$ (Figure 43b), soit il se situe proche du cation cobalt selon

l'axe C_3 de l'octant $\{Co_4Fe_4\}$ (Figure 44a). L'existence de ces deux positions compétitives pour le cation sodium au sein de l'ABP Na_2CoFe sera discutée plus en détails dans le Chapitre IV.

Ces différentes géométries autour du cation alcalin, suggérées expérimentalement par la série A_2CoFe , pourraient être étudiées au moyen de la Chimie computationnelle. Par analogie au travail effectué au Chapitre II concernant l'impact de la stœchiométrie des ABP sur leurs propriétés électroniques, une étude DFT de ces systèmes pourrait, à terme, mener à la simulation de spectres IR, ceux-ci pouvant être confrontés aux données expérimentales obtenues sur ces composés à l'aide du rayonnement synchrotron.

En conclusion, l'étude des ABP Na_2CoFe et Rb_2CoFe à l'échelle microscopique par spectroscopie LIR confirme un positionnement du cation alcalin hors du centre des octants $\{Co_4Fe_4\}$ au sein de certains ABP A_xCoFe . L'observation des bandes de vibration $\nu\{Co^{III}-N\}$ et $\nu\{Fe^{II}-C\}$ a également permis de proposer plusieurs structures probables pour ces ABP.

Conclusions

Dans ce Chapitre III, l'étude des séries $A_{1,2}CoFe$ et A_2CoFe nous a permis de mettre en évidence l'existence de l'interaction $A^+ \cdots CN^-$ entre le cation alcalin et le réseau bimétallique au sein des ABP A_xCoFe . La comparaison des ABP $A_{1,2}CoFe$ et $Mg_{1,2/2}CoFe$ a permis de montrer la sensibilité de cette interaction aussi bien à la nature du cation alcalin qu'à la charge formelle du cation interstitiel (A^+ ou Mg^{2+}).

L'étude par spectroscopie LIR des ABP Na_2CoFe et Rb_2CoFe a non seulement confirmé l'existence de cette interaction $A^+ \cdots CN^-$ à une échelle microscopique, mais a également permis de proposer un modèle structural pour cette interaction selon la nature du cation A^+ . Comme nous allons le constater au cours du Chapitre IV, ces différentes positions du cation alcalin au sein des ABP A_xCoFe vont avoir des répercussions sur leurs propriétés électroniques.

Chapitre IV

Multistabilité au sein de l'analogue du bleu de Prusse Na_2CoFe : limites du modèle à deux états

Introduction

Au cours du Chapitre III, nous avons pu confirmer la pertinence de la spectroscopie IR dans l'étude des propriétés électroniques et structurales des ABP. L'existence de différents types d'interactions $A^+ \cdots CN^-$, selon la nature du cation alcalin A^+ , a pu être mise en évidence par cette technique, puis traduite en termes de positions du cation alcalin dans la maille des ABP. Dans le cas de l'ABP Na_2CoFe , deux positions alternatives compétitives ont pu être proposées.

Dans ce quatrième et dernier chapitre, le positionnement du cation sodium au sein de l'ABP Na_2CoFe est étudié plus en détails en fonction de l'état électronique du système. Le positionnement du cation sodium dans l'état $Co^{II}Fe^{III}$, qu'il soit photo-induit ou thermiquement peuplé, est tout d'abord discuté. Cette étude de la position du cation sodium est ensuite étendue à l'état $Co^{III}Fe^{II}$. Comme nous allons le constater, la question du positionnement du cation alcalin est particulièrement pertinente, celui-ci pouvant être à l'origine de multistabilités au sein des ABP A_xCoFe .

I. Comparaison des états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$

1. Motivations

L'ABP Na_2CoFe peut présenter les deux états électroniques $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ déjà présentés dans les chapitres précédents. La transition depuis l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ vers l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ peut être induite de deux façons dans ce système :

- Soit thermiquement : la transition thermiquement induite $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}} \leftrightarrow \text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ est centrée autour de 260 K pour l'ABP Na_2CoFe .^[31, 64] Cette transition est totalement réversible et s'accompagne de l'ouverture d'un cycle d'hystérésis de 60 K environ.^[31, 64]
- Soit par irradiation : la transition photo-induite $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ peut être effectuée à basse température (en-dessous de 100 K environ)^[64] par irradiation de Na_2CoFe dans la gamme du visible. L'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ initial est retrouvé après relaxation thermique de l'état photo-induit au-dessus de 120 K environ.^[64, 182]

Comme précisé dans le Chapitre d'introduction générale, nous sommes particulièrement intéressés par le contrôle de la stabilité relative de l'état photo-induit (noté par la suite $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$). Cet état étant difficilement accessible (nécessité de se placer à basse température et d'irradier le composé), l'état thermiquement activé $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ est habituellement utilisé comme un modèle de cet état photo-induit $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$.

La comparaison implicite des états thermo- et photo-induits au sein de systèmes commutables est particulièrement courante, notamment dans le cas des composés à TS décrits dans le Chapitre d'introduction générale. En effet, dans le modèle à deux états (inspiré de celui des composés à TS) utilisé tout au long de ce travail, la nature de l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ ne dépend pas du stimulus physique permettant de peupler cet état. Cependant, la question de l'équivalence de ces états thermo- et photo-induits et, par conséquent, de l'existence de multistabilités au sein de système commutables a déjà été soulevée dans la littérature, aussi bien dans le cas de composés à TS que dans celui d'ABP A_xCoFe .

Dans cette optique, nous avons voulu comparer les propriétés électroniques et structurales des états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$ afin de vérifier la pertinence du modèle à deux états dans la description des ABP A_xCoFe . De manière analogue à l'étude comparative réalisée sur l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ des analogues Na_2CoFe et Rb_2CoFe , deux niveaux de lecture peuvent être envisagés lors de l'inspection des propriétés des ABP : d'une part, les propriétés du réseau bimétallique déterminent les caractéristiques principales du système (Chapitre II) ; d'autre part, l'interaction $\text{A}^+ \cdots \text{CN}^-$ peut moduler ces propriétés (Chapitre III).

2. Un réseau bimétallique invariant

Le réseau bimétallique de l'ABP Na_2CoFe peut être caractérisé par les techniques déjà proposées dans ce manuscrit lors de l'étude d'ABP : DRX, mesures magnétiques SQUID, XAS aux seuils K des métaux de transition, IR de la bande de vibration $\nu\{\text{C}\equiv\text{N}\}$. Les diffractogrammes obtenus pour les états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$ (Figure 45) indiquent une même structure CFC et un même paramètre de maille (environ 10,30 Å) pour ces deux états, caractéristiques des enchaînements $\text{Co}^{\text{II}}\text{-N}\equiv\text{C-Fe}^{\text{III}}$ (voir l'Annexe I). Le paramètre de maille légèrement plus court dans l'état $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$ peut être attribué à la contraction thermique du réseau à basse température. De la même manière, les résultats des mesures magnétiques SQUID (Figure 46) indiquent

une même valeur pour le produit χT dans les états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$ (voir l'Annexe II). Enfin, le spectre IR du composé Na_2CoFe (Figure 47) présente la même bande $\nu\{\text{C}\equiv\text{N}\}$ associée aux enchaînements $\text{Co}^{\text{II}}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}^{\text{III}}$ dans les états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$ (voir l'Annexe IV). Ces mesures confirment la nature des enchaînements $\text{Co}^{\text{II}}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}^{\text{III}}$ au sein de l'ABP Na_2CoFe dans les états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$, comme attendu dans le modèle à deux états.

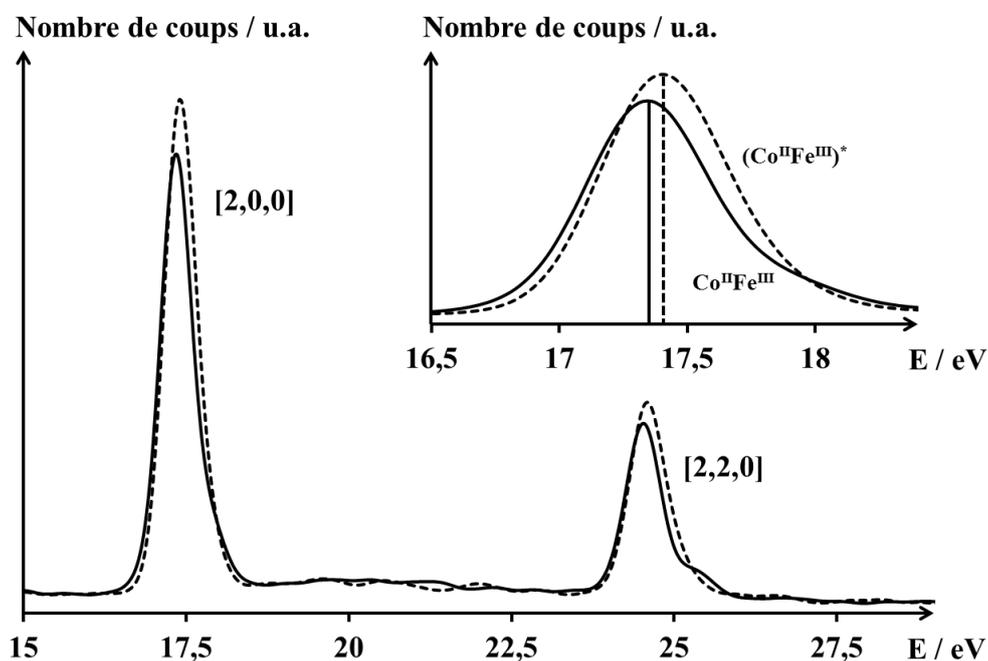


Figure 45 – Diffractogrammes obtenus par DRX dispersive en énergie pour l'ABP Na_2CoFe dans les états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ ($T = 300 \text{ K}$; trait plein) et $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$ ($T = 50 \text{ K}$; trait pointillé). Les différents pics de diffraction sont indexés par les indices de Miller des plans atomiques correspondants. Encart : détail du pic $[2,0,0]$. Les positions des pics de diffraction sont indiquées par des traits verticaux.

Les méthodes développées au Chapitre III, relatives à l'utilisation de la spectroscopie LIR dans l'étude des propriétés électroniques et structurales des ABP, peuvent également être utilisées ici. L'ABP Na_2CoFe présente des bandes de vibration très similaires pour les liaisons $\text{Co}^{\text{II}}-\text{N}$ et $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{C}$ dans les états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$ (Figure 48 ; voir le Chapitre III pour une attribution complète de ces bandes). La bande de vibration $\nu\{\text{Fe}^{\text{III}}-\text{C}\}$ présente dans les deux états une unique contribution centrée autour de 440 cm^{-1} . Cette contribution est associée aux entités $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}\equiv\text{N}-\text{Co}^{\text{II}})_6\}$: dans l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$, la formule d'un ABP A_xCoFe peut être réécrite sous la forme $\text{A}_x\text{Co}^{\text{II}}_4[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{(8+x)/3}\square_{(4-x)/3}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ en indiquant de manière explicite le degré d'oxydation des centres métalliques cobalt et fer (voir le Chapitre III pour une discussion de ce point). En conséquence, tous les centres cobalt sont dans l'état Co^{II} , ce qui explique l'environnement unique autour des cations Fe^{III} dans l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$. Le déplacement de la position en énergie du maximum d'absorption de la bande $\nu\{\text{Fe}^{\text{III}}-\text{C}\}$ est attribuable à la contraction thermique de la maille de l'ABP Na_2CoFe renforçant la liaison $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{C}$ entre l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ ($T = 300 \text{ K}$; $\nu\{\text{Fe}^{\text{III}}-\text{C}\} = 433 \text{ cm}^{-1}$) et l'état $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$ ($T = 50 \text{ K}$; $\nu\{\text{Fe}^{\text{III}}-\text{C}\} = 437 \text{ cm}^{-1}$).

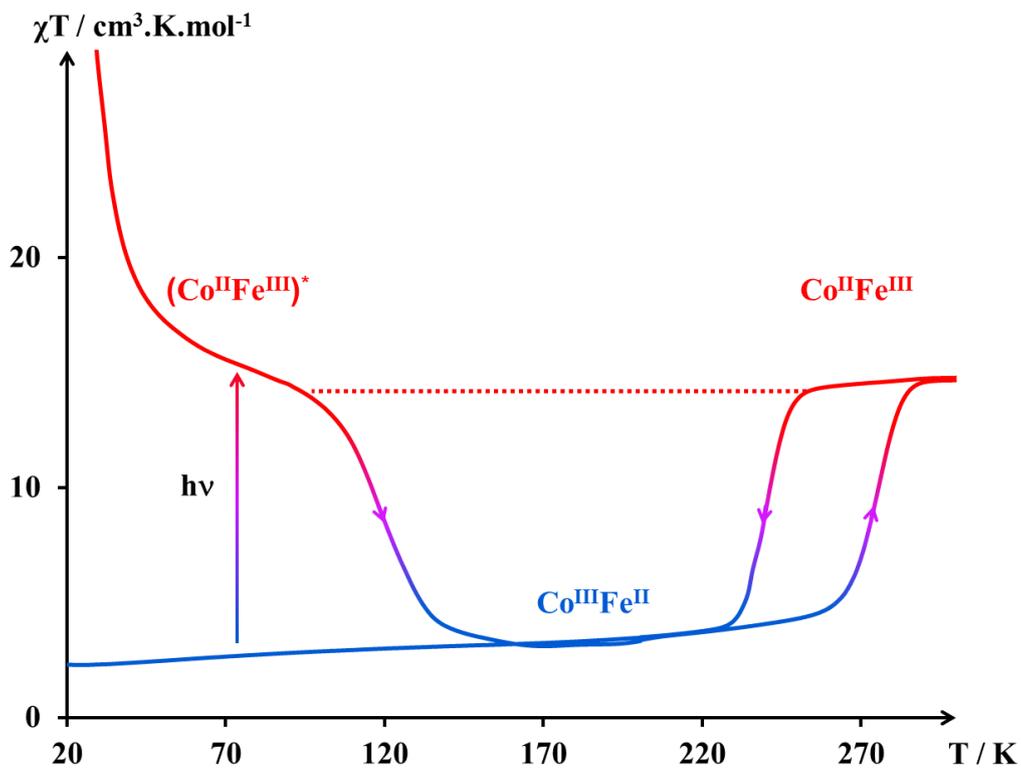


Figure 46 – Évolution du produit de la susceptibilité magnétique et de la température en fonction de la température de l'ABP Na_2CoFe . Couleurs : états électroniques $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$ (rouge), état électronique $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ (bleu).

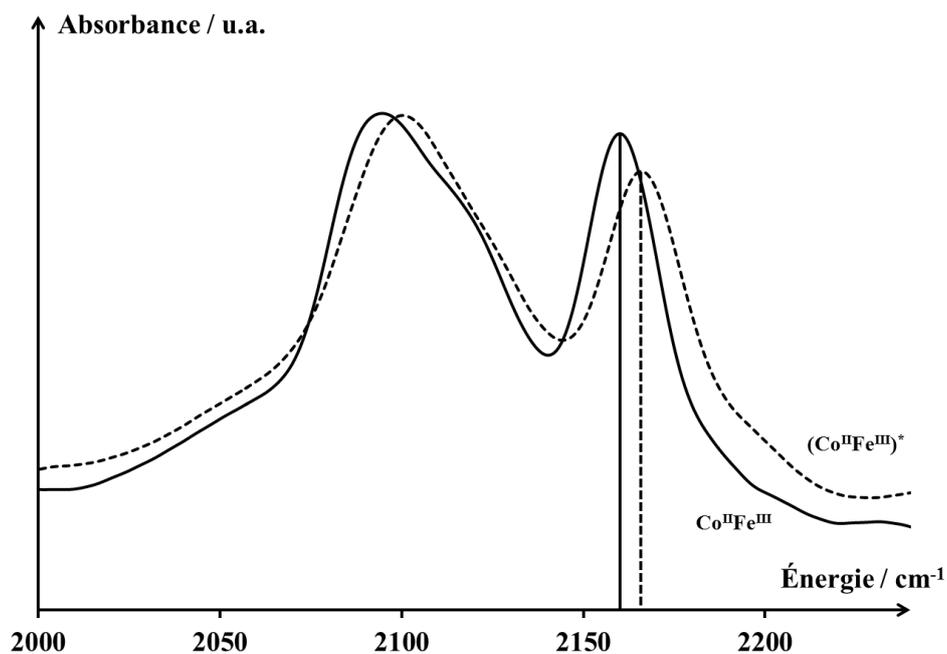


Figure 47 – Spectres IR de Na_2CoFe dans l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ ($T = 300 \text{ K}$; trait plein) et $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$ ($T = 50 \text{ K}$; trait pointillé) dans la gamme spectrale associée à la vibration $\nu\{\text{C}\equiv\text{N}\}$. La bande de vibration caractéristique des enchaînements $\text{Co}^{\text{II}}\text{-N}\equiv\text{C-Fe}^{\text{III}}$ est indiquée par un trait vertical.

La bande de vibration $\nu\{\text{Co}^{\text{II}}\text{-N}\}$ présente quant à elle deux contributions distinctes, visibles dans les deux états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$: un pic principal, centré autour de 225 cm^{-1} et un pic secondaire à plus haute énergie (autour de 240 cm^{-1}). Ces pics peuvent être attribués de manière analogue au travail effectué sur l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ des analogues Na_2CoFe et Rb_2CoFe au cours du Chapitre III : les cations cobalt présentent tous une même sphère de coordination $\{\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}^{\text{III}})_5(\text{OH}_2)\}$ dans les ABP A_2CoFe . Pourtant, le dédoublement de la bande de vibration $\nu\{\text{Co}^{\text{II}}\text{-N}\}$ n'est présent que pour l'analogue Na_2CoFe , aussi bien dans l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ que dans l'état $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$. En conséquence, le dédoublement de la bande $\nu\{\text{Co}^{\text{II}}\text{-N}\}$ dans ces deux états est attribuable à l'interaction $\text{Na}^+\cdots\text{CN}^-$ au sein de l'ABP Na_2CoFe . Comme pour la liaison $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-C}$, le déplacement global de la bande de vibration $\nu\{\text{Co}^{\text{II}}\text{-N}\}$ vers les hautes énergies peut être attribué à un renforcement de la liaison dû à la contraction thermique de la maille entre l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ ($T = 300\text{ K}$) et l'état $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$ ($T = 50\text{ K}$).

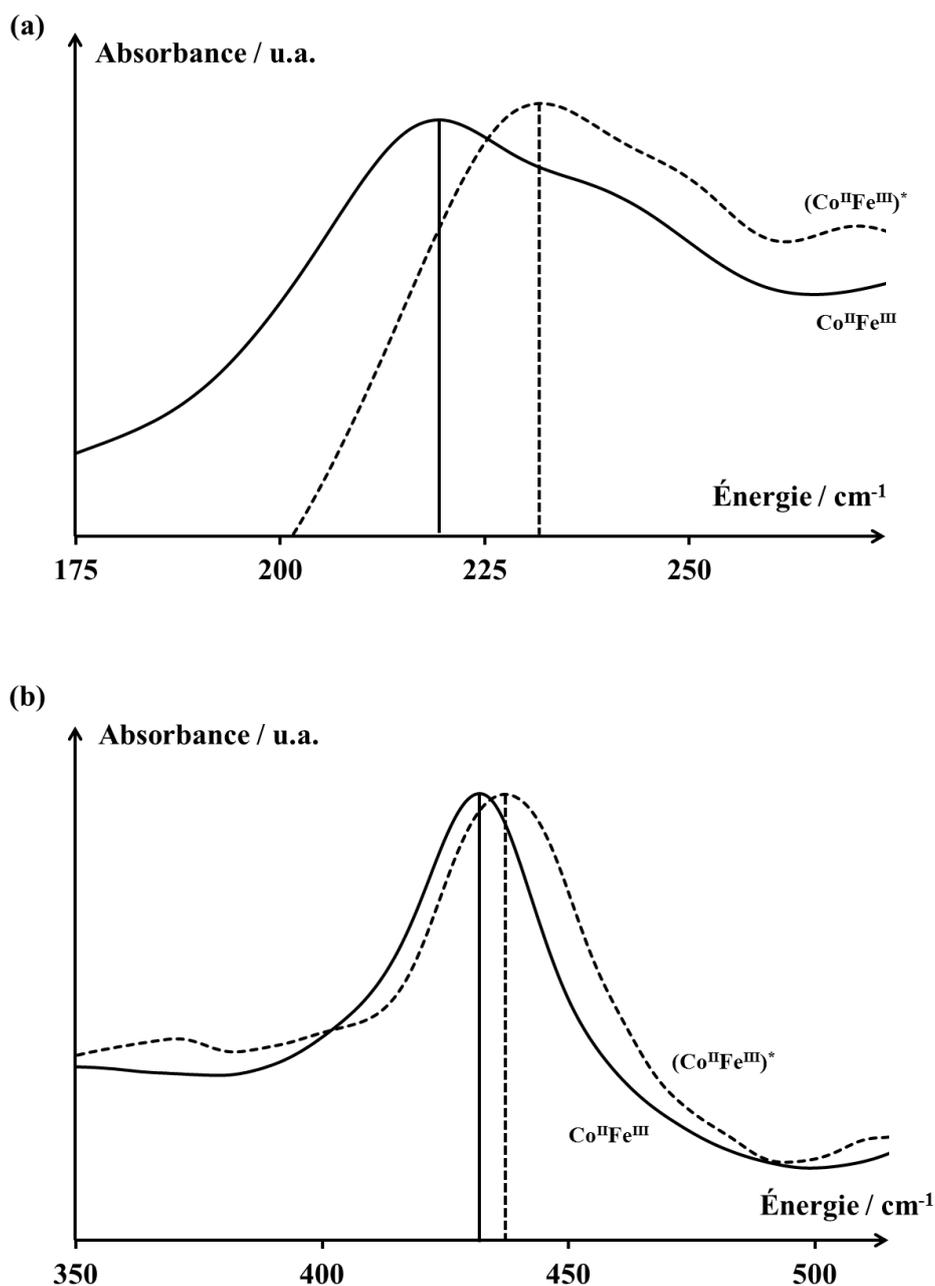


Figure 48 – Spectres LIR du composé Na_2CoFe dans les états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ ($T = 300\text{ K}$; trait plein) et $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$ ($T = 50\text{ K}$; trait pointillé) dans les gammes spectrales associées aux vibrations (a) $\nu\{\text{Co}^{\text{II}}\text{-N}\}$ et (b) $\nu\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{-C}\}$. Les maxima d'absorption sont indiqués par des traits verticaux.

Ces différentes mesures (DRX, SQUID, spectroscopies MIR et LIR) concordent et suggèrent un réseau bimétallique quasiment identique dans les états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$ de l'ABP Na_2CoFe . Les faibles variations observées entre ces deux états peuvent *a priori* être justifiées par de légères variations des distances métal-ligand dans les enchaînements $\text{Co}^{\text{II}}\text{-N}\equiv\text{C-Fe}^{\text{III}}$ dues à la contraction thermique de la maille de Na_2CoFe .

3. Rôle du cation sodium

Un examen plus approfondi de la bande de vibration $\nu\{\text{Co}^{\text{II}}\text{-N}\}$ révèle cependant des différences entre les états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$ de Na_2CoFe . En effet, la différence d'énergie $\Delta\nu\{\text{Co}^{\text{II}}\text{-N}\}$ entre les deux contributions de cette bande de vibration dépend de l'état électronique du système : dans l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$, la différence $\Delta\nu\{\text{Co}^{\text{II}}\text{-N}\}@ \text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ est de 26 cm^{-1} ; dans l'état $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$, la différence $\Delta\nu\{\text{Co}^{\text{II}}\text{-N}\}@ (\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$ est de 23 cm^{-1} . Ces variations de $\Delta\nu$ sont significatives au regard de la précision de mesure et de la détermination de la position des bandes IR de Na_2CoFe ($\pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$).

Le déplacement global vers les hautes énergies des deux contributions de la bande $\nu\{\text{Co}^{\text{II}}\text{-N}\}$ lors du passage de l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ ($T = 300 \text{ K}$) à l'état $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$ ($T = 50 \text{ K}$), visible sur la Figure 48a, peut être qualitativement expliqué en termes de contraction thermique de la maille de l'ABP Na_2CoFe , ce qui provoque un renforcement de la liaison $\text{Co}^{\text{II}}\text{-N}$ (perturbée ou non par l'interaction $\text{Na}^+\text{---CN}^-$). Cependant, les deux contributions $\nu\{\text{Co}^{\text{II}}\text{-N}\}@ \{\text{Co-N}\equiv\text{C---Na}^+\}$ et $\nu\{\text{Co}^{\text{II}}\text{-N}\}@ \{\text{Co-N}\equiv\text{C---}\emptyset\}$ associées à la liaison $\text{Co}^{\text{II}}\text{-N}$ pour des ponts cyanure en interaction ou non avec le cation sodium sont très similaires ; les comportements thermiques de ces deux contributions devraient donc être (quasiment) identiques. En conséquence, les différences observées pour $\Delta\nu$ ne peuvent pas être expliquées uniquement par des effets thermiques. En conclusion, cette différence d'énergie $\Delta\nu$, plus marquée dans l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$, suggère une interaction $\text{Na}^+\text{---CN}^-$ plus forte dans l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ que dans l'état $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$.

Outre ces dédoublements inéquivalents de la bande de vibration $\nu\{\text{Co}^{\text{II}}\text{-N}\}$, les spectres IR obtenus pour les états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$ de Na_2CoFe diffèrent également sur la gamme spectrale associée aux liaisons O-H (Figure 49). Les trois bandes de vibration $\nu\{\text{O-H}\}@ \{(\text{H}_2\text{O})_2\}$, $\nu\{\text{O-H}\}@ \{\text{Co}^{\text{II}}\text{-OH}_2\}$ et $\nu\{\text{O-H}\}@ \{\text{Na}^+\text{---OH}_2\}$ (attribuées dans le Chapitre III) sont présentes sur le spectre MIR de Na_2CoFe aussi bien dans l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ que dans l'état $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$, en accord avec l'état électronique du système. La position en énergie de ces trois bandes varie très peu entre les deux états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$. Cependant, l'intensité de la bande $\nu\{\text{O-H}\}@ \{\text{Na}^+\text{---OH}_2\}$ est très différente entre les deux états. Cette augmentation de l'intensité de la bande $\nu\{\text{O-H}\}@ \{\text{Na}^+\text{---OH}_2\}$ dans l'état $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$ peut être due soit à une modification du moment de transition associé à ce vibreur, soit à une variation du nombre de liaisons $\nu\{\text{O-H}\}@ \{\text{Na}^+\text{---OH}_2\}$ dans le système en fonction de l'état électronique de celui-ci. Le moment de transition associé à ce vibreur étant *a priori* sensiblement le même quel que soit l'état électronique de l'ABP Na_2CoFe , cette modulation d'intensité est attribuable à un nombre variable d'entités $\{\text{Na}^+\text{---OH}_2\}$ dans le système. Le nombre de cations sodium étant constant, cette variation du nombre d'entité $\{\text{Na}^+\text{---OH}_2\}$ est donc due à une variation du nombre de molécules d'eau dans la sphère de coordination des cations sodium, les molécules d'eau zéolitiques jouant le rôle de réservoir pour ces molécules d'eau coordonnées au cation sodium.

En conclusion, l'étude LIR du composé Na_2CoFe dans les états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$ suggère une interaction plus marquée entre le cation sodium et le réseau bimétallique dans l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$. De plus, le

nombre de molécules d'eau dans la sphère de coordination du cation sodium est plus important dans l'état $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$.

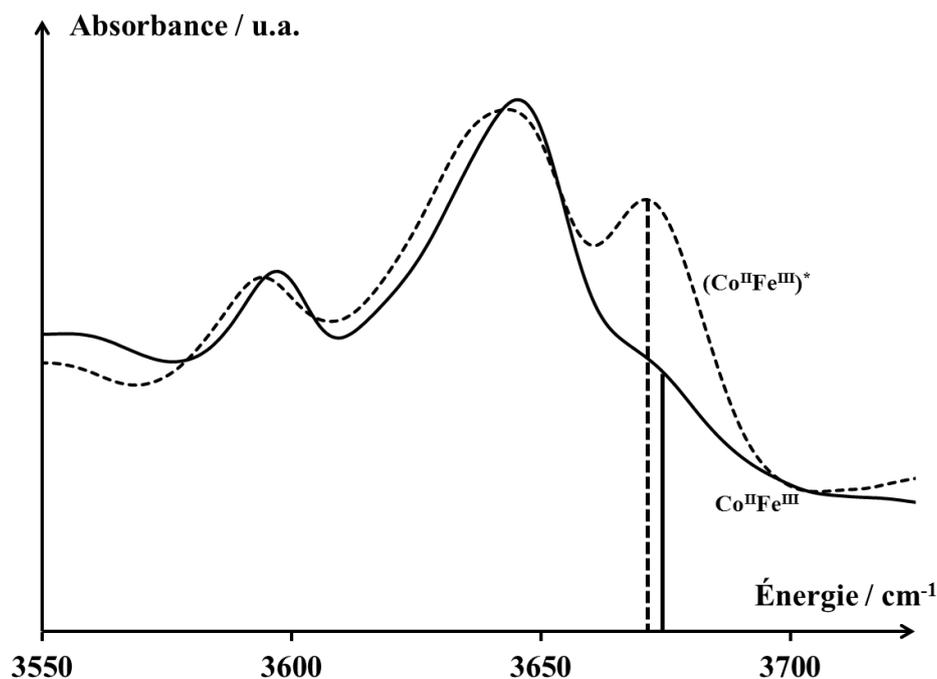


Figure 49 – Spectres MIR du composé Na_2CoFe dans les états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ ($T = 300 \text{ K}$; trait plein) et $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$ ($T = 50 \text{ K}$; trait pointillé) dans la gamme spectrale associée à la vibration $\nu\{\text{O-H}\}$ des molécules d'eau n'étant pas impliquées dans un réseau de liaisons hydrogène. La position de la bande de vibration $\nu\{\text{O-H}\} @ \{\text{Na}^+ \cdots \text{OH}_2\}$ est indiquée par un trait vertical.

4. Positionnement du cation sodium dans les états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$

Ces différents environnements pour le cation sodium (interactions $\text{Na}^+ \cdots \text{CN}^-$ de nature différente, nombre variable de molécules d'eau dans la sphère de coordination du cation sodium) suggèrent différentes positions pour le cation sodium au sein de l'ABP Na_2CoFe en fonction du stimulus (température ou lumière) utilisé pour peupler l'état électronique $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$. Ces observations sont en parfaite adéquation avec les conclusions du Chapitre III révélant deux positions possibles pour le cation sodium dans l'analogue Na_2CoFe . Les deux positionnements proposés à la Figure 43b (cation sodium positionné au centre des faces $\{\text{Co}_2\text{Fe}_2\}$) et à la Figure 44a (cation sodium positionné selon l'axe C_3 , proche du cation cobalt) peuvent être complétés de manière à tenir compte des propriétés chimiques du cation sodium.

Le cation sodium présente habituellement une sphère de coordination tétraédrique ou octaédrique.^[112] Au vu du nombre important de molécules d'eau zéolithiques dans les ABP, la sphère de coordination du cation sodium est *a priori* composée des ponts cyanure avec lesquels il interagit puis complétée par des molécules d'eau. Deux sphères de coordination, inspirées des positionnements retenus au Chapitre III pour le cation sodium, peuvent ainsi être proposées (Figure 50).

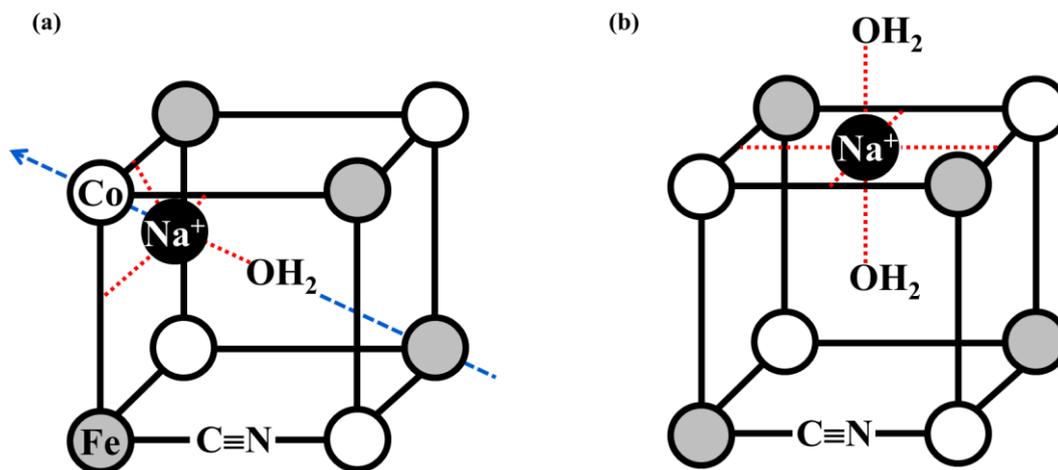


Figure 50 – Différentes sphères de coordination pour le cation sodium au sein de l'ABP Na₂CoFe. (a) Cation sodium en géométrie tétraédrique, positionné sur l'axe C₃ (en bleu) ; (b) cation sodium en géométrie octaédrique, placé au centre d'une face {Co₂Fe₂}. Les interactions Na⁺---L sont représentées par des pointillés rouges. La présence de lacunes en entités {Fe(CN)₆} n'est pas représentée dans un souci de clarté.

Ces deux sphères de coordination du cation sodium sont compatibles avec les signatures IR observées pour l'ABP Na₂CoFe dans les états **Co^{II}Fe^{III}** et **(Co^{II}Fe^{III})^{*}** :

- Sphère de coordination tétraédrique (Figure 50a). Le cation alcalin interagit avec trois ponts cyanure adjacents. Le cation sodium peut se positionner librement le long de l'axe C₃ : la distance d(Na⁺---CN⁻) est donc la distance d'équilibre de l'interaction Na⁺---CN⁻. En conséquence, l'interaction Na⁺---CN⁻ devrait être relativement forte dans ce cas de figure. La sphère de coordination du cation sodium est complétée par une molécule d'eau, d'où la présence d'une bande de vibration $\nu\{\text{O-H}\}@\{\text{Na}^+\text{---OH}_2\}$ relativement faible en intensité. Toutes ces propriétés concordent avec les signatures spectrales de l'état **Co^{II}Fe^{III}**.
- Sphère de coordination octaédrique (Figure 50b).[†] Le cation sodium est positionné au milieu d'une face {Co₂Fe₂} et interagit avec les quatre ponts cyanure adjacents. La distance d(Na⁺---CN⁻) est imposée par la géométrie du système et cette distance (environ 2,58 Å) est légèrement supérieure aux distances d(Na-L) habituellement rencontrées dans la littérature.^[112, 172] En conséquence, le cation sodium interagit plus faiblement avec les ponts cyanure que dans le cas tétraédrique. La sphère de coordination du cation sodium est complétée par deux molécules d'eau placées en positions axiales, d'où la présence d'une bande de vibration $\nu\{\text{O-H}\}@\{\text{Na}^+\text{---OH}_2\}$ plus intense que dans le cas tétraédrique. Toutes ces propriétés concordent avec les signatures spectrales de l'état **(Co^{II}Fe^{III})^{*}**.

En conclusion, la comparaison des spectres IR de l'ABP Na₂CoFe dans les états **Co^{II}Fe^{III}** et **(Co^{II}Fe^{III})^{*}** suggère deux positions pour le cation sodium, associées à deux géométries locales et deux sphères de coordination distinctes pour celui-ci en fonction du stimulus mis en œuvre pour peupler l'état électronique **Co^{II}Fe^{III}**.

[†] Une distorsion de cette géométrie présentant un cation sodium plus proche d'un des sommets du carré {Co₂Fe₂} paraît peu probable, celle-ci provoquant une brisure de symétrie et une diminution du nombre de voisins dans la sphère de coordination du cation sodium. De plus, la gêne stérique ressentie par les molécules d'eau coordonnées au cation sodium, situées de part et d'autre du carré {Co₂Fe₂}, serait très nettement amplifiée.

Cette étude de l'ABP Na_2CoFe suggère l'existence de multistabilités au sein des ABP A_xCoFe . L'existence des trois états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$, $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ au sein de l'ABP Na_2CoFe , issus de la combinaison de propriétés électroniques (liées au réseau bimétallique) et structurales (liées à la position du cation sodium), remet ainsi en cause le modèle classique à deux états utilisé pour décrire ces systèmes. Ce travail montre la pertinence de la question de l'(in)équivalence des états thermo- et photo-induits dans les systèmes commutables.

II. Déplacement thermiquement activé du cation sodium

1. Mise en évidence du déplacement thermiquement activé du cation sodium

La différence de position pour le cation sodium entre les états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$, démontrée dans la première partie de ce chapitre, suggère un déplacement du cation alcalin au sein de l'ABP Na_2CoFe . Dans cette seconde partie, nous allons mettre en évidence ce déplacement du cation alcalin par l'étude par spectroscopie IR des différents états électroniques de Na_2CoFe .

Ce déplacement du cation alcalin au sein de l'ABP Na_2CoFe peut rappeler les réactions de transfert d'électron couplé à un transfert de proton (CPET pour « Proton-Coupled Electron Transfer »), particulièrement importantes en biochimie.^[183] Une première hypothèse consiste donc à étudier l'existence d'un éventuel 'transfert d'électron couplé à un transfert d'alcalin' au sein de l'ABP Na_2CoFe . Afin de vérifier si le déplacement du cation alcalin est couplé (ou non) à la commutation électronique, les transitions électroniques thermiquement induite (entre les états $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ et $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$) et photo-induite à basse température (entre les états $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ et $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$) ont été inspectées.

La Figure 51 propose une comparaison des spectres MIR dans la gamme d'énergie associée à la liaison O-H dans les états $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ et $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ impliqués dans la transition thermiquement activée. Au vu des attributions proposées au Chapitre III, la position en énergie de la bande de vibration $\nu\{\text{O-H}\}@{\text{Co-OH}_2}$ confirme les états électroniques $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ à basse température ($T = 200 \text{ K}$; $\nu\{\text{O-H}\}@{\text{Co}^{\text{III}}\text{-OH}_2} = 3615 \text{ cm}^{-1}$) et $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ à haute température ($T = 300 \text{ K}$; $\nu\{\text{O-H}\}@{\text{Co}^{\text{II}}\text{-OH}_2} = 3646 \text{ cm}^{-1}$), en accord avec la littérature.^[64] Dans ces deux états, la bande associée à la vibration $\nu\{\text{O-H}\}@{\text{Na}^+\text{---OH}_2}$ (présente à haute énergie) est de faible intensité. Ces spectres suggèrent donc que le cation sodium présente une sphère de coordination tétraédrique dans ces deux états. En conclusion, le déplacement du cation sodium au sein de l'ABP Na_2CoFe n'est pas couplé à la transition électronique thermiquement activée $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}} \leftrightarrow \text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$.

De la même manière, les spectres MIR dans la gamme d'énergie associée à la liaison O-H des états $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ et $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$ impliqués dans la transition photo-induite à basse température peuvent être comparés (Figure 52). La position en énergie de la bande de vibration $\nu\{\text{O-H}\}@{\text{Co-OH}_2}$ confirme l'état électronique $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ avant irradiation ($\nu\{\text{O-H}\}@{\text{Co}^{\text{III}}\text{-OH}_2} = 3614 \text{ cm}^{-1}$) et $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$ après irradiation ($\nu\{\text{O-H}\}@{\text{Co}^{\text{II}}\text{-OH}_2} = 3643 \text{ cm}^{-1}$), en accord avec la littérature.^[64] Dans ces deux états, la bande associée à la vibration $\nu\{\text{O-H}\}@{\text{Na}^+\text{---OH}_2}$ présente à haute énergie est d'intensité élevée. Ces spectres suggèrent donc que le cation sodium présente une sphère de coordination octaédrique dans ces deux états. En conclusion, le déplacement du cation sodium au sein de l'ABP Na_2CoFe n'est pas couplé à la transition électronique photo-induite $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow (\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$.

Les suivis par spectroscopie IR des transitions électroniques $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}} \leftrightarrow \text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow (\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$ permettent donc d'écarter la possibilité d'un couplage entre les transitions électroniques et le déplacement du cation sodium observés au sein de l'ABP Na_2CoFe . En conséquence, le déplacement du cation alcalin se produit indépendamment de ces transitions électroniques.

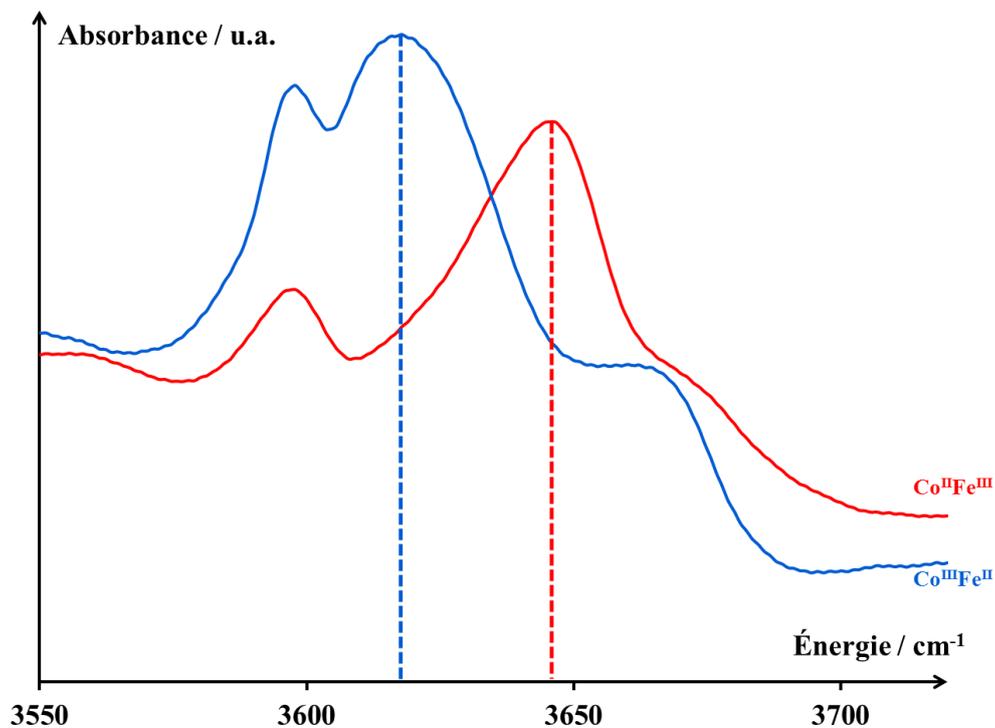


Figure 51 – Spectres MIR du composé Na_2CoFe dans les états $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ ($T = 200 \text{ K}$; trait bleu) et $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ ($T = 300 \text{ K}$; trait rouge) dans la gamme spectrale associée à la vibration $\nu\{\text{O-H}\}$ des molécules d'eau n'étant pas impliquées dans un réseau de liaisons hydrogène. La position de la bande de vibration $\nu\{\text{O-H}\}@\{\text{Co-OH}_2\}$ est indiquée par un trait vertical pour chaque état.

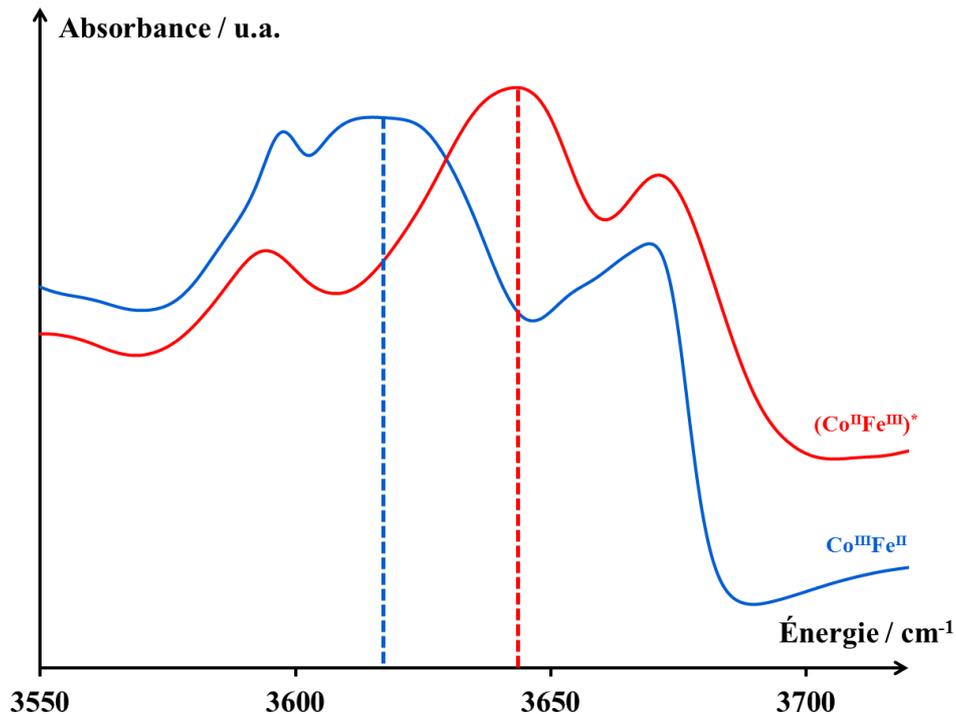


Figure 52 – Spectres MIR du composé Na_2CoFe dans les états $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ ($T = 50 \text{ K}$; trait bleu) et $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$ ($T = 50 \text{ K}$; trait rouge) dans la gamme spectrale associée à la vibration $\nu\{\text{O-H}\}$ des molécules d'eau n'étant pas impliquées dans un réseau de liaisons hydrogène. La position de la bande de vibration $\nu\{\text{O-H}\}@\{\text{Co-OH}_2\}$ est indiquée par un trait vertical pour chaque état.

L'évolution du spectre MIR associé aux liaisons O-H au sein de Na_2CoFe dans l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ en fonction de la température sur la gamme 100-200 K est présentée à la Figure 53. Sur la gamme de température allant de 100 à 200 K, le système est toujours dans l'état électronique $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$, comme confirmé par la position en énergie de la bande de vibration $\nu\{\text{O-H}\}@{\text{Co-OH}_2}$ ($\nu\{\text{O-H}\}@{\text{Co}^{\text{III}}\text{-OH}_2} = 3614 \text{ cm}^{-1}$). Cependant, l'intensité de la bande de vibration $\nu\{\text{O-H}\}@{\text{Na}^+\text{---OH}_2}$ varie fortement sur cette gamme de température : à $T = 200 \text{ K}$, la bande $\nu\{\text{O-H}\}@{\text{Na}^+\text{---OH}_2}$ est peu intense, indiquant une sphère de coordination tétraédrique pour le cation sodium ; à $T = 100 \text{ K}$, la bande $\nu\{\text{O-H}\}@{\text{Na}^+\text{---OH}_2}$ est très intense, indiquant une sphère de coordination octaédrique pour le cation sodium. L'augmentation graduelle de l'intensité de la bande de vibration $\nu\{\text{O-H}\}@{\text{Na}^+\text{---OH}_2}$ traduit donc un déplacement thermiquement activé du cation sodium sur cette gamme de température.

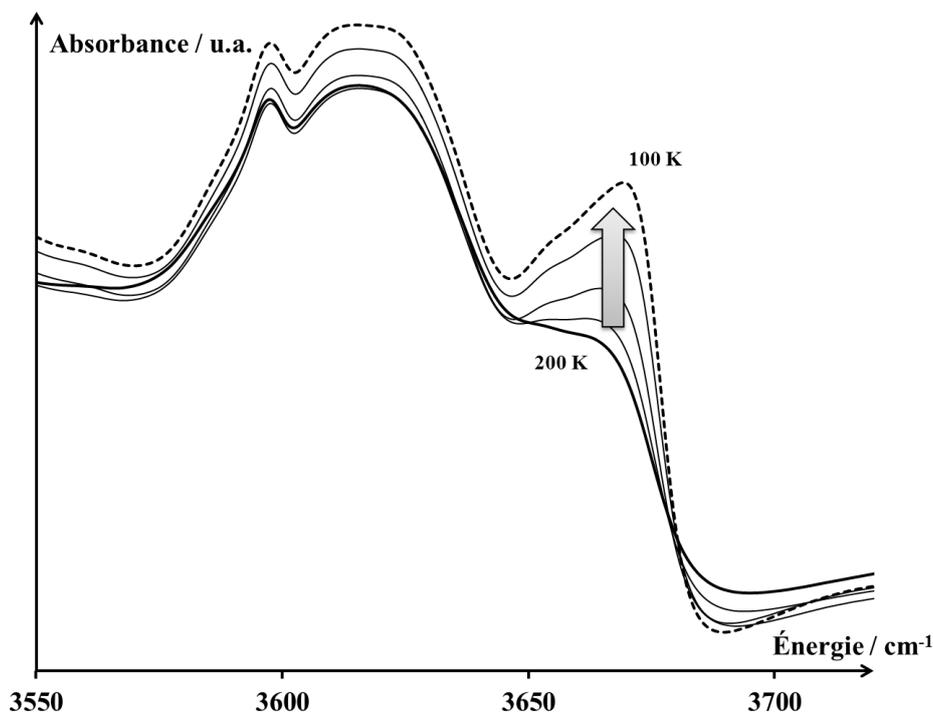


Figure 53 – Évolution du spectre MIR du composé Na_2CoFe dans l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ entre $T = 200 \text{ K}$ (trait plein) et $T = 100 \text{ K}$ (trait pointillé) dans la gamme spectrale associée à la vibration $\nu\{\text{O-H}\}$ des molécules d'eau n'étant pas impliquées dans un réseau de liaisons hydrogène. La flèche indique l'évolution de la bande de vibration $\nu\{\text{O-H}\}@{\text{Na}^+\text{---OH}_2}$ lors de la descente en température du système

Cette transition structurale thermiquement activée impliquant le déplacement du cation sodium n'a pas été rapportée dans la littérature. En effet, ce déplacement du cation sodium n'implique pas de modification du réseau bimétallique ; en conséquence, les mesures des propriétés magnétiques (par SQUID) ou la détermination de la maille élémentaire de Na_2CoFe par DRX ne sont pas modifiées par cette transition. De la même manière, les états d'oxydation et de spin des centres métalliques cobalt et fer (mesurés par XAS au seuil K ou L des métaux de transition) sont inchangés au cours du déplacement du cation alcalin. Enfin, au vu de la superposition de nombreux signaux et d'effets électroniques compétitifs sur la bande de vibration $\nu\{\text{C}\equiv\text{N}\}$, cette transition est difficilement détectable par spectroscopie IR sur la gamme spectrale correspondant à cette vibration.

Afin de confirmer cette transition structurale, une étude par XAS au seuil K du sodium est actuellement en cours dans le but d'observer directement le changement d'environnement du cation sodium au

cours de son déplacement. La spectroscopie Raman pourrait également fournir une sonde complémentaire à la spectroscopie IR afin de suivre cette transition structurale.

2. Limites du modèle à deux états

La superposition de la transition électronique (thermiquement activé ou photo-induite) entre les états électroniques $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ (présentée dans les premiers chapitres dans le cadre du modèle à deux états) et de la transition structurale thermiquement activée génèrent un total de quatre états distincts au sein de l'ABP Na_2CoFe (Figure 54). Cette représentation à quatre états met en lumière la complexité des propriétés électroniques et structurales des ABP A_xCoFe et les limitations du modèle à deux états dans la compréhension de leurs propriétés de commutation.

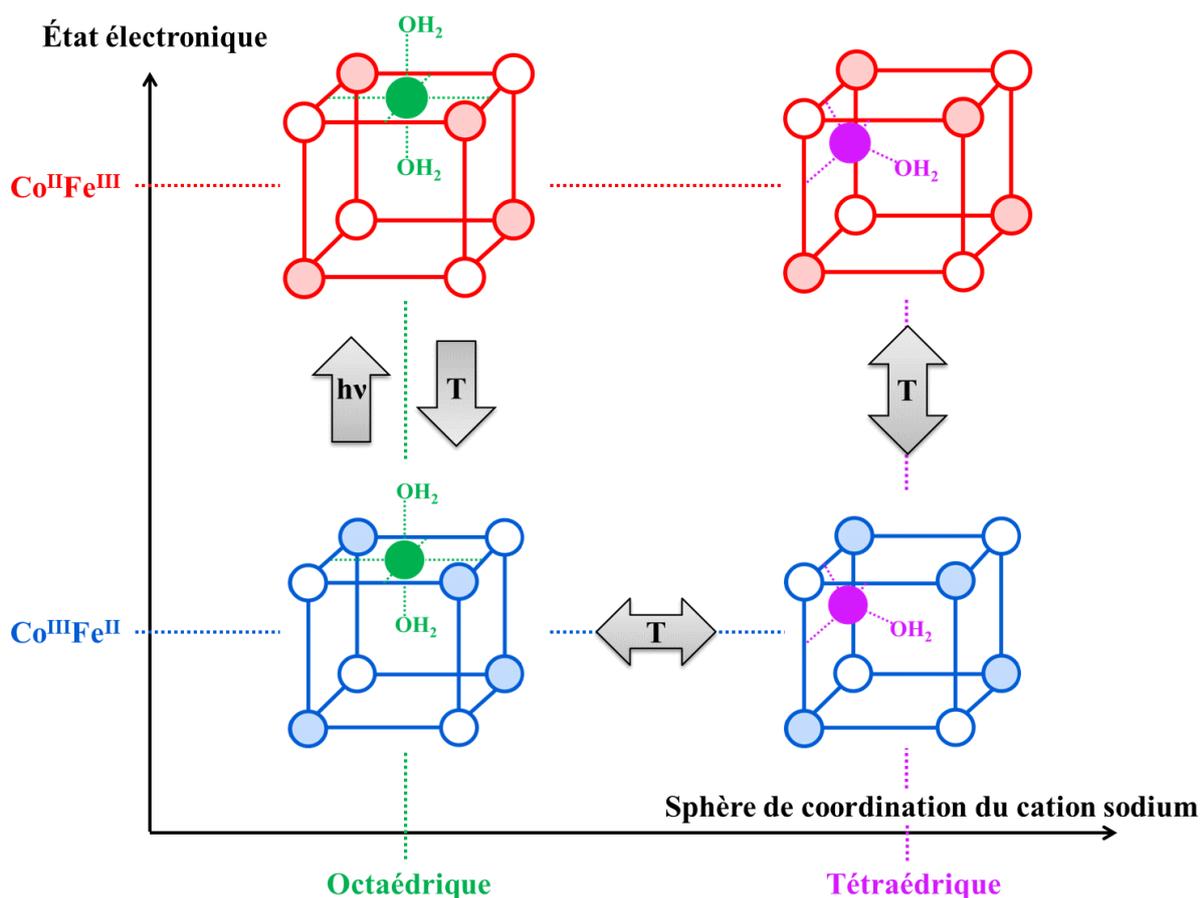


Figure 54 – Schéma de la multistabilité observée au sein de l'ABP Na_2CoFe . Les stimuli physiques pouvant être utilisés pour déclencher la commutation entre les différents états sont indiqués par des flèches.

Bien qu'il rende compte de manière plus fidèle des propriétés de commutation des ABP que le modèle à deux états, le modèle à quatre états présenté à la Figure 54 pourrait encore être étoffé. Dans ce schéma, seuls la température et l'effet d'une irradiation (dans le visible) ont été envisagés comme stimuli physiques permettant de contrôler la commutation de l'analogue Na_2CoFe . La prise en compte d'autres stimuli (comme la pression (voir le Chapitre I), l'application d'un champ électrique ou magnétique, l'irradiation à différentes longueurs d'onde, etc.) peut également être envisagée, ceux-ci pouvant conduire à d'autres états électroniques et/ou structuraux. De plus, l'existence de faibles déformations structurales du réseau bimétallique

(basculement des entités $\{M^3(CN)_6\}$, déformation de la maille CFC, etc.) pourrait également être à l'origine de multistabilités structurales. Seule la prise en compte de la totalité de ces paramètres permettrait de dresser une carte complète des propriétés de commutation des ABP A_xCoFe .

Conclusions

Les Chapitres III et IV nous ont permis de démontrer la pertinence de la spectroscopie IR dans l'étude des propriétés électroniques et structurales des ABP, et ce à différents niveaux de lecture : comparaison des états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$, lecture de l'interaction $\text{A}^+ \cdots \text{CN}^-$, positionnement du cation alcalin dans la maille. L'étude complète de l'ABP Na_2CoFe par spectroscopie IR indique l'existence de plusieurs états distincts pour les ABP A_xCoFe , remettant ainsi en question le modèle classique à deux états habituellement utilisé pour décrire les propriétés électroniques des systèmes commutables.

Dans le cas de l'ABP Na_2CoFe , l'existence de quatre états distincts repose à la fois sur une bistabilité électronique $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}} \leftrightarrow \text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ (pour le réseau bimétallique) et sur une bistabilité structurale octaédrique \leftrightarrow tétraédrique (pour la sphère de coordination du cation sodium). Cette étude constitue la première preuve de cette bistabilité structurale, celle-ci n'étant pas observable par des techniques classiques de caractérisation des ABP (DRX, IR de la bande $\nu\{\text{C}\equiv\text{N}\}$, spectroscopie UV-visible, SQUID, XAS aux seuils K et L des métaux de transition, etc.).

Enfin, la mise en évidence de cette multistabilité électronique et structurale ouvre de nouvelles perspectives dans la compréhension des phénomènes de commutation non seulement au sein des ABP, mais également dans d'autres composés commutables, comme les composés à TS ou à TC.

Conclusions générales & perspectives

Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés au contrôle de la position relative en énergie des différents états électroniques des ABP $A_x\text{CoFe}$. Pour ce faire, une étude complète de ces systèmes a été entreprise, aussi bien sur un plan électronique que structural. La démarche utilisée au cours de ce travail pour sonder les propriétés de ces systèmes a été la suivante : nous nous sommes efforcés de hiérarchiser le rôle des différents constituants du système (choix des cations métalliques M et M', stœchiométrie de l'ABP $A_x\text{MM}'$, rôle de l'interaction $A^+ \cdots \text{CN}^-$, etc.) puis d'étudier ces différents paramètres d'abord sur un plan qualitatif, afin d'en saisir les principales caractéristiques, puis dans une optique quantitative, afin de pouvoir contrôler finement ces différents paramètres.

La première partie de ce manuscrit a été consacrée à l'étude du rôle du réseau bimétallique dans les propriétés électroniques des ABP. Au cours du premier chapitre, nous avons qualitativement expliqué comment l'interaction entre les cations métalliques cobalt et fer le long du pont cyanure pouvait être à l'origine des propriétés de commutation des ABP $A_x\text{CoFe}$. En s'inspirant du modèle à deux états, hérité de la TS et adapté à la description des propriétés de commutation des ABP, nous avons pu comprendre comment différents stimuli (température, pression, irradiation) pouvaient être utilisés de manière rationnelle afin de contrôler la position relative en énergie et la population des états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$. Les principes établis à partir de ce modèle ont été appliqués à l'analogue $\text{K}_{0,1}\text{CoFe}$, permettant ainsi de générer et de contrôler la bistabilité (voire une multistabilité) électronique de ce système. La mise en évidence de l'état photo-induit sous pression $(\text{CoFe})_{\text{P}}^*$ a également soulevé de nombreuses questions sur l'existence de plusieurs états électroniques distincts au sein des ABP $A_x\text{CoFe}$.

Nous avons ensuite affiné ce modèle de l'interaction entre les centres métalliques le long du pont cyanure au cours du second chapitre. Afin de déterminer quels phénomènes sont à l'origine de la bistabilité électronique de certains ABP à l'échelle atomique, nous avons élaboré un modèle d'étude reposant sur une observation méticuleuse de la structure des ABP. La structure complexe des ABP a ainsi été réduite aux monomères $[\text{M}(\text{NCH})_y(\text{OH}_2)_{(6-y)}]^{k+}$ et $[\text{M}'(\text{CN})_6]^{l-}$ constituant localement le réseau bimétallique de ces systèmes. L'étude de ces monomères a été effectuée au moyen de méthodes de calcul *ab initio* de type post-Hartree-Fock reposant sur un calcul explicite de la fonction d'onde de ces systèmes. Les contributions respectives du champ cristallin et de la redistribution électronique dans ces systèmes ont pu être évaluées à partir de l'état de spin et du potentiel rédox des centres métalliques M et M'. Cette étude systématique des ABP $A_x\text{MM}'$ nous a non seulement permis de rationaliser les propriétés électroniques d'une large gamme d'ABP, comprenant entre autres des systèmes commutables (dont les ABP $A_x\text{CoFe}$), mais également de sonder, qualitativement et quantitativement, la nature de la liaison $\text{M}-\text{N}\equiv\text{C}$, inaccessible sur un plan expérimental.

Les deux premiers chapitres ont ainsi mis en évidence le rôle primordial du réseau bimétallique dans les propriétés électroniques (et donc dans les propriétés de commutation) des ABP en général, et des ABP $A_x\text{CoFe}$ en particulier.

Dans la seconde partie de ce manuscrit, nous avons étudié le rôle du cation alcalin dans la modulation des propriétés électroniques des ABP $A_x\text{CoFe}$. Au cours du troisième chapitre, nous avons démontré l'existence d'une interaction $A^+ \cdots \text{CN}^-$ entre le cation alcalin et le réseau bimétallique. Cette interaction a été sondée en s'appuyant sur les séries $\text{A}_{1,2}\text{CoFe}$ et A_2CoFe afin d'en comprendre les principales caractéristiques. La mise en place d'un cadre d'étude de ces systèmes par spectroscopie IR nous a permis d'affiner notre

description de l'interaction $A^+ \cdots CN^-$ et de remettre finalement en question le positionnement du cation alcalin au sein des ABP.

Cet outil analytique, extrêmement pertinent dans l'étude des propriétés électroniques et structurales des ABP, a été utilisé au cours du quatrième chapitre de ce manuscrit afin de comparer, à l'échelle atomique, les états thermiquement activé $Co^{II}Fe^{III}$ et photo-induit à basse température ($Co^{II}Fe^{III}$)*. Cette étude a permis de mettre en évidence des différences entre ces deux états, remettant ainsi en cause l'utilisation de l'état thermiquement activé $Co^{II}Fe^{III}$ comme modèle de l'état photo-induit ($Co^{II}Fe^{III}$)*. Une vaste exploration des états électroniques et structuraux de l'ABP Na_2CoFe a ensuite été menée, démontrant ainsi l'existence de plusieurs états à l'origine d'une multistabilité au sein de cet analogue. Cette multistabilité repose sur la combinaison de la bistabilité électronique $Co^{II}Fe^{III} \leftrightarrow Co^{III}Fe^{II}$, portée par le réseau bimétallique, et d'une bistabilité structurale reposant sur la position et la sphère de coordination du cation alcalin. Une telle bistabilité structurale n'a pas, à notre connaissance, été rapportée dans la littérature pour ce type de composés.

L'ensemble de ce travail de recherche ouvre également de nombreuses perspectives relatives à l'étude future des ABP et de leurs propriétés structurales et électroniques. Sur un plan analytique, la description des multistabilités mises en évidence aux Chapitres I et IV peut être étoffée par des inspections par spectroscopies XAS et Raman des états $Co^{II}Fe^{III}$, $Co^{III}Fe^{II}$, $(CoFe)_p$ * et $(Co^{II}Fe^{III})^*$. Une telle étude permettrait d'affiner le modèle de multistabilité électronique et structurale abordé dans ce mémoire.

Sur un plan synthétique, le Chapitre II offre plusieurs pistes quant à l'élaboration de nouveaux composés commutables (dont les analogues A_0MnRu , A_2MnOs et A_0CoRu). Une autre possibilité concernant le contrôle fin de la stabilité relative des états $Co^{II}Fe^{III}$ et $Co^{III}Fe^{II}$ dans la série des ABP A_xCoFe serait le développement de composés mixtes de formule générale $A_xA'_{x'}Co_4[Fe(CN)_6]_{(8+x+x')/3} \cdot nH_2O$ (avec A'^+ un cation alcalin et $(x + x')$ compris entre 0 et 4) ou $A_xT_{x'/2}Co_4[Fe(CN)_6]_{(8+x+x'/2)/3} \cdot nH_2O$. L'élaboration de tels hybrides « alcalin-alcalin » ou « alcalin-alcalino-terreux » pourrait également ouvrir de nombreuses perspectives vers un contrôle plus précis des propriétés de commutation des ABP.

Bien que l'existence de faibles distorsions structurales des enchaînements $M-N \equiv C-M'$ n'ait pas été discutée dans de ce manuscrit, des travaux sont actuellement en cours au sein du laboratoire afin de développer des sondes structurales à partir de la spectroscopie XAS au seuil K des métaux de transition. Le développement de l'utilisation de la spectroscopie Raman dans l'étude des ABP pourrait également ouvrir de nouvelles possibilités d'investigation, par analogie au travail présenté dans le Chapitre III.

Enfin, les méthodes post-HF utilisées au Chapitre II lors de l'étude de l'impact de la stœchiométrie des ABP sur leurs propriétés électroniques pourraient être étendues à l'inspection de la nature exacte de l'interaction $A^+ \cdots CN^-$, discutée dans les Chapitres III et IV. L'étude, aussi bien sur les plans expérimental et théorique, de cette interaction $A^+ \cdots CN^-$ au sein de monomères du type $A_j[M'(CN)_6]$ a d'ores et déjà été amorcée au sein du laboratoire au moment de l'écriture de ce manuscrit. La mise en place d'une méthodologie adaptée permettrait également d'envisager l'utilisation de la DFT afin de confirmer les attributions IR effectuées au cours de ce travail, avant de pouvoir étendre de telles techniques à une utilisation prédictive.

Nous estimons, au cours de ce travail, avoir saisi l'essentiel des propriétés de commutation des ABP A_xCoFe en combinant des moyens d'étude aussi bien analytiques que théoriques, permettant ainsi d'avoir accès aux aspects électroniques et structuraux de ces systèmes. Ce travail met ainsi en évidence de manière

rationnelle les leviers à notre disposition permettant de contrôler la position en énergie des états stable(s) et métastable(s) ainsi que les propriétés de commutation des ABP $A_x\text{CoFe}$.

Bibliographie

- [1] J. Saltiel, Y. P. Sun, in *Photochromism* (Eds.: D. Heinz, B.-L. Henri), Elsevier Science, Amsterdam, **2003**, pp. 64-164.
- [2] J. C. Crano, R. J. Guglielmetti, *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds, Vol. 1*.
- [3] M.-L. Boillot, S. Chantraine, J. Zarembowitch, J.-Y. Lallemand, J. Prunet, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 179-184.
- [4] M.-L. Boillot, C. Roux, J.-P. Audière, A. Dausse, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3975-3980.
- [5] C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gallois, T. Granier, R. Claude, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2273-2279.
- [6] D. M. Adams, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11515-11528.
- [7] D. N. Hendrickson, C. G. Pierpont, in *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II* (Eds.: P. Gütllich, H. A. Goodwin), Springer-Verlag, **2004**.
- [8] C. P. Berlinguette, A. Dragulescu-Andrasi, A. Sieber, J. R. Galán-Mascarós, H.-U. Güdel, C. Achim, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6222-6223.
- [9] S.-I. Ohkoshi, Y. Hamada, T. Matsuda, Y. Tsunobuchi, H. Tokoro, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3048-3054.
- [10] P. Gütllich, Y. Garcia, H. A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 419-427.
- [11] P. Gütllich, Y. Garcia, T. Woike, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219-221*, 839-879.
- [12] J.-F. Létard, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2550-2559.
- [13] L. Cambi, L. Szegö, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **1933**, *66*, 656-661.
- [14] L. Cambi, A. Cagnasso, *Atti Accad. Naz. Lincei. Cl. Sci. Fis. Mat. Nat.* **1931**, *13*, 809.
- [15] E. König, K. Madeja, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 48-55.
- [16] P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2024-2054.
- [17] M. Nishino, K. Boukheddaden, Y. Konishi, S. Miyashita, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 247203.
- [18] K. S. Murray, C. J. Kepert, in *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I, Vol. 233* (Eds.: P. Gütllich, H. A. Goodwin), Springer Berlin Heidelberg, **2004**, pp. 195-228.
- [19] N. Klinduhov, D. Chernyshov, K. Boukheddaden, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 094408.
- [20] G. D'Avino, A. Painelli, K. Boukheddaden, *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 104119.
- [21] S. Decurtins, P. Gütllich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2174-2178.
- [22] A. Hauser, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 2741-2748.
- [23] M.-A. Carvajal, M. Reguero, C. de Graaf, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5737-5739.
- [24] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, in *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II, Vol. 234*, Springer Berlin Heidelberg, **2004**, pp. 97-128.
- [25] P. Guionneau, J.-F. Létard, D. S. Yufit, D. Chasseau, G. Bravic, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, O. Kahn, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 985-994.
- [26] A. Ludi, H. U. Güdel, in *Inorg. Chem., Vol. 14*, Springer Berlin Heidelberg, **1973**, pp. 1-21.
- [27] W. Kosaka, K. Nomura, K. Hashimoto, S.-I. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8590-8591.
- [28] Y. Moritomo, M. Hanawa, Y. Ohishi, K. Kato, M. Takata, A. Kuriki, E. Nishibori, M. Sakata, S. Ohkoshi, H. Tokoro, K. Hashimoto, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 144106.
- [29] S.-I. Ohkoshi, T. Matsuda, H. Tokoro, K. Hashimoto, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 81-84.
- [30] O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science* **1996**, *272*, 704-705.
- [31] N. Shimamoto, S.-I. Ohkoshi, O. Sato, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 678-684.
- [32] C. Avendano, M. G. Hilfiger, A. Prosvirin, C. Sanders, D. Stepien, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13123-13125.
- [33] J. Woodward, *Philos. Trans.* **1724**, *33*, 15-17.
- [34] Auteur anonyme, *Miscellanea Berolinensia ad incrementum scientiarum* **1710**, *1*, 377-378.
- [35] L. Hu, P. Zhang, Q.-w. Chen, N. Yan, J.-y. Mei, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5557-5562.
- [36] J. Jiménez-Gallegos, J. Rodríguez-Hernández, H. Yee-Madeira, E. Reguera, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 5043-5048.
- [37] C. Rodríguez, E. Reguera, M. Ávila, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9322-9327.
- [38] P. K. Thallapally, R. K. Motkuri, C. A. Fernandez, B. P. McGrail, G. S. Behrooz, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4909-4915.
- [39] D. B. Brown, D. F. Shriver, L. H. Schwartz, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 77-83.

- [40] E. Coronado, M. C. Giménez-López, T. Korzeniak, G. Levchenko, F. M. Romero, A. Segura, V. García-Baonza, J. C. Cezar, F. M. F. de Groot, A. Milner, M. Paz-Pasternak, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15519-15532.
- [41] Y. Moritomo, K. Kato, A. Kuriki, M. Takata, M. Sakata, H. Tokoro, S.-I. Ohkoshi, K. Hashimoto, *J. Phys. Soc. Jpn* **2002**, *71*, 2078-2081.
- [42] A. Bleuzen, J.-D. Cafun, A. Bachschmidt, M. Verdaguer, P. Münsch, F. Baudelet, J.-P. Itié, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17709-17715.
- [43] J.-H. Her, P. W. Stephens, C. M. Kareis, J. G. Moore, K. S. Min, J.-W. Park, G. Bali, B. S. Kennon, J. S. Miller, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1524-1534.
- [44] V. Gadet, T. Mallah, I. Castro, M. Verdaguer, P. Veillet, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9213-9214.
- [45] S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahès, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature* **1995**, *378*, 701-703.
- [46] O. Sato, Y. Einaga, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, L11-L13.
- [47] O. Kahn, B. Briat, *J. Chem. Soc. Farrad. T. 2* **1976**, *72*, 268-281.
- [48] O. Kahn, B. Briat, *J. Chem. Soc. Farrad. T. 2* **1976**, *72*, 1441-1446.
- [49] L. Néel, *Ann. Phys.* **1948**, *3*, 137.
- [50] J. S. Smart, *Am. J. Phys.* **1955**, *23*, 356-370.
- [51] T. Mallah, S. Thiébaud, M. Verdaguer, P. Veillet, *Science* **1993**, *262*, 1554-1557.
- [52] W. R. Entley, G. S. Girolami, *Science* **1995**, *268*, 397-400.
- [53] E. Ruiz, A. Rodríguez-Fortea, S. Alvarez, M. Verdaguer, *Chem.-Eur. J.* **2005**, *11*, 2135-2144.
- [54] T. Yokoyama, H. Tokoro, S.-I. Ohkoshi, K. Hashimoto, K. Okamoto, T. Ohta, *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 184111.
- [55] S. Cobo, R. Fernández, L. Salmon, G. Molnár, A. Bousseksou, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 1549-1555.
- [56] A. Bleuzen, C. Lomenech, V. Escax, F. Villain, F. Varret, C. Cartier dit Moulin, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6648-6652.
- [57] V. Escax, G. Champion, M.-A. Arrio, M. Zacchigna, C. Cartier dit Moulin, A. Bleuzen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4798-4801.
- [58] J.-D. Cafun, G. Champion, M.-A. Arrio, C. Cartier dit Moulin, A. Bleuzen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11552-11559.
- [59] J. Lejeune, J.-D. Cafun, G. Fornasieri, J.-B. Brubach, G. Creff, P. Roy, A. Bleuzen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 3980-3983.
- [60] T. Yokoyama, M. Kiguchi, T. Ohta, O. Sato, Y. Einaga, K. Hashimoto, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 9340-9346.
- [61] T. Yokoyama, T. Ohta, O. Sato, K. Hashimoto, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 8257-8266.
- [62] V. Ksenofontov, G. Levchenko, S. Reiman, P. Gülich, A. Bleuzen, V. Escax, M. Verdaguer, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 024415.
- [63] V. Escax, A. Bleuzen, C. Cartier dit Moulin, F. Villain, A. Goujon, F. Varret, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12536-12543.
- [64] R. Le Bris, J.-D. Cafun, C. Mathonière, A. Bleuzen, J.-F. Létard, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1255-1261.
- [65] J. D. Cafun, L. Londinière, E. Rivière, A. Bleuzen, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3555-3563.
- [66] D. M. Pajerowski, T. Yamamoto, Y. Einaga, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3648-3655.
- [67] T. Kawamoto, Y. Asai, S. Abe, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 12990-12993.
- [68] T. Kawamoto, Y. Asai, S. Abe, *J. Lumin.* **2000**, *87-89*, 658-660.
- [69] J. C. Wojdel, S. T. Bromley, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *397*, 154-159.
- [70] J. C. Chervin, C. Power, A. Polian, *High Pressure Res.* **2005**, *25*, 97-105.
- [71] J.-D. Cafun, J. Lejeune, F. Baudelet, P. Dumas, J.-P. Itié, A. Bleuzen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9146-9148.
- [72] M. B. Robin, P. Day, in *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Vol. Volume 10* (Eds.: H. J. Emeléus, A. G. Sharpe), Academic Press, **1968**, pp. 247-422.
- [73] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3988-3989.
- [74] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1086-1094.
- [75] M. Pavlov, P. E. M. Siegbahn, M. R. A. Blomberg, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 548-555.
- [76] L. Reguera, J. Balmaseda, C. P. Krap, M. Avila, E. Reguera, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17443-17449.

- [77] Y. Lu, L. Wang, J. Cheng, J. B. Goodenough, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 6544-6546.
- [78] D. Asakura, C. H. Li, Y. Mizuno, M. Okubo, H. Zhou, D. R. Talham, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 2793-2799.
- [79] Y.-Z. Zhang, B.-W. Wang, O. Sato, S. Gao, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 6959-6961.
- [80] N. Hoshino, F. Iijima, G. N. Newton, N. Yoshida, T. Shiga, H. Nojiri, A. Nakao, R. Kumai, Y. Murakami, H. Oshio, *Nat. Chem.* **2012**, 4, 921-926.
- [81] F. Tuyèras, A. Sculler, C. Duhayon, M. Hernandez-Molina, F. F. de Biani, M. Verdaguer, T. Mallah, W. Wernsdorfer, V. Marvaud, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 3505-3518.
- [82] C.-F. Wang, D.-P. Li, X. Chen, X.-M. Li, Y.-Z. Li, J.-L. Zuo, X.-Z. You, *Chem. Commun.* **2009**, 6940-6942.
- [83] D. Li, R. Clérac, O. Roubeau, E. Harté, C. Mathonière, R. Le Bris, S. M. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 252-258.
- [84] Y. Zhang, D. Li, R. Clérac, M. Kalisz, C. Mathonière, S. M. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 3752-3756.
- [85] P. V. Bernhardt, B. P. Macpherson, M. Martínez, *J. Chem. Soc. Dalton* **2002**, 1435-1441.
- [86] P. V. Bernhardt, F. Bozoglian, B. P. Macpherson, M. Martínez, G. González, B. Sienra, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2003, 2512-2518.
- [87] P. V. Bernhardt, F. Bozoglian, B. P. Macpherson, M. Martínez, *Dalton Trans.* **2004**, 2582-2587.
- [88] H. Tchouka, A. Meetsma, W. R. Browne, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 10557-10570.
- [89] F. Karadas, M. Shatruk, L. M. Perez, K. R. Dunbar, *Chem.-Eur. J.* **2010**, 16, 7164-7173.
- [90] J. Mercuriol, Y. Li, E. Pardo, O. Risset, M. Seuleiman, H. Rousselière, R. Lescouëzec, M. Julve, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 8995-8997.
- [91] M. Tang, D. Li, U. P. Mallik, J. R. Withers, S. Brauer, M. R. Rhodes, R. Clérac, G. T. Yee, M.-H. Whangbo, S. M. Holmes, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 4753-4755.
- [92] D. Wu, Y. Zhang, W. Huang, O. Sato, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 5500-5503.
- [93] J. L. Heinrich, P. A. Berseth, J. R. Long, *Chem. Commun.* **1998**, 1231-1232.
- [94] T.-W. Wang, J. Wang, S.-I. Ohkoshi, Y. Song, X.-Z. You, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 7756-7763.
- [95] M. Ohba, K. Yoneda, G. Agustí, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4767-4771.
- [96] P. D. Southon, L. Liu, E. A. Fellows, D. J. Price, G. J. Halder, K. W. Chapman, B. Moubaraki, K. S. Murray, J.-F. Létard, C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 10998-11009.
- [97] M. Sereyuk, A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, Y. Galyametdinov, M. Verdaguer, F. Villain, P. Gütllich, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 10022-10031.
- [98] D. Siretanu, D. Li, L. Buisson, D. M. Bassani, S. M. Holmes, C. Mathonière, R. Clérac, *Chem.-Eur. J.* **2011**, 17, 11704-11708.
- [99] F. J. Muñoz Lara, A. B. Gaspar, D. Aravena, E. Ruiz, M. C. Muñoz, M. Ohba, R. Ohtani, S. Kitagawa, J. A. Real, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 4686-4688.
- [100] R. Haser, C. E. de Broin, M. Pierrot, *Acta Crystallogr. B* **1972**, 28, 2530-2537.
- [101] R. Haser, M. Pierrot, *Acta Crystallogr. B* **1972**, 28, 2542-2547.
- [102] I. Nakagawa, T. Shimanouchi, *Spectrochim. Acta* **1962**, 18, 101-113.
- [103] H. Bolvin, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 7525-7534.
- [104] R. K. Hocking, E. C. Wasinger, F. M. F. de Groot, K. O. Hodgson, B. Hedman, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10442-10451.
- [105] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 3570-3582.
- [106] W. A. Baker, H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1184-1188.
- [107] B. Gallois, J. A. Real, C. Hauw, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1152-1158.
- [108] D. Papanikolaou, S. Margadonna, W. Kosaka, S.-I. Ohkoshi, M. Brunelli, K. Prassides, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8358-8363.
- [109] D. Papanikolaou, W. Kosaka, S. Margadonna, H. Kagi, S.-I. Ohkoshi, K. Prassides, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 8086-8091.
- [110] P. V. Bernhardt, F. Bozoglian, B. P. Macpherson, M. Martínez, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1902-1916.
- [111] M. A. Watzky, A. V. Macatangay, R. A. Van Camp, S. E. Mazzetto, X. Song, J. F. Endicott, T. Buranda, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 8441-8459.
- [112] H. Ohtaki, T. Radnai, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1157-1204.

- [113] I. Abrahams, J. D. Donaldson, Z. I. Khan, *Acta Crystallogr. C* **1995**, *51*, 345-346.
- [114] A. Benghalem, M. Leblanc, Y. Calage, *Acta Crystallogr. C* **1990**, *46*, 2453-2454.
- [115] J. C. Gallucci, R. E. Gerkin, *Acta Crystallogr. C* **1989**, *45*, 1279-1284.
- [116] T. Kellersohn, R. G. Delaplane, I. Olovsson, G. J. McIntyre, *Acta Crystallogr. B* **1993**, *49*, 179-192.
- [117] B. Nyberg, *Acta Crystallogr. B* **1978**, *34*, 1418-1421.
- [118] K. Stadnicka, A. M. Glazer, M. Koralewski, *Acta Crystallogr. B* **1988**, *44*, 356-361.
- [119] T. H. Tahirov, *Acta Crystallogr. C* **1994**, *50*, 668-669.
- [120] A. Torii, K. Ogawa, H. Tamura, K. Osaki, *Acta Crystallogr. C* **1997**, *53*, 833-836.
- [121] J. Mink, C. Németh, L. Hajba, M. Sandström, P. L. Goggin, *J. Mol. Struct.* **2003**, *661-662*, 141-151.
- [122] S. G. Bratsch, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, *18*.
- [123] G. L. Gutsev, B. V. Reddy, S. N. Khanna, B. K. Rao, P. Jena, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 14131-14134.
- [124] T. Kawamoto, Y. Asai, S. Abe, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 348-351.
- [125] M. Nishino, S. Takada, W. Mori, A. Nakamura, K. Yamaguchi, *Synthetic Met.* **1997**, *85*, 1763-1764.
- [126] M. Nishino, Y. Yoshioka, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *297*, 51-59.
- [127] M. Atanasov, P. Comba, C. A. Daul, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13332-13340.
- [128] L. Kabalan, S. F. Matar, C. Desplanches, J. F. Létard, M. Zakhour, *Chem. Phys.* **2008**, *352*, 85-91.
- [129] T. Kawamoto, S. Abe, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 235112.
- [130] M. Kabir, K. J. Van Vliet, *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 054431.
- [131] J. Luzon, M. Castro, E. J. M. Vertelman, R. g. Y. N. Gengler, P. J. van Koningsbruggen, O. Molodtsova, M. Knupfer, P. Rudolf, P. H. M. van Loosdrecht, R. Broer, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 5742-5748.
- [132] J. C. Wojdel, I. d. P. R. Moreira, S. T. Bromley, F. Illas, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 044713-044719.
- [133] J. C. Wojdel, I. d. P. R. Moreira, F. Illas, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 014702-014707.
- [134] N. M. Harrison, B. G. Searle, E. A. Seddon, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *266*, 507-511.
- [135] D. S. Middlemiss, C. C. Wilson, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 155129.
- [136] B. Le Guennic, S. Borshch, V. Robert, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11106-11111.
- [137] T. Krah, N. Suaud, A. Zanchet, V. Robert, N. Ben Amor, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 5777-5783.
- [138] F. Aquilante, L. De Vico, N. Ferré, G. Ghigo, P.-Å. Malmqvist, P. Neogrády, T. B. Pedersen, M. Pitoňák, M. Reiher, B. O. Roos, L. Serrano-Andrés, M. Urban, V. Veryazov, R. Lindh, *J. Comput. Chem.* **2010**, *31*, 224-247.
- [139] M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 127-148.
- [140] J. T. H. Dunning, B. H. Botch, J. F. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 3419-3420.
- [141] K. Pierloot, B. Dumez, P.-O. Widmark, B. O. Roos, *Theor. Chim. Acta* **1995**, *90*, 87-114.
- [142] M. Kepenekian, V. Robert, B. Le Guennic, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 114702-114708.
- [143] M. Kepenekian, V. Robert, B. Le Guennic, C. de Graaf, *J. Comput. Chem.* **2009**, *30*, 2327-2333.
- [144] B. O. Roos, K. Andersson, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *245*, 215-223.
- [145] N. Forsberg, P.-Å. Malmqvist, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *274*, 196-204.
- [146] G. Ghigo, B. O. Roos, P.-Å. Malmqvist, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *396*, 142-149.
- [147] D. A. Johnson, P. G. Nelson, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4949-4955.
- [148] N.-G. Vannerberg, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 2863-2876.
- [149] Z.-W. Li, A. Yeh, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2874-2881.
- [150] C. Cartier dit Moulin, F. Villain, A. Bleuzen, M.-A. Arrio, P. Saintavit, C. Lomenech, V. Escax, F. Baudalet, E. Dartyge, J.-J. Gallet, M. Verdagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6653-6658.
- [151] A. Bleuzen, C. Lomenech, A. Dolbecq, F. Villain, A. Goujon, O. Roubeau, M. Nogues, F. Varret, F. Baudalet, E. Dartyge, C. Giorgetti, J.-J. Gallet, C. Cartier dit Moulin, M. Verdagner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. A* **1999**, *335*, 253-262.
- [152] H. Kamioka, Y. Moritomo, W. Kosaka, S. Ohkoshi, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 180301.
- [153] V. Eyert, B. Siberchicot, M. Verdagner, *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 8959-8969.
- [154] C. Avendano, F. Karadas, M. Hilfiger, M. Shatruk, K. R. Dunbar, *Inorg. Chem.* **2009**, *49*, 583-594.
- [155] H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2704-2710.
- [156] O. Sato, Y. Einaga, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4405-4412.
- [157] M. Okubo, D. Asakura, Y. Mizuno, T. Kudo, H. Zhou, A. Okazawa, N. Kojima, K. Ikeda, T. Mizokawa, I. Honma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6269-6273.
- [158] P. Gravereau, E. Garnier, *Acta Crystallogr. C* **1984**, *40*, 1306-1309.
- [159] M. R. Hartman, V. K. Peterson, Y. Liu, S. S. Kaye, J. R. Long, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3221-3224.

- [160] D. F. Mullica, W. O. Milligan, G. W. Beall, W. L. Reeves, *Acta Crystallogr. B* **1978**, *34*, 3558-3561.
- [161] J. N. Behera, D. M. D'Alessandro, N. Soheilnia, J. R. Long, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1922-1926.
- [162] M. G. Hilfiger, M. Shatruk, A. Prosvirin, K. R. Dunbar, *Chem. Commun.* **2008**, 5752-5754.
- [163] F. M. Crean, K. Schug, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 853-857.
- [164] C. K. Jørgensen, *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, Addison-Wesley Publishing Company Inc., **1962**.
- [165] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833-1840.
- [166] O. Sato, Y. Einaga, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3903-3905.
- [167] A. Bleuzen, V. Escax, A. Ferrier, F. Villain, M. Verdaguer, P. Münsch, J.-P. Itié, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3728-3731.
- [168] T. Matsuda, J. Kim, Y. Moritomo, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12206-12207.
- [169] J. C. Slater, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 3199-3204.
- [170] M. Pink, J. Sieler, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1221-1225.
- [171] R. Diniz, L. R. V. De Sá, B. L. Rodrigues, M. I. Yoshida, N. L. Speziali, L. F. C. de Oliveira, *J. Mol. Struct.* **2008**, *876*, 1-8.
- [172] B. Wilde, A. Jaenschke, F. Olbrich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 166-172.
- [173] T. B. Faust, P. G. Heath, C. A. Muryn, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6258-6260.
- [174] H. Takemura, T. Iwanaga, T. Shinmyozu, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8989-8991.
- [175] R. O. Lezna, R. Romagnoli, N. R. de Tacconi, K. Rajeshwar, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3612-3621.
- [176] K. Nakamoto, in *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., **2008**, pp. 1-273.
- [177] K. H. Schmidt, A. Müller, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2183-2187.
- [178] J. Ceponkus, P. Uvdal, B. Nelander, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 3921-3926.
- [179] J. Ceponkus, P. Uvdal, B. Nelander, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 194306-194307.
- [180] J. Ceponkus, P. Uvdal, B. Nelander, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 6829-6831.
- [181] J. Ceponkus, P. Uvdal, B. Nelander, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 074301-074311.
- [182] A. Bleuzen, V. Escax, J.-P. Itié, P. Münsch, M. Verdaguer, *C. R. Chim.* **2003**, *6*, 343-352.
- [183] M. H. V. Huynh, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5004-5064.
- [184] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, R. A. Forman, *J. Appl. Phys.* **1975**, *46*, 2774-2780.
- [185] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications Inc., **1996**.
- [186] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Ltd, **2007**.
- [187] G. Rombaut, M. Verelst, S. Golhen, L. Ouahab, C. Mathonière, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1151-1159.
- [188] S.-I. Ohkoshi, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, S. Takano, H. Tokoro, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 564-569.
- [189] V. Escax, Manuscrit de thèse, Université Paris VI **2002**.

Annexes

Annexe I

**Description des techniques employées :
Diffractométrie de rayons X sur poudre**

I. Principe

La Diffraction de Rayons X (DRX) est une technique d'analyse reposant sur la diffraction de rayons X par les plans atomiques réguliers d'un composé cristallin. Cette technique permet d'accéder à la nature et aux paramètres de la maille élémentaire de ce composé. La DRX permet également d'identifier de manière quantitative un mélange de phases au sein d'un matériau, les motifs de diffraction étant additifs.

Tout composé cristallin est caractérisé par un ensemble de plans atomiques (Figure A1). Chaque famille de plans atomiques parallèles peut jouer le rôle d'un réseau optique pour la diffraction d'un faisceau incident de longueur d'onde adaptée. Les interférences ainsi obtenues sont constructives si la différence de marche entre deux faisceaux diffractés est un multiple de la distance interréticulaire (distance minimale entre deux plans d'une famille). La diffraction d'un faisceau incident par un plan atomique est illustrée Figure A2. Cette condition de diffraction est résumée par la loi de Bragg (Équation A1). Faire varier l'angle d'incidence du faisceau permet de faire varier continûment cette différence de marche.

$$\delta = 2 d \sin(\theta) = n \lambda$$

Équation A1 – Loi de Bragg. n représente un entier et λ désigne la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Les données enregistrées sont obtenues sous la forme d'un diffractogramme présentant plusieurs pics de diffraction en fonction de l'angle θ (ou, de manière équivalente, en fonction de λ dans le cas d'un montage DRX en mode dispersif). Le nombre de pics, leur intensité relative et leur position relative constituent la signature unique d'une maille élémentaire donnée. La position absolue de chaque pic permet de déduire les paramètres de cette maille. Un exemple de diffractogramme est présenté à la Figure A3.

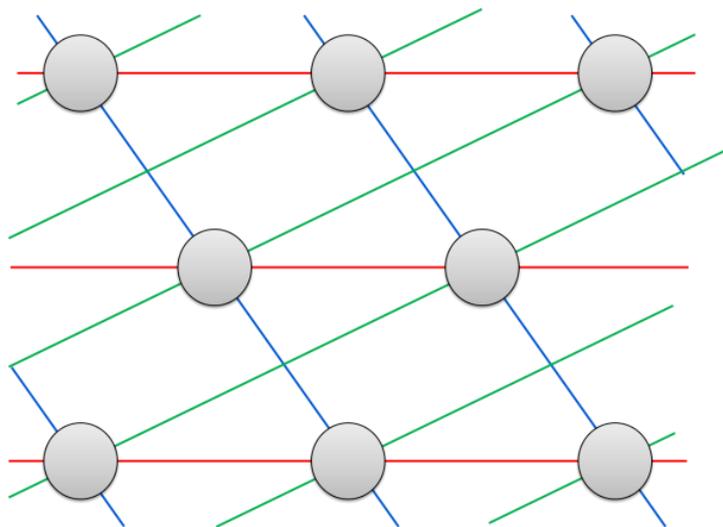


Figure A1 – Mise en évidence de quelques plans atomiques dans un réseau cristallin (représentation schématique à deux dimensions). Chaque famille de plans parallèles est représentée d'une couleur différente.

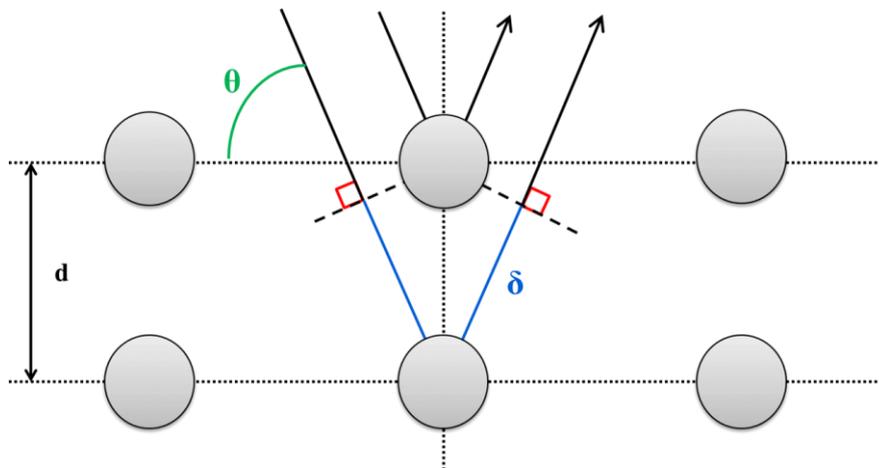


Figure A2 – Diffraction d'un faisceau de rayons X par un réseau cristallin. La différence de marche δ entre les deux rayons diffractés vaut $2 d \sin(\theta)$, d étant la distance interréticulaire et θ l'angle d'incidence du faisceau.

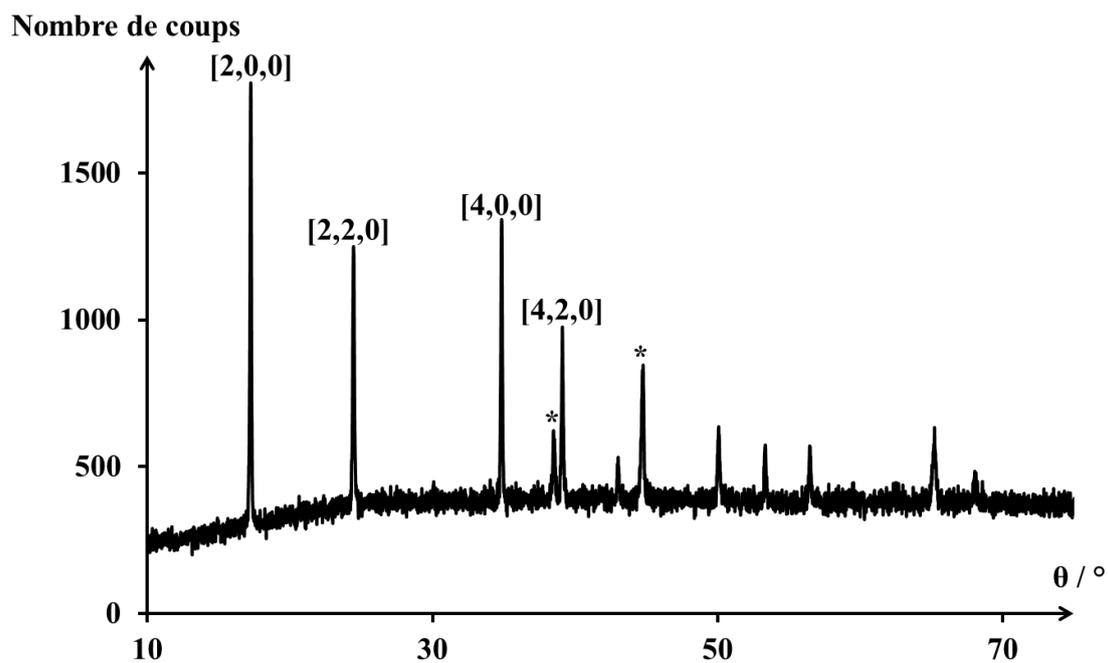


Figure A3 – Exemple de diffractogramme (obtenu pour l'ABP Na_2CoFe). Les différents pics de diffraction sont indexés par les indices de Miller des plans atomiques correspondants. * désigne les pics de diffraction du support (aluminium métallique).

II. Dispositif expérimental

L'appareil utilisé dans le cadre de ce travail est un diffractomètre de type « θ - 2θ ». Dans ce type de montage, la source émettant le faisceau incident est fixe tandis que le porte-échantillon et le détecteur sont mobiles (Figure A4). Le diffractomètre utilisé pour cette étude est un appareil de marque Philips (modèle PW1820 ; Figure A5). La source utilisée est une anode au cuivre émettant une raie K_{α} associée à la transition $2p \rightarrow 1s$ suite à l'arrachage d'un électron $1s$ du cuivre métallique. Le faisceau est collimaté en amont et en aval de l'échantillon par un jeu de fentes de Soller.

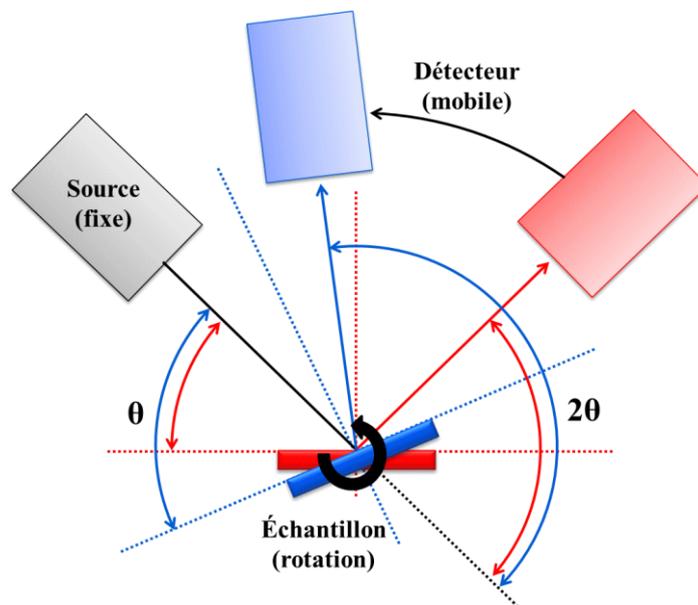


Figure A4 – Représentation schématique d'un montage « θ - 2θ ».

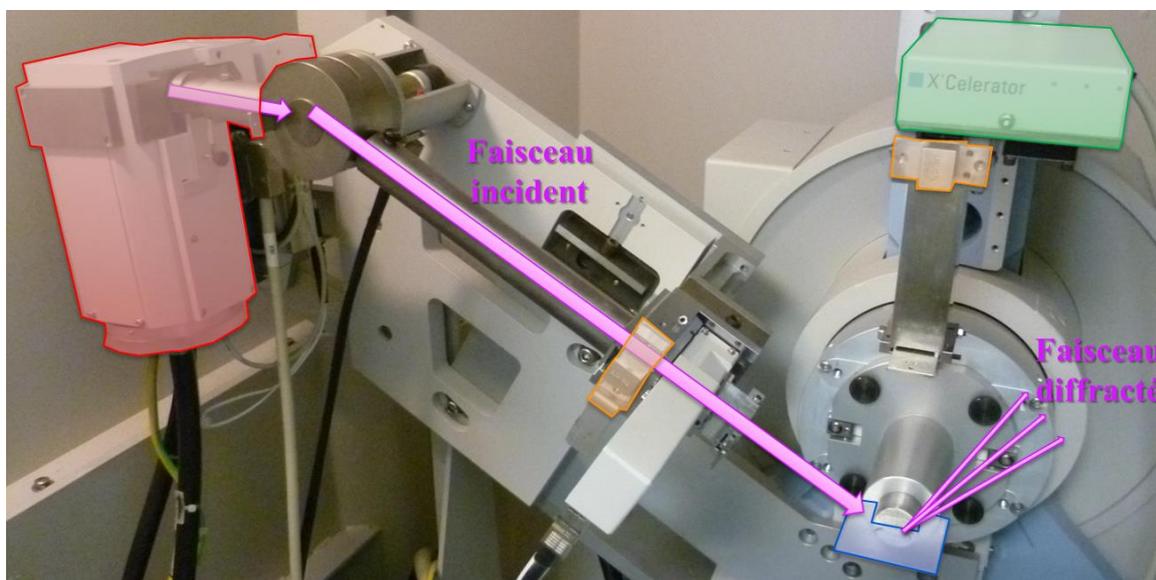


Figure A5 – Diffractomètre de marque Philips (modèle PW1820) utilisé à l'ICMMO (le détecteur est présenté en position de repos). Couleurs : source (rouge), détecteur (vert), échantillon (bleu), fentes de Soller (orange).

III. Application aux analogues du bleu de Prusse cobalt-fer

Les ABP sont des composés cristallins. La famille d'ABP $A_x\text{CoFe}$ est caractérisée par une maille CFC dont le paramètre de maille varie de manière importante selon l'état électronique du composé (Figure A6). La détermination du paramètre de maille de ces ABP $A_x\text{CoFe}$ à partir des pics [2,0,0], [2,2,0] et [4,0,0] (indiqués Figure A6) révèle un paramètre de maille de 9,96 Å pour les ABP $A_x\text{CoFe}$ dans l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ et de 10,30 Å dans l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$, en accord avec la littérature.^[61] On peut noter ici que la variation du paramètre de maille est principalement due à la variation de la distance $d(\text{Co-N})$, les autres distances ($d(\text{C}\equiv\text{N})$ et $d(\text{Fe-C})$) étant à peu près identiques dans les deux états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$. Ces résultats sont confirmés par spectroscopie d'absorption des rayons X (voir l'Annexe III).

Nombre de coups / u.a.

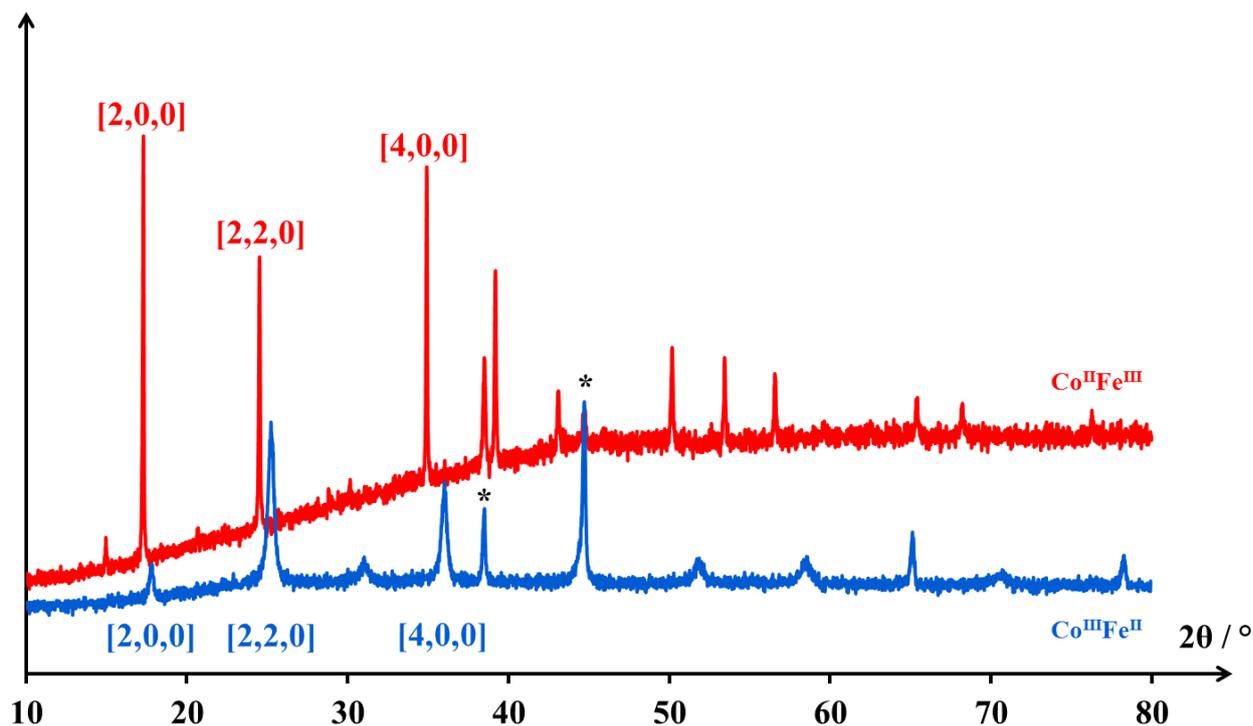


Figure A6 – Diffractogrammes à température ambiante des ABP $\text{K}_{0,1}\text{CoFe}$ (rouge), représentatif de l'état électronique $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$, et Rb_2CoFe (bleu), représentatif de l'état électronique $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$. Les pics utilisés dans la détermination du paramètre de maille sont indexés par leurs indices de Miller. Les pics du support (aluminium) sont indiqués (*) et servent de référence interne pour la calibration angulaire des diffractogrammes.

Annexe II

**Description des techniques employées :
Magnétométrie par SQUID**

I. Principe

La magnétométrie par « Superconducting Quantum Interference Device » (SQUID) est une technique analytique reposant sur l'induction d'un courant électrique dans une bobine réceptrice par le moment magnétique d'un échantillon en mouvement. Cette technique permet d'extraire le moment magnétique total d'un composé et ainsi de déduire le spin total (macroscopique) de celui-ci.

Soumis à un champ magnétique, tout échantillon magnétique acquiert une aimantation macroscopique, somme des moments magnétiques portés par les spins de ses électrons célibataires. Si cet aimant est déplacé à l'intérieur d'une bobine, il y induit un courant électrique (dit « courant de Foucault »), directement relié à la valeur de son aimantation. L'aimantation du composé peut donc être déduite en mesurant ce courant induit. En mesurant l'évolution de l'aimantation d'un échantillon en fonction de la température dans son domaine de paramagnétisme, il est possible de déduire la constante de Curie C à partir de la loi de Curie-Weiss (Équation A2). La Température de Curie (T_C) du système peut être déduite par des mesures de type FC-ZFC (« Field Cooled – Zero Field Cooled ») et peut être reliée au couplage magnétique (microscopique) J entre les centres magnétiques du composé par différents modèles théoriques.^[49]

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}$$

Équation A2 – Loi de Curie-Weiss. χ désigne la susceptibilité magnétique du composé et Θ sa constante de Weiss.

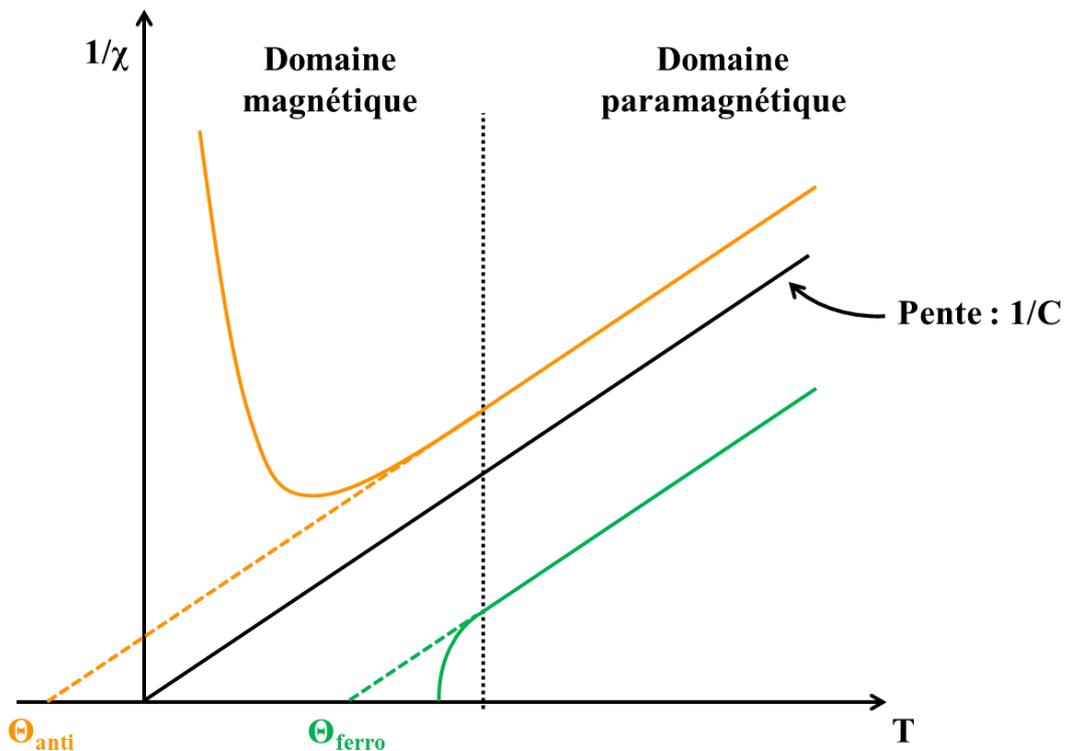


Figure A7 – Illustration schématique de la loi de Curie-Weiss au-dessus de la T_C de différents composés. Couleurs : composé paramagnétique (noir), composé ferromagnétique à basse température (vert), composé antiferromagnétique à basse température (orange).

L'aimantation ainsi mesurée peut être convertie en susceptibilité magnétique, caractéristique du système étudié. Les données obtenues sont représentées sous la forme « $\chi = f(T)$ » ou « $\chi T = f(T)$ ». La Figure A8 présente un exemple du résultat de mesures magnétiques SQUID.

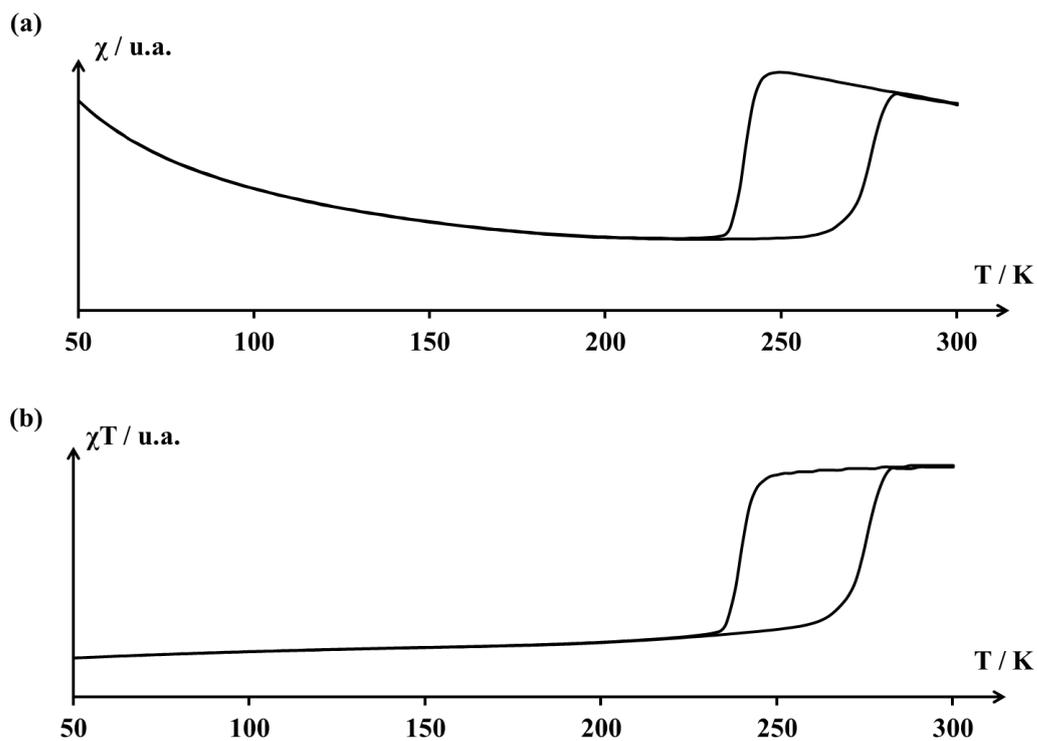


Figure A8 – Mesures magnétiques en température (effectuées sur Na_2CoFe) ; (a) courbe « $\chi = f(T)$ » ;
(b) courbe « $\chi T = f(T)$ ». L'échantillon présente une transition thermique autour de 250 K.

II. Dispositif expérimental

Afin de mesurer l'aimantation d'un échantillon, celui-ci est conditionné dans une gélule diamagnétique puis monté au bout d'une canne. Cette canne est insérée dans une bobine réceptrice, elle-même placée dans la cavité d'une bobine supraconductrice. La tête de la canne est reliée à un bras permettant de déplacer l'échantillon verticalement pour effectuer les mesures. Ce dispositif est schématisé Figure A9. L'appareil utilisé dans le cadre de ce travail est un magnétomètre de marque Quantum Design (modèle MPMS-5 ; Figure A10).

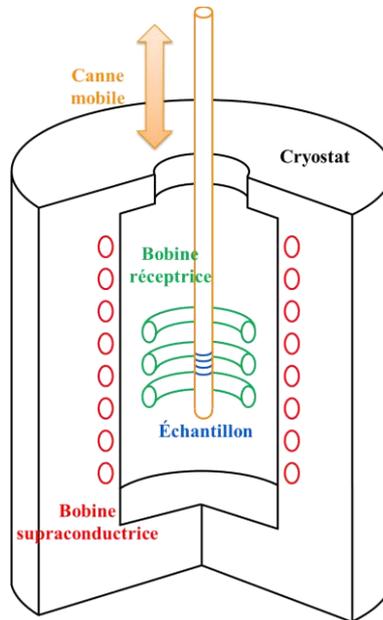


Figure A9 – Schéma d'un magnétomètre SQUID.



Figure A10 – Magnétomètre SQUID de marque Quantum Design (modèle MPMS-5) utilisé à l'ICMMO. Couleurs : bobine supraconductrice (rouge), canne contenant l'échantillon (bleue), bras mobile (orange).

III. Application aux analogues du bleu de Prusse cobalt-fer

Les ABP $A_x\text{CoFe}$, de formule générale $A_x\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{(8+x)/3}\square_{(4-x)/3}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (\square représente une lacune en entité $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$) sont formés en solution à partir des monomères $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (voir le Chapitre d'introduction générale). Dans l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$, caractérisé par des enchaînements $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS}; S = 3/2)-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BS}; S = 1/2)$, les degrés d'oxydation des centres métalliques cobalt et fer sont les mêmes que ceux des précurseurs moléculaires $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. En indiquant de manière explicite l'état d'oxydation des centres métalliques, la formule chimique des ABP $A_x\text{CoFe}$ dans l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ est donc $A_x\text{Co}^{\text{II}}_4[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{(8+x)/3}\square_{(4-x)/3}\cdot n\text{H}_2\text{O}$. À haute (resp. basse) température, ce composé est paramagnétique (resp. ferrimagnétique avec $S_{\text{total}} = 3/2 - 1/2 = 1$ pour une paire Co/Fe). La T_C des ABP $A_x\text{CoFe}$ dans l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ se situe aux alentours de 20~25 K.^[182]

Dans l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$, les ABP $A_x\text{CoFe}$ sont caractérisés par des enchaînements $\text{Co}^{\text{III}}(\text{BS}; S = 0)-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BS}; S = 0)$ diamagnétiques. Lorsque les ABP $A_x\text{CoFe}$ passent de l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ à l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ (sous l'effet d'un stimulus physique, voir le Chapitre I, ou au cours de leur synthèse, voir le Chapitre II), un électron est transféré (formellement) depuis le cation cobalt vers le cation fer. Cependant, en raison de la présence de lacunes en entité $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$, tous les cations cobalt ne peuvent pas transiter. Les ABP $A_x\text{CoFe}$ présentent donc une faible quantité de centres $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS}; S = 3/2)$ dans l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$. En indiquant de manière explicite l'état d'oxydation des centres métalliques, la formule chimique des ABP $A_x\text{CoFe}$ dans l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ est donc $A_x\text{Co}^{\text{II}}_{(4-x)/3}\text{Co}^{\text{III}}_{(8+x)/3}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_{(8+x)/3}\square_{(4-x)/3}\cdot n\text{H}_2\text{O}$. En conséquence, le signal magnétique associé aux ABP $A_x\text{CoFe}$ dans l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ est non-nul (signal paramagnétique associé aux cations $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})$). Le comportement magnétique (dans le domaine paramagnétique) des ABP $\text{K}_{0,1}\text{CoFe}$ et Rb_2CoFe est présenté à la Figure A11. Le produit χT associé à chacun de ces composés est quasi-constant sur toute la gamme de température allant de 150 à 300 K, en accord avec la loi de Curie-Weiss (Équation A2).

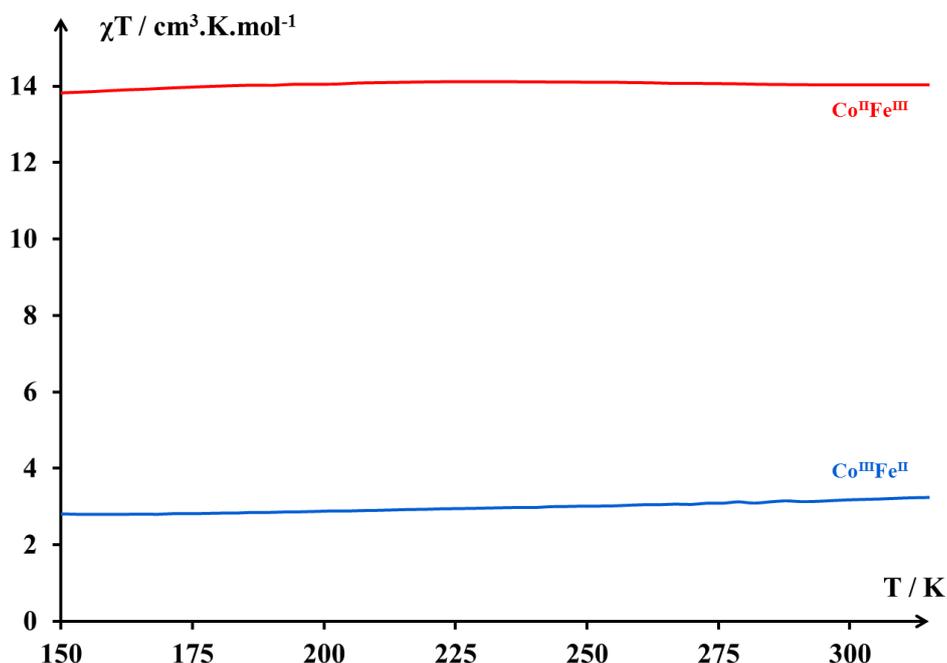


Figure A11 – Évolution du produit de la susceptibilité magnétique et de la température en fonction de la température des ABP $\text{K}_{0,1}\text{CoFe}$ (rouge), représentatif de l'état électronique $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$, et Rb_2CoFe (bleu), représentatif de l'état électronique $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ dans leur domaine paramagnétique.

Annexe III

**Description des techniques employées :
Spectroscopie d'absorption des rayons X**

I. Principe

La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS pour « X-ray Absorption Spectroscopy ») englobe plusieurs techniques reposant toutes sur l'absorption d'un faisceau X par un centre absorbeur. Dans cette présentation, nous nous limiterons à la description des spectroscopies « X-ray Absorption Near Edge Structure » (XANES) et « Extended X-ray Absorption Fine Structure » (EXAFS). D'autres techniques construites à partir du XAS sont également envisageables (par exemple, le « X-ray Magnetic Circular Dichroism » (XMCD)).

Le XAS est une spectroscopie d'absorption, à l'instar de la spectroscopie infra-rouge ou de la spectroscopie UV-visible. Cette méthode permet donc de mesurer l'absorption d'un système $A = -\log(I/I_0)$, I_0 désignant l'intensité lumineuse incidente et I l'intensité lumineuse sortante de l'échantillon (dans la direction de propagation du faisceau). Les transitions observées en XAS sont des transitions électroniques depuis les orbitales de cœur de l'élément sondé vers les couches de valence de cet élément. Les orbitales impliquées dans ces transitions dépendent de la nature de la transition, ou « seuil », étudiée. Le degré d'oxydation et l'état de spin de l'élément sondé, la géométrie locale autour de cet élément, la nature chimique de ses voisins sont autant de paramètres influençant l'énergie nécessaire pour effectuer cette transition cœur \rightarrow valence.

Deux grands types de XAS peuvent être distingués : le XAS au seuil $L_{2,3}$ (d'un atome absorbeur) sonde les niveaux nd mis en jeu lors des transitions $2p \rightarrow nd$ d'un élément ; le XAS au seuil K sonde les niveaux np mis en jeu lors des transitions $1s \rightarrow np$ d'un élément. Le XAS au seuil $L_{2,3}$ est un outil particulièrement intéressant permettant de sonder les orbitales de valence (orbitales magnétiques) d'un composé contenant des métaux de transition ; en effet, la couche de valence nd des métaux étant partiellement occupée, la transition $2p \rightarrow nd$ sonde directement ces niveaux électroniques. Cependant, cette technique nécessite de placer l'échantillon à analyser sous vide, le spectre XAS au seuil K des éléments légers présents dans l'air (principalement azote et oxygène) masquant le spectre XAS au seuil $L_{2,3}$ des métaux de transition de la première série.

Des études précédentes montrent que les ABP $A_x\text{CoFe}$ peuvent être particulièrement sensibles au vide, celui-ci pouvant provoquer jusqu'à la perte de leurs propriétés de commutation dans les cas les plus critiques. Nous avons donc privilégié la spectroscopie XAS au seuil K des métaux de transition lors de l'étude des ABP $A_x\text{CoFe}$. Comme le XAS au seuil K sonde les niveaux np mis en jeu lors de la transition $1s \rightarrow np$ de l'élément étudié, les orbitales magnétiques (nd) ne sont pas directement impliquées. Cependant, l'énergie associée à cette transition dépend du degré d'oxydation et de l'état de spin du centre absorbeur. Dans certains cas (composés non-centrosymétrique), les orbitales np et nd peuvent également être couplées par l'intermédiaire des orbitales des ligands (dans le cas d'un métal de transition). Le XAS au seuil K peut ainsi fournir une information indirecte sur la nature et l'occupation des orbitales magnétiques.

Le spectre XAS comprend deux parties : la région XANES, centrée autour du pic principal d'absorption, caractérisée par son maximum d'absorption ('raie blanche'), et la région EXAFS, située à plus haute énergie (Figure A12). L'EXAFS est une technique d'absorption liée au XANES. L'émission d'un photon lors de la désexcitation de l'atome sondé en XAS engendre une onde sphérique qui est diffusée par les atomes environnants. Les ondes rétro-diffusées peuvent interférer avec le faisceau de rayons X et ainsi perturber l'intensité de celui-ci au niveau du détecteur. Un schéma de principe est présenté à la Figure A13.

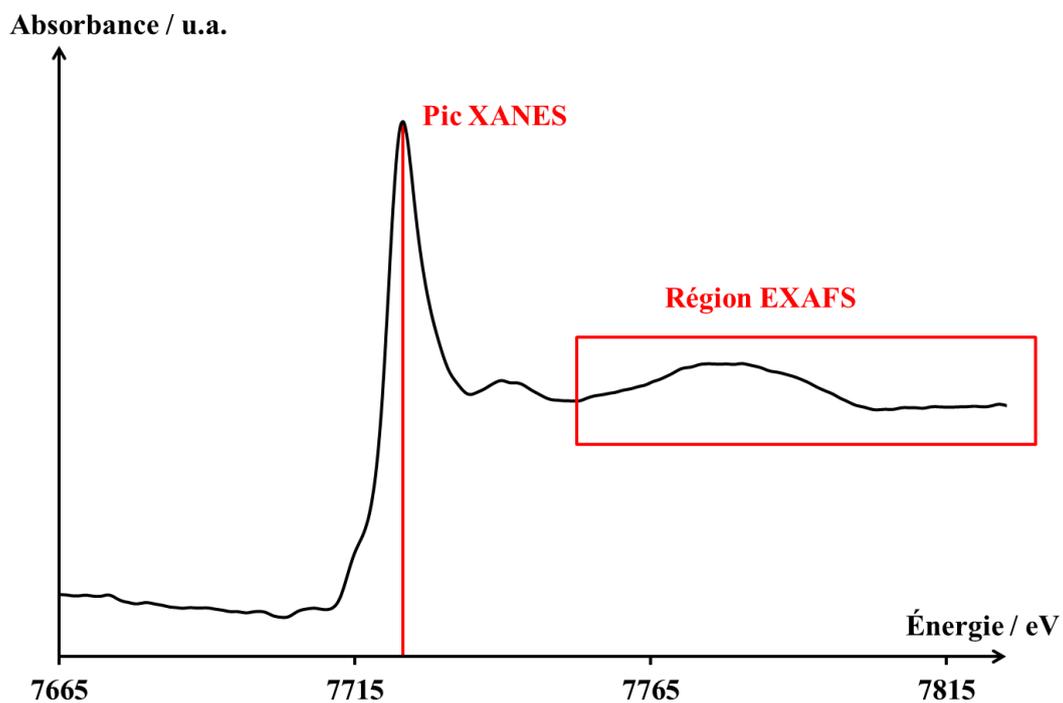


Figure A12 – Spectre XAS au seuil K du cobalt (obtenu pour $K_{0,1}CoFe$). Les régions XANES et EXAFS sont mises en évidence.

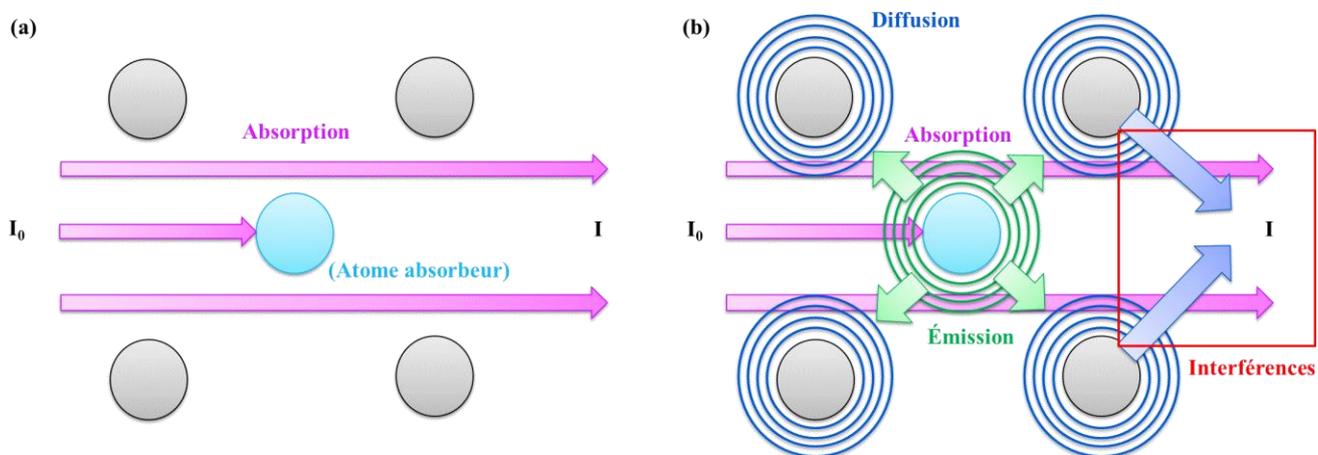


Figure A13 – Schéma de principe du XAS ; (a) XANES seul ; (b) XANES et EXAFS.

II. Dispositif expérimental

Dans le cadre de ce travail, les mesures de XAS ont été réalisées sur la ligne de lumière ODE du synchrotron SOLEIL. L'anneau du synchrotron SOLEIL joue le rôle de source de lumière (dans le domaine des rayons X durs pour la ligne ODE). Le principe de fonctionnement d'un synchrotron ainsi qu'une brève présentation du synchrotron SOLEIL sont proposés en Annexe V.

La sélection de la gamme d'énergie adaptée au seuil sondé (dans notre cas, les seuils K du cobalt et du fer) se fait par dispersion du rayonnement synchrotron au moyen d'un jeu de miroirs courbés, positionnés en amont du banc optique où sont placés l'échantillon et le détecteur. La sélection de la gamme spectrale correspondant au seuil d'étude se fait par positionnement angulaire du banc optique. Un schéma de principe est présenté à la Figure A14.

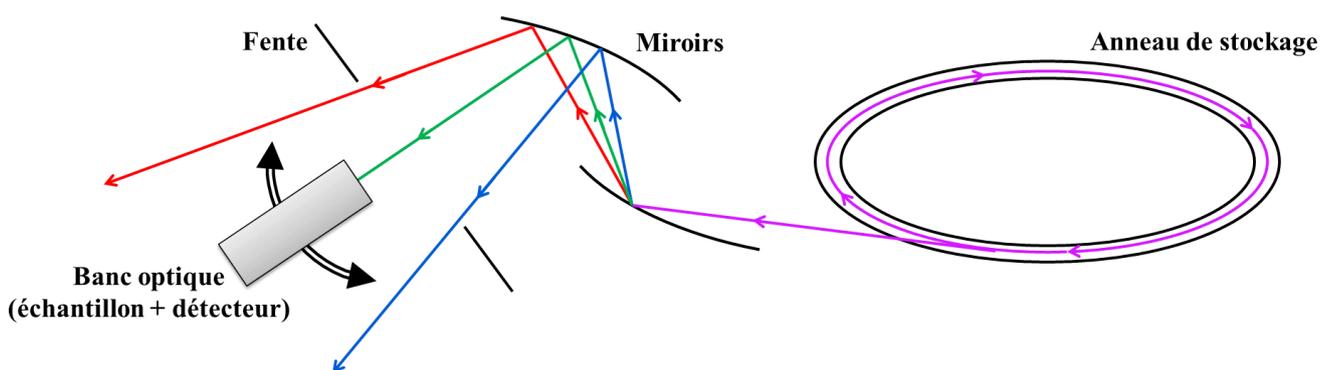


Figure A14 – Schéma du montage optique permettant de sélectionner un seuil d'absorption sur la ligne ODE.

Le banc optique se compose d'un porte-échantillon mobile (assorti d'un environnement-échantillon permettant un contrôle de la température, de la pression, du champ magnétique, etc. selon les besoins de l'expérience) et d'un détecteur (caméra « Charge-Coupled Device » – CCD). L'échantillon est déposé dans une enclume de diamant, elle-même enchâssée dans une cellule en tantale (Figure A15). La cellule est placée dans un berceau réglable en position placée perpendiculairement au faisceau de rayons X. Le banc optique est schématisé à la Figure A16. La pression interne de l'enclume est déterminée par la méthode de fluorescence du rubis.^[184] Lors de l'expérience multi-lignes XAS-spectroscopie infra-rouge, décrite dans le Chapitre I, ce type de détermination de la pression interne de la cellule a été proscrit ; le laser utilisé dans la méthode de fluorescence du rubis est en effet susceptible de déclencher la photo-commutation de certains ABP A_xCoFe . Une calibration de la pression interne de la cellule par suivi par spectroscopie infra-rouge des bandes de vibration du quartz^[70] a été retenue lors de l'étude multi-lignes. Cette méthode est présentée dans l'Annexe IV.

Le signal d'absorption est directement enregistré spatialement par les différents pixels de la caméra CCD. Le spectre d'absorption est ensuite extrait par calibration du signal CCD au moyen de feuilles métalliques d'énergies de seuil connues. Le dispositif complet de la ligne ODE est présenté à la Figure A17.

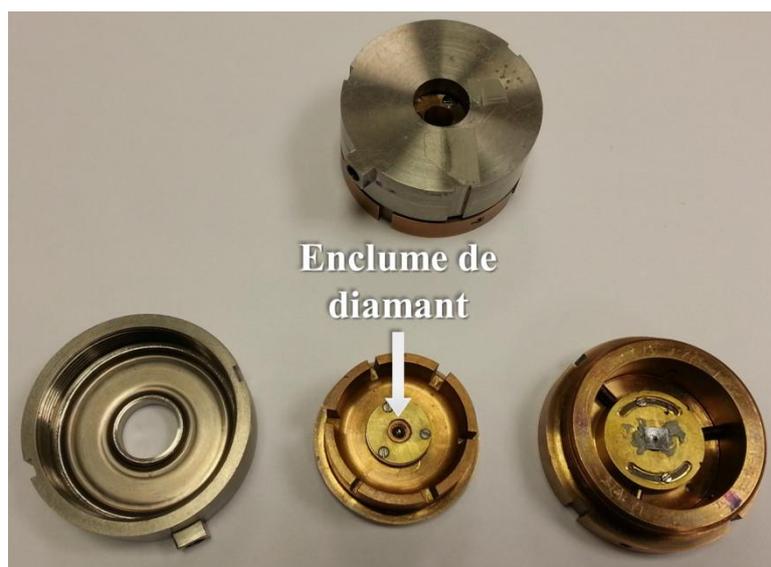


Figure A15 – Cellule à enclume de diamant utilisée sur la ligne ODE. En haut : cellule assemblée ; en bas : différentes parties de la cellule (de gauche à droite : partie supérieure du capot, enclume et partie inférieure).

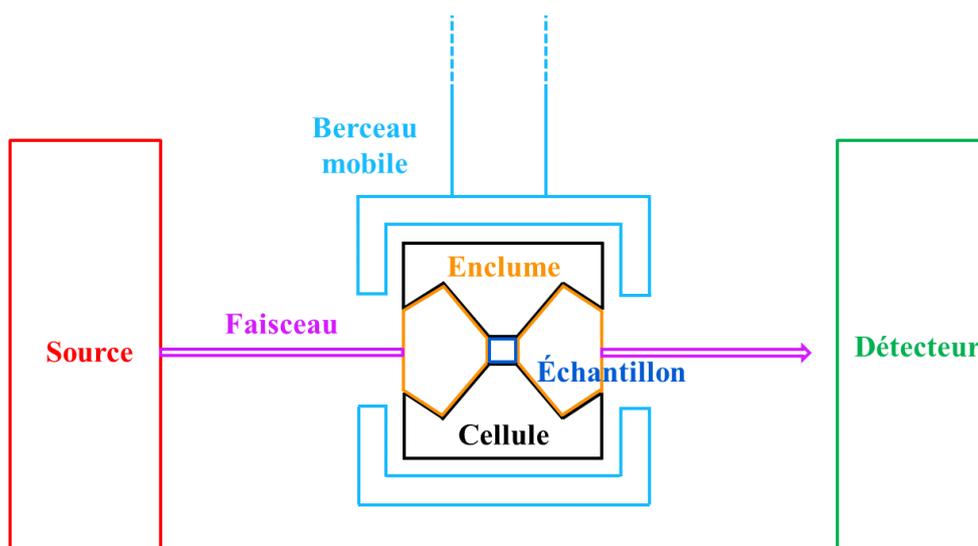


Figure A16 – Schéma du dispositif expérimental utilisé lors des mesures par XAS sous pression sur la ligne ODE.

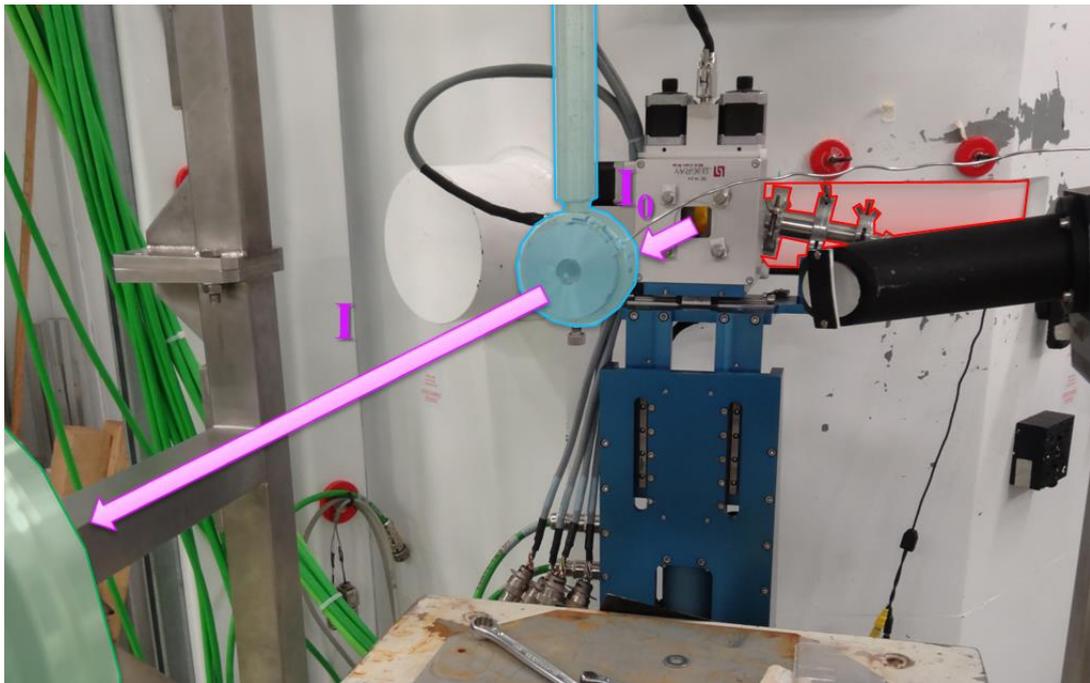


Figure A17 – Dispositif XAS complet de la ligne ODE. Couleurs : fente (rouge), berceau (cyan), caméra CCD (vert).

III. Application aux analogues du bleu de Prusse cobalt-fer

Dans les ABP A_xCoFe , la spectroscopie XAS peut être utilisée pour sonder les éléments cobalt (Figure A18) et fer (aux seuils K respectifs). Dans l'état $Co^{II}Fe^{III}$, le spectre XAS au seuil K du cobalt (resp. du fer) présente un maximum d'absorption proche de 7725 eV (resp. 7131 eV), caractéristique d'ions cobalt $Co^{II}(HS)$ (resp. d'ions fer $Fe^{III}(BS)$). Dans l'état $Co^{III}Fe^{II}$, le spectre XAS au seuil K du cobalt (resp. du fer) présente un maximum d'absorption proche de 7728 eV (resp. 7130 eV), caractéristique d'ions cobalt $Co^{III}(BS)$ (resp. d'ions fer $Fe^{II}(BS)$). Le profil du seuil (région XANES) donne également des informations concernant la géométrie locale autour de l'élément sondé (octaédrique pour les cations cobalt et fer dans les deux états électroniques). Enfin, la position des oscillations EXAFS indique les distances entre l'élément sondé et ses premiers voisins : dans l'état $Co^{II}Fe^{III}$, $d(Co^{II}(HS)-N) = 2,08 \text{ \AA}$ et $d(Fe^{III}(BS)-C) = 1,94 \text{ \AA}$; dans l'état $Co^{III}Fe^{II}$, $d(Co^{III}(BS)-N) = 1,91 \text{ \AA}$ et $d(Fe^{II}(BS)-C) = 1,92 \text{ \AA}$. Ces résultats sont en accord avec la littérature.^[60]

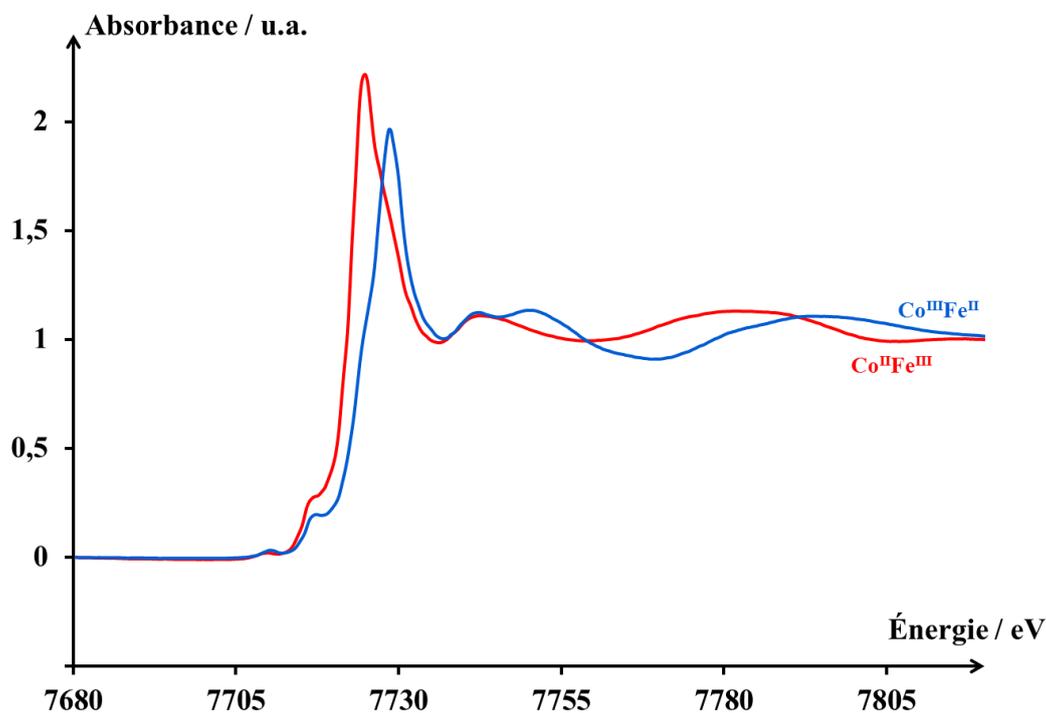


Figure A18 – Spectres XAS au seuil K du cobalt des ABP $K_{0,1}CoFe$ (rouge), représentatif de l'état électronique $Co^{III}Fe^{II}$, et Rb_2CoFe (bleu), représentatif de l'état électronique $Co^{II}Fe^{III}$.

Annexe IV

Description des techniques employées : Spectroscopie infra-rouge

I. Principe

La spectroscopie par Infra-Rouge (IR) est une spectroscopie d'absorption permettant de sonder les transitions vibrationnelles (d'énergies situées dans la gamme du rayonnement infra-rouge) au sein d'un système physico-chimique. Le principe de base de la spectroscopie IR est analogue à celui de toute spectroscopie d'absorption : une source (polychromatique) émet un rayonnement d'intensité $I_0(\lambda)$; l'échantillon à analyser est placé sur le chemin optique du faisceau IR ; à la traversée de l'échantillon, une partie du rayonnement est absorbée ; l'intensité du faisceau $I(\lambda)$ après interaction est enregistrée par un détecteur. Le signal de transmission est obtenu à partir du rapport $I(\lambda)/I_0(\lambda)$; de manière équivalente, le signal d'absorption est défini par $A(\lambda) = -\log(I(\lambda)/I_0(\lambda))$.[†] Comme la plupart des techniques d'absorption, la spectroscopie IR est additive. Expérimentalement, le signal enregistré est un interférogramme obtenu par interférence entre le faisceau incident I_0 et le faisceau après interaction I au moyen d'un interféromètre de Michelson (on parle d'IRTF pour « spectroscopie IR à Transformée de Fourier »).

Les fréquences de vibration associées aux liaisons chimiques du système peuvent être estimées dans le modèle de l'oscillateur harmonique : dans ce modèle, la liaison chimique est assimilée à un ressort de constante de raideur k et de masse réduite μ . Sous cette hypothèse, les niveaux énergétiques associés à la vibration d'une liaison sont donnés par (Équation A3) :

$$E_{\text{harmonique}} = (n + 1/2) h\nu$$

avec

$$\nu = (1/2\pi) (k/\mu)^{1/2}$$

Équation A3 – Expression des niveaux énergétiques de l'oscillateur harmonique (quantique). h désigne la constante de Planck.

Pour chaque type de liaison, la masse réduite μ est déterminée par la masse des atomes formant la liaison. La constante de raideur k est fonction de la densité électronique le long de la liaison sondée.

Le spectre IR est constitué de quatre grandes gammes d'énergies correspondant à des types de vibrations distincts (par énergie croissante) :

- Entre 1 et 100 cm^{-1} (région des térahertz) : cette gamme correspond aux vibrations de très faible énergie (élongation de liaisons faibles, rotations d'ensemble, librations) de molécules discrètes et aux vibrations d'ensemble (phonons) de systèmes étendus. Cette région est particulièrement adaptée à l'étude de molécules en phase gaz et de solides étendus.
- Entre 100 et 1000 cm^{-1} (Lointain Infra-Rouge ou LIR) : cette gamme d'énergie correspond aux vibrations d'élongation et de torsion des liaisons datives entre un centre métallique et un ligand organique. Cette région est riche d'informations pour les composés inorganiques, permettant

[†] Dans ce manuscrit, les résultats IR sont présentés sous la forme de spectres d'absorption en fonction de l'énergie du faisceau incident : $A = f(E)$, avec E exprimé en cm^{-1} .

d'étudier la nature des liaisons métal-ligand d'un système. Cette gamme d'énergie comprend également les libérations de petites molécules (comme H₂O).

- Entre 1000 et 4000 cm⁻¹ (Moyen Infra-Rouge ou MIR) : cette gamme d'énergie correspond aux vibrations d'élongation et de déformation des liaisons covalentes, celles-ci incluant les systèmes organiques (C, N, O, H), phosphorés (P), soufrés (S) et halogénés (F, Cl, Br, I). Cette région est principalement utilisée en chimie organique dans un but analytique afin de mettre en évidence la présence (ou l'absence) de certaines fonctions chimiques.
- Entre 4000 et 12500 cm⁻¹ (proche infra-rouge) : cette gamme comprend des combinaisons de vibrations ainsi que les harmoniques de vibrations de plus basse énergie. Les spectres obtenus en spectroscopie proche infra-rouge présentent des signatures complexes, difficilement attribuables, mais qui constituent l'empreinte unique d'un système chimique. Cette technique ne nécessitant pas de mise en forme particulière de l'échantillon est très utilisée en diagnostic médical et en contrôle de qualité (par exemple, dans l'industrie agro-alimentaire).

La spectroscopie IR permet ainsi de sonder tous les types de liaisons interatomiques au sein d'un système, depuis les liaisons faibles de type Van der Waals jusqu'aux liaisons covalentes fortes. Enfin, la spectroscopie IR peut être appliquée à tout type de système (solide, liquide, gaz, plasma) et ce dans n'importe quel environnement (température et pression variables, sous vide, sous irradiation, etc.).

II. Dispositifs expérimentaux

1. Choix de la matrice (Nujol)

Dans la plupart des dispositifs expérimentaux, les composés à analyser en spectroscopie IR sont broyés, mélangés à une matrice chimiquement inerte (du bromure de potassium, du polyéthylène, etc.) puis pressés sous forme de pastilles pouvant être montées dans un porte-échantillon placé sur le chemin optique du faisceau IR incident. Dans le cas des ABP A_xCoFe , la mise en forme de l'échantillon sous forme de pastille n'est pas possible car l'application d'une pression est susceptible de provoquer la transition électronique du système,^[62] comme illustré au Chapitre I. En conséquence, les mesures IR réalisées au cours de ce travail ont été effectuées en mélangeant l'échantillon broyé à une huile, permettant l'obtention d'une pâte homogène. Cette pâte est ensuite placée entre deux fenêtres (dont la nature dépend du dispositif utilisé), lesquelles sont montées sur un porte-échantillon situé sur le chemin optique du faisceau IR incident.

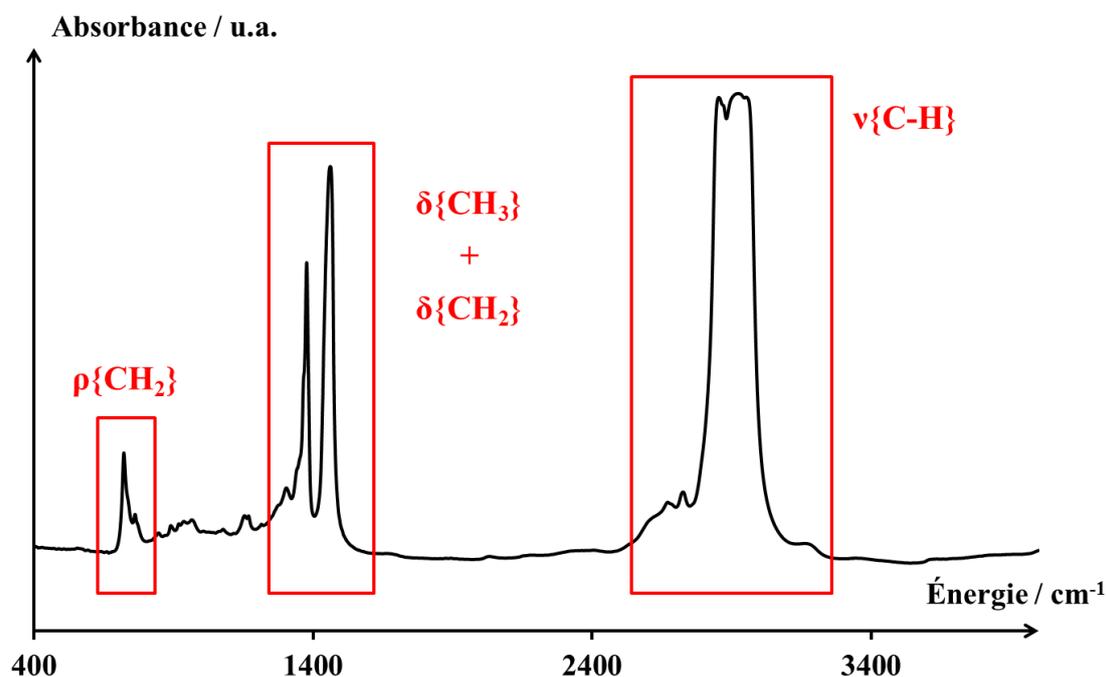


Figure A19 – Spectre IR du Nujol dans la gamme d'énergie 400-4000 cm^{-1} . Les bandes de vibrations $\nu\{C-H\}$, $\delta\{CH_3\}$, $\delta\{CH_2\}$ et $\rho\{CH_2\}$ désignent respectivement les vibration d'élongation des liaisons C-H (vers 2900 cm^{-1}), les déformations des groupements méthyle $-CH_3$ (vers 1375 et 1450 cm^{-1}) et les déformations de cisaillement (vers 1350 cm^{-1}) et de basculement (vers 720 cm^{-1}) des groupements méthylène $-CH_2$.

Le choix de l'huile utilisée comme matrice est essentiel et doit répondre à un cahier des charges particulièrement strict. En effet, cette matrice doit :

- Être chimiquement inerte, afin de ne pas réagir ou interagir avec le système étudié ;
- Être transparente dans les gammes spectrales pertinentes dans l'étude des ABP (ces gammes sont détaillées dans le paragraphe « Application aux ABP A_xCoFe ») ;

- Conserver ces propriétés lors de modifications de la température ou de la pression, ou lors d'une irradiation lumineuse afin de permettre l'utilisation de différents environnements-échantillon. Par exemple, cette huile doit se solidifier de manière homogène, sans se fracturer et sans se dégrader lorsqu'elle est portée à basse température.

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé le Nujol ; cette huile minérale constituée d'un mélange hydrocarbures saturés de différentes longueurs (allant principalement de C₁₅ à C₅₀) présente en effet toutes les propriétés décrites ci-dessus : le Nujol est non-toxique, chimiquement stable et inerte, incolore (donc transparent dans la gamme spectrale du visible, permettant ainsi une irradiation dans cette fenêtre), ses bandes d'absorption IR ne masquent pas celles des ABP dans le MIR comme dans le LIR, ses longues chaînes carbonées (très hydrophobes) interagissent très peu avec les ABP (très hydrophiles), il se solidifie de manière homogène et translucide à basse température et, enfin, il constitue un excellent milieu transmetteur de pression. Le spectre IR du Nujol est présenté à la Figure A19.

2. Études effectuées à l'ICMMO

Les mesures réalisées au Laboratoire de Chimie Inorganique (LCI) de l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO) ont été effectuées au moyen d'un spectromètre à transformée de Fourier de marque Perkin Elmer (modèle Spectrum 100 ; Figure A20). Ce spectromètre est muni d'une source de type corps noir obtenu par chauffage d'un filament de carbure de silicium (SiC). Celle-ci émet un rayonnement continu dans une gamme comprise entre 300 cm⁻¹ et 5000 cm⁻¹ environ, permettant ainsi d'effectuer des mesures IR dans la gamme du MIR. La pâte à base de Nujol obtenue à partir des échantillons est placée entre des fenêtres de bromure de potassium KBr, celui-ci étant transparent dans toute la gamme MIR et dans une partie de la gamme LIR (le KBr perd sa transparence aux IR en-dessous de 500 cm⁻¹ ; on parle du « mur du KBr »). Le spectre IR de KBr est présenté Figure A21.

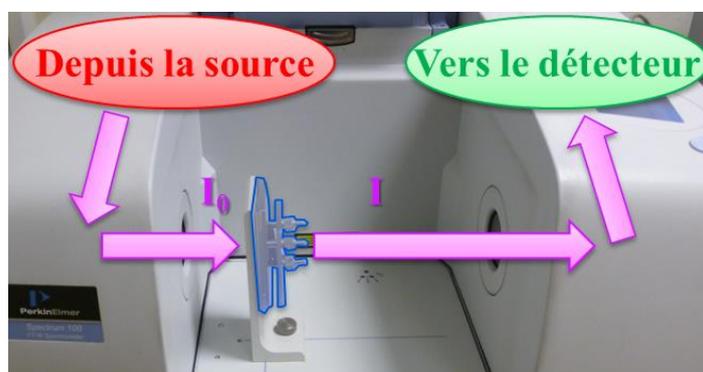


Figure A20 – Spectromètre IRTF de marque Perkin Elmer (modèle Spectrum 100) utilisé au LCI.
Couleurs : porte-échantillon (bleu).

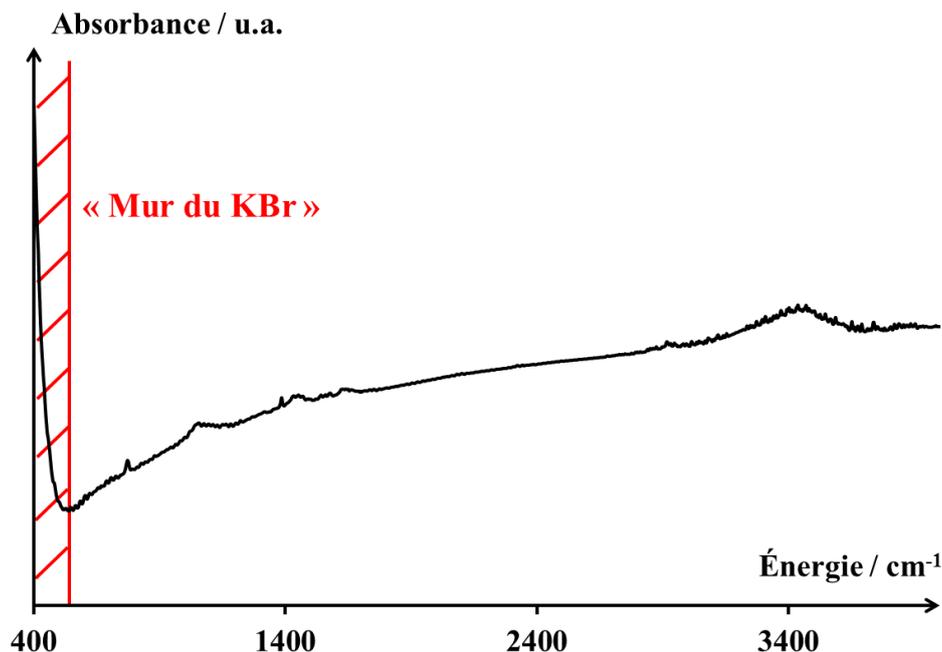


Figure A21 – Spectre IR du KBr dans la gamme d'énergie 400-4000 cm^{-1} .

3. Études effectuées au synchrotron SOLEIL : ligne de lumière AILES

L'étude de la gamme LIR au moyen du dispositif décrit ci-dessus est limitée, en raison de la nature de la source (SiC) et des fenêtres (KBr) utilisées. L'utilisation du rayonnement synchrotron permet de lever cette première restriction en fournissant une source de lumière continue sur une gamme d'énergie extrêmement large, allant des térahertz (de l'ordre du cm^{-1}) aux rayons X durs (plusieurs dizaines de keV). De plus, la brillance exceptionnelle de ce type de source permet d'atteindre des vitesses et des précisions de mesure nettement supérieures à celles obtenues au moyen de spectromètres de laboratoire. Un bref descriptif de la source de lumière utilisée au synchrotron SOLEIL est proposé dans l'Annexe V.

Les deux spectromètres IR de la ligne de lumière AILES (marque Bruker, modèle IFS 125 ; Figure A22) ont été utilisés pour l'étude des ABP aussi bien dans les gammes LIR et MIR. Ces deux spectromètres ne diffèrent que par leur interféromètre de Michelson (celui utilisé sur AILES-A présente un bras beaucoup plus long permettant d'atteindre des résolutions inférieures à 10^{-2} cm^{-1}). L'acquisition du signal est assurée par un jeu de plusieurs bolomètres de gammes de détection adaptées (LIR ou MIR selon la mesure).

Le mur du KBr ne permettant pas d'observer des signaux IR à basse énergie, les fenêtres de KBr, utilisées en laboratoire, ont été remplacées par des fenêtres de diamant aussi bien pour les mesures LIR que MIR. Ces fenêtres présentent une excellente transparence dans toutes les gammes d'énergie sondées lors de cette étude (voir la partie « Application aux ABP A_xCoFe » pour une description détaillée de ces gammes d'étude), à l'exception toutefois de la gamme spectrale située autour de 2000 cm^{-1} . Le spectre IR du diamant est présenté à la Figure A23. Une cellule IR montée sur la ligne de lumière AILES-B est présentée à la Figure A24.

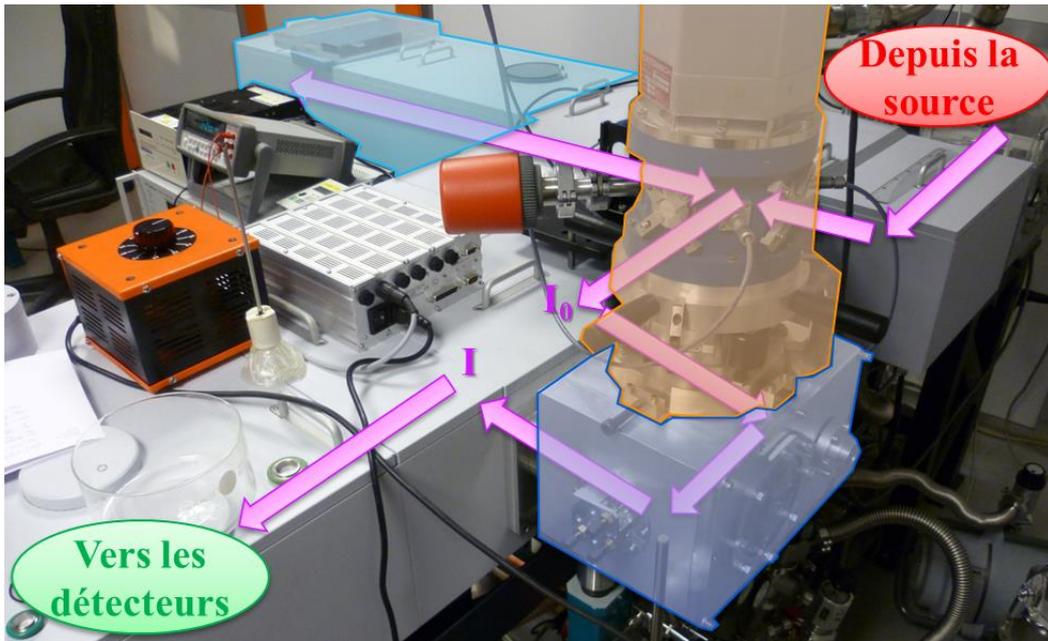


Figure A22 – Spectromètre IRTF de marque Bruker (modèle IFS 125) utilisés sur la ligne AILES-B.
Couleurs : cavité échantillon (bleu), cryostat (orange), Michelson (cyan).

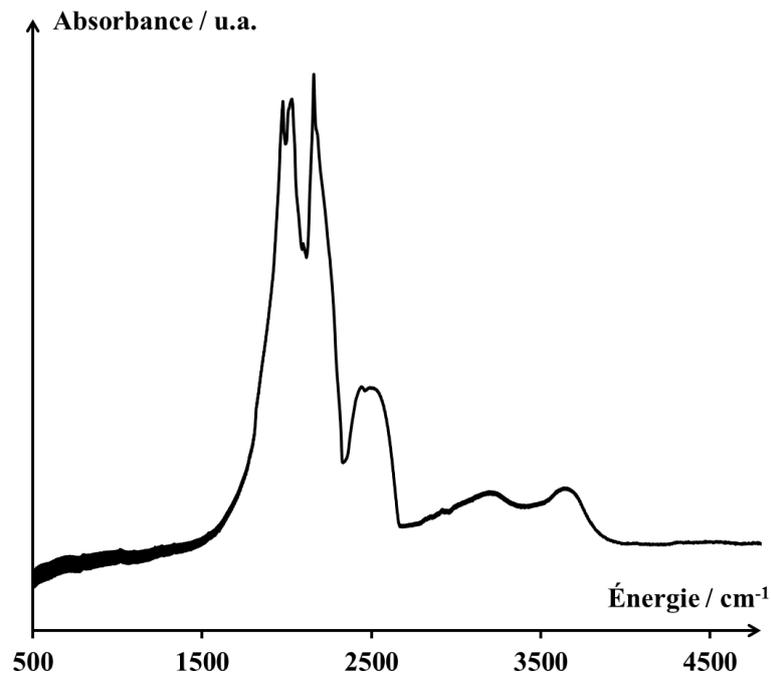


Figure A23 – Spectre IR du diamant dans la gamme spectrale 500-5000 cm^{-1} .

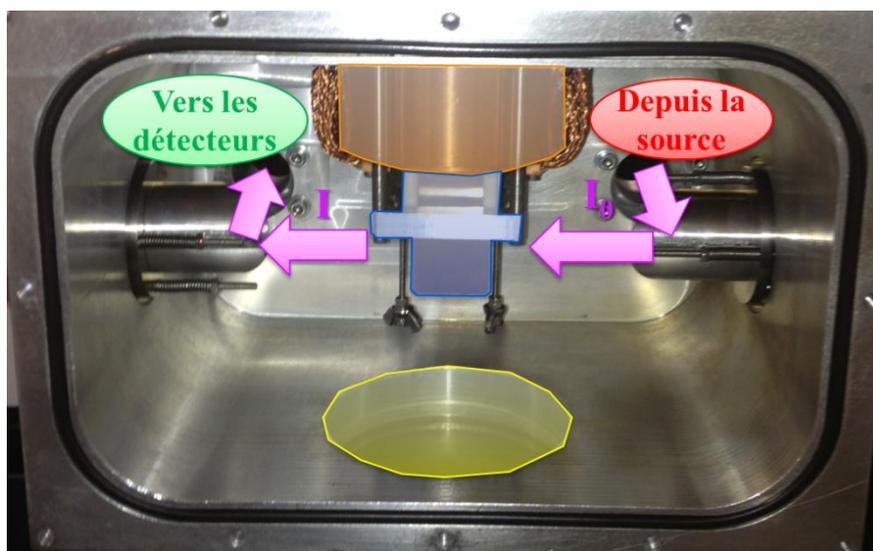


Figure A24 – Détails de la cavité échantillon de la ligne de lumière AILES-B. Couleurs : échantillon (bleu), cryostat (orange), dispositif de pompage (jaune).

4. Études effectuées au synchrotron SOLEIL : ligne de lumière SMIS

L'étude IR sous pression de l'ABP $K_{0,1}CoFe$ a été effectuée sur la ligne de lumière SMIS. Le spectromètre IR horizontal de cette ligne permet l'utilisation d'environnements-échantillon très variés sur toute une gamme de détection allant du LIR au proche infra-rouge. Le spectromètre horizontal de la ligne SMIS est présenté à la Figure A25. Une des caractéristiques principales de ce spectromètre prototypique est un jeu d'objectifs de type Schwarzschilds permettant de pouvoir positionner des environnements-échantillon très volumineux (comme une cellule de pression ou une cellule de température équipée de boucliers thermiques) entre ceux-ci. La cellule à enclume de diamant utilisée lors des mesures IR sous pression sur la ligne SMIS est celle servant également aux mesures XAS sur la ligne ODE (Annexe III).

Lors de l'utilisation de la cellule à enclume de diamant sur les lignes de lumière ODE et SMIS, nous avons eu besoin d'effectuer un suivi de la pression interne au sein de cette cellule. En raison des nombreuses interfaces présentes dans le système (par exemple au niveau du détendeur, de l'interface gaz-diamants, de l'interface diamants-huile, de l'interface huile-échantillon, etc. voir l'Annexe III pour une description complète de la cellule de pression), une perte notable est observée entre la pression de consigne et celle réellement perçue par le système. Afin de s'affranchir de cette différence, une mesure interne de la pression au sein du système a été réalisée par suivi IR des bandes de vibration du quartz.^[70]

Le quartz possède plusieurs bandes de vibration, situées en LIR entre 700 et 800 cm^{-1} , dont la position exacte dépend linéairement de la pression appliquée au système sur une large gamme (nous avons travaillé sur une gamme de pression allant de 0 à 10 GPa). Afin de relier la pression de consigne à la pression interne de la cellule, un suivi du déplacement en pression de la bande de vibration du quartz située à 693 cm^{-1} à pression ambiante a été effectué sur la ligne SMIS. Le résultat de cette mesure est présenté ci-dessous (Figure A26). La courbe d'évolution de la position de cette bande IR du quartz en fonction de la pression de consigne présente deux zones distinctes :

- (1) Pour une pression de consigne située entre 0 et $3,34\text{ bar}$, aucune évolution n'est observée. Cette région correspond à la mise sous pression de la cellule (au tassement de l'échantillon, principalement) ;

- (2) Au-delà de 3,34 bar de consigne, l'évolution linéaire de la position en énergie de la bande IR du quartz est retrouvée. À partir de la correspondance entre le déplacement de la bande IR du quartz et la pression réelle au sein de l'échantillon,^[70] une calibration directe peut être effectuée.

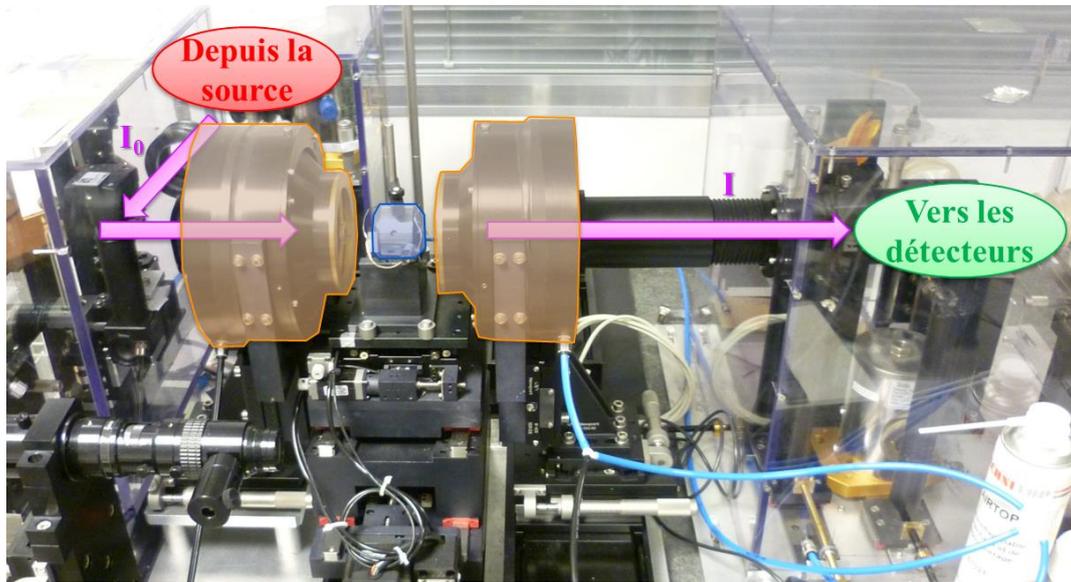


Figure A25 – Spectromètre horizontal de la ligne SMIS. Couleurs : échantillon (bleu), objectifs Schwarzschild (orange).

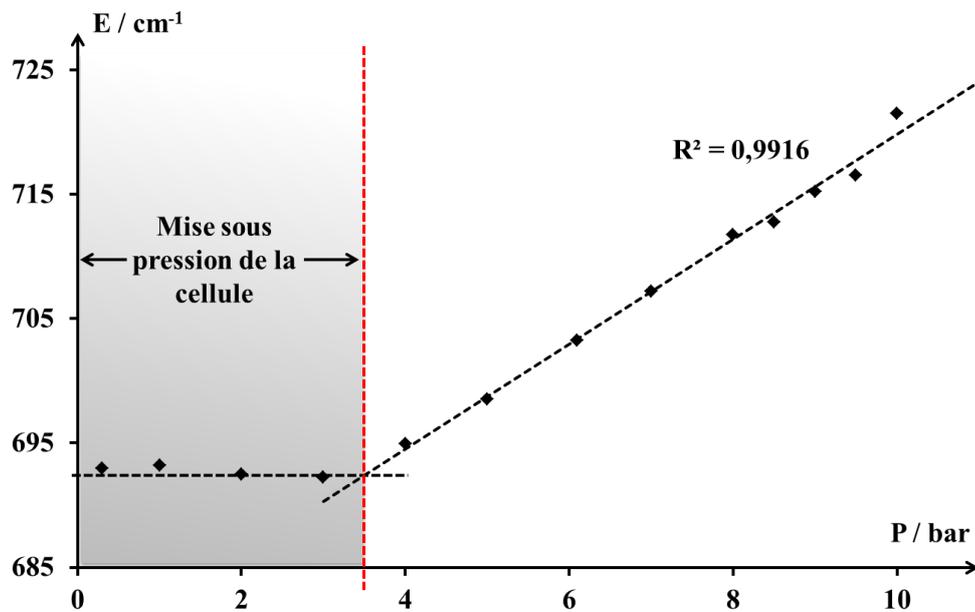


Figure A26 – Évolution de la position de la bande IR du quartz (située à 693 cm⁻¹ à pression ambiante) en fonction de la pression de consigne.

III. Application aux analogues du bleu de Prusse cobalt-fer

1. Définition des gammes spectrales d'étude

La structure des ABP, détaillée dans le Chapitre d'introduction générale, est constituée d'enchaînements $M-N\equiv C-M'$. Au niveau des lacunes en entités $\{M'(CN)_6\}$, des molécules d'eau sont liées aux cations M , ceux-ci présentant alors une sphère de coordination du type $\{M(NC)_y(OH_2)_{6-y}\}$ (ces notations sont détaillées dans le Chapitre II). En conséquence, trois types de vibration peuvent être observés par spectroscopie IR des ABP (par ordre croissant d'énergie) :

- Bandes de vibration d'élongation métal-ligand : les bandes de vibration métal-ligand ($\nu\{M-N\}$, $\nu\{M-O\}$ et $\nu\{M'-C\}$) se situent dans la gamme LIR entre 200 et 600 cm^{-1} .^[176] Ces bandes ont été très peu étudiées dans la littérature concernant les ABP. L'attribution de ces bandes de vibration a constitué le point de départ de notre étude LIR des ABP A_xCoFe (Chapitre III).
- Bande de vibration d'élongation $\nu\{C\equiv N\}$: la bande de vibration d'élongation $\nu\{C\equiv N\}$ est très utilisée dans la littérature, le pont cyanure étant particulièrement sensible à la nature chimique, à l'état de spin et au degré d'oxydation des cations métalliques M et M' dans le cas de complexes isolés $[M'(CN)_6]^{z'}$ ou d'enchaînements $M-N\equiv C-M'$. Cette bande de vibration se situe entre 2000 et 2200 cm^{-1} (contre 2080 cm^{-1} pour le ligand cyanure libre).^[176]
- Bande de vibration d'élongation $\nu\{O-H\}$: cette bande de vibration présente deux régions distinctes. Entre 3000 et 3500 cm^{-1} , une très large bande de vibration correspond aux vibrations $\nu\{O-H\}$ pour des liaisons O-H impliquées dans un réseau de liaisons hydrogène. Cette bande présente une structure très mal définie et n'a pas été utilisée dans le cadre de ce travail. Entre 3550 et 3700 cm^{-1} , des bandes de vibration très fines et beaucoup mieux définies correspondent aux vibrations $\nu\{O-H\}$ de liaisons O-H qui ne sont pas impliquées dans un réseau de liaisons hydrogène. Cette dernière gamme spectrale est très peu utilisée dans la littérature concernant les ABP, bien que certaines attributions aient été proposées par différents auteurs (parfois en désaccord avec cette étude).^[43]

On peut également noter la présence d'une bande de vibration de déformation pour la molécule d'eau $\delta\{OH_2\}$ située entre 1550 et 1750 cm^{-1} et présentant un maximum aux alentours de 1600 cm^{-1} . Cependant, l'interprétation de l'évolution de cette bande de vibration est particulièrement complexe et son étude n'a pas été approfondie dans le cadre de ce travail.

2. Bande de vibration d'élongation $\nu\{C\equiv N\}$

La bande de vibration d'élongation $\nu\{C\equiv N\}$ est très utilisée dans la littérature pour caractériser l'état électronique des ABP A_xCoFe ainsi que la transition électronique entre les états $Co^{II}Fe^{III}$ et $Co^{III}Fe^{II}$.^[31] Dans l'état $Co^{II}Fe^{III}$, la bande de vibration $\nu\{C\equiv N\}$ présente un maximum situé autour de 2160 cm^{-1} , caractéristique du pont cyanure au sein des enchaînements $Co^{II}(HS)-N\equiv C-Fe^{III}(BS)$.^[175] L'attribution du massif situé à plus basse énergie (autour de 2090 cm^{-1}) reste très controversée. Ces multiples contributions sont couramment

attribuées aux enchaînements $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BS})$ et aux groupements $\{\text{Fe}(\text{CN})\}$ de surface.^[156, 175] Dans l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$, la bande de vibration $\nu\{\text{C}\equiv\text{N}\}$ présente un maximum situé autour de 2120 cm^{-1} , caractéristique du pont cyanure au sein des enchaînements $\text{Co}^{\text{III}}(\text{BS})-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BS})$.^[175] Les spectres IR dans la gamme d'énergie correspondant aux vibrations $\nu\{\text{C}\equiv\text{N}\}$, enregistrés dans les CNTP pour les ABP $\text{K}_{0,1}\text{CoFe}$ (représentatif de l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$) et Rb_2CoFe (représentatif de l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$) sont présentés à la Figure A27.

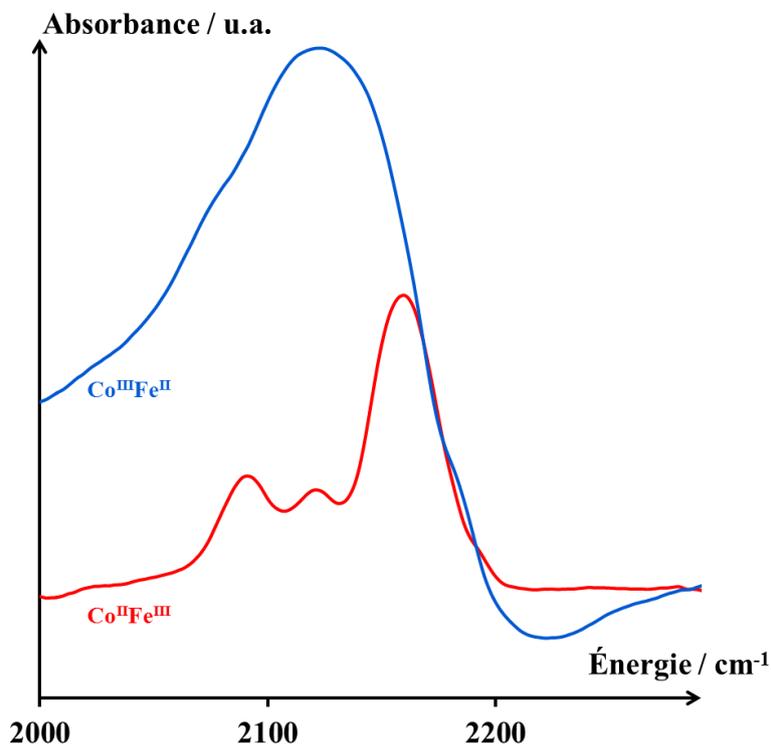


Figure A27 – Spectres IR des ABP $\text{K}_{0,1}\text{CoFe}$ (rouge), représentatif de l'état électronique $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$, et Rb_2CoFe (bleu), représentatif de l'état électronique $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ (à température et pression ambiantes) dans la gamme d'énergie associée aux vibrations $\nu\{\text{C}\equiv\text{N}\}$.

3. Bandes de vibrations d'élongation métal-ligand

Les bandes de vibration métal-ligand sont situées entre 100 et 1000 cm^{-1} environ. Dans les ABP A_xCoFe , trois types de vibrations métal-ligand sont attendues : $\nu\{\text{Co}-\text{N}\}$ et $\nu\{\text{Fe}-\text{C}\}$, le long des enchaînements $\text{Co}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}$, et $\nu\{\text{Co}-\text{O}\}$ au niveau des lacunes en entité $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$. Les bandes de vibration métal-ligand des ABP A_xCoFe sont complètement attribuées dans le Chapitre III. Quatre bandes principales sont observées (classées ci-dessous par énergie croissante) :

- Bande de vibration $\nu\{\text{Co}^{\text{II}}-\text{N}\}$: autour de 220 cm^{-1} (observée dans l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$) ;
- Bande de vibration $\nu\{\text{Co}^{\text{III}}-\text{N}\}$: autour de 275 cm^{-1} (observée dans l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$) ;
- Bande de vibration $\nu\{\text{Fe}^{\text{III}}-\text{C}\}$: autour de 430 cm^{-1} (observée dans l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$) ;
- Bande de vibration $\nu\{\text{Fe}^{\text{II}}-\text{C}\}$: autour de 540 cm^{-1} (observée dans l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$).

Les bandes de vibration $\nu\{\text{Co}^{\text{II}}-\text{N}\}$ (resp. $\nu\{\text{Co}^{\text{III}}-\text{N}\}$) et $\nu\{\text{Fe}^{\text{III}}-\text{C}\}$ (resp. $\nu\{\text{Fe}^{\text{II}}-\text{C}\}$) sont fines et caractéristiques de l'état électronique $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ (resp. $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$) au sein des ABP A_xCoFe . La position exacte de ces bandes peut varier selon la température et la pression de mesure, ainsi que selon la stœchiométrie de l'ABP étudié. La Figure A28 récapitule les spectres LIR représentatifs des deux états électroniques $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$

et $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ dans les ABP A_xCoFe , illustrés par les ABP $\text{K}_{0,1}\text{CoFe}$ et Rb_2CoFe , respectivement (dans les CNTP).

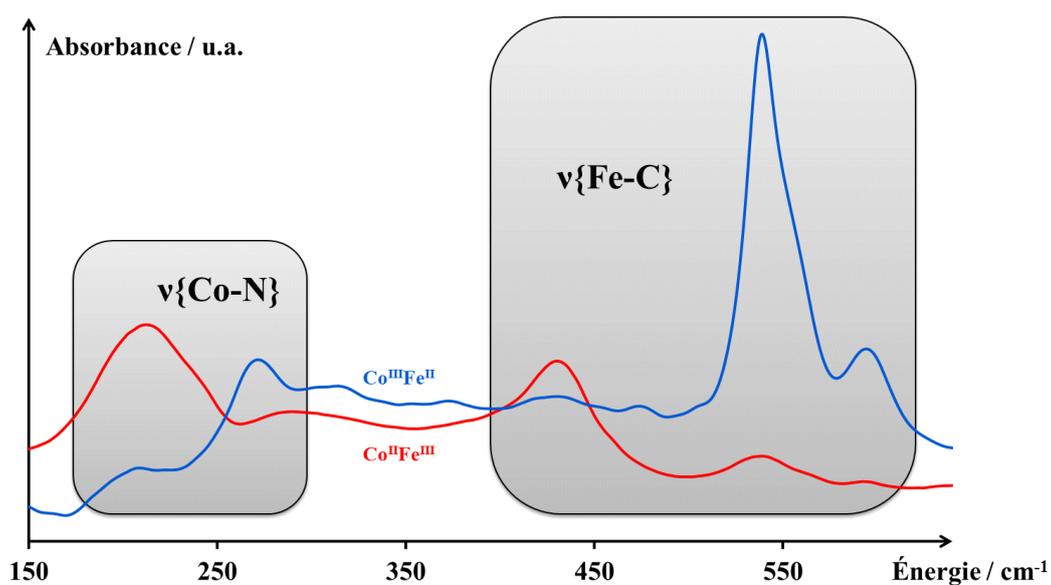


Figure A28 – Spectres LIR des ABP $\text{K}_{0,1}\text{CoFe}$ (rouge), représentatif de l'état électronique $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$, et Rb_2CoFe (bleu), représentatif de l'état électronique $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ (à température et pression ambiantes) dans la gamme d'énergie associée aux vibrations métal-ligand.

Annexe V

Présentation du rayonnement synchrotron

I. Principe du rayonnement synchrotron

Le rayonnement synchrotron a servi de source de lumière lors des mesures IR et XAS menées au synchrotron SOLEIL au cours de ce travail de recherche. Cette source de lumière présente quelques caractéristiques exceptionnelles que nous nous proposons de discuter brièvement dans cette partie. L'approche proposée ici est cependant très simplifiée, l'objectif étant de présenter de manière générale l'origine physique du rayonnement synchrotron et l'application pratique de cette source de lumière.

Toute particule chargée soumise à une accélération émet un rayonnement électromagnétique. À faible vitesse (cas non-relativiste), ce rayonnement est isotrope et quasi monochromatique. Dans le cadre relativiste, lorsque la vitesse de la particule chargée est proche de celle de la lumière, ce rayonnement devient fortement directionnel, polychromatique et continu.

Cette propriété de rayonnement électromagnétique des particules chargées relativistes est mise à profit dans le cadre du rayonnement synchrotron. Dans un synchrotron, les particules chargées (ici, des électrons), suivent une trajectoire circulaire dans un anneau de stockage à une vitesse très élevée. En chaque point de leur trajectoire circulaire, ils émettent un rayonnement électromagnétique tangentiel à celle-ci, appelé rayonnement synchrotron. Les caractéristiques de ce rayonnement, et notamment sa gamme spectrale (pouvant aller du domaine des térahertz jusqu'aux rayons X durs), peuvent être modulées en contrôlant l'accélération des électrons. Le schéma d'un spectre caractéristique de rayonnement synchrotron est présenté à la Figure A29.

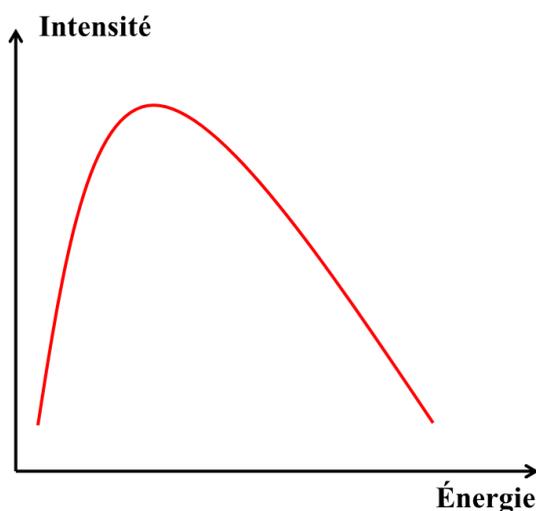


Figure A29 – Spectre caractéristique d'un rayonnement synchrotron.

II. Dispositif expérimental

D'un point de vue pratique, la trajectoire des électrons dans l'anneau d'un synchrotron est quasi-circulaire. Les électrons parcourent une certaine distance en ligne droite, puis le faisceau d'électrons est courbé par l'application d'un fort champ magnétique (force de Laplace) en un point de l'anneau. L'opération est répétée jusqu'à former un cercle complet. En chaque point de courbure du faisceau, un rayonnement électromagnétique est produit tangentiellement à l'anneau. Ces points d'émission du rayonnement synchrotron peuvent servir de sources de lumière (Figure A30). Plus la vitesse des paquets d'électrons est élevée, et plus le faisceau est difficile à dévier au niveau des aimants de courbure. La courbure d'un anneau de synchrotron (donc son rayon) est ainsi fonction de la vitesse des paquets d'électrons, et donc de la gamme spectrale souhaitée.

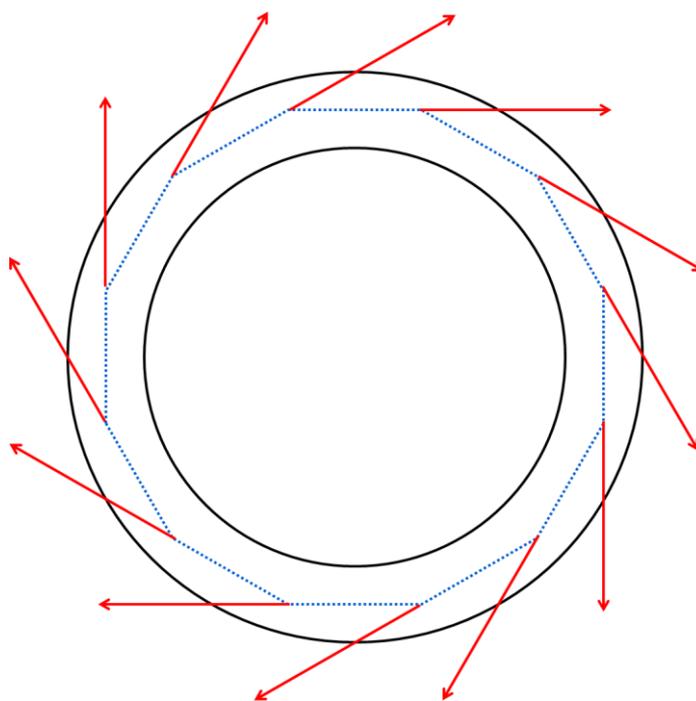


Figure A30 – Schéma de l'anneau d'un synchrotron (ici à douze aimants de courbure). Couleurs : parois de l'anneau (noir), trajectoire réelle des électrons (bleu), points d'émission du rayonnement synchrotron (rouge).

Lors du rayonnement électromagnétique des électrons au niveau des aimants de courbure, ceux-ci perdent une partie de leur énergie. Si cette perte d'énergie n'est pas compensée, le faisceau d'électrons finit par s'effondrer. En conséquence, les paquets d'électrons sont ré-accélérés régulièrement afin de conserver une énergie cinétique constante. Une autre source de perte d'énergie des paquets d'électrons vient de la collision de ceux-ci avec les parois de l'anneau. Chaque paquet a en effet tendance à s'étendre au cours du temps (phénomène de diffusion). Afin d'éviter une trop grande dispersion du paquet d'électrons, celui-ci est régulièrement refocalisé par des aimants multipolaires. Les électrons peuvent également se collisionner avec de petites molécules désorbées par les parois de l'anneau. Afin de limiter ce phénomène, un vide extrêmement poussé est imposé à l'intérieur de l'anneau. Malgré la refocalisation du faisceau et le vide poussé ($P \approx 6.10^{-10}$ mbar) au sein de l'anneau, des collisions inévitables provoquent une diminution graduelle de

l'intensité du courant dans l'anneau. Afin de conserver un flux d'électrons constant (et donc une brillance constante), il est donc nécessaire de réinjecter des électrons dans l'anneau de stockage à intervalles réguliers. Dans les synchrotrons de dernière génération, cette réinjection se fait de manière continue afin de conserver un flux constant.

III. Présentation du synchrotron SOLEIL

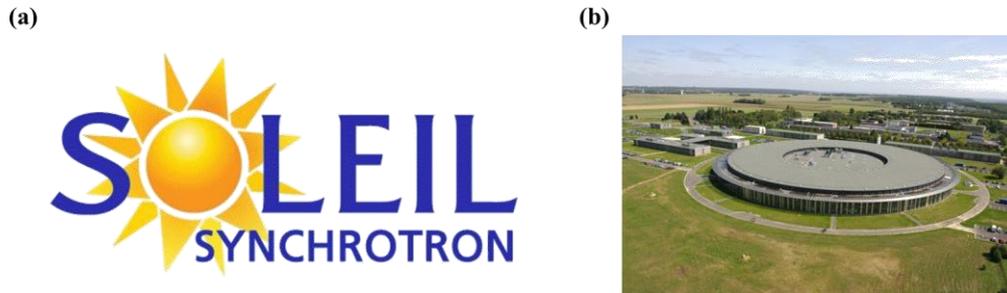


Figure A31 – Le synchrotron SOLEIL. (a) Logo du synchrotron SOLEIL ; (b) vue aérienne du site.
Crédits : www.synchrotron-soleil.fr.

Le synchrotron SOLEIL (Figure A31), situé sur la commune de Gif-sur-Yvette, près de l'université Paris-Sud d'Orsay, est une structure récente (inaugurée en décembre 2006) construite afin de succéder au LURE (synchrotron localisé sur l'université Paris-Sud d'Orsay, fermé en décembre 2003). Sa circonférence est de 350 mètres et l'énergie de son faisceau d'électron est de 2,75 GeV. Cette gamme d'énergie de faisceau a été adoptée afin de compléter la gamme spectrale du synchrotron ESRF (Grenoble), centrée autour de 6 GeV.

La structure comprend un accélérateur linéaire (LINAC) branché sur la source primaire d'électrons permettant d'atteindre une énergie de 100 MeV environ. Le faisceau est ensuite basculé sur le booster (un petit anneau de forme ovale situé dans le périmètre intérieur de l'anneau de stockage) afin d'atteindre son énergie nominale de 2,75 GeV. Le faisceau d'électrons est finalement injecté dans l'anneau de stockage où il pourra être utilisé pour générer le rayonnement synchrotron.

L'injection de nouveaux paquets d'électrons est assurée par un dispositif 'top-up' : à intervalles réguliers (toutes les quelques minutes), l'intensité du flux d'électrons est corrigée afin de ne pas varier de plus de 0,5 % par rapport à son intensité nominale (actuellement aux alentours de 400 mA). Cette méthode permet une émission continue de qualité constante.

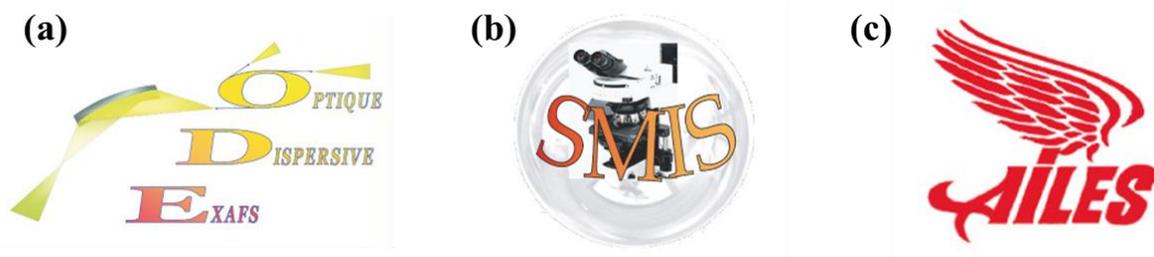


Figure A32 – Logos des lignes de lumière (a) ODE, (b) SMIS et (c) AILES.
Crédits : www.synchrotron-soleil.fr.

Le synchrotron SOLEIL comprend actuellement une trentaine de lignes dont 26 sont ouvertes aux utilisateurs à ce jour (19 août 2013). La gamme spectrale du synchrotron SOLEIL couvrant un domaine

énergétique s'étendant depuis les térahertz (10^4 eV) jusqu'aux rayons X très durs (10^6 eV), les techniques d'analyse représentées sur ces lignes vont de la spectroscopie IR térahertz (ligne AILES) à la DRX à la limite des rayons gamma (ligne PSICHÉ). Les trois lignes utilisées au cours de ce travail (Figure A32) couvrent respectivement les gammes des rayons X tendres et durs (ODE : 3,5 à 23 keV), celle du proche et du moyen infrarouge (SMIS : 10^{-2} à 1 eV) et de l'infrarouge lointain (AILES : $5 \cdot 10^{-4}$ à $5 \cdot 10^{-1}$ eV).

Annexe VI

Méthodes de calcul *ab initio* employées

I. Considérations générales

Cette partie a pour objectif de fournir au lecteur plus de détails concernant les méthodes de calculs employées dans ce travail de thèse. Elle propose une approche simplifiée, à l'intention d'un public peu familier des méthodes de calcul *ab initio*, des principales méthodes post-Hartree-Fock (post-HF) utilisées au Chapitre II. Cette présentation se veut avant tout accessible et ne prétend pas constituer une démonstration rigoureuse des concepts qui y sont esquissés. Au lecteur désireux d'approfondir ces notions, je conseille vivement la lecture de quelques excellents ouvrages de référence.^[185-186]

Comme précisé au Chapitre II, les méthodes de calcul retenues dans le cadre de ce travail sont des méthodes 'tout-électronique' : concrètement, l'objet d'étude est la fonction d'onde explicite du système considéré. Le choix de méthodes de type post-HF s'est imposé en raison de la nature complexe des systèmes étudiés : le désordre structural associé à ces systèmes (présence de lacunes, position variable des cations alcalins, distorsions de la maille élémentaire, perte de la linéarité des enchaînements M-N≡C-M', etc.) et la présence de transitions électroniques non-verticales (modification de la géométrie locale, transition de spin couplée à un transfert de charge, forte redistribution de la densité électronique, présence de nombreux niveaux électroniques quasi-dégénérés, etc.) sont autant de points délicats dont l'étude théorique nécessite des méthodes de calcul spécifiques. Nous traiterons, dans cette partie, exclusivement de ces méthodes post-HF.

Considérons un système chimique d'intérêt. Chacun peut, légitimement, se poser cette question : « Pourquoi se tourner vers les méthodes de calcul de Chimie théorique afin d'étudier ce système ? ». Trois principaux cas de figure peuvent motiver cette démarche : (1) l'étude de ce système requiert l'accès à des grandeurs qui ne peuvent pas être mesurées expérimentalement ; (2) certaines propriétés de ce système nécessitent une étude microscopique pour être appréhendées ; (3) ce système n'est pas accessible expérimentalement (qu'il s'agisse d'un système instable, d'un état de transition, d'une cible qui n'a pas encore été synthétisée, etc.). L'étude théorique de ce système peut se faire soit par la mécanique classique, soit par la mécanique quantique. L'étude de systèmes chimiques par la mécanique classique se limite principalement aux systèmes comprenant un grand nombre d'éléments, comme par exemple la description explicite des mouvements moléculaires en solution par exemple. Cette description repose le plus souvent sur un modèle de sphères dures : les atomes (ou les molécules) sont représentés par des sphères solides, interagissant entre elles par des « ressorts » ou des champs de force mimant les caractéristiques des différentes interactions chimiques ou physiques intervenant dans le système (solvatation, liaisons chimiques covalentes, interactions faibles, etc.). Les méthodes de mécanique classique sont encore utilisées de manière importante en Chimie pour mimer des environnements trop vastes et complexes pour être traités sur un plan quantique. Cette approche est notamment à la base des méthodes « Density Functional Theory » (DFT) dynamiques de type « Quantum Mechanics / Molecular Mechanics » (QM/MM).

L'accès aux grandeurs électroniques d'un système nécessite la prise en compte explicite du nuage électronique de ce système, d'où un traitement quantique. Ce traitement quantique débute avec l'équation de Schrödinger (Équation A4) :

$$\mathcal{H}\psi_{\text{tot}} = E\psi_{\text{tot}}$$

Équation A4 – Équation de Schrödinger.

La fonction d'onde (totale) ψ_{tot} du système est définie comme étant un vecteur propre du Hamiltonien \mathcal{H} du système, de valeur propre E . Cette fonction d'onde comprend à la fois l'information nucléaire et électronique du système. Les mouvements nucléaires et électroniques peuvent être décorrélés dans l'approximation de Born-Oppenheimer : en raison de l'importante différence de masse entre les noyaux atomiques et les électrons (le rapport de masses proton/électron valant environ 1800), le nuage électronique suit 'instantanément' tout mouvement nucléaire. Sous cette hypothèse, le Hamiltonien \mathcal{H} de l'équation de Schrödinger peut être réécrit en séparant les contributions nucléaire \mathcal{H}_N et électronique \mathcal{H}_e (Équation A5) :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_N + \mathcal{H}_e(\{\mathbf{R}_A\}_{A \in \llbracket 1; N \rrbracket})$$

Équation A5 – Modification de l'expression du Hamiltonien sous l'hypothèse de Born-Oppenheimer. $\{\mathbf{R}_A\}_{A \in \llbracket 1; M \rrbracket}$ représente l'ensemble des coordonnées des noyaux atomiques.

Le Hamiltonien électronique du système fait ainsi intervenir les coordonnées nucléaires comme des paramètres. Cette partie électronique du Hamiltonien peut se décomposer en trois termes (Équation A6) :

$$\mathcal{H}_e(\{\mathbf{R}_A\}_{A \in \llbracket 1; N \rrbracket}) = \mathcal{H}_{\text{cin}} + \mathcal{H}_{N-e} + \mathcal{H}_{e-e} = -\sum_{a=1}^n \frac{1}{2} \nabla_a^2 - \sum_{a=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{aA}} + \sum_{a=1}^n \sum_{b > a}^n \frac{1}{r_{ab}}$$

Équation A6 – Expression du Hamiltonien électronique sous l'hypothèse de Born-Oppenheimer. \mathcal{H}_{cin} désigne la partie cinétique électronique du système, \mathcal{H}_{N-e} désigne l'interaction électrostatique attractive noyaux-électrons et \mathcal{H}_{e-e} désigne l'interaction électrostatique répulsive électrons-électrons. Les noyaux sont indexés par des majuscules, allant de 1 à N . Les électrons sont indexés par des minuscules, allant de 1 à n . Z_A désigne la charge nucléaire de A , r_{aA} désigne la distance entre l'électron a et le noyau A , r_{ab} désigne la distance entre les électrons a et b . Les expressions de ces composantes sont données en unités atomiques.

Le terme de répulsion électronique ne peut pas être traité de manière analytique et constitue le principal obstacle théorique au calcul de la fonction d'onde d'un système. La spécificité de chaque méthode de calcul quantique réside dans la manière dont ce problème poly-électronique est traité. Le choix effectué par la DFT consiste à remplacer le calcul de la fonction d'onde du système par celui de la densité électronique. Dans le cas de la DFT, le problème poly-électronique était initialement contourné en considérant un gaz homogène d'électrons pour lequel une solution analytique de l'interaction coulombienne inter-électronique est accessible. Ce modèle du gaz homogène est aujourd'hui remplacé par l'utilisation de fonctionnelles permettant de reproduire les principales caractéristiques du système poly-électronique. Dans le cas des méthodes dites de « champ moyen », l'interaction inter-électronique est remplacé par un terme mono-électronique, représentant l'interaction entre un électron et un potentiel moyen généré par les $(n - 1)$ autres électrons du système (Équation A7) :

$$\sum_{a=1}^n \sum_{b > a}^n \frac{1}{r_{ab}} \approx \sum_{a=1}^n V_{\text{eff}}(a)$$

Équation A7 – Expression générale du terme d'interaction inter-électronique dans un modèle de champ moyen. $V_{\text{eff}}(a)$ désigne le potentiel effectif ressenti par l'électron a .

L'approche Hartree-Fock (HF) constitue le traitement le plus simple de la fonction d'onde d'un système par un modèle de champ moyen. Cette méthode est à la base d'une famille de méthodes dites « Self-

Consistent Field » (SCF) pour lesquelles une solution de l'équation de Schrödinger est calculée de manière itérative. Nous allons développer les grandes lignes de construction de cette méthode fondamentale, avant de nous intéresser à des descriptions plus complètes de la fonction d'onde poly-électronique.

II. Méthode Hartree-Fock : approche « self-consistent field »

Nous avons présenté, jusqu'à maintenant, la manière de traiter et de simplifier le Hamiltonien d'un système poly-électronique. Cependant, un autre problème se pose : comment définir la fonction d'onde poly-électronique ? La notion de fonction d'onde mono-électronique est parfaitement définie : le modèle de l'ion hydrogénoïde permet de définir les nombres quantiques principal n et secondaire m_l , et ainsi les Orbitales Atomiques (OA). Une fonction d'onde mono-électronique est obtenue en affectant un électron à une orbitale. Cependant, aucun outil physique ne permet d'appréhender la forme analytique de la fonction d'onde poly-électronique (en raison du problème poly-électronique, soulevé dans la partie précédente). Une première proposition consiste à décrire la fonction d'onde poly-électronique comme un simple produit de fonctions d'ondes mono-électroniques : il s'agit du « produit de Hartree » (Équation A8).

$$\Psi(1,2,3\dots n) = \varphi_p(1) \varphi_q(2) \varphi_r(3) \dots \varphi_a(n)$$

Équation A8 – Produit de Hartree pour une fonction d'onde ψ à n électrons. $\varphi_p(a)$ représente l'électron a situé dans l'orbitale φ_p .

Cependant, cette expression de la fonction d'onde poly-électronique ne respecte pas le principe fondamental d'antisymétrie (inversion du signe de la fonction d'onde lors de la permutation de deux électrons). Afin que ce principe soit respecté, une combinaison anti-symétrisée de produits de Hartree, appelée « déterminant de Slater », peut être utilisée. Une expression explicite du déterminant de Slater pour une fonction d'onde bi-électronique est présentée dans l'Équation A9 :

$$|\psi(1,2)\rangle = \psi(1,2) - \psi(2,1) = \varphi_p(1) \varphi_q(2) - \varphi_p(2) \varphi_q(1) = \begin{vmatrix} \varphi_p(1) & \varphi_p(2) \\ \varphi_q(1) & \varphi_q(2) \end{vmatrix}$$

Équation A9 – Expression développée du déterminant de Slater pour une fonction d'onde bi-électronique construite à partir des orbitales φ_p et φ_q .

Cette construction de la fonction d'onde poly-électronique respecte à la fois le principe d'anti-symétrie ($|\psi(1,2)\rangle = -|\psi(2,1)\rangle$) et le principe d'exclusion de Pauli (si $\varphi_p = \varphi_q$, $|\psi(1,2)\rangle = 0$) en raison des propriétés mathématiques du déterminant.

Les OA sont solutions analytiques de l'équation de Schrödinger à un électron ; elles définissent donc, de manière naturelle, une base de l'espace des fonctions d'onde mono-électroniques. Les Orbitales Moléculaires (OM) φ_p sont définies comme une somme coefficientée d'OA dans la méthode de Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques (CLOA) (Équation A10).

$$\varphi_p = \sum_{\alpha=1}^{\infty} c_{p,\alpha} \mu_{\alpha}$$

Équation A10 – Décomposition d'une OM sur une base d'OA $\{\mu_{\alpha}\}$.

Cette décomposition des OM comme une somme infinie d'OA n'est pas envisageable d'un point de vue numérique. Il est dès lors nécessaire de tronquer cette base d'OA de manière raisonnée : plus la base utilisée est importante, plus les calculs seront gourmands en termes de ressources informatiques (jusqu'à dépasser les capacités de calcul actuelles) ; cependant, une base trop petite risque de fausser la forme de la fonction d'onde et de perdre ainsi son sens physique. Ce choix de la base de calcul incombe à l'utilisateur et constitue un élément essentiel des méthodes HF, post-HF et DFT.

La méthode HF consiste à définir la fonction d'onde poly-électronique comme étant un unique déterminant de Slater. L'opérateur de champ moyen V_{eff} est exprimé dans ce modèle comme une fonction des OM constituant cet unique déterminant de Slater. La méthode HF revient donc à optimiser variationnellement les coefficients $c_{p,\alpha}$ pour chacune des n OM ϕ_p . Ce processus est itératif : partant du jeu d'essai $\{\varphi\}_0$ des OM définissant le déterminant de Slater, un opérateur de champ moyen V_0 est construit. À partir de cet opérateur V_0 , un jeu optimisé $\{c\}_1$ de coefficients est obtenu, définissant ainsi un nouveau jeu d'OM $\{\varphi\}_1$, lui-même à l'origine d'un opérateur de champ moyen V_1 ... Le processus est répété jusqu'à la convergence d'un jeu d'OM $\{\varphi\}_{\text{final}}$. Plusieurs indicateurs peuvent être utilisés pour suivre cette convergence, notamment la variation de l'énergie de la fonction d'onde entre deux pas consécutifs. En-dessous d'un seuil énergétique préalablement choisi, la fonction d'onde est considérée comme ayant convergé.

La fonction d'onde HF construite à partir de ce jeu convergé d'OM constitue la base du calcul post-HF en définissant une référence énergétique. Trois grandes approximations ont été faites jusqu'ici : (1) l'approximation de Born-Oppenheimer découple les mouvements électroniques et nucléaires, (2) la base d'OA est tronquée afin de pouvoir calculer numériquement la forme des OM, (3) la fonction d'onde poly-électronique est définie sous la forme d'un unique déterminant de Slater. Pour les applications envisagées dans ce mémoire, l'approximation de Born-Oppenheimer modifie les observables de manière négligeable. Le choix de la base d'OA est indépendant de la méthode de calcul utilisée ; il s'agit d'un problème purement technique et numérique. Seule la dernière approximation, particulièrement exigeante, peut être améliorée d'un point de vue théorique.

III. Méthode multi-référentielle « complete active space self-consistent field »

La méthode HF décrit la fonction d'onde comme un unique déterminant de Slater. Cette description donne d'excellents résultats dans le cas de systèmes à couches fermées présentant un écart énergétique très grand entre la plus haute orbitale occupée (HO) et la plus basse orbitale vacante (BV). Dans le cas d'orbitales de valence quasi-dégénérées, des configurations électroniques faiblement excitées participent de manière importante aux propriétés électroniques de certains systèmes (par exemple : différents états de spin pour des composés à TS, transferts de charge métal-ligand ou ligand-métal dans un complexe, formes mésomères pour des composés organiques, etc.). Ces configurations excitées de faible énergie, essentielles à la description de la physique d'un système, ne sont pas prises en compte dans un calcul HF et apportent la « corrélation statique » de ce système (la méthode HF définit une référence dite « non-corrélée »).

Afin de prendre en compte ces états faiblement excités, la méthode HF peut être complétée en décrivant la fonction d'onde poly-électronique comme étant une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater. Cette fonction d'onde poly-électronique 'multi-déterminantale' ou 'multi-configurationnelle' s'exprime alors de la manière suivante (Équation A11) :

$$\Psi = \sum_{\lambda=1}^A d_{\lambda} \psi_{\lambda}$$

Équation A11 – Expression multi-déterminantale de la fonction d'onde poly-électronique dans une approche multi-configurationnelle. ψ_{λ} désigne un déterminant de Slater.

La description de la fonction d'onde comme une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater constitue la base des méthodes « Multi-Configurational Self-Consistent Field » (MCSCF). Dans une approche MCSCF, les coefficients d_{λ} sont optimisés par un calcul variationnel. Lorsque $A \rightarrow \infty$, la fonction d'onde ainsi calculée tend vers la fonction d'onde exacte du système[†] (cependant, pour des raisons numériques, la valeur de A restera finie).

Le calcul de la fonction d'onde du système se fait à ce niveau par l'optimisation variationnelle conjointe de deux jeux de coefficients : les coefficients $c_{p,\alpha,\lambda}$ définissent les OM du déterminant ψ_{λ} sur une base d'OA ; et les coefficients d_{λ} définissent la fonction d'onde électronique Ψ comme une combinaison linéaire de déterminants de Slater ψ_{λ} . À ce niveau de calcul, les propriétés physiques du système doivent être qualitativement retrouvées (état de spin, état d'oxydation, hiérarchie des niveaux spectroscopiques, etc.).

Plusieurs méthodes permettent de choisir les déterminants de Slater utilisés dans la description de la fonction d'onde MCSCF. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons utilisé la méthode systématique « Complete Active Space » (CAS), base du calcul « Complete Active Space Self-Consistent Field » (CASSCF). Dans une procédure CASSCF, les OM sont partitionnées en trois groupes, définis par leur occupation électronique : les orbitales occupées (2 électrons par orbitale), les orbitales actives (occupation électronique comprise entre 0 et 2 électron(s)) et les orbitales vacantes (0 électron par orbitale). La fonction d'onde du système est construite comme une combinaison linéaire de l'ensemble des déterminants générés sur

[†] Dans l'hypothèse d'une base d'OA infinie.

cet espace actif. Un espace actif est ainsi défini par un jeu d'OM et par le nombre d'électrons affectés à ces OM (Figure A33). Le choix de l'espace actif constitue l'élément essentiel de la procédure CASSCF. Afin de prendre en compte les principaux effets électroniques du système, l'espace actif doit contenir les OM pertinentes d'un point de vue physique. Un espace actif trop grand générera un calcul trop coûteux d'un point de vue numérique ; un espace actif trop petit ou mal choisi produira des observables erronées.

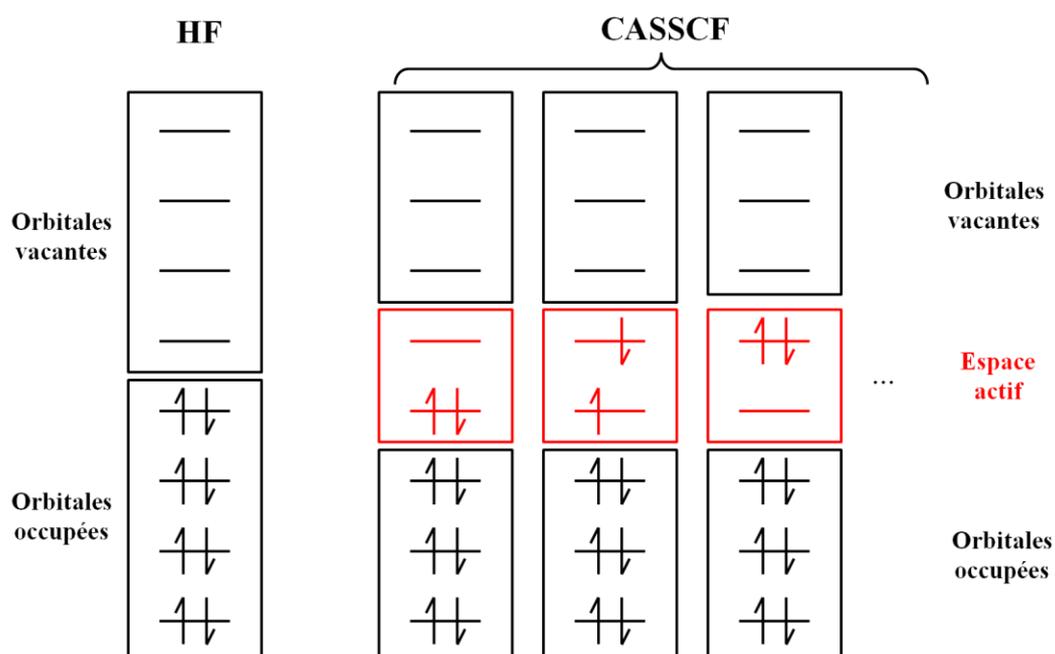


Figure A33 – Représentation schématique des déterminants utilisés dans les méthodes HF et CASSCF.

IV. Approche perturbative « complete active space perturbation theory (2nd order) »

La procédure MCSCF décompose la fonction d'onde comme une somme de déterminants de Slater qui participent aux propriétés électroniques essentielles du système. Bien que les résultats obtenus par cette méthode soient qualitatifs, ils ne sont *a priori* pas quantitatifs. En effet, de nombreux états très excités du système ne sont pas pris en compte lors de la construction de la fonction d'onde CASSCF. Si, individuellement, chacun de ces états très excités ne contribue pas de manière significative à la fonction d'onde, ils peuvent avoir un impact sur les propriétés électroniques du système en raison de leur nombre très important.

Afin de prendre en compte ces états excités, deux types de corrections peuvent être appliquées à la fonction d'onde CASSCF : soit les états excités sont traités de manière variationnelle, soit ils le sont de manière perturbative. Dans les deux cas, seule une partie des états excités peut être prise en compte d'un point de vue numérique, en raison de leur nombre très important. Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé la méthode perturbative « Complete Active Space Perturbation Theory 2nd order » (CASPT2), dérivée de la théorie perturbative Møller-Plesset.

La théorie des perturbations de type Møller-Plesset consiste à considérer le Hamiltonien réel du système comme étant la somme d'un Hamiltonien fictif \mathcal{H}_0 , pour lequel la fonction d'onde MCSCF (que nous noterons ψ_0) constitue une solution exacte, et d'un Hamiltonien \mathcal{H}' défini comme étant l'écart entre le Hamiltonien \mathcal{H}_0 et le Hamiltonien réel (Équation A12).

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'$$

Équation A12 – Décomposition du Hamiltonien dans un traitement perturbatif de type Møller-Plesset.

Comme le traitement MCSCF prend en compte la majeure partie des effets électroniques du système, le Hamiltonien \mathcal{H}' constitue une perturbation du Hamiltonien \mathcal{H}_0 . Sous ces hypothèses, la correction en énergie du système au second ordre est donnée par l'Équation A13 :

$$E_2 = \sum_{(r,s) \in vac} \sum_{(p,q) \in occ} \frac{\langle \psi_0 | \mathcal{H}' | \psi_{pq}^{rs} \rangle \langle \psi_{pq}^{rs} | \mathcal{H}' | \psi_0 \rangle}{E_0 - E_{pq}^{rs}}$$

Équation A13 – Expression de la correction à l'énergie au second ordre dans un traitement perturbatif Møller-Plesset. ψ_{pq}^{rs} représente la fonction d'onde excitée obtenue à partir de l'état ψ_0 en envoyant deux électrons depuis les orbitales occupées φ_p et φ_q vers les orbitales vacantes φ_r et φ_s . E_{pq}^{rs} est l'énergie associée à cet état excité.

Cette expression peut être facilement exprimée en termes de recouvrements orbitaux au moyen du théorème de Koopmans. Dans le cadre de ce travail, cette correction au second ordre sera suffisante pour obtenir des résultats d'une qualité dite 'spectroscopique', bien qu'une démarche de ce type puisse être étendue à des ordres supérieurs.

V. Application à un système réel : l'exemple de la molécule de dioxygène

Afin d'illustrer de manière pratique les concepts développés précédemment, cette partie présente l'application d'un schéma de calcul de type HF → CASSCF → CASPT2 (analogue à celle utilisée dans le Chapitre II) à un exemple simple qu'est la molécule de dioxygène O₂. Le diagramme d'OM de O₂ peut être facilement construit à partir de la théorie des groupes ou de la méthode des fragments (Figure A34).

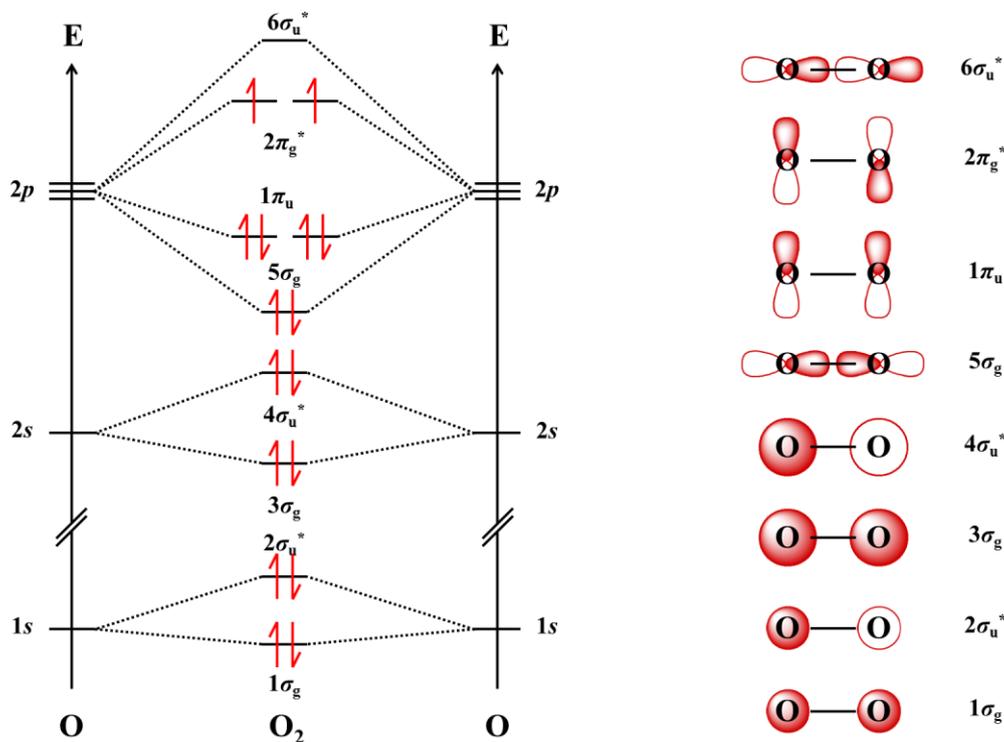


Figure A34 – Diagramme d'OM simplifié de O₂ obtenu par la théorie des groupes.

Ce système présente une couche ouverte : il ne peut donc pas être traité avec la méthode stricte HF (reposant sur l'utilisation d'OA uniquement pleines ou vacantes). Cependant, des variantes de la méthode HF dites « Unrestricted Hartree-Fock » (UHF) et « Restricted Open-shell Hartree-Fock » (ROHF) permettent de traiter ce système. À ces niveaux de calcul, ce système comprend un seul déterminant correspondant à la configuration électronique fondamentale $(1\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(3\sigma_g)^2(4\sigma_u^*)^2(5\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(2\pi_g^*)^2(6\sigma_u^*)^0$ de l'état triplet du dioxygène (Figure A34).

Lors du passage à une description multiconfigurationnelle CASSCF, plusieurs choix sont possibles pour l'espace actif. Cet espace actif est désigné sous la nomenclature « CAS[n,p] », où n désigne le nombre d'électrons et p le nombre d'OM de l'espace actif. À titre d'exemple, trois CAS sont présentés ici : (1) un espace actif minimaliste CAS[2,2] constitué uniquement des orbitales partiellement occupées $2\pi_g^*$ et comportant 2 électrons ; (2) un espace actif plus large CAS[6,4] constitué du jeu d'orbitales π $\{1\pi_u ; 2\pi_g^*\}$ et comportant 6 électrons ; (3) un espace actif CAS[12,8], cohérent avec celui considéré lors d'une construction

théorique du diagramme d'OM, comprenant toutes les orbitales de valence $\{3\sigma; 4\sigma^*; 5\sigma; 1\pi_u; 2\pi_g^*; 6\sigma^*\}$ et comportant 12 électrons (Figure A35).

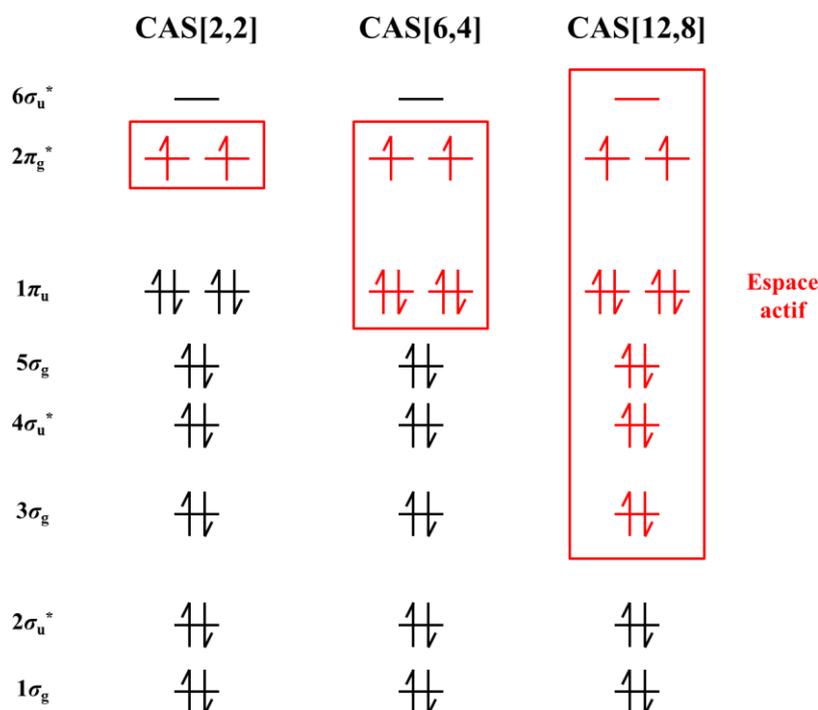


Figure A35 – Partitionnements des OM utilisé dans les CAS[2,2], CAS[6,4] et CAS[12,8] de O₂.

Pour un CAS[n,p] donné, le nombre de configurations possibles est donné par la binomiale C_{2p}^n (nombre de possibilités de mettre n électrons dans p orbitales, soit $2p$ spin-orbitales). D'un point de vue pratique, le nombre de déterminants générés dans un traitement CASSCF est réduit en travaillant en symétrie de spin (un seul état de spin est demandé, n'autorisant que les configurations de spin adaptées) et en symétrie spatiale (une seule étiquette de symétrie est demandée, n'autorisant que les configurations de symétrie adaptées).

Au niveau de calcul CASPT2, les excitations sont hiérarchisées selon le nombre d'électrons excités depuis les orbitales occupées vers les orbitales vacantes. Par exemple, une excitation '1h' envoie un électron d'une orbitale occupée vers l'espace actif ('h' pour « hole »), tandis qu'une excitation '1p' envoie un électron de l'espace actif vers les orbitales vacantes ('p' pour « particle »). L'occupation des orbitales dans l'espace actif n'est pas contrainte, comme dans un calcul CASSCF. Les différentes excitations possibles dans un traitement CASPT2 (incluant jusqu'aux double-excitations) sont résumées à la Figure A36.

Le Tableau A1 propose une comparaison des résultats obtenus aux différentes étapes de calcul (UHF, CASSCF et CASPT2) pour la molécule de dioxygène (base de calcul : ANO (14s9p4d6f2g) \rightarrow [4s3p1d]). L'évolution de l'écart énergétique entre l'état fondamental triplet et l'état excité singulet du dioxygène en fonction du niveau de calcul illustre les remarques faites précédemment. L'évolution de la différence d'énergie entre les états singulet et triplet montre l'importance du choix du CAS : les CAS[2,2] et CAS[6,4] semblent trop petits pour permettre une description suffisante de la molécule de dioxygène. Le calcul à un niveau CASPT2 (à partir de la fonction d'onde calculée avec le CAS[12,8]) permet de retrouver un résultat très proche de la valeur expérimentale. On peut noter, dans ce cas précis, que la précision spectroscopie est atteinte avant même le traitement CASPT2.

Le nombre de déterminants de Slater intervenant dans la description des états singulet et triplet est donné à titre indicatif pour chaque niveau de calcul. L'explosion du nombre de déterminants nécessaires lors du passage d'un niveau de calcul au suivant explique que l'utilisation de méthodes post-HF soit limitée à l'étude de systèmes comprenant peu d'électrons.

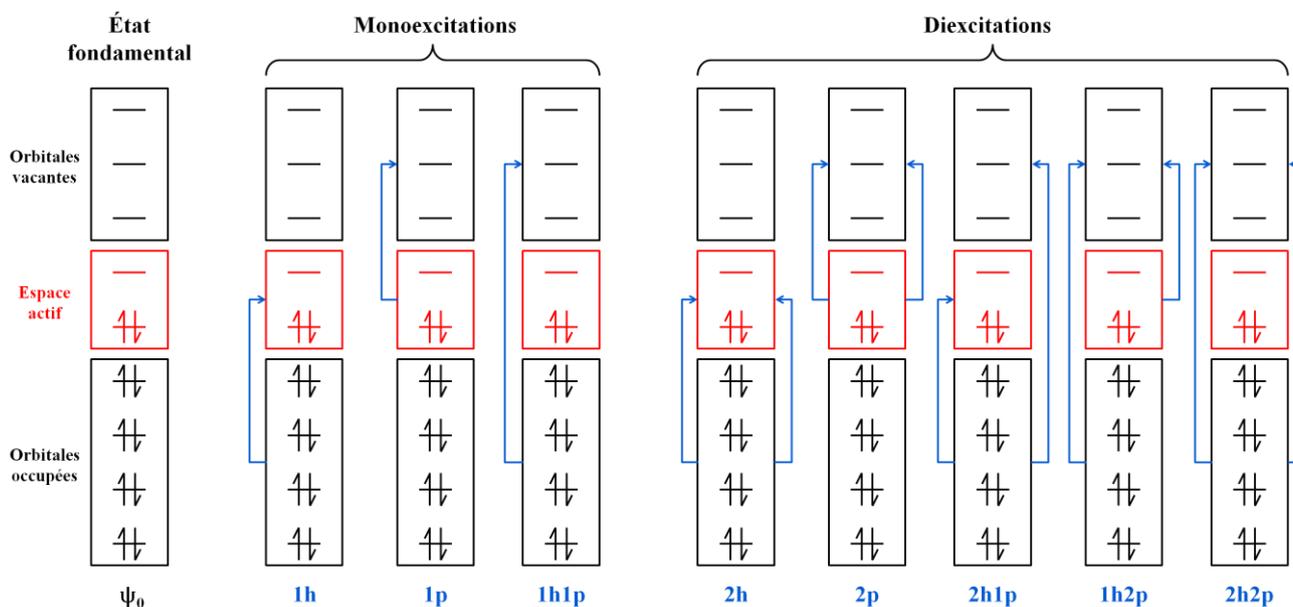


Figure A36 – Nomenclature des excitations possibles dans un traitement CASPT2.

Niveau de calcul	UHF	CAS[2,2]	CAS[6,4]	CAS[12,8]	CASPT2[12,8]	Expérience
Énergie de l'état triplet	-149,784	-149,761	-149,801	-149,868	-150,178	~
Énergie de l'état singulet	-149,697	-149,714	-149,773	-149,833	-150,140	~
Différence d'énergie triplet-singulet	-0,087	-0,047	-0,028	-0,035	-0,038	-0,036
Nombre de déterminants (triplet)	1	1	6	448	54993	~
Nombre de déterminants (singulet)	1	3	10	406	54890	~

Tableau A1 – Comparaison des résultats obtenus lors l'étude du dioxygène à différents niveaux de calcul post-HF. Les valeurs énergétiques sont exprimées en Hartree.

Annexe VII

Récapitulatif des synthèses et caractérisations effectuées

I. Présentation

Cette annexe présente un récapitulatif des composés synthétisés et utilisés au cours de ce manuscrit. Ces composés sont les suivants (Tableau A2) :

Tableau A2 – Liste des composés utilisés dans ce mémoire (triés par nature du cation alcalin, puis par taux croissant de cations alcalins dans une série).

Nom usuel	Stœchiométrie réelle	Chapitre(s)	Utilisation
Na _{1,2} CoFe	Na _{1,1} CoFe	III	Étude de la série A _{1,2} CoFe
Na ₂ CoFe	Na _{2,0} CoFe	III	Étude de la série A ₂ CoFe
		IV	Multistabilités au sein des ABP A _x CoFe
K _{0,1} CoFe	K _{0,1} CoFe	I	Commutation électronique photo-induite à température ambiante sous pression
		Annexes	Composé de référence pour l'état Co^{II}Fe^{III}
K _{1,2} CoFe	K _{1,3} CoFe	III	Étude de la série A _{1,2} CoFe
K ₂ CoFe	K _{1,8} CoFe	III	Étude de la série A ₂ CoFe
Rb _{1,2} CoFe	Rb _{1,3} CoFe	III	Étude de la série A _{1,2} CoFe
Rb ₂ CoFe	Rb _{1,8} CoFe	III	Étude de la série A ₂ CoFe
		Annexes	Composé de référence pour l'état Co^{III}Fe^{II}
Cs _{1,2} CoFe	Cs _{1,2} CoFe	III	Étude de la série A _{1,2} CoFe
Cs ₂ CoFe	Cs _{2,0} CoFe	III	Étude de la série A ₂ CoFe
Mg _{1,2/2} CoFe	Mg _{0,6} CoFe	III	Modulation de l'interaction A ⁺ ---CN ⁻

Les synthèses de tous ces composés suivent un même schéma : une première étape de métathèse permet l'obtention du réactif de départ (Bu₄N)₃[Fe(CN)₆] ne contenant pas de cations alcalins ; la seconde étape constitue la synthèse proprement dite de l'ABP. Cette partie présente en détails ces deux étapes de synthèse, ainsi que la caractérisation systématique de tous ces composés.

II. Métathèse de $K_3[Fe(CN)_6]$

1. Synthèse de $(Bu_4N)_3[Fe(CN)_6]$

La source d'anions $[Fe(CN)_6]^{3-}$ utilisée lors des synthèses est l'hexacyanoferrate(III) de potassium $K_3[Fe(CN)_6]$, disponible commercialement. Le cation potassium étant un cation alcalin, celui-ci est susceptible de s'insérer dans les ABP lors de leur synthèse. Néanmoins, l'insertion du cation potassium lors de la synthèse des ABP K_xCoFe est très difficile : sans source de cations potassium supplémentaire, une synthèse réalisée en excès de $K_3[Fe(CN)_6]$ conduit à la formation d'ABP de compositions proches de $K_{0,1}CoFe$.^[56]

Une part importante de ce travail étant consacrée à l'étude du rôle des cations alcalins dans les propriétés électroniques des ABP, l'insertion non-contrôlée de cations potassium dans la structure –même en très faible quantité– n'est pas souhaitable. Afin d'éviter toute contamination des échantillons par la présence de cations potassium, la métathèse de $K_3[Fe(CN)_6]$ en $Z_3[Fe(CN)_6]$ a été réalisée, Z^+ étant un contre-ion non-alcalin.

Le choix de la nature de Z^+ repose sur plusieurs critères assez exigeants. En effet, les ABP étant très versatiles, la modification d'un paramètre au cours de leur synthèse peut avoir d'importants effets sur leurs propriétés finales. Ainsi, le cation Z^+ choisi :

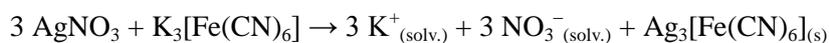
- ne doit pas être un cation alcalin (ou alcalino-terreux, ces cations pouvant également être insérés dans la maille des ABP) ;
- doit être inerte vis-à-vis des ABP et des réactifs utilisés dans leur synthèse ;
- doit être encombrant afin de ne pas s'insérer dans la maille de l'ABP au cours de la formation de celui-ci ;
- ne doit pas perturber les propriétés rédox ou acido-basiques du milieu réactionnel ;
- ne doit être ni un cation métallique de transition ni un cation lanthanoïde, ceux-ci pouvant former des réseaux polycyanométalliques (éventuellement autres que des ABP) lorsqu'ils sont mis en présence d'anions hexacyanométallates $[M'(CN)_6]^{j-}$.^[9, 187-188]

Dans le cadre de ce travail, nous avons retenu le cation tétrabutylammonium $(Bu_4N)^+$, celui-ci répondant aux critères énoncés ci-dessus.

La métathèse de $K_3[Fe(CN)_6]$ en $(Bu_4N)_3[Fe(CN)_6]$ nécessite la séparation des cations potassium et des anions $[Fe(CN)_6]^{3-}$, ainsi que l'introduction des cations $(Bu_4N)^+$. La séparation du système ionique ($3 K^+ ; [Fe(CN)_6]^{3-}$) est réalisée par une séparation de phases : une espèce est conservée en solution tandis que la seconde est précipitée à l'aide d'un contre-ion. La métathèse en une seule étape de $K_3[Fe(CN)_6]$ en $(Bu_4N)_3[Fe(CN)_6]$ nécessiterait donc l'introduction dans le milieu réactionnel d'un sel de $(Bu_4N)Q$, avec Q un anion permettant la précipitation de KQ. Malheureusement, les sels de potassium présentent des produits de solubilité très élevés en milieu aqueux, quel que soit le choix de Q. La séparation de phases est donc réalisée par précipitation d'un sel contenant $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

Le sel de $Ag_3[Fe(CN)_6]$ a été retenu, celui-ci présentant un faible produit de solubilité en phase aqueuse. De plus, les cations argent Ag^+ peuvent former des sels présentant des produits de solubilité en phase

aqueuse encore plus faibles, ce qui permet d'isoler ces cations du milieu réactionnel. Les cations argent sont introduits dans le milieu réactionnel sous la forme de nitrate d'argent AgNO_3 , les anions nitrate NO_3^- étant également utilisés comme anions spectateurs lors de la synthèse des ABP. Cette première réaction d'échange se fait par addition au goutte-à-goutte sous agitation d'une solution aqueuse de nitrate d'argent sur une solution aqueuse d'hexacyanoferrate(III) de potassium. Le bilan réactionnel de la réaction de précipitation du sel de $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ en milieu aqueux est donné par l'Équation A14 :



Équation A14 – Équation-bilan de la réaction de formation du sel de $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Le solide orange de $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ formé précipite immédiatement. Ce solide est récupéré par centrifugation du milieu réactionnel. Le solide de $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ est ensuite lavé plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer toute trace de cations potassium.

Afin de piéger les cations argent introduits lors de la formation de $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, la même méthode de séparation de phases par précipitation est utilisée. Le sel de bromure d'argent AgBr présentant un produit de solubilité beaucoup plus faible que celui de $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ en solution aqueuse, et le sel de bromure de tétrabutylammonium $(\text{Bu}_4\text{N})\text{Br}$ étant disponible commercialement, ce dernier est retenu comme source de $(\text{Bu}_4\text{N})^+$. Cette seconde réaction d'échange se fait par resuspension sous agitation du solide de $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ dans une solution aqueuse de bromure de tétrabutylammonium. Le bromure de tétrabutylammonium est introduit en défaut afin d'éviter la présence d'anion bromure Br^- dans le surnageant. Le bilan réactionnel de la réaction de formation de $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ par précipitation du sel de AgBr en milieu aqueux est donné Équation A15 :



Équation A15 – Équation-bilan de la réaction de formation de $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ par précipitation du sel de AgBr .

Le solide orange de $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ disparaît rapidement lors de la formation du solide gris de AgBr . Le milieu réactionnel est centrifugé et le surnageant jaune de $(3 (\text{Bu}_4\text{N})^+ ; [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-})$ est récupéré. La concentration de la solution d'hexacyanoferrate(III) de tétrabutylammonium obtenue est ensuite déterminée par spectroscopie d'absorption UV-visible.

2. Protocole

L'étape de métathèse de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ a été répétée de nombreuses fois au cours de ce travail. Le protocole de synthèse est le suivant :

- Précipitation de $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: 25 g de nitrate d'argent AgNO_3 (0,15 mol) dans 100 mL d'eau distillée sont additionnés par goutte à goutte lent à 33 g d'hexacyanoferrate(III) de potassium $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0,10 mol) dans 200 mL d'eau distillée, sous agitation magnétique. Le solide d'hexacyanoferrate(III) d'argent $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ formé est récupéré par centrifugation

(8000 trs.min⁻¹ pendant 10 min) puis lavé à l'eau distillée. L'opération de centrifugation-lavage est répétée 5 fois.

- Précipitation de AgBr : le solide d'hexacyanoferrate(III) d'argent Ag₃[Fe(CN)₆] formé (environ 0,10 mol) est ajouté à 26 g de bromure de tétrabutylammonium (Bu₄N)Br (0,08 mol) dans 500 mL d'eau distillée, puis laissé sous agitation magnétique pendant 1h30. Le solide de bromure d'argent AgBr formé est précipité par centrifugation (8000 trs.min⁻¹ pendant 10 min) et le surnageant (solution aqueuse d'hexacyanoferrate(III) de tétrabutylammonium (Bu₄N)₃[Fe(CN)₆] est récupéré.

Cette métathèse permet ainsi l'obtention de V ≈ 500 mL de (Bu₄N)₃[Fe(CN)₆] en solution aqueuse. L'objectif de cette synthèse étant avant tout l'obtention d'une solution de (Bu₄N)₃[Fe(CN)₆] sans trace d'ions résiduels Ag⁺ ou K⁺, le rendement de synthèse n'est pas déterminé ici. La concentration de la solution de (Bu₄N)₃[Fe(CN)₆] est déterminée par dosage par spectroscopie UV-visible.

3. Dosage des solutions de (Bu₄N)₃[Fe(CN)₆]

Le spectre UV-visible de l'ion [Fe(CN)₆]³⁻ présente une bande caractéristique centrée sur 419 nm (Figure A37). Cette bande a été utilisée pour déterminer la concentration des solutions de (Bu₄N)₃[Fe(CN)₆] par application de la loi de Beer-Lambert. Les mesures UV-visible ont été effectuées au moyen d'un spectromètre UV-visible de marque Varian (modèle Cary 5000) disponible au LCI. Une échelle de concentration de solutions de K₃[Fe(CN)₆] a été utilisée afin de vérifier le domaine de validité de la loi de Beer-Lambert et d'étalonner celle-ci (Figure A38). La concentration des solutions obtenues lors de l'étape de métathèse varie de 1.10⁻² à 5.10⁻² mol.L⁻¹.

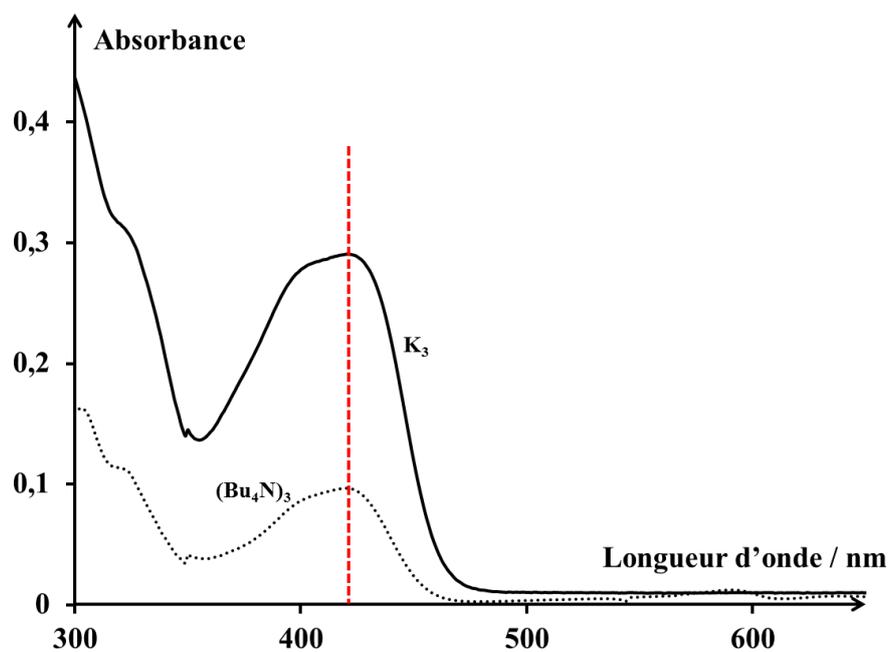


Figure A37 – Spectre UV-visible caractéristique de l'ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ enregistré pour une solution de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (trait plein) et pour une solution de $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (trait pointillé). La ligne verticale indique l'absorption maximale de la solution ($\lambda = 419 \text{ nm}$) utilisée lors du dosage.

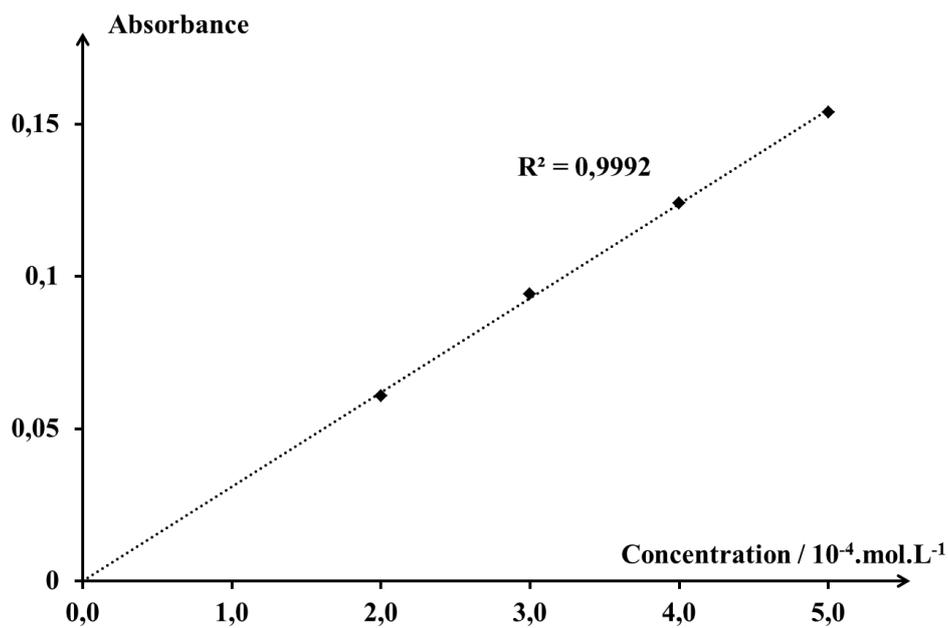


Figure A38 – Absorbance d'une solution de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ en fonction de sa concentration à $\lambda = 419 \text{ nm}$.

III. Synthèse des ABP

1. Synthèse des ABP $A_x\text{CoFe}$

La synthèse des ABP $A_x\text{CoFe}$ et $T_{x/2}\text{CoFe}^\dagger$ s'effectue par addition lente d'une solution aqueuse de nitrate de cobalt(II) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ sur une solution aqueuse d'hexacyanoferrate(III) de tétrabutylammonium $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, éventuellement en présence d'une quantité variable d'un sel de nitrate d'alcalin(I) ANO_3 ou de nitrate d'alcalino-terreux(II) $\text{T}(\text{NO}_3)_2$. La quantité finale x (resp. $x/2$) de cations alcalins (resp. alcalino-terreux) inséré dans la structure dépend de la quantité de cations alcalin(o-terreux) en solution et de la nature de ces cations. Par exemple, les cations rubidium(I) et césium(I) s'insèrent quasiment en quantité stœchiométrique sur une gamme allant de $x = 0$ à $x = 1$, puis de plus en plus difficilement jusqu'à $x = 4$. Les cations sodium(I), potassium(I) et alcalino-terreux(II) s'insèrent quant à eux très difficilement ($x \leq 2$), même en très large excès (voire à saturation) de la solution en sel de nitrate d'alcalin(o-terreux) correspondant.

Le solide formé lors de l'addition est récupéré par centrifugation puis est filtré sur membrane poreuse avant d'être recueilli sous forme de poudre.

2. Protocoles

Les synthèses des composés $\text{K}_{0,1}\text{CoFe}$,^[56] Na_2CoFe ,^[182] Rb_2CoFe ,^[182] $\text{Cs}_{1,2}\text{CoFe}$ ^[63] et Cs_2CoFe ^[63] sont décrites dans la littérature. Les synthèses des composés $\text{K}_{1,8}\text{CoFe}$ et $\text{Rb}_{1,2}\text{CoFe}$ sont décrites dans le manuscrit de thèse de V. Escax.^[189] Toutes ces synthèses suivent un protocole analogue à celui retenu pour la synthèse des ABP $\text{Na}_{1,2}\text{CoFe}$, $\text{K}_{1,2}\text{CoFe}$ et $\text{Mg}_{1,2,2}\text{CoFe}$: 300 mg de nitrate de cobalt(II) hexahydrate $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.10^{-3} mol) dans 100 mL d'eau distillée sont additionnés à 100 mL de la solution aqueuse d'hexacyanoferrate(III) de tétrabutylammonium $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ de concentration $C \approx 10^{-2}$ mol.L⁻¹ préparée précédemment ($\approx 10^{-3}$ mol). Les deux solutions sont saturées en sel de nitrate d'alcalin(o-terreux) correspondant. L'addition s'effectue au goutte à goutte lent pendant 1h30 sous agitation magnétique.

Le solide formé est récupéré par centrifugation à 8000 trs.min⁻¹ pendant 10 min. Le solide est ensuite filtré sur membrane poreuse, puis lavé à l'eau distillée. L'opération est répétée 5 fois. Enfin, le solide est mis à sécher sous hotte pendant 48h environ avant d'être broyé puis analysé. Les résultats des caractérisations de ces composés sont présentés ci-après.

[†] Notation définie au Chapitre III.

IV. Caractérisations

1. Analyses élémentaires

Les résultats des analyses élémentaires effectuées sur les ABP $\text{Na}_{1,2}\text{CoFe}$, $\text{K}_{1,2}\text{CoFe}$ et $\text{Mg}_{1,2,2}\text{CoFe}$ sont présentés dans le Tableau A3.

2. États électroniques dans les conditions normales de température et de pression

L'état électronique dans les CNTP des ABP présentés dans ce mémoire a été déterminé par DRX et IR. Ces résultats sont récapitulés dans le Tableau A4.

3. États électroniques en fonction de la température

L'évolution de l'état électronique des ABP utilisés dans ce travail en fonction de la température (à pression ambiante) a été étudiée par SQUID. Les comportements électroniques en température observés sont récapitulés dans le Tableau A5.

Tableau A3 – Analyses élémentaires des ABP synthétisés. Les valeurs calculées sont indiquées entre parenthèses.

Nom	Pourcentages massiques							Formule proposée
	Na, K ou Mg	Co	Fe	C	N	O [†]	H	
$\text{Na}_{1,2}\text{CoFe}$	2,16 (2,16)	19,57 (19,74)	14,25 (14,22)	18,23 (18,34)	20,80 (21,40)	22,42 (21,44)	2,57 (2,71)	$\text{Na}_{1,1}\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3,0} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
$\text{K}_{1,2}\text{CoFe}$	~	~	~	~	~	~	~	$\text{K}_{1,3}\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3,1} \cdot n\text{H}_2\text{O}^\ddagger$
$\text{Mg}_{1,2,2}\text{CoFe}$	1,23 (1,26)	17,99 (17,99)	13,60 (13,30)	17,00 (17,16)	20,05 (20,02)	27,02 (26,87)	3,11 (3,39)	$\text{Mg}_{0,6}\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3,1} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$

[†] Les pourcentages massiques associés aux atomes d'oxygène sont déduits par différence à 100%.

[‡] Cette formule est déduite du rapport $n(\text{Co})/n(\text{Fe}) = 1,30$ mesuré par analyse dispersive en énergie.

Tableau A4 – État électronique dans les CNTP des ABP utilisés dans ce travail.

Nom usuel	Couleur	Paramètre de maille (en Å)	Position en énergie de $\nu\{C\equiv N\}$ (en cm^{-1})	État électronique dans les CNTP
$\text{Na}_{1,2}\text{CoFe}$	Bordeaux	10,29	2160	$\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$
Na_2CoFe	Bordeaux	10,30	2153	$\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$
$\text{K}_{0,1}\text{CoFe}$	Bordeaux	10,32	2159	$\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$
$\text{K}_{1,2}\text{CoFe}^\dagger$	Lie-de-vin	9,99 / 10,24	2117 / 2160	$\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}} / \text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$
$\text{K}_2\text{CoFe}^\dagger$	Violet	10,08 / 10,28	2110 / 2159	$\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}} / \text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$
$\text{Rb}_{1,2}\text{CoFe}$	Violet	10,04	2125	$\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$
Rb_2CoFe	Aubergine	9,96	2110	$\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$
$\text{Cs}_{1,2}\text{CoFe}^\ddagger$	Violet	~	2105 / 2160	$\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}} / \text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$
Cs_2CoFe	Noir	9,96	2123	$\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$
$\text{Mg}_{1,2,2}\text{CoFe}$	Terre de Sienne	10,28	2157	$\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$

[†] Ce composé présente un mélange d'états électroniques $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ dans les CNTP.

[‡] Le diffractogramme de $\text{Cs}_{1,2}\text{CoFe}$ présente des pics très larges ne permettant pas de déterminer le(s) paramètre(s) de maille de ce composé de manière précise.

Tableau A5 – États électroniques des ABP utilisés dans ce travail en fonction de la température.

Nom usuel	État électronique à T = 300 K	État électronique à T = 100 K	Température de transition [†] (en K)
Na _{1,2} CoFe	Co ^{II} Fe ^{III}	Co ^{III} Fe ^{II}	214
Na ₂ CoFe	Co ^{II} Fe ^{III}	Co ^{III} Fe ^{II}	230
K _{0,1} CoFe	Co ^{II} Fe ^{III}	Co ^{II} Fe ^{III}	Pas de transition
K _{1,2} CoFe	Co ^{II} Fe ^{III} / Co ^{III} Fe ^{II}	Co ^{III} Fe ^{II}	Transition très graduelle
K ₂ CoFe	Co ^{II} Fe ^{III} / Co ^{III} Fe ^{II}	Co ^{III} Fe ^{II}	Transition très graduelle
Rb _{1,2} CoFe	Co ^{III} Fe ^{II}	Co ^{III} Fe ^{II}	Pas de transition
Rb ₂ CoFe	Co ^{III} Fe ^{II}	Co ^{III} Fe ^{II}	Pas de transition
Cs _{1,2} CoFe	Co ^{III} Fe ^{II} / Co ^{II} Fe ^{III}	Co ^{III} Fe ^{II}	Transition très graduelle
Cs ₂ CoFe	Co ^{III} Fe ^{II}	Co ^{III} Fe ^{II}	Pas de transition
Mg _{1,2/2} CoFe	Co ^{II} Fe ^{III}	Co ^{II} Fe ^{III}	Pas de transition

[†] Les températures indiquées sont des températures de transition à la descente 300 K → 100 K. Celles-ci peuvent différer des température de transition à la montée, certains ABP présentant une boucle d'hystérèse thermique.

Annexe VIII

**Optimisation des paramètres de calcul utilisés lors
de l'étude théorique des monomères
 $[M(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{k+}$**

I. Définition des paramètres de calcul

1. Géométrie des monomères $[M(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{k+}$

1. Distances d(O-H)

La géométrie des molécules d'eau au sein des monomères $[M(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{k+}$ a été adaptée des données de la littérature concernant les cations métalliques hydratés.^[112] L'angle H-O-H a été fixé à 104,45° pour tous les monomères $[M(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{k+}$. Les distances d(O-H) ont été fixées dans toute la série $[M(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{k+}$ à partir des données expérimentales issues du monomère $[Fe(OH_2)_6]^{k+}$: $d(O-H)@[M(OH_2)_6]^{2+} = 0,94 \text{ \AA}$ et $d(O-H)@[M(OH_2)_6]^{3+} = 1,00 \text{ \AA}$.^[112]

2. Distance d(C≡N)

Au vu de la très faible variation observée dans la littérature pour la distance d(C≡N) au sein de ligands cyanure (pontants ou non), cette distance a été fixée à 1,15 Å pour tous les monomères $[M(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{k+}$.

3. Distances d(C-H)

Les monomères $[M(NCH)_6]^{k+}$ n'étant pas accessibles expérimentalement, les distances d(C-H) ont été optimisées par le calcul par une relaxation isotrope du monomère $[Co(NCH)_6]^{k+}$ (cette optimisation de la distance d(C-H) a été réalisée simultanément à celle de la distance d(Co-N) dans ces monomères). Les distances d(C-H) d'équilibre ainsi obtenues (Figure A39) ont été conservées sans optimisation supplémentaire pour toute la série $[M(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{k+}$: $d(C-H)@[M(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{2+} = 1,05 \text{ \AA}$ et $d(C-H)@[M(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{3+} = 1,10 \text{ \AA}$.

2. Basculement des molécules d'eau

Les données expérimentales indiquent un basculement (voir la Figure A40 pour une illustration de ce basculement) des molécules d'eau en phase cristalline. Afin d'étudier l'impact de ce basculement sur les propriétés électroniques des monomères $[M(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{k+}$, l'évolution de la différence d'énergie $E_{HS}-E_{BS}$ et du potentiel rédox du couple Co^{III}/Co^{II} en fonction de l'angle de basculement θ a été inspectée au sein du monomère $[Co(NCH)_5(OH_2)]^{k+}$. Les résultats obtenus (Figure A41) indiquent un impact négligeable de l'angle de basculement aussi bien sur la différence d'énergie $E_{HS}-E_{BS}$ (moins de 800 cm^{-1}) que sur le potentiel rédox $E^\circ(Co^{III}/Co^{II})$ (moins de 0,05 V) sur toute la gamme d'étude ($0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$). En conséquence, l'angle de basculement a été fixé à 0° pour tous les calculs effectués sur la série $[M(NCH)_y(OH_2)_{(6-y)}]^{k+}$.

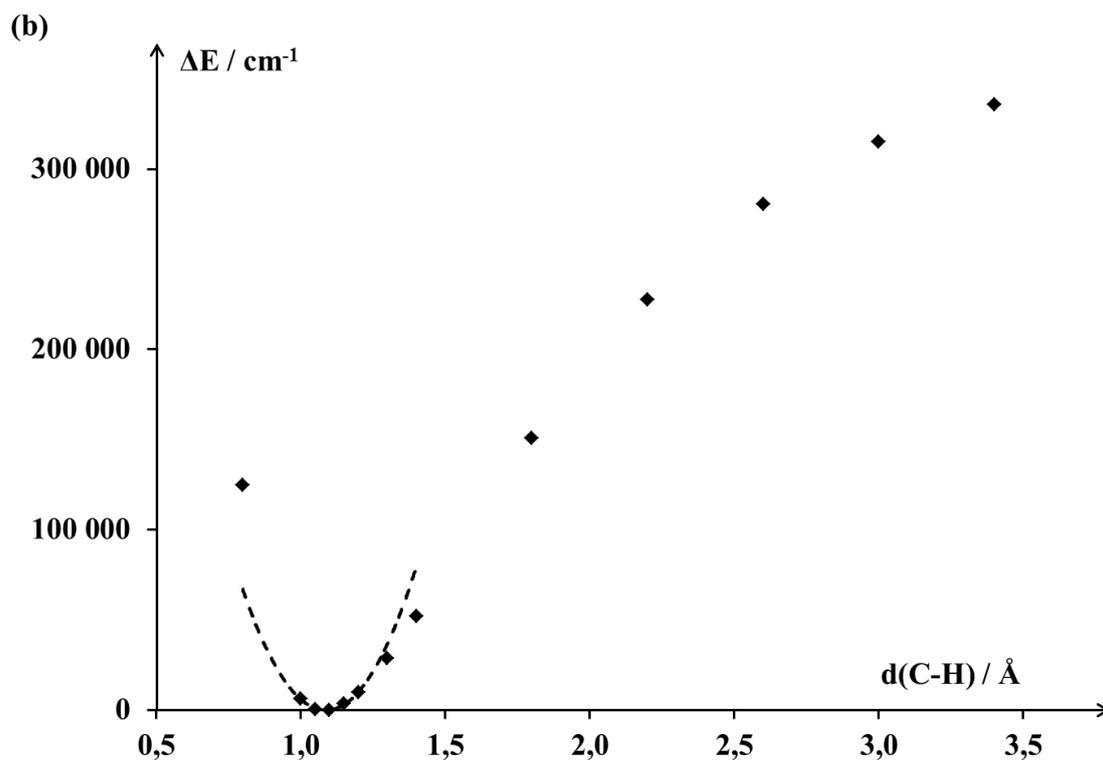
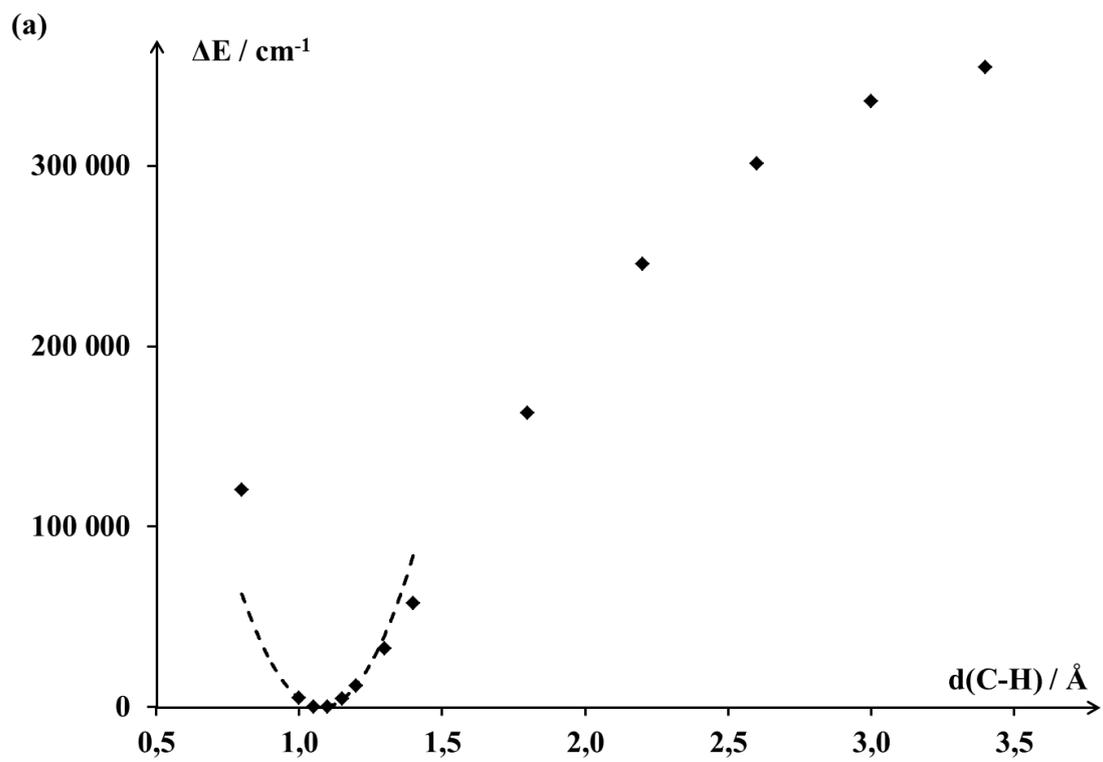


Figure A39 – Optimisation de la distance $d(\text{C-H})$ dans les monomères $[\text{Co}(\text{NCH})_6]^{k+}$. Les énergies relatives sont données par rapport à la structure la plus stable. (a) $k = 2$; (b) $k = 3$.

3. Paramètre IPEA

La sensibilité des grandeurs calculées au cours de l'étude théorique *ab initio* à la valeur du paramètre IPEA a été inspectée sur la série $[\text{Co}(\text{NCH})_y(\text{OH}_2)_{(6-y)}]^{k+}$. L'évolution de la différence d'énergie $E_{\text{HS}}-E_{\text{BS}}$ ainsi que du potentiel rédox $E^\circ(\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}})$ a été étudiée pour une large gamme de valeurs pour le paramètre IPEA allant de 0 à 0,5 u.a. (Figure A42). Malgré de petites variations de la différence d'énergie $E_{\text{HS}}-E_{\text{BS}}$ observées lors de la modification du paramètre IPEA, aucune modification majeure des comportements électroniques présentés dans cette étude n'est observée. Les variations du potentiel rédox du couple $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ sont négligeables par rapport aux approximations effectuées dans le modèle d'étude.

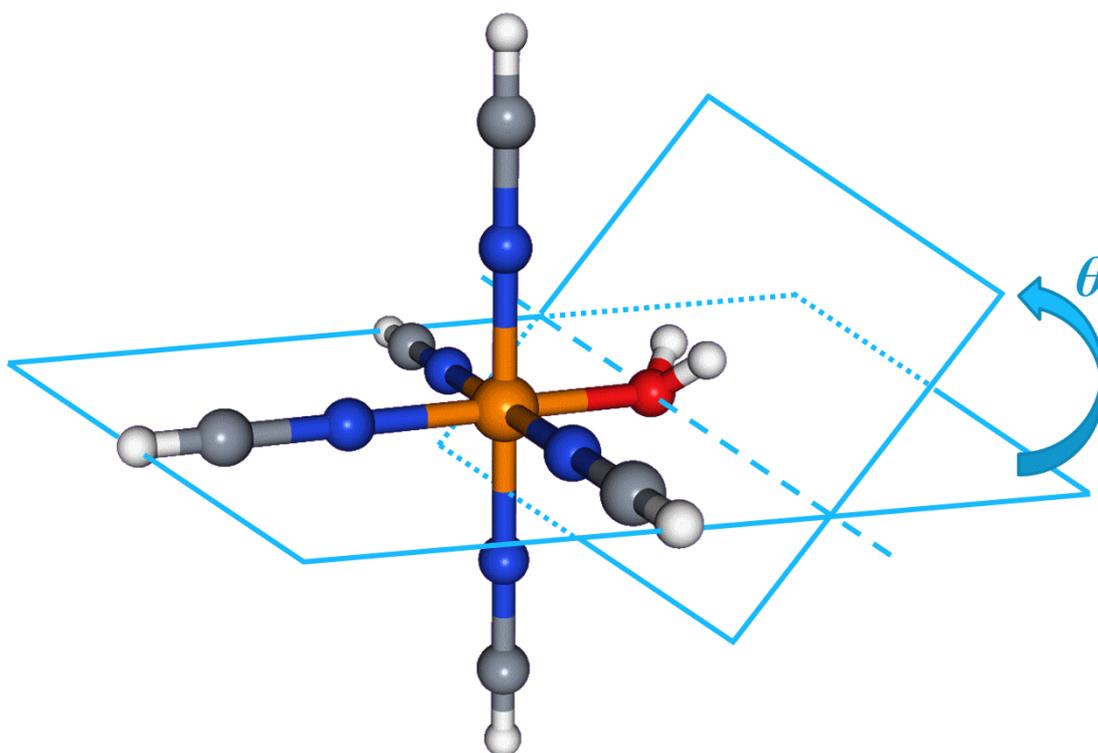


Figure A40 – Représentation schématique du basculement θ d'une molécule d'eau au sein du monomère $[\text{Co}(\text{NCH})_5(\text{OH}_2)]^{k+}$.

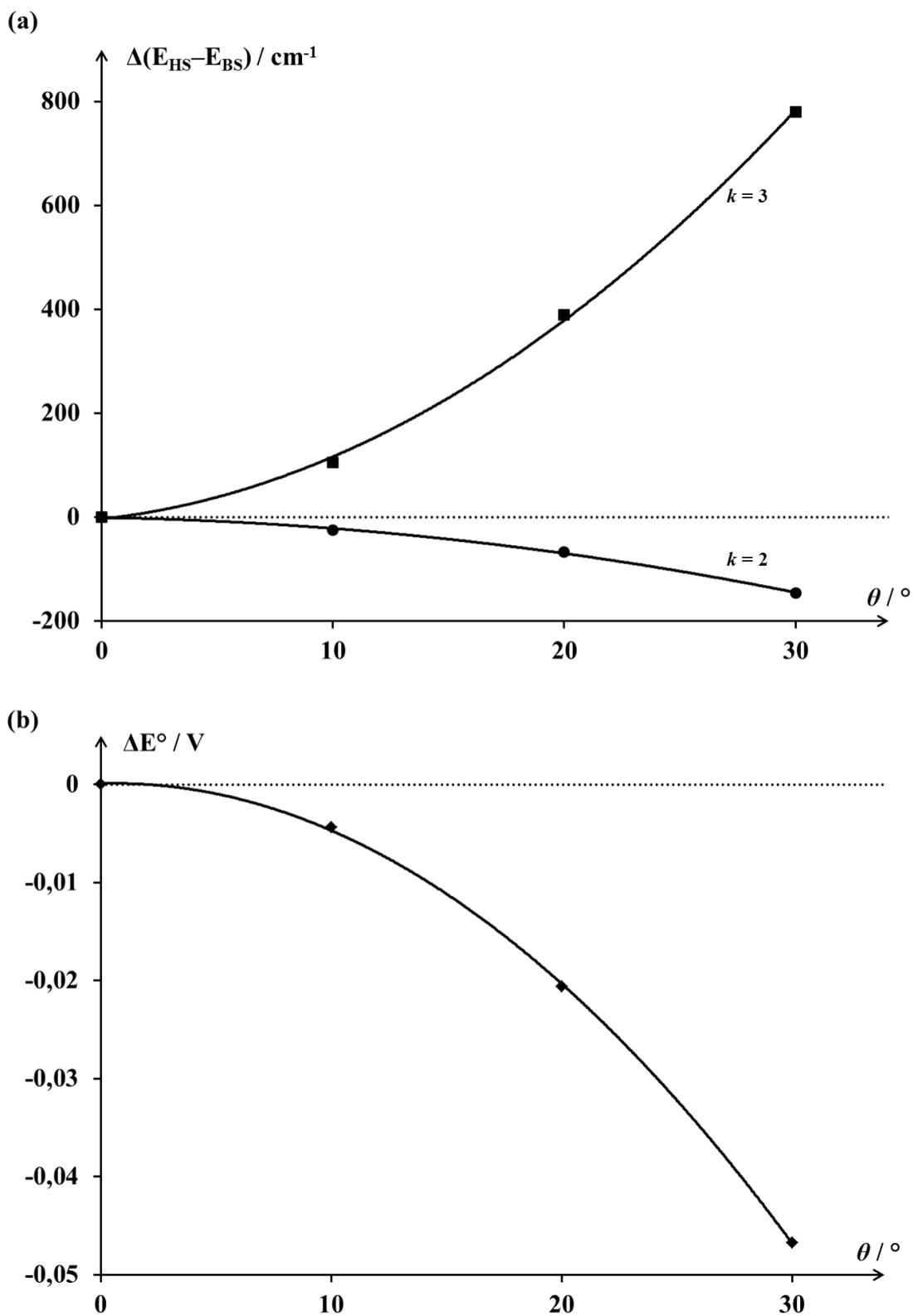


Figure A41 – Effet du basculement θ de la molécule d'eau sur les propriétés électroniques de $[\text{Co}(\text{NCH})_5(\text{OH}_2)]^{k+}$. (a) Évolution de la différence d'énergie $E_{HS} - E_{BS}$ pour $k = 2$ (●) et $k = 3$ (■); (b) évolution du potentiel rédox $E^\circ(\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}})$. Les grandeurs calculées sont exprimées par rapport aux valeurs obtenues pour $\theta = 0^\circ$.

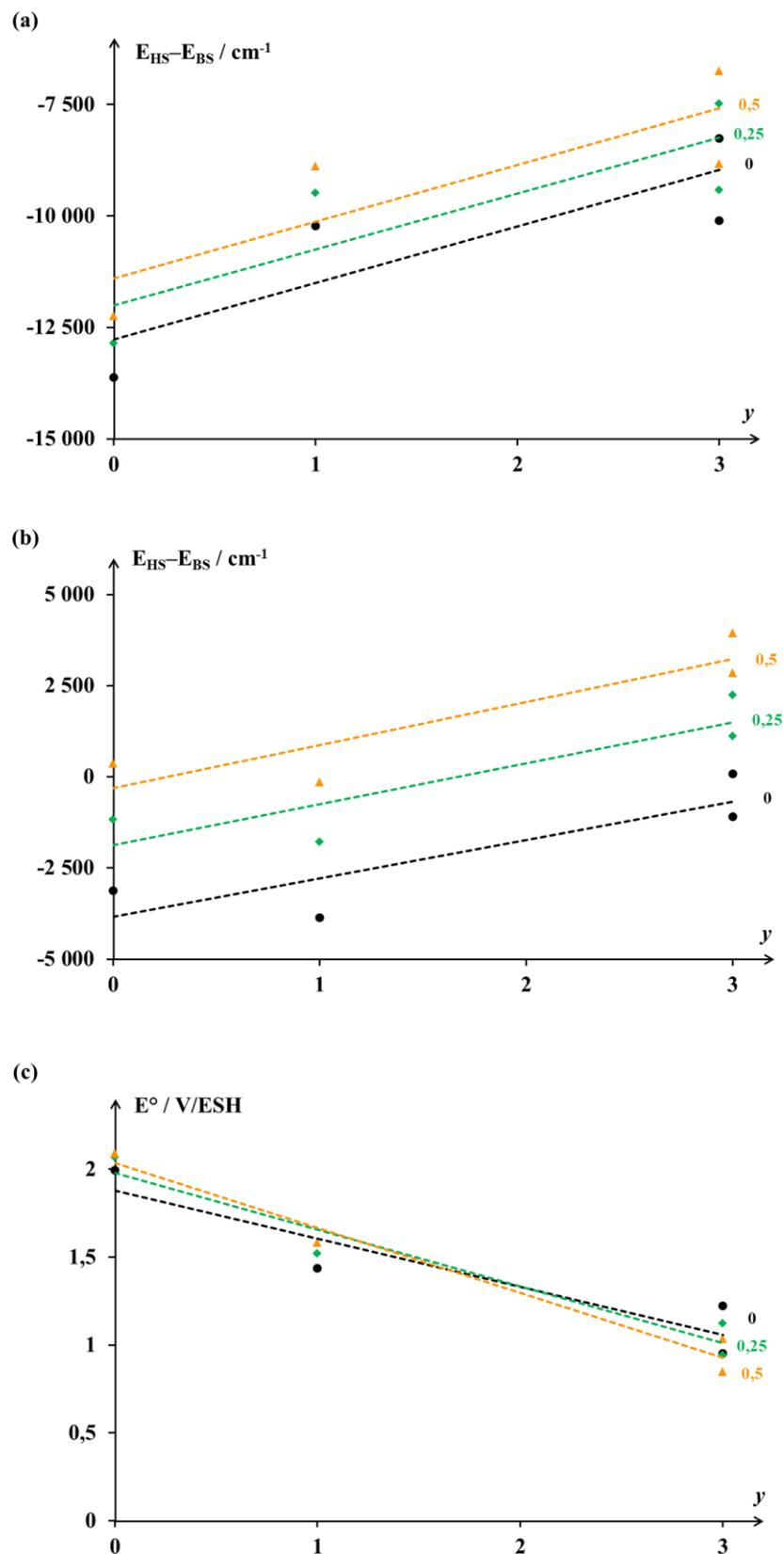


Figure A42 – Variation des grandeurs électroniques au sein des monomères $[\text{Co}(\text{NCH})_y(\text{OH}_2)_{(6-y)}]^{k+}$ ($y = 0, 1, 3$) en fonction de la valeur du paramètre IPEA. (a) Évolution de la différence d'énergie $E_{HS}-E_{BS}$ pour $k = 2$; (b) évolution de la différence d'énergie $E_{HS}-E_{BS}$ pour $k = 3$; (c) évolution du potentiel rédox du couple $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$. Valeurs du paramètre IPEA : 0 u.a. (noir) ; 0,25 u.a. (vert) ; 0,5 u.a. (orange).

II. Optimisation de la distance d(M-O) dans la série $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{k+}$

Les distances d(M-O) dans la série $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{k+}$ ont été optimisées par relaxation isotrope du polyèdre de coordination $\{\text{MO}_6\}$, de la même manière que pour les monomères $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{k+}$ (voir le texte principal, Figure 25). Les distances d(M-O) optimisées de cette manière sont résumées dans le texte principal (Tableau 1). Cette annexe présente les courbes d'énergie potentielle obtenues pour les monomères $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (Figure A43), $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ (Figure A44), $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ (Figure A45), $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (Figure A46), $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ (Figure A47), $[\text{Ru}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (Figure A48) et $[\text{Ru}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ (Figure A49).

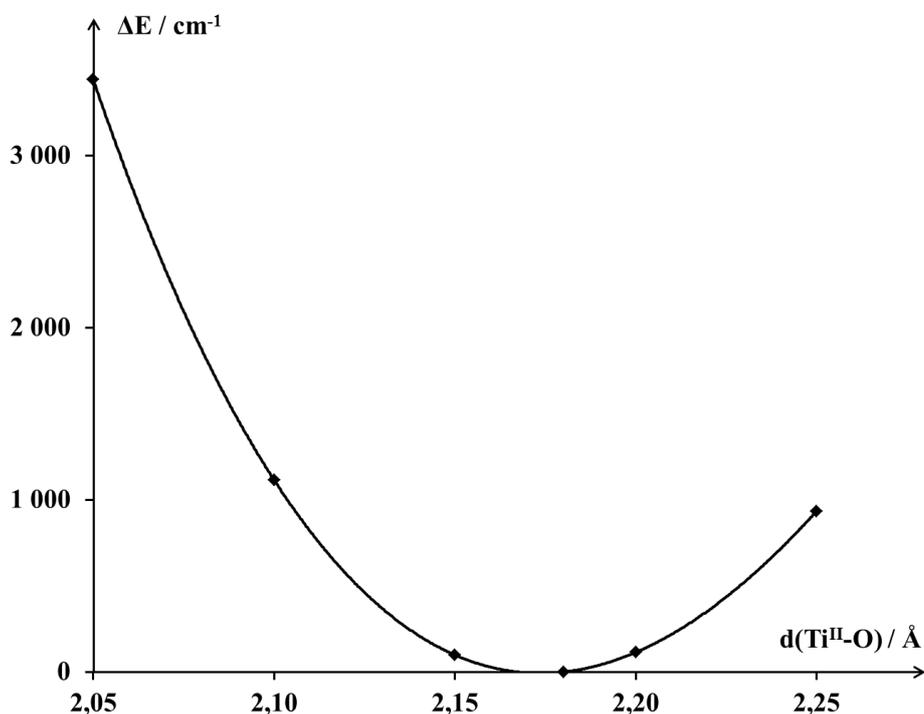


Figure A43 – Évolution de l'énergie relative de l'état électronique fondamental en fonction de la distance $d(\text{Ti}^{\text{II}}-\text{O})$ dans le monomère $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$. Les énergies relatives sont données par rapport à la structure la plus stable.

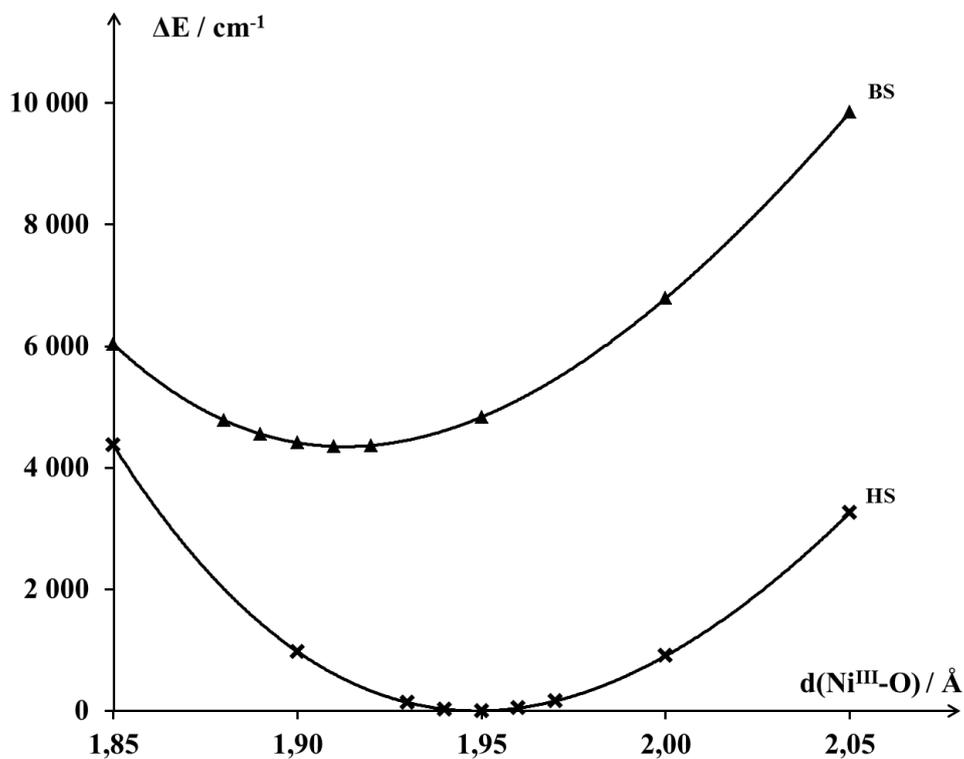


Figure A44 – Évolution de l'énergie relative des états HS (✕) et BS (▲) de plus basse énergie en fonction de la distance $d(\text{Ni}^{\text{III}}-\text{O})$ dans le monomère $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$. Les énergies relatives sont données par rapport à la structure la plus stable.

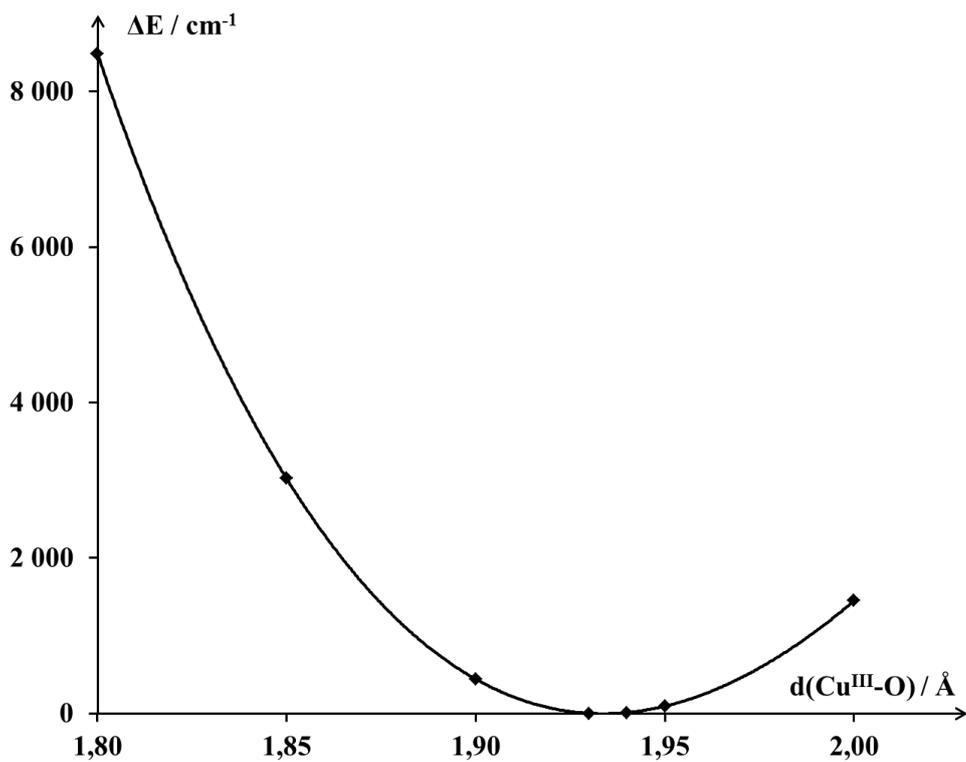


Figure A45 – Évolution de l'énergie relative de l'état électronique fondamental en fonction de la distance $d(\text{Cu}^{\text{III}}-\text{O})$ dans le monomère $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$. Les énergies relatives sont données par rapport à la structure la plus stable.

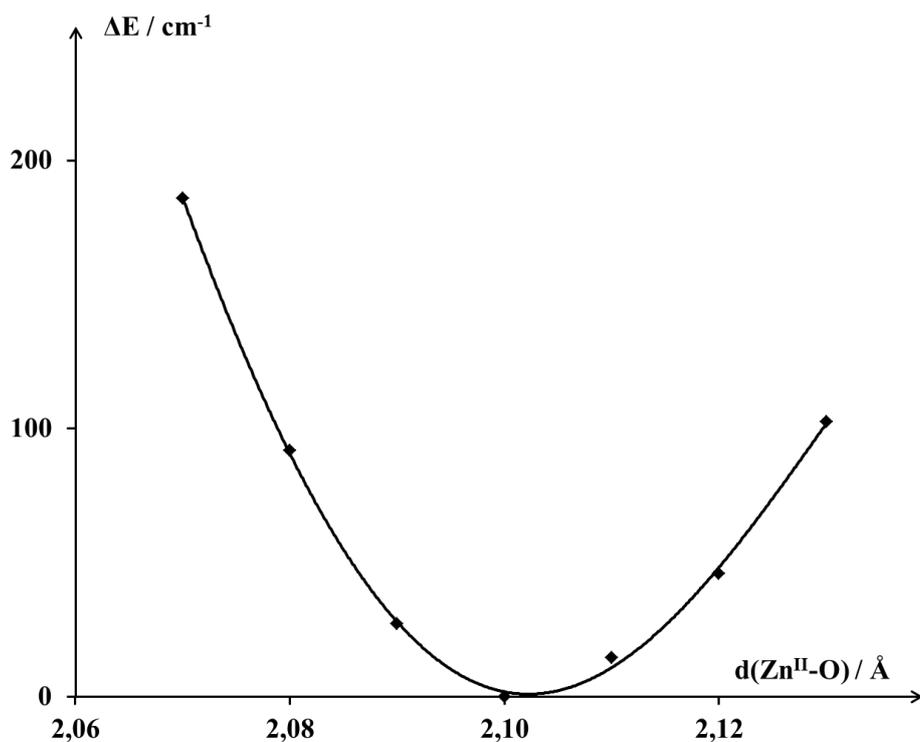


Figure A46 – Évolution de l'énergie relative de l'état électronique fondamental en fonction de la distance $d(\text{Zn}^{\text{II}}-\text{O})$ dans le monomère $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$. Les énergies relatives sont données par rapport à la structure la plus stable.

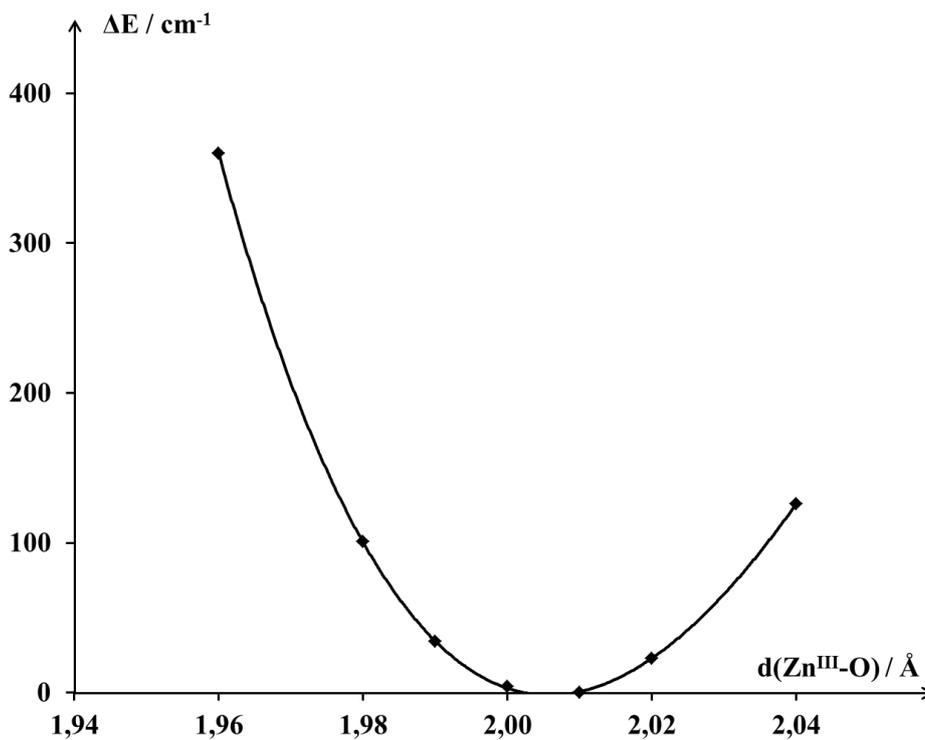


Figure A47 – Évolution de l'énergie relative de l'état électronique fondamental en fonction de la distance $d(\text{Zn}^{\text{III}}-\text{O})$ dans le monomère $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$. Les énergies relatives sont données par rapport à la structure la plus stable.

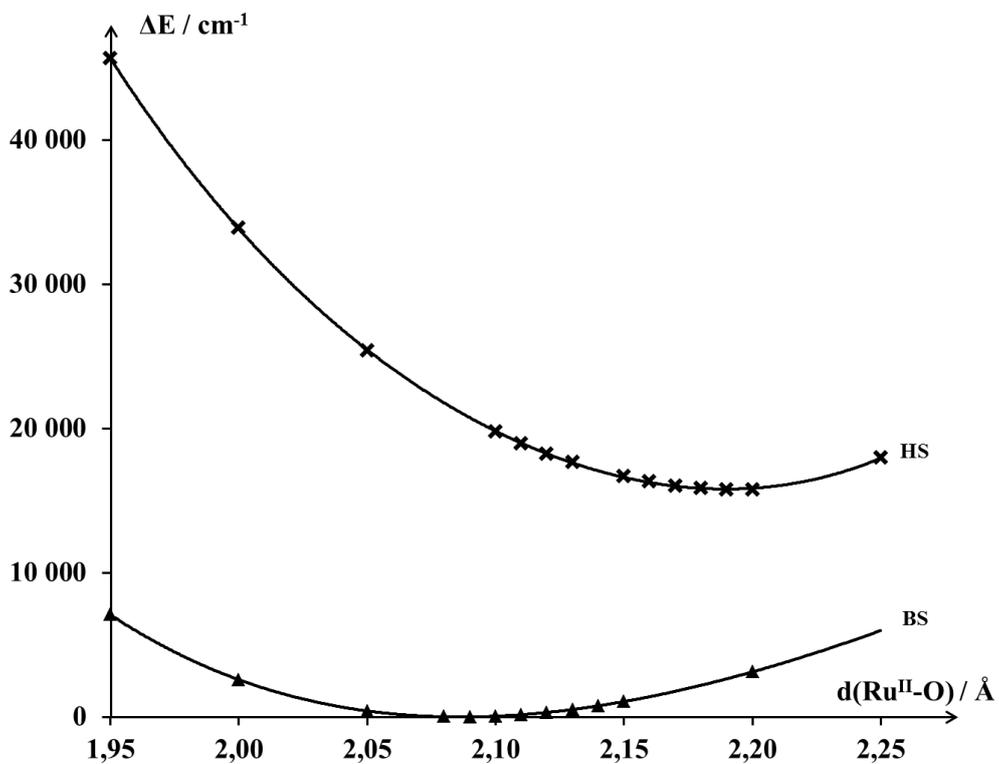


Figure A48 – Évolution de l'énergie relative des états HS (✕) et BS (▲) de plus basse énergie en fonction de la distance $d(\text{Ru}^{\text{II}}-\text{O})$ dans le monomère $[\text{Ru}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$. Les énergies relatives sont données par rapport à la structure la plus stable.

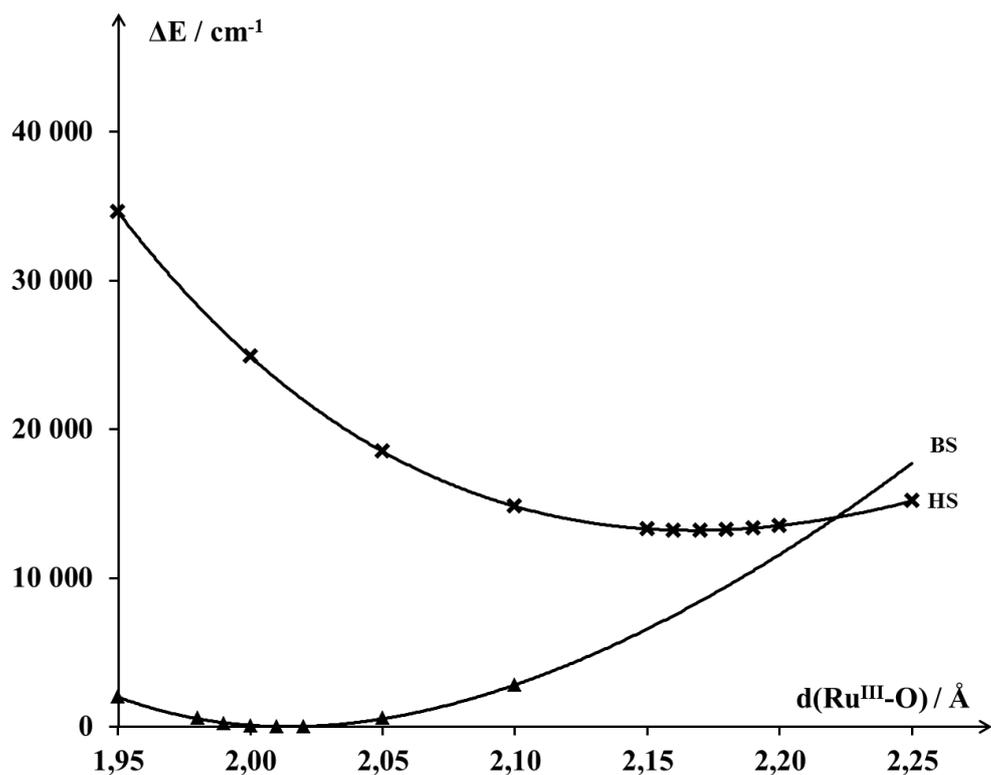


Figure A49 – Évolution de l'énergie relative des états HS (✕) et BS (▲) de plus basse énergie en fonction de la distance $d(\text{Ru}^{\text{III}}-\text{O})$ dans le monomère $[\text{Ru}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$. Les énergies relatives sont données par rapport à la structure la plus stable.

III. Optimisation de la distance d(M-N) dans la série $[\text{M}(\text{NCH})_6]^{k+}$

Les distances d(M-N) dans la série $[\text{M}(\text{NCH})_6]^{k+}$ ont été optimisées par relaxation isotrope du polyèdre de coordination $\{\text{MN}_6\}$, de la même manière que pour les monomères $[\text{Co}(\text{NCH})_6]^{k+}$ (voir le texte principal, Figure 27). Les distances d(M-N) optimisées de cette manière sont résumées dans le texte principal (Tableau 4). Cette annexe présente les courbes d'énergie potentielle obtenues pour les monomères $[\text{V}(\text{NCH})_6]^{k+}$ (Figure A50), $[\text{Cr}(\text{NCH})_6]^{k+}$ (Figure A51), $[\text{Mn}(\text{NCH})_6]^{k+}$ (Figure A52), $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{k+}$ (Figure A53), $[\text{Ni}(\text{NCH})_6]^{k+}$ (Figure A54), $[\text{Cu}(\text{NCH})_6]^{k+}$ (Figure A55), $[\text{Zn}(\text{NCH})_6]^{k+}$ (Figure A56) et $[\text{Ru}(\text{NCH})_6]^{k+}$ (Figure A57).

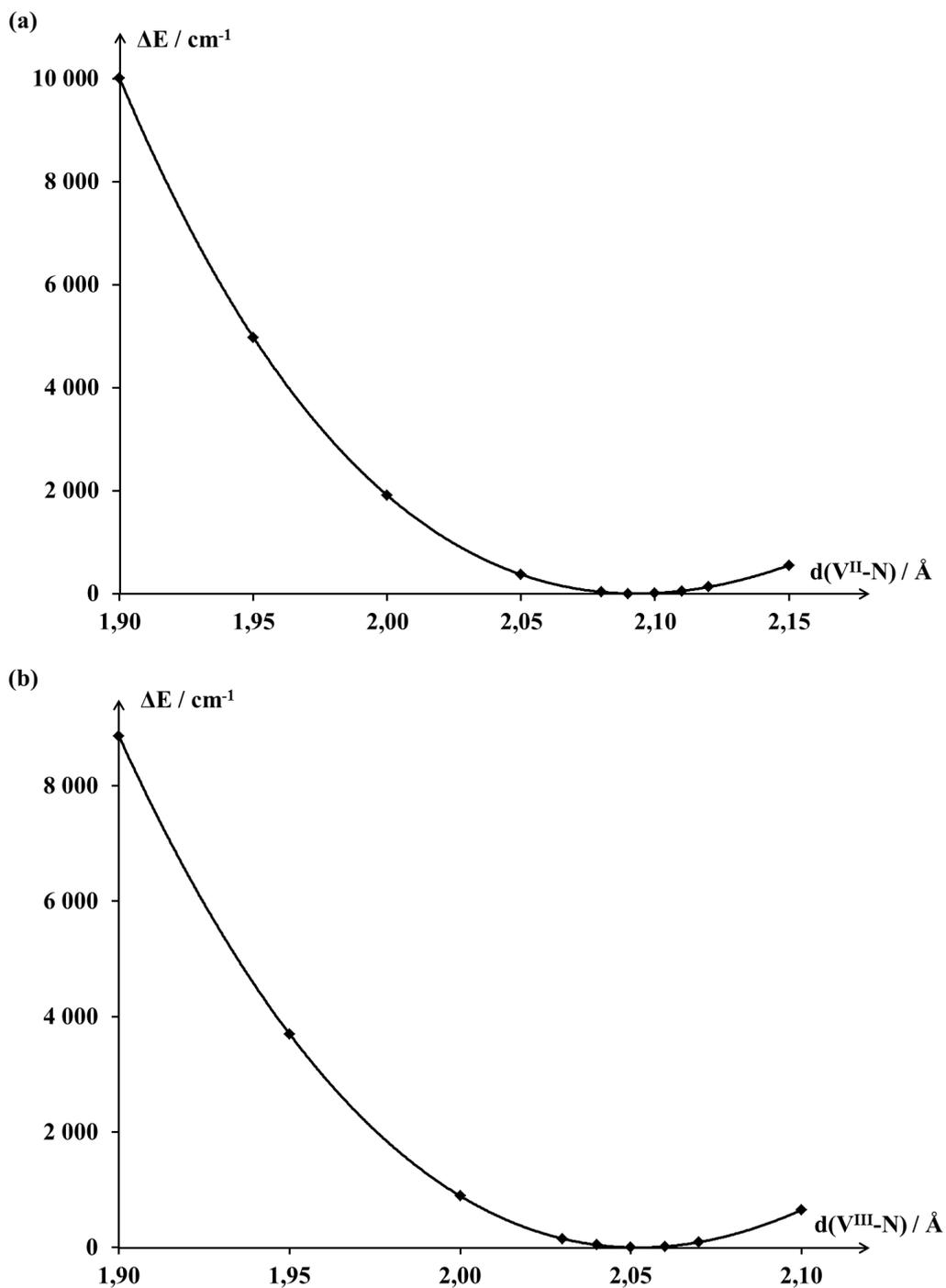


Figure A50 – Évolution de l'énergie relative de l'état électronique fondamental en fonction de la distance $d(\text{V-N})$ dans les monomères $[\text{V}(\text{NCH})_6]^{k+}$. Les énergies relatives sont données par rapport à la structure la plus stable. (a) $k = 2$; (b) $k = 3$.

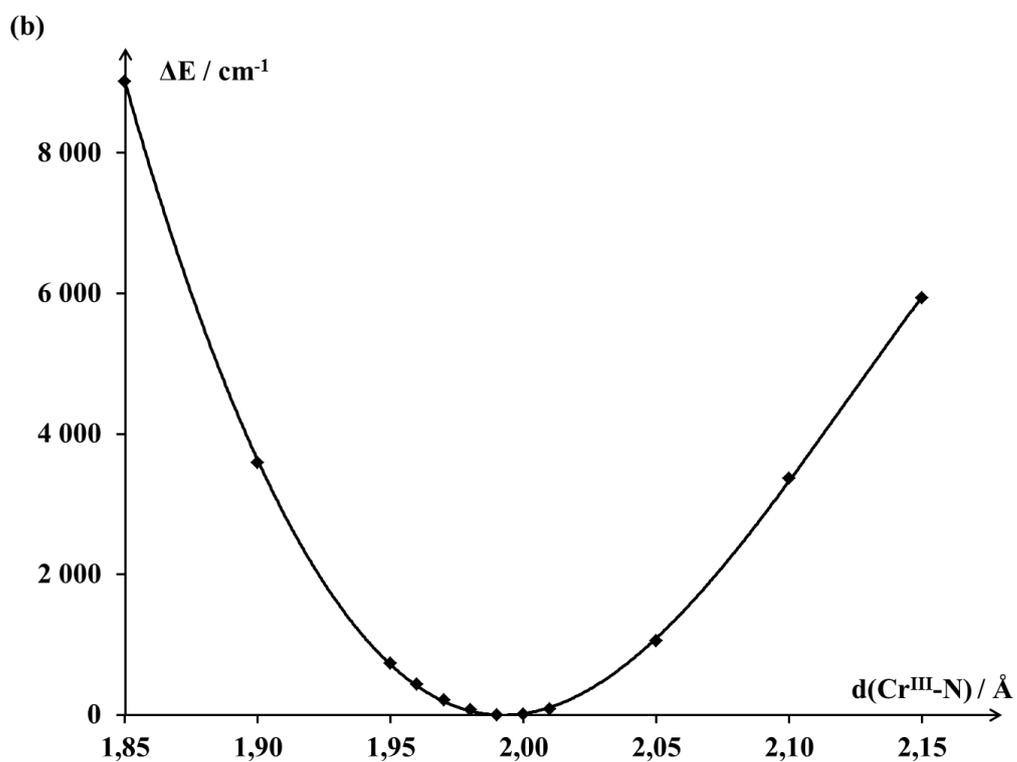
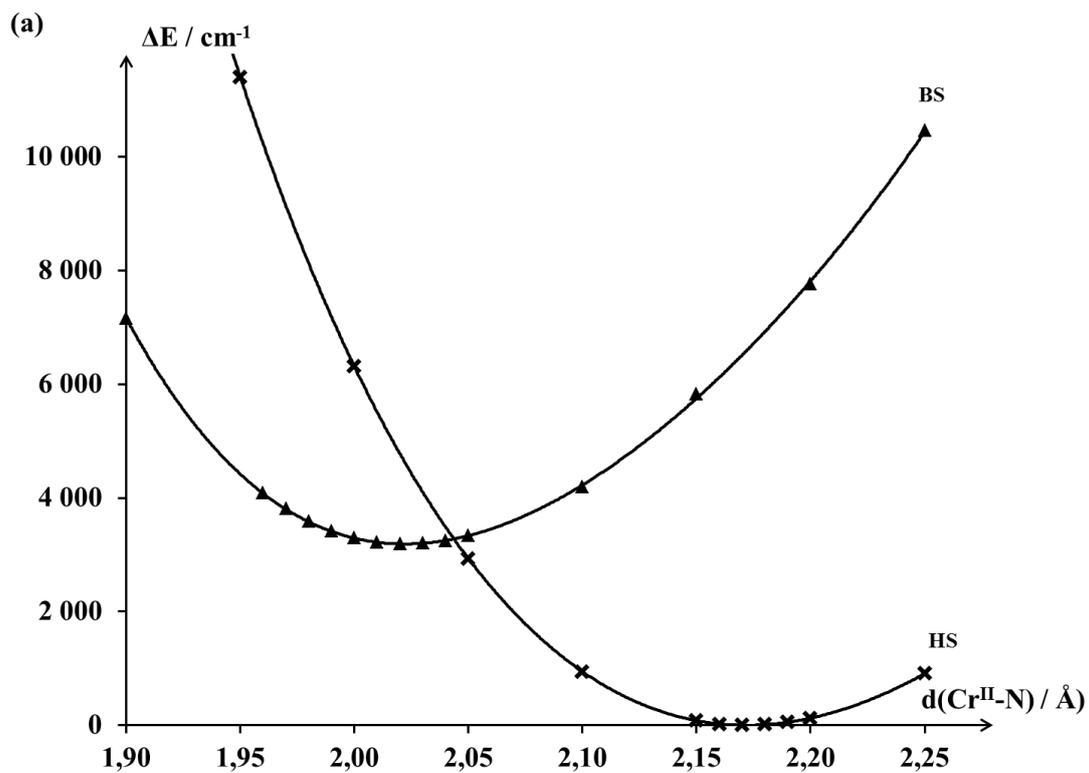


Figure A51 – Évolution de l'énergie relative des états HS (✕) et BS (▲) de plus basse énergie en fonction de la distance $d(\text{Cr}-\text{N})$ dans les monomères $[\text{Cr}(\text{NCH})_6]^{k+}$. Les énergies relatives sont données par rapport à la structure la plus stable. (a) $k = 2$; (b) $k = 3$.

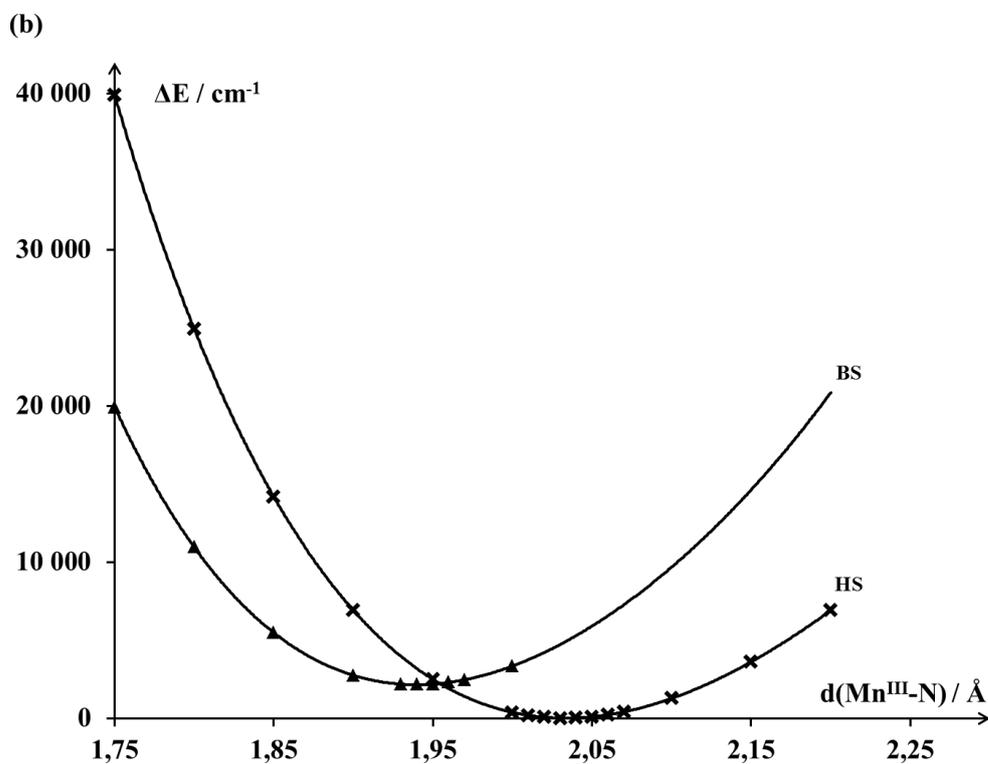
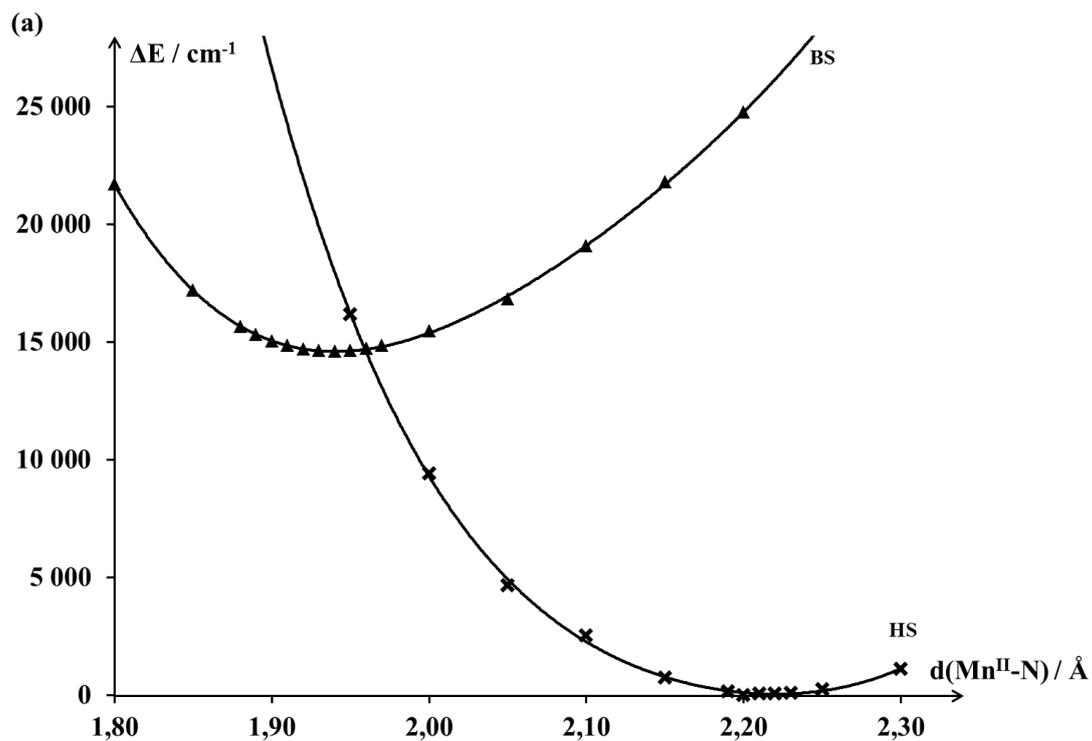


Figure A52 – Évolution de l'énergie relative des états HS (✕) et BS (▲) de plus basse énergie en fonction de la distance $d(\text{Mn}-\text{N})$ dans les monomères $[\text{Mn}(\text{NCH})_6]^{k+}$. Les énergies relatives sont données par rapport à la structure la plus stable. (a) $k = 2$; (b) $k = 3$.

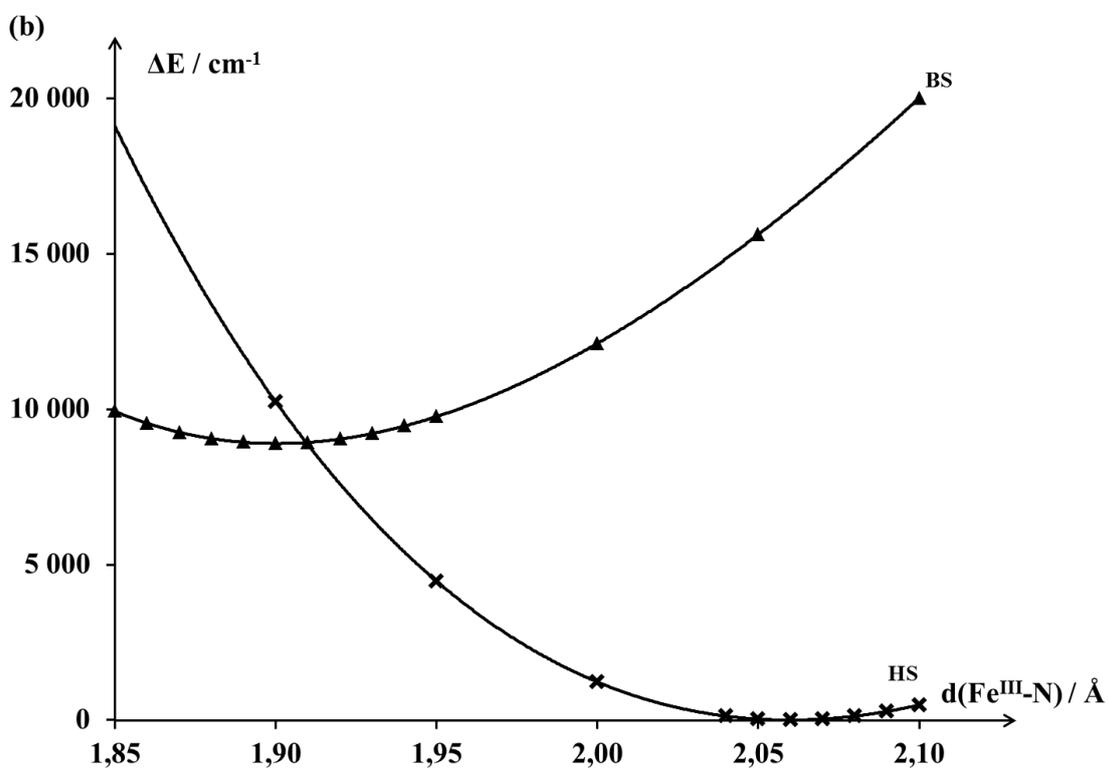
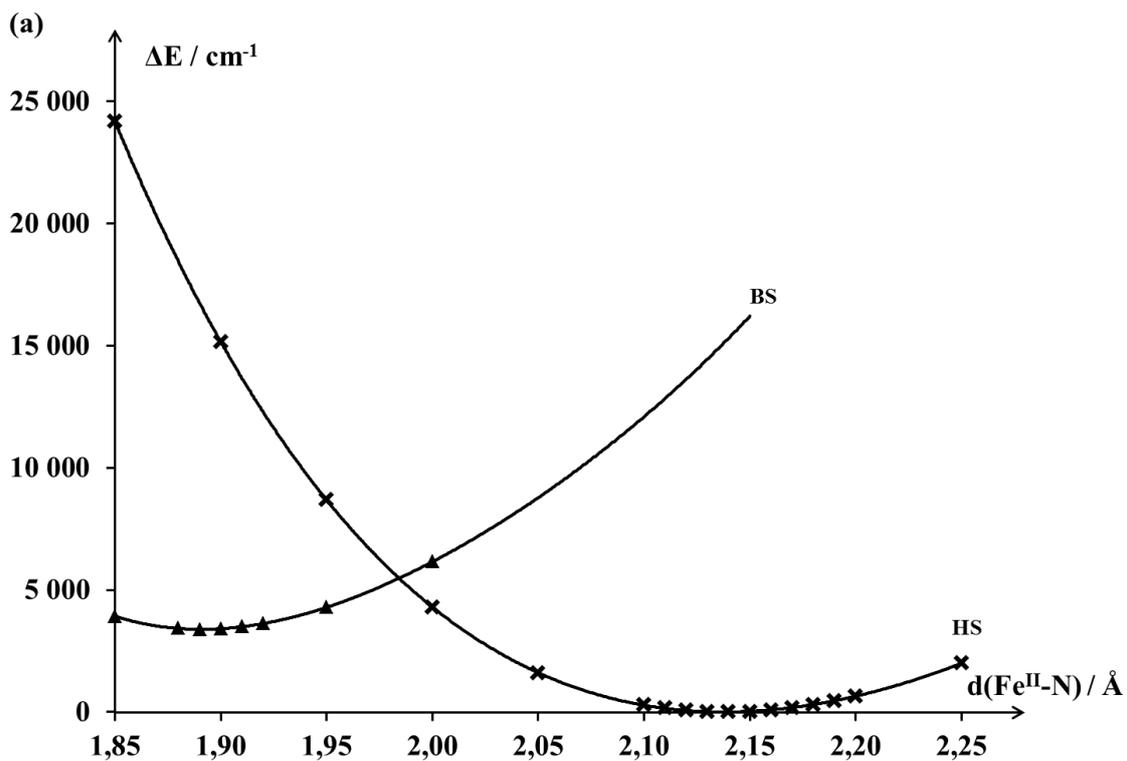


Figure A53 – Évolution de l'énergie relative des états HS (✕) et BS (▲) de plus basse énergie en fonction de la distance $d(\text{Fe}-\text{N})$ dans les monomères $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{k+}$. Les énergies relatives sont données par rapport à la structure la plus stable. (a) $k = 2$; (b) $k = 3$.

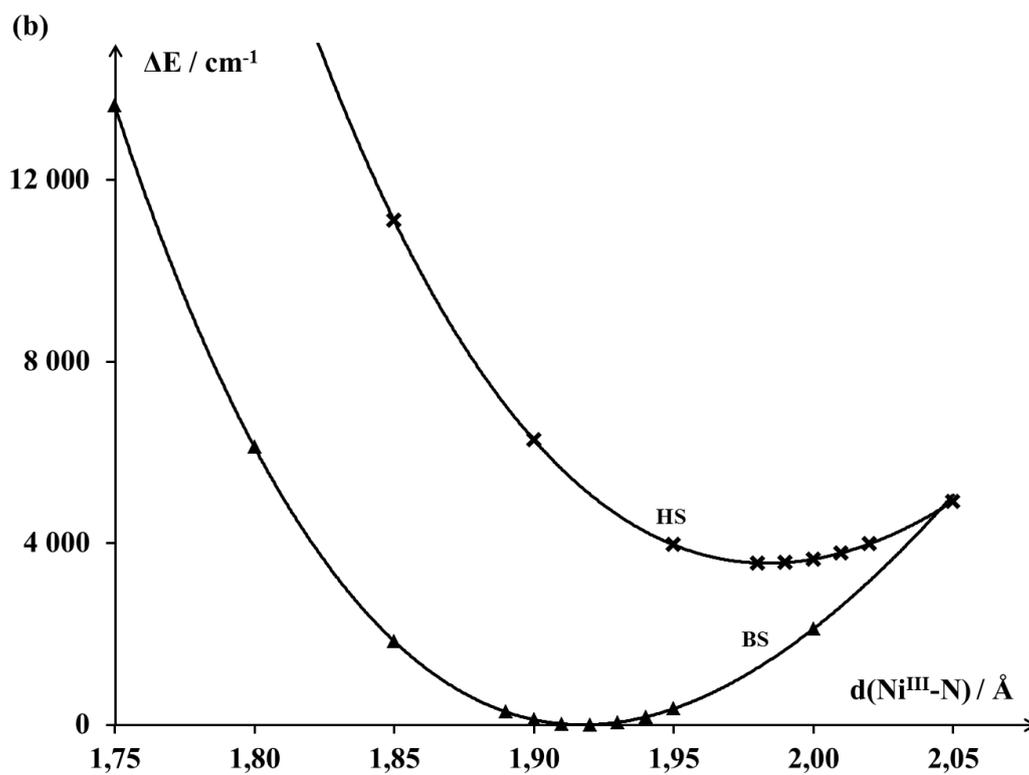
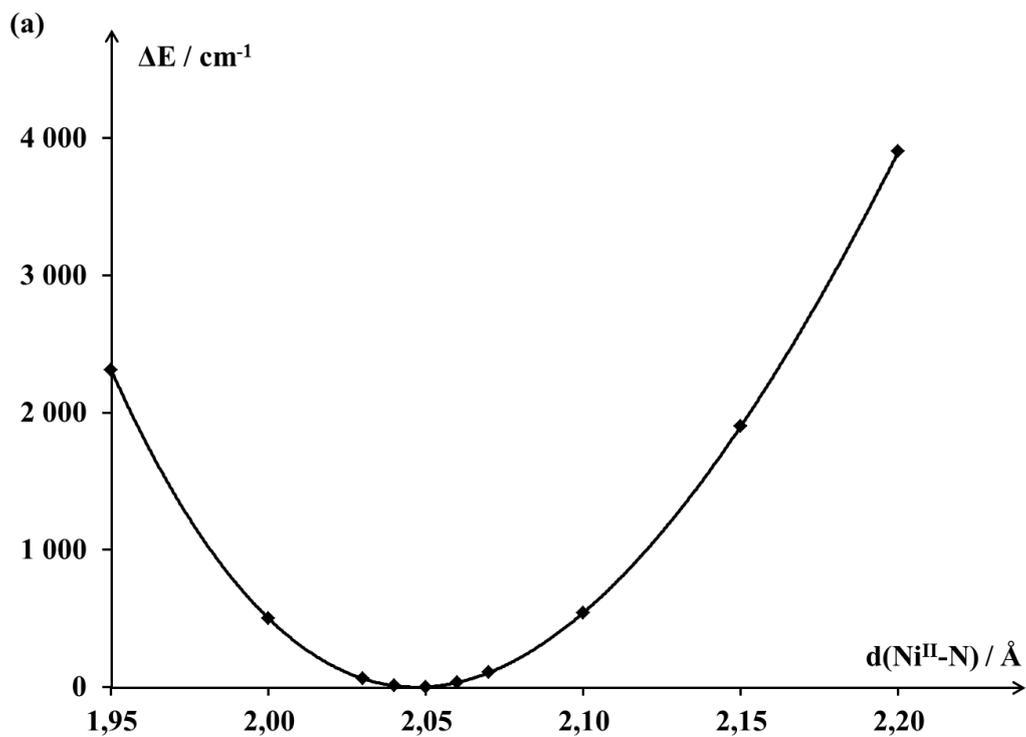


Figure A54 – Évolution de l'énergie relative des états HS (✕) et BS (▲) de plus basse énergie en fonction de la distance $d(\text{Ni}-\text{N})$ dans les monomères $[\text{Ni}(\text{NCH})_6]^{k+}$. Les énergies relatives sont données par rapport à la structure la plus stable. (a) $k = 2$; (b) $k = 3$.

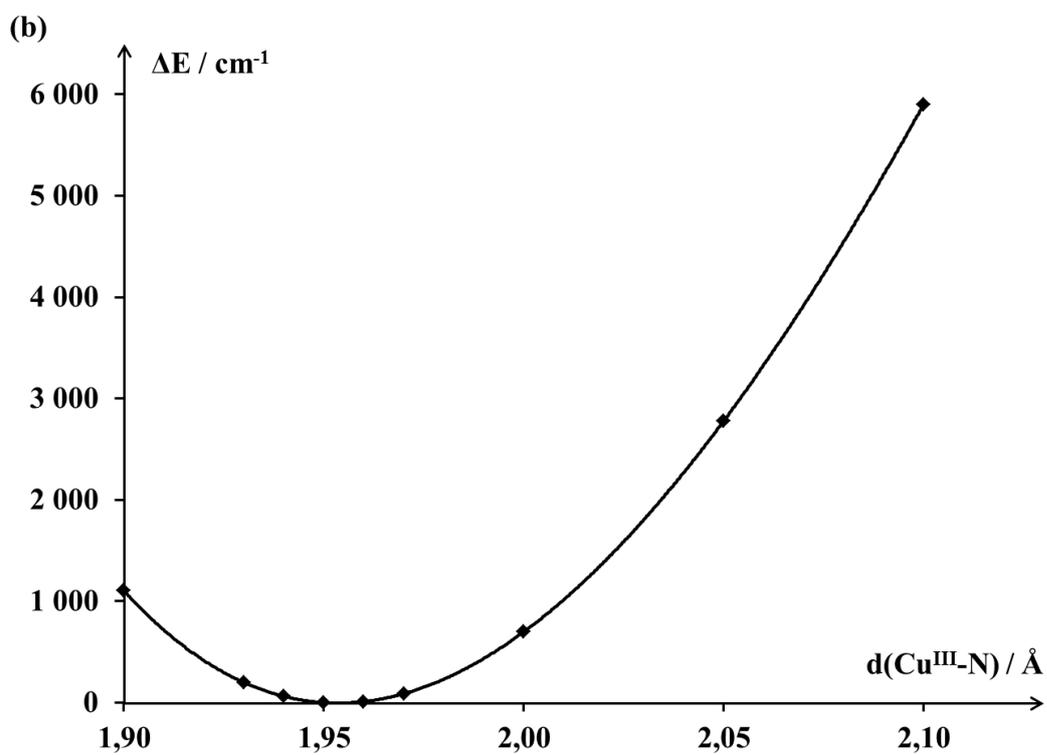
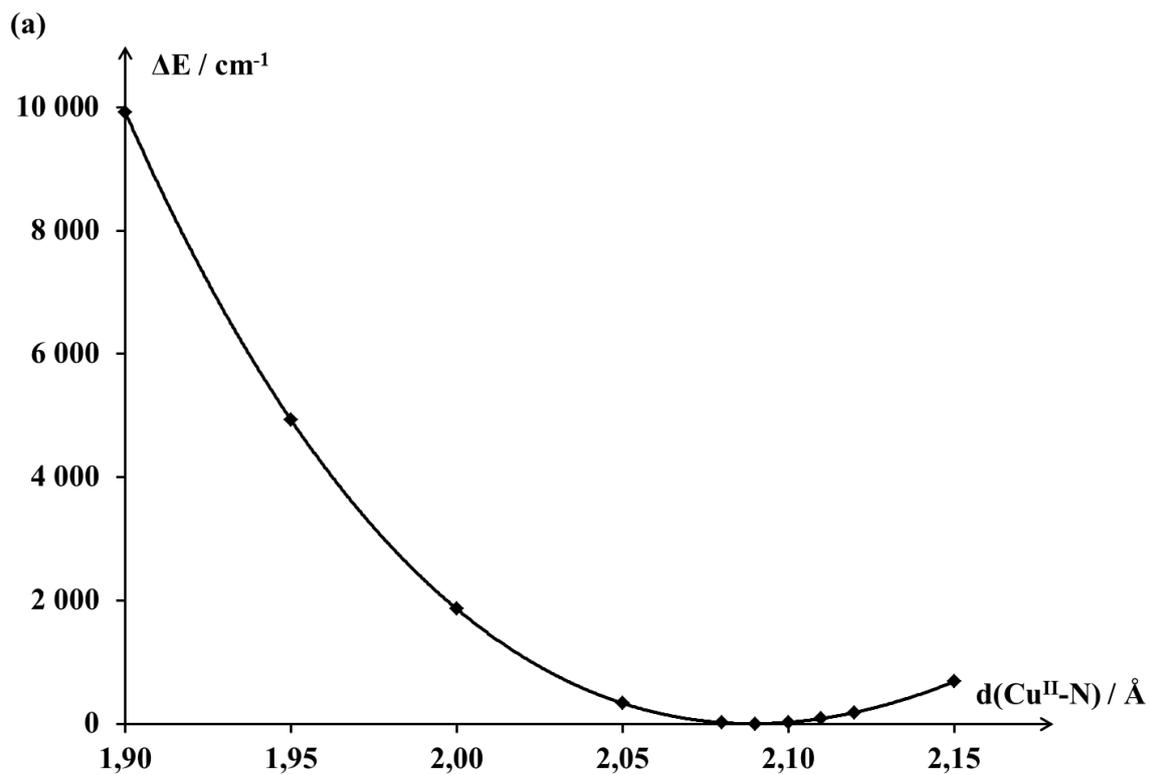


Figure A55 – Évolution de l'énergie relative de l'état électronique fondamental en fonction de la distance $d(\text{Cu}-\text{N})$ dans les monomères $[\text{Cu}(\text{NCH})_6]^{k+}$. Les énergies relatives sont données par rapport à la structure la plus stable. (a) $k = 2$; (b) $k = 3$.

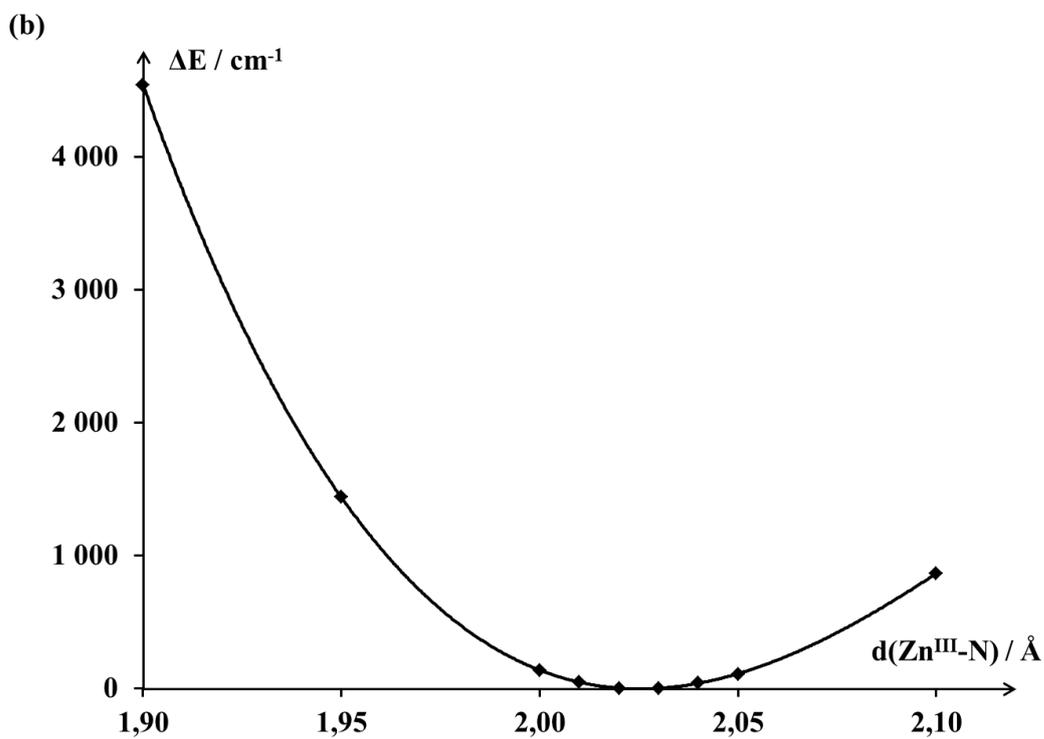
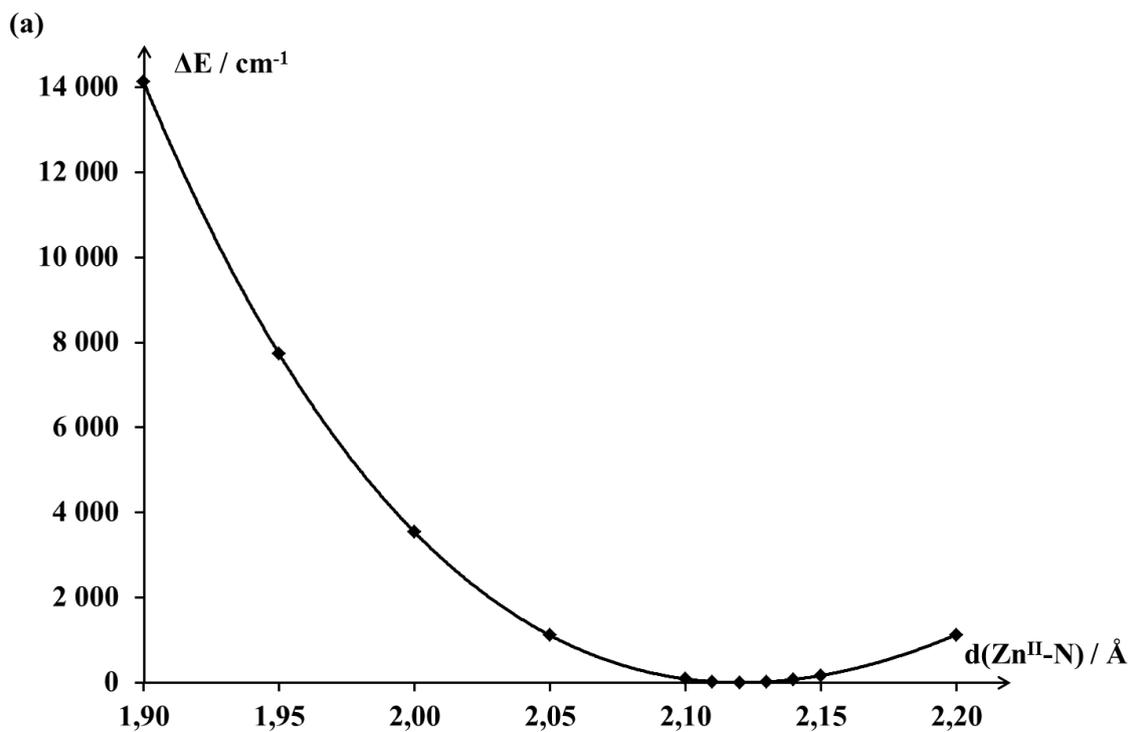


Figure A56 – Évolution de l'énergie relative de l'état électronique fondamental en fonction de la distance $d(\text{Zn}-\text{N})$ dans les monomères $[\text{Zn}(\text{NCH})_6]^{k+}$. Les énergies relatives sont données par rapport à la structure la plus stable. (a) $k = 2$; (b) $k = 3$.

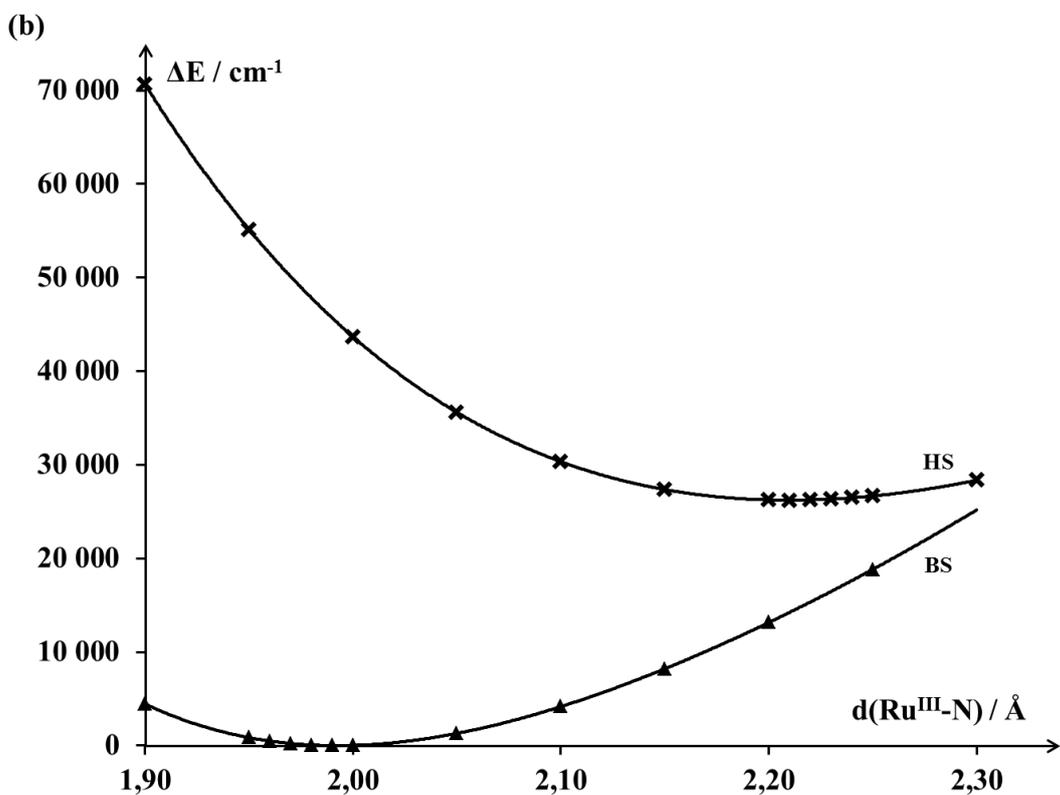
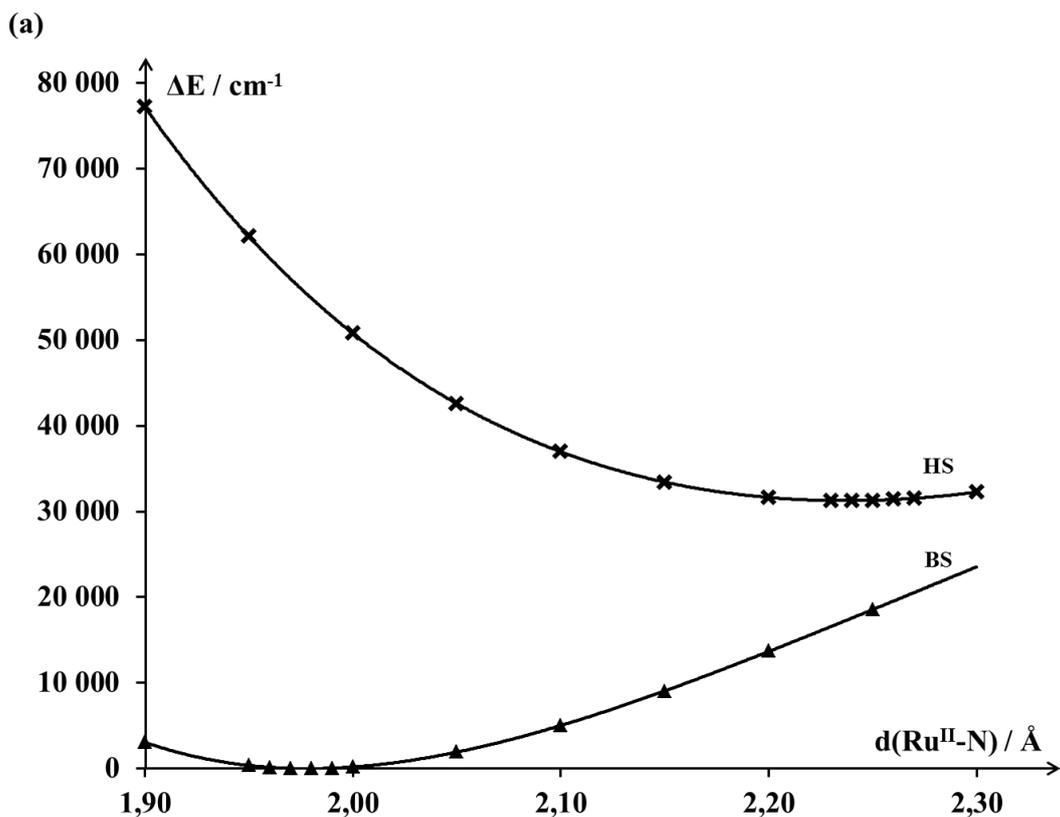


Figure A57 – Évolution de l'énergie relative des états HS (✕) et BS (▲) de plus basse énergie en fonction de la distance $d(\text{Ru}-\text{N})$ dans les monomères $[\text{Ru}(\text{NCH})_6]^{k+}$. Les énergies relatives sont données par rapport à la structure la plus stable. (a) $k = 2$; (b) $k = 3$.

Publications

Microscopic origin for multistability in a photomagnetic CoFe Prussian blue analogue

J. Lejeune, J.-D. Cafun, G. Fornasieri, J.-B. Brubach, G. Creff, P. Roy, A. Bleuzen

Eur. J. Inorg. Chem. **2012**, 3980-3983

DOI : 10.1002/ejic.201200746

Microscopic Origin for Multistability in a Photomagnetic CoFe Prussian Blue Analogue

Julien Lejeune,^[a] Jean-Daniel Cafun,^[b] Giulia Fornasieri,^[a] Jean-Blaise Brubach,^[b] Gaëlle Creff,^[b] Pascale Roy,^[a,b] and Anne Bleuzen*^[a]

Keywords: Prussian blue analogues / IR spectroscopy / Multistability / Cobalt / Iron / Photomagnetism

Switchable compounds attract growing interest, as they offer promising perspectives for high-density storage applications. Much effort has been invested in understanding the mechanisms involved in such properties, in order to prepare systems that are suitable for real applications. Compounds exhibiting an electronic transition that can be triggered by an external stimulus have been extensively studied. While most studies describe the switching properties of such systems in terms of a two-state model, the existence of multistability in switchable systems remains a controversial topic. In this paper, we compare the thermally populated $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ and photoinduced $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$ states of the $\text{Na}_2\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3.3} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ Prussian blue analogue.

The comparison of the infrared spectroscopic data for the two $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ and $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$ states shows differences at a microscopic scale that cannot be explained in terms of a two-state model. These experimental data suggest a change in the coordination sphere of the sodium cation, which strongly supports a displacement of the sodium cation in the lattice between the two states. This direct evidence of several distinct CoFe states at an atomic level in this system highlights a new kind of multistability involving competitive metal-to-ligand interactions in a switchable compound.

Introduction

Switchable compounds have been attracting growing interest, as they offer promising perspectives for high-density storage applications. Much effort has been made to understand the mechanisms involved in such properties, in order to reach systems that are suitable for real applications. Compounds exhibiting an electronic transition that can be triggered by an external stimulus have been extensively studied,^[1] and particular attention has been paid to photoinduced electronic switches.^[2–4] Most studies describe their switching properties in terms of a two-state model involving a ground (low-temperature) state and an excited metastable state, which can be either thermally populated or light-induced.^[5,6] The control of the switching properties of these compounds can be chemically achieved by introducing or replacing counterions, solvent, or guest molecules.^[1,7,8] However, the existence of multistability in closed switchable systems made of crystallographically equivalent switching sites remains a controversial topic. While some studies point out symmetry breaking in spin transition sys-

tems,^[9–12] some other structural distortions remain unexplained in switchable coordination networks.^[13,14]

In this paper, we compare the thermally populated and photoinduced states of the $\text{Na}_2\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3.3} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ Prussian blue analogue (PBA) (labeled Na_2CoFe in the following). Na_2CoFe exhibits a thermally activated transition over the 220–280 K range from its ground state (called $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$ in the following), essentially composed of $\text{Co}^{\text{II}}(\text{LS})\text{--Fe}^{\text{II}}(\text{LS})$ pairs (LS: low spin), to a thermally populated state (called $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ in the following), essentially composed of $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})\text{--Fe}^{\text{III}}(\text{LS})$ pairs (HS: high spin).^[15,16] Na_2CoFe also exhibits a low-temperature photoinduced transition from the $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$ state to a metastable photoinduced state [called $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$ in the following], also essentially composed of $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})\text{--Fe}^{\text{III}}(\text{LS})$ pairs.^[15] The comparison of the IR spectroscopic data for the $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ and $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$ states shows differences at a microscopic scale that cannot be explained in terms of a two-state model. These experimental data suggest a change in the coordination sphere of the sodium cation, which can be explained by competitive interactions and different positions of the sodium cation, accounting for a new kind of multistability in a switchable compound.

Results and Discussion

The synthesis of Na_2CoFe has already been described elsewhere.^[15,16] This compound exhibits the well-known face-centered cubic structure of PBAs (Figure 1).^[17] The bi-

[a] Université Paris Sud and CNRS, UMR 8182 (ICMMO), Equipe de Chimie Inorganique, 91405 Orsay Cedex France
Fax: +33-1-69-15-47-54
E-mail: anne.bleuzen@u-psud.fr

[b] Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers Saint-Aubin, BP 48, 91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201200746>.

metallic network is composed of $\{\text{Co-N}\equiv\text{C-Fe}\}$ linkages, in which each octahedral $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ entity is surrounded by six cobalt cations. Because of the presence of $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ vacancies, each cobalt cation has a pseudo-octahedral mean coordination sphere of five $\{\text{NC-Fe}\}$ linkages and one water molecule. Additional zeolite water molecules and alkali cations are present in the structure. Results obtained from macroscopic measurements point toward similar bimetallic networks in both the $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ and $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$ states (Supporting Information, Section S1).^[15,17]

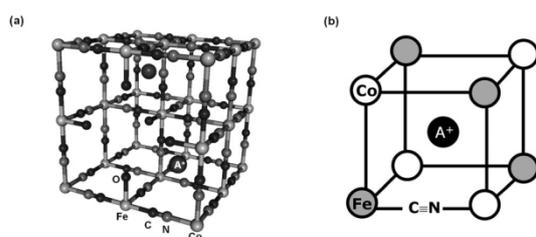


Figure 1. (a) Scheme of the unit cell of CoFe PBAs (A^+ is an alkali cation). Zeolite water molecules and hydrogen atoms are omitted for clarity; (b) simplified representation of a $\{\text{Co}_4\text{Fe}_4\}$ fragment with an alkali cation at the center of the octant.

IR spectroscopy allows probing most chemical bonds at a microscopic scale. IR spectra of Na_2CoFe were recorded at 300 K in the $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ state and at 50 K in the photoexcited $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$ state. Probed bonds are bridging $\text{C}\equiv\text{N}$ (Figure 2a), metal–ligand ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{-C}$ and $\text{Co}^{\text{II}}\text{-N}$; Figures 2b and 2c), and O-H bonds (in water molecules; Figure 2d). The $\nu\{\text{C}\equiv\text{N}\}$ vibration band is usually exploited as a probe of the electronic state of the system.^[18,19] It indicates that the $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ and $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$ states under study are essentially composed of $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ pairs and contain very few residual $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ pairs and similar $\{\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}\text{ pairs}\}/\{\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}\text{ pairs}\}$ ratios (Supporting Information, Sections S1 and S2).^[18,19]

The $\nu\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{-C}\}$ vibration band is located in the 350–500 cm^{-1} frequency range for CoFe PBAs (Supporting Information, Section S3).^[20] It shows a single symmetrical, well-defined peak for both the $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ and the $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$ states of Na_2CoFe , which is consistent with octahedral $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ entities. The shift of the $\nu\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{-C}\}$ vibration band is quite small (4 cm^{-1}) and can be explained in terms of the thermal contraction of the lattice (in line with EDX; Supporting Information, Section S1).^[17]

The $\nu\{\text{Co}^{\text{II}}\text{-N}\}$ vibration is located in the 175–275 cm^{-1} range for CoFe PBAs (Supporting Information, Section S3).^[21] This band shows two distinct contributions in both the $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ and $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$ states of Na_2CoFe . This split $\nu\{\text{Co}^{\text{II}}\text{-N}\}$ vibration band reveals the existence of two different kinds of $\text{Co}^{\text{II}}\text{-N}$ bonds in the system. Such a splitting is absent from the spectrum of the rubidium derivative of the same stoichiometry as Na_2CoFe , which presents the

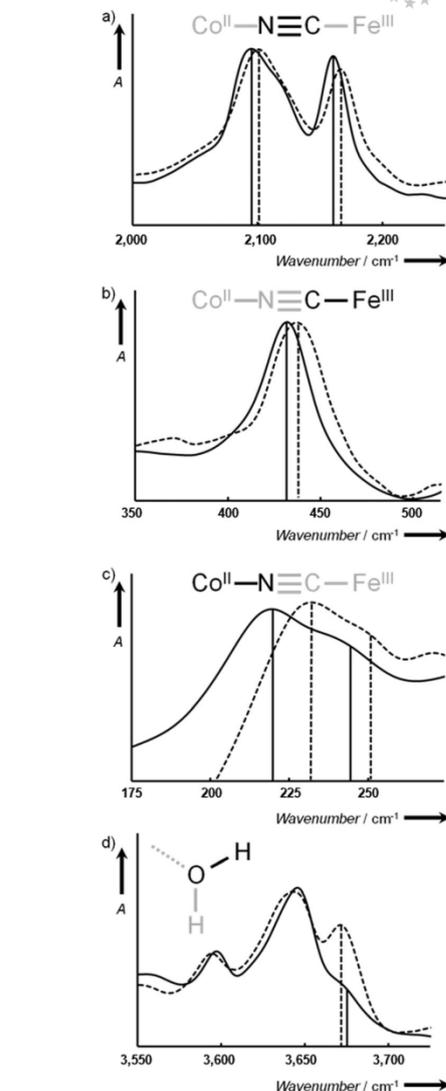


Figure 2. IR spectra of Na_2CoFe in the states $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ (—) ($T = 300$ K) and $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})^*$ (---) ($T = 50$ K): (a) in the $\nu\{\text{C}\equiv\text{N}\}$ region (2000–2250 cm^{-1}), (b) in the $\nu\{\text{Fe}^{\text{III}}\text{-C}\}$ region (350–500 cm^{-1}), (c) in the $\nu\{\text{Co}^{\text{II}}\text{-N}\}$ region (175–275 cm^{-1}), (d) in the $\nu\{\text{O-H}\}$ region (3550–3700 cm^{-1}).

same CoFe bimetallic network as Na_2CoFe but only differs in the nature of the alkali cation (Supporting Information, Section S4). Consequently, this splitting reveals interactions between the sodium cations and some of the bridging cyanide groups. These alkali–cyanide interactions compete with the cobalt–cyanide interactions at the N side of the bridging cyanides,^[22] and the two contributions to the $\nu\{\text{Co}^{\text{II}}\text{-N}\}$ vibration band can be assigned to “perturbed”

Co^{II}-N bonds, relative to Co^{II} cations bound to cyanide bridges interacting with a sodium cation, and to “unperturbed” Co^{II}-N bonds where the cyanide bridges do not interact with an alkali cation. Such an interaction between the alkali cation and the cyanide bridge is reminiscent of the interplay between large metallic cations (alkali, rare-earth, etc.) and oxygen bridges in perovskite oxides.^[2,3]

The magnitude of the splitting of the $\nu\{\text{Co}^{\text{II}}\text{-N}\}$ vibration band is different for the two states and cannot be assigned to a thermal effect only (Supporting Information, Section S5). The magnitude of this splitting, directly related to the strength of the interaction between the alkali cation and the cyanide, suggests a weaker interaction between the sodium cation and the bimetallic network in the (Co^{II}Fe^{III})^{*} state with respect to that in the Co^{II}Fe^{III} state, the magnitude of the splitting of the $\nu\{\text{Co}^{\text{II}}\text{-N}\}$ vibration band being larger in the latter.

In addition to the broad bands over the 3000–3500 cm⁻¹ range, related to water molecules involved in networks of hydrogen bonds, the $\nu\{\text{O-H}\}$ region exhibits very narrow peaks over the 3550–3700 cm⁻¹ range (Supporting Information, Section S6).^[24,25] The band at 3675 cm⁻¹, assigned to the $\nu\{\text{O-H}\}$ vibration of water molecules bound to a sodium cation (Supporting Information, Sections S6 and S7), is significantly more intense in the (Co^{II}Fe^{III})^{*} state than in the Co^{II}Fe^{III} state. The increase in intensity of this band suggests an increase in the number of water molecules bound to the sodium cations^[26] in the (Co^{II}Fe^{III})^{*} state with respect to that in the Co^{II}Fe^{III} state (the number of sodium cations being the same in both states). These observations also support a change in the coordination sphere of the sodium cations.

Neither thermal effects nor partial electronic transition can fully explain the differences between the IR spectra of the Co^{II}Fe^{III} and (Co^{II}Fe^{III})^{*} states. IR spectroscopic data corresponding to the Co^{II}-N and O-H bonds indicate a change in the coordination sphere of the sodium cation. The interaction between the sodium cation and the cyanide is stronger, and the coordination sphere of the sodium cation contains fewer water molecules in the Co^{II}Fe^{III} state than in the (Co^{II}Fe^{III})^{*} state.

On the basis of (1) the interstitial volume available in CoFe PBAs, (2) the sodium–ligand distances experimentally observed,^[27] and (3) the alternative positioning out of the center of the octants for the alkali cations proposed in the literature,^[22,28] we propose to explain the different Na₂CoFe IR spectroscopic features in terms of the different positioning of the sodium cation in the two states, Co^{II}Fe^{III} and (Co^{II}Fe^{III})^{*}, as schematized in Figure 3. In the proposed structure for the Co^{II}Fe^{III} state, the sodium cation “strongly” interacts with three cyanide bridges and a single water molecule in a pseudo-tetrahedral environment, while it interacts less strongly with four cyanide bridges and two water molecules in a pseudo-octahedral environment in the (Co^{II}Fe^{III})^{*} state. The change in the position of the sodium cation suggests a displacement of the alkali cation in between the two states. Work is in progress to further characterize the coordination sphere of the sodium cations.

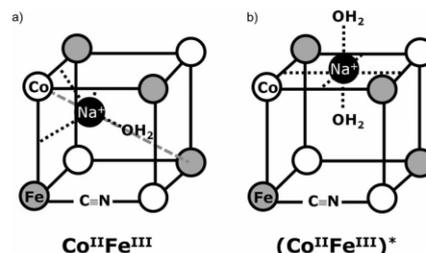


Figure 3. Schematic representation of the positioning of the sodium cation in a {Co₄Fe₄} octant in (a) the Co^{II}Fe^{III} state (pseudo-tetrahedral coordination sphere for the sodium cation) and (b) the (Co^{II}Fe^{III})^{*} state (pseudo-octahedral coordination sphere for the sodium cation). Sodium–cyanide interactions are schematized by dashed black lines.

Conclusions

The Co^{II}Fe^{III} and (Co^{II}Fe^{III})^{*} states of the Na₂CoFe PBA have been studied at a microscopic scale by using IR spectroscopy. Differences in the coordination sphere of the sodium cations have been pointed out, indicating the existence of two distinct states: a thermally populated Co^{II}Fe^{III} state and a photoinduced (Co^{II}Fe^{III})^{*} state. These experimental observations strongly support a displacement of the sodium cation in the lattice between these two states. This direct evidence of several distinct CoFe states at an atomic level in Na₂CoFe highlights a new kind of multistability involving competitive metal-to-ligand interactions in a switchable compound.

Experimental Section

The synthesis of Na₂CoFe is already described elsewhere.^[15,16] IR/THz measurements were carried out at the AILES beamline at synchrotron SOLEIL (France). The IR/THz experimental set-up is described elsewhere.^[29] All THz measurements were performed in the transmission mode by using a Bruker IFS 125 Fourier transform interferometer through the sample powder dispersed in Nujol and held between two diamond windows. The transmission spectra were obtained by dividing the signal (*I*) by the signal transmitted through pure Nujol (*I*₀). All IR spectra are presented as absorbance [*A* = ln(*I*/*I*₀)] as a function of the incident wavenumbers ω . Irradiations have been performed with a Raman green laser (λ = 532 nm; *P* = 100 mW).

Supporting Information (see footnote on the first page of this article): Macroscopic characterization of Na₂CoFe, IR spectrum of Na₂CoFe in the $\nu\{\text{C}\equiv\text{N}\}$ spectral range, assignment of the $\nu\{\text{Co-N}\}$ and $\nu\{\text{Fe-C}\}$ vibration bands in Rb₂CoFe, $\nu\{\text{Co}^{\text{II}}\text{-N}\}$ vibration band in the Rb₂CoFe PBA, splitting of the $\nu\{\text{Co}^{\text{II}}\text{-N}\}$ vibration band in Na₂CoFe, assignment of the $\nu\{\text{O-H}\}$ vibration band in the {Co^{III}(-OH₂)} entities, $\nu\{\text{O-H}\}$ vibration band in Rb₂CoFe and Cs₂CoFe.

Acknowledgments

This research was carried out with the support of the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), the University

Paris-Sud, MAGMANet (NMP3-CT-2005-515767), and the Group de Recherche Magnétisme et Commutation Moléculaires (GDR MCM).

- [1] P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2024–2054.
- [2] S. Decurtins, P. Gütllich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2174–2178.
- [3] J.-F. Létard, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2550–2559.
- [4] O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science* **1996**, *272*, 704–705.
- [5] N. Shimamoto, S.-I. Ohkoshi, O. Sato, K. Hashimoto, *Chem. Lett.* **2002**, *31*, 486–487.
- [6] S. Bonhommeau, G. Molnár, A. Galet, A. Zwick, J.-A. Real, J. J. McGarvey, A. Bousseksou, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4137; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4069–4073.
- [7] D. Siretanu, D. Li, L. Buisson, D. M. Bassani, S. M. Holmes, C. Mathonière, R. Clérac, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11704–11708.
- [8] M. Ohba, K. Yoneda, G. Agustí, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4861; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4767–4771.
- [9] N. Bréfuel, H. Watanabe, L. Toupet, J. Come, N. Matsumoto, E. Collet, K. Tanaka, J.-P. Tuchagues, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9468; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9304–9307.
- [10] a) M. Buron-Le-Cointe, N. Ould Moussa, E. Trzop, A. Moréac, G. Molnár, L. Toupet, A. Bousseksou, J.-F. Létard, G. S. Matouzenko, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 214106; b) M. Griffin, S. Shakespeare, H. J. Shepherd, C. J. Harding, J.-F. Létard, C. Desplanches, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, A. K. Powell, V. Mereacre, Y. Garcia, A. D. Naik, H. Müller-Bunz, G. G. Morgan, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 926; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 896–900.
- [11] H. J. Shepherd, S. Bonnet, Ph. Guionneau, S. Bedoui, G. Garbarino, W. Nicolazzi, A. Bousseksou, G. Molnár, *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 144107.
- [12] K. Bhar, S. Khan, J. S. Costa, J. Ribas, O. Roubeau, P. Mitra, B. K. Ghosh, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2184; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2142–2145.
- [13] I. Maurin, D. Chernyshov, F. Varret, A. Bleuzen, H. Tokoro, K. Hashimoto, S.-I. Ohkoshi, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 064420.
- [14] Ch. Chong, M. Itoi, K. Boukheddaden, E. Codjovi, A. Rotaru, F. Varret, F. A. Frye, D. R. Talham, I. Maurin, D. Chernyshov, M. Castro, *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 144102.
- [15] R. Le Bris, J.-D. Cafun, C. Mathonière, A. Bleuzen, J.-F. Létard, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1255–1261.
- [16] J.-D. Cafun, G. Champion, M.-A. Arrio, Ch. Cartier dit Moulin, A. Bleuzen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11552–11559.
- [17] V. Escax, A. Bleuzen, J.-P. Itié, P. Münsch, F. Varret, M. Verdager, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4763–4767.
- [18] O. Sato, Y. Einaga, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4405–4412.
- [19] N. Shimamoto, S.-I. Ohkoshi, O. Sato, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 678–684.
- [20] I. Nakagawa, T. Shimanouchi, *Spectrochim. Acta* **1962**, *18*, 101–113.
- [21] K. H. Schmidt, A. Müller, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2183–2187.
- [22] J.-H. Her, P. W. Stephens, C. M. Kareis, J. G. Moore, K. S. Min, J.-W. Park, G. Bali, B. S. Kennon, J. S. Miller, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1524–1534.
- [23] P. M. Woodward, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1997**, *53*, 44–66.
- [24] J. Ceponkus, P. Uvdal, B. Nelander, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 3921–3926.
- [25] B. T. Darling, D. M. Dennison, *Phys. Rev.* **1940**, *57*, 128–139.
- [26] As the nature of this $\nu\{\text{O-H}\}$ vibration is similar in both states, the intensity of this band in the two states can be compared for quantitative analysis.
- [27] H. Ohtaki, T. Radnai, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1157–1204.
- [28] A. Bleuzen, V. Escax, A. Ferrier, F. Villain, M. Verdager, P. Münsch, J.-P. Itié, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3814; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3728–3731.
- [29] J.-B. Brubach, L. Manceron, M. Rouzières, O. Piralí, D. Balcon, F. Kwabia Tchana, V. Boudon, M. Tudorie, T. Huet, A. Cuisset, P. Roy, *AIP Conf. Proc.* **2010**, *1214*, 81–84.

Received: July 4, 2012

Published Online: July 31, 2012

Room-temperature photoinduced electron transfer in a Prussian blue analogue under hydrostatic pressure

J.-D. Cafun, J. Lejeune, F. Baudalet, P. Dumas, J.-P. Itié, A. Bleuzen

Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, 51, 9146-9148

DOI : 10.1002/anie.201203943

Room-Temperature Photoinduced Electron Transfer in a Prussian Blue Analogue under Hydrostatic Pressure **

Jean-Daniel Cafun, Julien Lejeune, François Baudalet, Paul Dumas, Jean-Paul Itié, and Anne Bleuzen*

The high technological demand for system miniaturization led to the “top-down” approach of the nanosciences. As the size of technological components progressively reaches that of the molecular level, the idea to use materials exhibiting intrinsically molecular properties becomes more and more appealing.^[1–6] The use of light is one of the most promising ways to control various physical properties of organic^[1], metal–organic, and coordination compounds^[2a,c–3,4,6c] and this type of control could have future applications in the elaboration of molecular memories and switching devices.

Among these compounds, coordination compounds that exhibit photoinduced charge transfers and/or spin transitions involving the metallic d orbitals can have the following attributes: stability over successive cycles, short addressing times associated with such electronic transitions, full reversibility, and chemical stability. Although the photomagnetic properties of these compounds appear to have great potential for technological applications, the low relaxation temperature of the metastable state and therefore the low working temperature strongly limits their use in practical applications. To date, very few methods for enabling the photomagnetic effect to function at room temperature have been proposed: in 2002 Shimamoto et al. discovered that the low-temperature phase could be phototransformed into the high-temperature phase within the broad thermal hysteresis loop of a sodium derivative of a CoFe Prussian blue analogue (PBA);^[7] later, Bozdag et al. reported a different kind of photomagnetic effect, which probably originates from a photoinduced structural distortion.^[8] Herein, we demonstrate, using synchrotron-based energy-dispersive X-ray absorption spectroscopy, that a room-temperature photoinduced $\text{Co}^{\text{III}}\text{–Fe}^{\text{II}} \rightarrow (\text{Co}^{\text{II}}\text{–Fe}^{\text{III}})^*$ electron transfer occurs in the pressure-induced $\text{Co}^{\text{III}}\text{–Fe}^{\text{II}}$ state of a CoFe PBA that contains very few alkali metal cations. The results suggest an original and rational means for achieving room-temperature photomagnetic effects. By identifying the chemical conditions that allow the optically-

triggered electronic switch to occur at room temperature, we have thus introduced a new perspective for the design of switchable materials at room temperature.

The face-centered cubic structure of CoFe PBAs can be represented by the chemical formula, $\text{A}_x\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{(8+x)/3}\square_{(4-x)/3}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, where \square represents intrinsic $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ vacancies, A is an alkali metal ion, and x is the number of alkali metal cations in one unit cell.^[9] In switchable CoFe PBAs, the ground and metastable excited states are composed of $\text{Co}^{\text{III}}(\text{LS})\text{–Fe}^{\text{II}}(\text{LS})$ and $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})\text{–Fe}^{\text{III}}(\text{LS})$ pairs, respectively (LS = low spin and HS = high spin).^[4a,10–12] Owing to the oxidation and spin-state changes of the Co ions, the photoinduced $\text{Co}^{\text{III}}\text{–Fe}^{\text{II}} \rightarrow (\text{Co}^{\text{II}}\text{–Fe}^{\text{III}})^*$ electron transfer is accompanied by both a lengthening of the Co–ligand bonds (Co–N) and, importantly, an increase in the cell parameter.^[10,11] In contrast to the structure of the Co coordination sphere, the structure of the $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ entities, which are composed of low-spin Fe ions and strong covalent bonds, in both states are very similar.^[11] A two-state model is usually used to explain the photomagnetic properties exhibited by CoFe PBAs (Figure 1).^[3c–e] Upon irradiation at low temperature, the $\text{Co}^{\text{III}}\text{–Fe}^{\text{II}}$ ground state is converted into an excited state of the same spin multiplicity; the excited state then relaxes to the $(\text{Co}^{\text{II}}\text{–Fe}^{\text{III}})^*$ metastable state. The lifetime and the thermal-relaxation temperature of the metastable state depend on the energy barrier ($E_{\text{B}1}$) between both states, that is, they depend on the relative position of the potential wells.

The horizontal positions of the potential-energy curves depend on structural parameters and are therefore difficult to

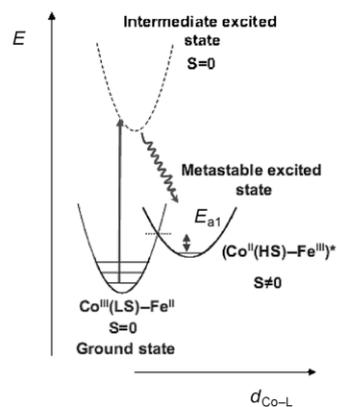


Figure 1. Schematic potential-energy curves of the $\text{Co}^{\text{III}}\text{–Fe}^{\text{II}}$ and $(\text{Co}^{\text{II}}\text{–Fe}^{\text{III}})^*$ states implied in the photomagnetic effect exhibited by CoFe PBAs ($d_{\text{Co–L}}$ represents the Co–ligand bond length).

[*] Dr. J.-D. Cafun, J. Lejeune, Prof. A. Bleuzen
Université Paris-Sud
Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d’Orsay-UMR 8182
Laboratoire de Chimie Inorganique, 91405 Orsay (France)
E-mail: anne.bleuzen@u-psud.fr

Dr. J.-D. Cafun, Dr. F. Baudalet, Dr. P. Dumas, Dr. J.-P. Itié
Synchrotron Soleil, L’Orme des Merisiers
St Aubin, 91192 Gif-sur-Yvette (France)

[**] We thank the CNRS, University Paris-Sud, the European Community (contract NMP3-CT-2005-515767 NoE “MAGMANET”), and the GDR (Magnétisme et Commutation Moléculaire) for financial support.

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201203943>.

tune. To control the switching properties in a rational way, it seems easier to tune the vertical energy gap between the two states. To increase the relaxation temperature, one has to increase the E_{a1} energy-barrier value. The relative energy levels of the $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ and $(\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}})^*$ states depend on the relative position of the potentials of the $\text{Co}^{\text{III/II}}$ and $\text{Fe}^{\text{III/II}}$ redox couples. Recently, we showed that these redox potentials depend on the transfer of electron density from the $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ entities to the Co ions along the Co–NC–Fe linkages.^[13a] A strengthening in the interactions between these two species usually lowers the potential of the $\text{Co}^{\text{III/II}}$ redox couple and stabilizes the $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ state.^[13] Therefore, to reduce the energy gap between the two states in photo-magnetic CoFe PBA, one has to weaken the interactions between the $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ entities and the Co ions.

This can be achieved through chemical means by decreasing the proportion of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ entities in the structure. Several years ago, we showed that it is indeed possible to control the relaxation temperature through chemical means in a series of cesium derivatives of chemical formula $\text{Cs}_x\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{(8+x)/3}\cdot n\text{H}_2\text{O}$. When the proportion of alkali metal cation decreases, which also corresponds to a decrease in the number of N-bonded cyanide ligands in the Co coordination sphere, the thermal relaxation temperature increases.^[3e] But, the magnitude of the switching properties (number of Co–Fe switching pairs) also decreases^[3e] so that a CoFe PBA that contains a very small proportion of alkali metal cations and the lowest amount of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ entities (referred to as \mathbf{A}_0 below), unfortunately, does not show any switching properties.^[3d,14] \mathbf{A}_0 is essentially composed of $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})$ and $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{LS})$ ions whatever the temperature.^[3d,14]

Nevertheless, under applied pressure, which strengthens the interactions between the $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ entities and the Co ions, \mathbf{A}_0 undergoes a total piezo-induced $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})\text{-Fe}^{\text{III}}\text{-Co}^{\text{III}}(\text{LS})\text{-Fe}^{\text{II}}$ electron transfer at room temperature.^[15–17] With the lowest possible amount of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ entities in the structure, the energy barrier between the potential-energy curves and the thermal-relaxation temperature are expected to be at their highest.

\mathbf{A}_0 was placed in a diamond anvil cell and a pressure of 2.1 GPa (enough to induce a total $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})\text{-Fe}^{\text{III}}\text{-Co}^{\text{III}}(\text{LS})\text{-Fe}^{\text{II}}$ electron transfer) was applied.^[16] The Co and Fe K-edge XANES spectra of \mathbf{A}_0 at 2.1 GPa before and after irradiation in the visible range are shown in Figure 2. At 2.1 GPa before irradiation, the absorption maxima are at 7728 eV and 7130 eV at the Co and Fe K-edges, respectively. These energy positions are the signatures of $\text{Co}^{\text{III}}(\text{LS})$ and $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LS})$, respectively, in CoFe PBAs.^[10–12] As previously shown, at 2.1 GPa, \mathbf{A}_0 is essentially composed of $\text{Co}^{\text{III}}(\text{LS})$ and $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LS})$ ions.^[15,16] Furthermore, a previous variable-pressure X-ray diffraction study of \mathbf{A}_0 has shown that the piezo-induced $\text{Co}^{\text{III}}(\text{LS})\text{-Fe}^{\text{II}}$ state is well-crystallized and is characterized by a weak cubic to rhombohedral distortion.^[16]

At 2.1 GPa, the Co and Fe K-edges XANES spectra of \mathbf{A}_0 before and after irradiation in the visible range (Figure 2) are different. The spectral change can be unambiguously attributed to irradiation because no change was detected when \mathbf{A}_0 was placed in the dark for a long period of time at the same pressure. At the Co K-edge, the irradiation of the sample at

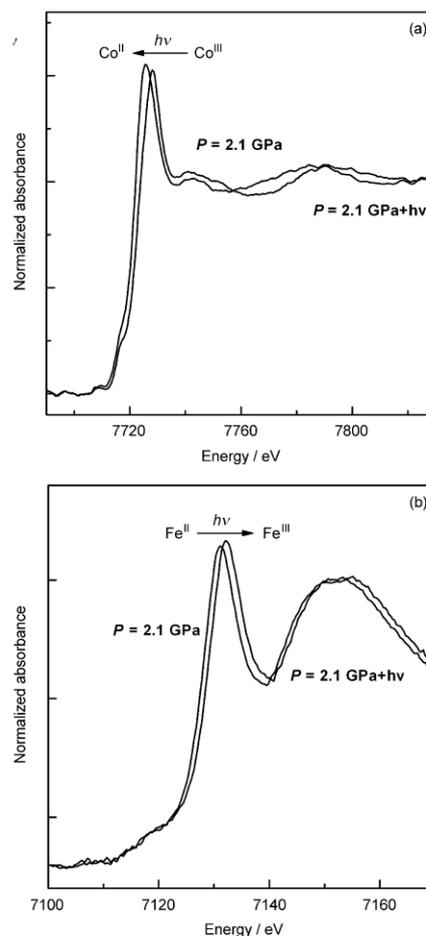


Figure 2. Co K-edge (a) and Fe K-edge (b) spectra of \mathbf{A}_0 recorded at 2.1 GPa before ($P=2.1$ GPa) and after irradiation ($P=2.1$ GPa+ $h\nu$).

2.1 GPa, induces both a 2 eV shift of the absorption maximum towards lower energy and a shift of the first EXAFS oscillation towards lower energy. Such changes in the absorption spectrum have been attributed to the $\text{Co}^{\text{III}}(\text{LS})\text{-Fe}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{II}}(\text{HS})\text{-Fe}^{\text{III}}$ electron transfer in CoFe PBAs in other contexts.^[10–12] The shift of the absorption maximum is consistent with a decrease of the Co oxidation state from III to II; the shift of the first EXAFS oscillation to lower energy is consistent with a lengthening of the Co–ligand bond, a change that is associated with the $\text{Co}^{\text{III}}(\text{LS})\text{-Co}^{\text{II}}(\text{HS})$ transformation. The experiment has been repeated several times at the Co K-edge and the same spectrum was obtained after irradiation, thus demonstrating the reproducibility of the photoinduced transformation. At the Fe K-edge, the irradiation induces a 1 eV shift of the absorption maximum towards higher energy without other changes to the spectrum. This shift is the signature of the $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LS})\text{-Fe}^{\text{III}}(\text{LS})$ transformation in CoFe PBAs, and thus the observation of this shift

confirms the photoinduced electron transfer.^[10–12] The small difference between the spectra at the Fe K-edge is due to the following: the Fe ion being in the same spin state in both states, the very similar structures of the Fe(CN)₆ entities, and the real charges of the Fe ions in both states being similar, a characteristic that is possible because the overall charge can be spread over the six cyanide ligands. After irradiation, the XANES spectra remained unchanged for hours, an observation that indicates that A₀ is trapped in the photoinduced (Co^{II}–Fe^{III})* metastable state at room temperature (see the Supporting Information, S1). The above data obtained by a local probe of both metallic ions are direct evidence of the photoinduced Co^{III}(LS)–Fe^{II} → (Co^{II}(HS)–Fe^{III})* electron transfer in the pressure-induced state of A₀ at room temperature. Work is in progress to fully characterize the structure of this room-temperature photoinduced state.

A photoinduced electron transfer at room temperature has been detected in a CoFe polycyanide. The room-temperature-operating photoswitchable state was created under hydrostatic pressure. This work introduces an original way to access room temperature photomagnetic materials and opens new perspectives for the design of photoswitchable molecular compounds that operate at room temperature.

Experimental Section

The synthesis of A₀ is described in Refs. [14] and [18]. The compound was characterized by elemental analysis and powder X-ray diffraction (see the Supporting Information, S2 and S3). The combination of variable hydrostatic pressure, in situ irradiation, and selective probe of the electronic structure of the transition-metal ions by XANES measurements at the Co and Fe K-edges has been made possible by the use of a diamond anvil cell, a green laser (532 nm $P=10\text{ mW cm}^{-1}$), and the energy-dispersive mode available on the new XAS ODE beamline (see the Supporting Information, S4).^[19,20] We carefully checked that the X-ray beam does not damage the compound in any of its states.

Received: May 22, 2012

Revised: July 5, 2012

Published online: August 7, 2012

Keywords: electron transfer · magnetic properties · Prussian blue · spin crossover · switchable solid

- [1] a) M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1683–1684 and other articles in this issue; b) H. Matsuzaki, W. Fujita, K. Awaga, H. Okamoto, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 017403; c) S. Koshihara, Y. Tokura, K. Takeda, T. Koda, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 1148–1151.
- [2] a) A. Bousseksou, G. Molnar, L. Salmon, W. Nicolazzi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3313–3335, and references cited therein; b) J. Krober, E. Codjovi, O. Kahn, F. Grolière, C. Jay, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9810–9811; c) A. Hauser, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 2741; d) P. Güttlich, Y. Garcia, T. Woike, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219*, 839–879; e) J.-F. Létard, L. Capes, G. Chastanet, N. Moliner, S. Létard, J.-A. Real, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *313*, 115–120.
- [3] a) O. Sato, J. Tao, Y.-Z. Zhang, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2200–2236; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2152–2187; b) A. Dei, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1184–1187; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1160–1163; c) O. Sato, Y. Einaga, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4405–4412; d) N. Shimamoto, S. Ohkoshi, O. Sato, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 678–684; e) V. Escax, A. Bleuzen, C. Cartier dit Moulin, F. Villain, A. Goujon, F. Varret, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12536–12543; f) H. Tokoro, S. Ohkoshi, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6825–6833; g) D. M. Pajerowski, M. J. Andrus, J. E. Gardner, E. S. Knowles, M. W. Meisel, D. R. Talham, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4058–4059.
- [4] a) O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science* **1996**, *272*, 704–705; b) M. Verdaguer, *Science* **1996**, *272*, 698–699.
- [5] a) M. Mannini, F. Pineider, P. Saintavitt, C. Danieli, E. Otero, C. Sciancalepore, A. M. Talarico, M.-A. Arrio, A. Cornia, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 194–197; b) M. Verdaguer, G. S. Girolami, *Magnetism: Molecules to Materials* (Eds.: J. S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**; c) S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahès, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature* **1995**, *378*, 701–703; d) W. R. Entley, G. S. Girolami, *Science* **1995**, *268*, 397–400.
- [6] a) C. Thibault, G. Molnar, L. Salmon, A. Bousseksou, C. Vieu, *Langmuir* **2010**, *26*, 1557–1560; b) F. Prins, M. Monrabal-Capilla, E. A. Osorio, E. Coronado, H. S. J. van der Zant, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1545–1549; c) S. Lepoutre, D. Grosso, C. Sanchez, G. Fornasieri, E. Rivière, A. Bleuzen, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3992–3996.
- [7] a) N. Shimamoto, S. Ohkoshi, O. Sato, K. Hashimoto, *Chem. Lett.* **2002**, *31*, 486–487; b) H. W. Liu, K. Matsuda, Z. Z. Gu, K. Takahashi, A. L. Cui, R. Nakajima, A. Fujishima, O. Sato, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 167403; c) E. Freysz, S. Montant, S. Létard, J.-F. Létard, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *394*, 318; d) H. Liu, A. Fujishima, O. Sato, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 122511; e) S. Bonhommeau, G. Molnar, A. Galet, A. Zwick, A.-J. Real, J.-J. McGarvey, A. Bousseksou, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4137–4141; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4069–4073; f) S. Cobo, D. Ostrovskii, S. Bonhommeau, L. Vendier, G. Molnar, L. Salmon, K. Tanaka, A. Bousseksou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9019–9024.
- [8] K. D. Bozdog, J.-W. Yoo, N. P. Raju, A. C. McConnell, J. S. Miller, A. Epstein, *J. Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 094449.
- [9] A. Ludi, H. U. Güdel, *Structure and Bonding*, Springer, Berlin, **1973**, 1–21, and references cited therein.
- [10] C. Cartier dit Moulin, F. Villain, A. Bleuzen, M.-A. Arrio, P. Saintavitt, C. Lomenech, V. Escax, F. Baudelet, E. Dartyge, J.-J. Gallet, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6653–6658.
- [11] T. Yokoyama, T. Ohta, O. Sato, K. Hashimoto, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 8257–8266.
- [12] T. Yokoyama, M. Kiguchi, T. Ohta, O. Sato, Y. Einaga, K. Hashimoto, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 9340–9346.
- [13] a) J.-D. Cafun, G. Champion, M.-A. Arrio, C. Cartier dit Moulin, A. Bleuzen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11552–11559; b) P. V. Bernhardt, F. Bozdoglian, B. P. Macpherson, M. Martínez, G. González, B. Sienna, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2512–2518.
- [14] A. Bleuzen, C. Lomenech, V. Escax, F. Villain, F. Varret, C. Cartier dit Moulin, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6648–6652.
- [15] V. Ksenofontov, G. Levchenko, S. Reiman, P. Güttlich, A. Bleuzen, V. Escax, M. Verdaguer, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 024415.
- [16] A. Bleuzen, J.-D. Cafun, A. Bachschmidt, M. Verdaguer, P. Münsch, F. Baudelet, J.-P. Itié, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17709–17715.
- [17] Y. Moritomo, M. Hanawa, Y. Ohishi, K. Kato, M. Takata, A. Kuriki, E. Nishibori, M. Sakata, S. Ohkoshi, H. Tokoro, K. Hashimoto, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 144106.
- [18] A. Bleuzen, V. Escax, J.-P. Itié, P. Münsch, M. Verdaguer, *C. R. Chim.* **2003**, *6*, 343–352.
- [19] A. Di Cicco, A. Filippini, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 12564–12571.
- [20] F. Baudelet, Q. Kong, L. Nataf, J.-D. Cafun, A. Congeduti, A. Monza, S. Chagnot, J.-P. Itié, *High Pressure Res.* **2011**, *31*, 136–139.

