



**HAL**  
open science

## Transition de spin photo-induite : vers une synergie entre stabilité et métastabilité

Nicolas Paradis

► **To cite this version:**

Nicolas Paradis. Transition de spin photo-induite : vers une synergie entre stabilité et métastabilité. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2013. Français. NNT : 2013BOR14914 . tel-00951479

**HAL Id: tel-00951479**

**<https://theses.hal.science/tel-00951479>**

Submitted on 24 Feb 2014

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

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

# THÈSE

PRÉSENTÉE A

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Nicolas PARADIS

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

## **TRANSITION DE SPIN PHOTO-INDUITE : VERS UNE SYNERGIE ENTRE STABILITE ET METASTABILITE**

Directeurs de thèse : Guillaume CHASTANET  
Jean-François LETARD

Soutenue le : 27 novembre 2013

Devant la commission d'examen formée de :

M. Smaïl TRIKI	Professeur	Université de Bretagne Occidentale	Rapporteurs
M. Boris LE GUENNIC	Chargé de recherche	Université de Rennes 1	
M. Mario MAGLIONE	Directeur de Recherche	ICMCB-CNRS	Examineurs
M. François VARRET	Professeur Emérite	Université De Versailles	
M. Guillaume CHASTANET	Chargé de Recherche	ICMCB-CNRS	
M. Jean-François LETARD	Directeur de Recherche	ICMCB-CNRS	



J'adresse mes premiers remerciements à monsieur Claude DELMAS et monsieur Mario Maglione, directeurs de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, pour m'avoir accueillis au sein du laboratoire.

Je souhaiterais également remercier tous les membres de mon jury de thèse pour leurs suggestions extrêmement enrichissantes. J'adresse toute ma gratitude au professeur Smaïl Triki, de l'Université de Bretagne Occidentale, et à Boris Le Guennic de l'Université de Rennes qui ont bien voulu juger ce travail en qualité de rapporteurs. Je remercie vivement le Professeur Emérite François Varret de l'Université de Versailles d'avoir accepté de participer à ce jury.

Je souhaiterais exprimer ici toute la reconnaissance à mon directeur de thèse, Jean-François Létard, qui m'a accueilli au sein du groupe des sciences moléculaires et a bien voulu m'encadrer durant ces trois années de thèse dans des conditions très favorables.

J'exprime toute ma gratitude à Guillaume Chastanet pour avoir co-encadré ce travail. Je le remercie pour sa disponibilité, son investissement personnel et ses nombreux conseils très précieux. Un très grand merci à toi pour la collaboration étroite que nous avons pu mener durant ces trois années. Tu as su me guider tout au long de ce travail avec bienveillance, professionnalisme, et avec une patience à toute épreuve.

Des échanges scientifiques et des collaborations ont été menés durant ces trois années de thèse. Je souhaiterais tout particulièrement remercier François Varret et Kamel Boukheddaden de l'Université de Versailles pour leur aide précieuse sur l'ensemble du travail des modélisations, ainsi qu'Eric Freysz du Laboratoire Ondes et Matières d'Aquitaine pour tout le travail entamé quand à la découverte de phases cachées.

Je remercie tous ceux qui ont participé aux manipulations, m'ont aidé, formé et conseillé quand aux différentes caractérisations durant ces trois années de thèse. Merci en particulier à Laetitia Etienne, Eric Lebraud, Stanislas Pechev, Michel Lahaye, Philippe Dagault, Nicolas Penin, Sabrina Lacomme, Mélina Petrel, Etienne Gontier.

Ces trois années passées au sein du groupe 6 m'ont permis de rencontrer des personnes formidables. Un très grand merci à Nathalie pour son aide précieuse et pour son investissement au sein du groupe, ainsi qu'à Cindy pour sa joie de vivre et pour tous les bons moments passés au labo. Je tiens à remercier Patrick et Philippe pour les nombreuses discussions que nous avons pu avoir durant ces trois ans ; elles ont renouvelé mon regard sur la science. Merci également à Cédric qui a toujours été présent pour m'aider dans ma mission d'enseignement quand j'en avais besoin. Je souhaiterais également remercier Corinne et Samir pour les discussions fructueuses que nous avons pu avoir, et Olive pour sa gentillesse et sa disponibilité.

Merci à tous pour avoir contribué à une ambiance agréable de travail.

Je souhaite remercier tous les doctorants passés au sein du groupe 6, pour la bonne humeur, les bons moments partagés ensemble et leur soutien. Merci à Céline, Tatiana, Hong-Feng, Sergiu, Chérif, Sabine, Lucie, Ahmad, Arnaud, Evangelia.

A l'ICMCB, il y a également celles et ceux qui m'ont apporté leur aide et ont facilité le travail durant les trois années passées à l'institut. Merci en particulier au service infrastructure, informatique, accueil, reproduction...mais également à toutes les personnes avec qui j'ai pu avoir de fructueux débats.

Finalement, la dernière pensée de ces remerciements est destinée à ma famille (en particulier à mes parents) et à mes proches. Je remercie également tous mes amis qui m'ont soutenu quand j'en ai eu besoin (Benji, Anne-Laure, Laure...), et en particulier Céline pour sa relecture attentive. Je souhaiterais enfin remercier mon épouse Nelly pour son inconditionnel soutien ; elle m'a aidé de tout son amour dans les moments difficiles.

# Table des matières

<b><u>Introduction générale</u></b> .....	11
<b><u>Partie I : Généralités sur le phénomène de la transition de spin</u></b> .....	15
<b><u>Chapitre I.1 : Présentation du phénomène de transition de spin</u></b> .....	17
<u>I.1.1. Présentation générale du phénomène de transition de spin</u> .....	17
<u>I.1.2. Thermodynamique de la transition de spin</u> .....	21
I.1.2.a. Influence des interactions intermoléculaires .....	22
I.1.2.b. Origine de la coopérativité .....	25
<u>I.1.3. Conversion de spin induite par un champ magnétique</u> .....	26
<u>I.1.4. Transition de spin induite par la pression</u> .....	27
I.1.4.a. Pression externe .....	27
I.1.4.b. Pression interne : La dilution métallique.....	28
<b><u>Chapitre I.2. La transition de spin photo-induite</u></b> .....	31
<u>I.2.1. Effet LIESST</u> .....	32
<u>I.2.2. Cinétiques de relaxation HS → BS</u> .....	34
I.2.2.a. Systèmes peu coopératifs.....	35
I.2.2.b. Systèmes coopératifs.....	36
<u>I.2.3. Comportement à l'approche de l'hystérèse</u> .....	37
<u>I.2.4. Photo-commutation dans l'hystérèse thermique</u> .....	38
<u>I.2.5. Comparaison entre les différents matériaux</u> .....	38
I.2.5.a. Loi en « énergie inverse » .....	39
I.2.5.b. Détermination du T(LIESST).....	39
I.2.5.c. Hystérèse photo-induite .....	41
<u>I.2.6. Solution solide : Influence sur l'état HS métastable photo-induit</u> .....	42
<u>I.2.7. Equation maîtresse macroscopique</u> .....	44
<b><u>Chapitre I.3. Stratégie de recherche</u></b> .....	46
<b><u>Bibliographie</u></b> .....	47
<b><u>Partie II : Rencontre T(LIESST) – Transition thermique : matériaux à faible coopérativité</u></b> .....	51
<b><u>Chapitre II.1. Recouvrement dans les systèmes non coopératifs à conversion de spin</u></b> ... 53	
<u>II.1.1. Le complexe [Fe(3-imp<sub>y</sub>)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> : effets cinétiques liés au recouvrement partielle</u> .....	53
<u>II.1.2. Le complexe [Fe(abpt)<sub>2</sub>(tcpd)] : recouvrement partiel ?</u> .....	56

II.1.3. Dopages $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ : vers le recouvrement totale entre le T(LIESST) et la conversion de spin thermique.....	58
II.1.4. Bilan intermédiaire.....	60
<b>Chapitre II.2. : Recouvrement dans les systèmes coopératifs</b> .....	61
II.2.1. Le complexe $[\text{Fe}(\text{picen})(\text{NCS})_2]$ .....	61
II.2.2. Le complexe $[\text{Fe}(\text{L})_2](\text{BF}_4)_2$ .....	63
II.2.3. Discussion.....	64
<b>Bibliographie</b> .....	67
<b>Partie III : Vers le recouvrement partiel</b> .....	69
<b>Introduction</b> .....	71
<b>Chapitre III.1. : Dopage du composé <math>[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2</math></b> .....	72
III.1.1. Etat de l'art du composé $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .....	72
III.1.2. Synthèses et caractérisations.....	73
III.1.2.a. Synthèse du ligand 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine (3-bpp).....	73
III.1.2.b. Synthèse des complexes $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ .....	74
III.1.2.c. Caractérisation structurale et analyses par microsonde.....	76
III.1.3. Propriétés magnétiques.....	78
III.1.3.a. Caractérisation des transitions thermiques.....	78
III.1.3.B. Etude cinétique de l'hystérèse thermique.....	80
III.1.4. Etude de l'état HS métastable.....	82
III.1.4.a. Expériences du T(TIESST) et du T(LIESST).....	83
III.1.4.b. Cinétiques de relaxation HS $\rightarrow$ BS.....	86
III.1.4.c. Etude de la transition sous irradiation constante (LITH).....	92
III.1.5. Simulation.....	93
III.1.6. Bilan.....	95
<b>Chapitre III.2. Dopage <math>[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]</math></b> .....	97
III.2.1. Etat de l'art sur le complexe $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ .....	97
III.2.2. Synthèses.....	100
III.2.2.a. Synthèse du ligand PM-PEA.....	100
III.2.2.b. Synthèse des complexes $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ .....	101
III.2.3. Caractérisation structurale et microsonde.....	102
III.2.3.a. Caractérisation par microsonde.....	102
III.2.3.b. Diffraction des rayons X sur poudre.....	103
III.2.4. Propriétés magnétiques.....	104
III.2.5. Etude de l'état HS métastable : T(LIESST) et T(TIESST).....	107

III.2.6. Cinétiques photo-induites HS → BS.....	109
III.2.7. Etude du comportement exotique des matériaux 11 et 12 .....	112
III.2.7.a. Etude cinétique de l'état refroidit rapidement .....	114
III.2.7.b. Etude photo-induite .....	115
III.2.8. Discussion .....	116
<b>Bilan</b> .....	118
<b>Bibliographie</b> .....	119
<b>Partie IV : Rentrée du T(LIESST) dans l'hystérèse thermique</b> .....	121
<b>Chapitre IV.1. Etat de l'art du composé [Fe(dpp)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>].py</b> .....	123
<b>Chapitre IV.2. Synthèses et caractérisations</b> .....	126
IV.2.1. Synthèse des matériaux .....	126
IV.2.1.a. Synthèse du ligand dpp (dpp = dipyrido[3,2-a:2',3'-o]phenazine).....	126
IV.2.1.b. Synthèse des matériaux [Fe <sub>x</sub> M <sub>(1-x)</sub> (dpp) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ].py.....	127
IV.2.2. Caractérisation microsonde .....	128
IV.2.3. Analyse diffraction de rayon X sur poudre.....	130
<b>Chapitre IV.3. Propriétés magnétiques et photomagnétiques des complexes [Fe<sub>x</sub>M<sub>(1-x)</sub>(dpp)<sub>2</sub>(nCS)<sub>2</sub>].py avec M = Mn et Zn</b> .....	132
IV.3.1. Transition de spin thermique .....	132
IV.3.1.a. Dopages [Fe <sub>x</sub> Mn <sub>(1-x)</sub> (dpp) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ].py .....	132
IV.3.1.b. Dopages [Fe <sub>x</sub> Zn <sub>(1-x)</sub> (dpp) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ].py.....	133
IV.3.2. Etude de l'hystérèse thermique des dopages [Fe <sub>x</sub> Mn <sub>(1-x)</sub> (dpp) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ].py .....	134
IV.3.2.a. Effet de vitesse sur la transition thermique .....	134
IV.3.2.b. Mise en évidence de l'hystérèse quasi-statique .....	135
IV.3.3. Etude de l'état HS métastable.....	137
IV.3.3.a. Expériences du T(LIESST) et du T(TIESST) .....	137
i) Dopages [Fe <sub>x</sub> Mn <sub>(1-x)</sub> (dpp) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ].py.....	137
ii) Dopages [Fe <sub>x</sub> Zn <sub>(1-x)</sub> (dpp) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ].py .....	139
IV.3.3.b. Effet de vitesse sur le T(TIESST) .....	140
IV.3.3.c. Cinétiques de relaxation HS → BS .....	142
i) Dopages [Fe <sub>x</sub> Mn <sub>(1-x)</sub> (dpp) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ].py.....	142
ii) Dopages [Fe <sub>x</sub> Zn <sub>(1-x)</sub> (dpp) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ].py .....	146
IV.3.4. Expérience de LITH sur les dopages Fe/Mn .....	148
IV.3.5. Simulations des transitions thermiques.....	149
IV.3.5.a. Dopages [Fe <sub>x</sub> Mn <sub>(1-x)</sub> (dpp) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ].py .....	149
IV.3.5.b. Dopages [Fe <sub>x</sub> Zn <sub>(1-x)</sub> (dpp) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ].py.....	151
IV.3.6. Bilan des dopages [Fe <sub>x</sub> M <sub>(1-x)</sub> (dpp) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ].py .....	151



<b>Chapiter IV.4. Discussion</b> .....	155
IV.4.1. Les différents recouvrements entre T(LIESST) et la conversion de spin thermique ...	155
IV.4.2. Une première classification.....	160
IV.4.3. Etude du recouvrement : vers la découverte de phases cachées.....	160
<b>Conclusion</b> .....	166
<b>Bibliographie</b> .....	167
<b>Partie V : Vers l'élaboration de nanoparticules photomagnétiques</b> .....	169
<b>Chapitre V.1. Etat de l'art des systèmes nanométriques et systèmes de référence étudiés</b> .....	171
V.1.1. Aspect théorique de la réduction de taille des matériaux à transition de spin .....	171
V.1.2. Approche expérimentale des systèmes nanométriques.....	172
V.1.3. Transition de spin photo-induite de nanoparticules.....	174
V.1.4. Premier bilan sur les systèmes nanométriques .....	175
V.1.5. Matériaux massifs $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{X})_2$ avec X = NCS et NCSe .....	177
V.1.5.a. synthèse des matériaux massifs $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{X})_2$ .....	177
V.1.5.b. Propriétés magnétiques et photomagnétiques du matériau 1 $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	178
i) Propriétés magnétiques .....	178
ii) Propriétés photomagnétiques .....	180
V.1.5.c. Propriétés magnétiques et photomagnétiques du matériau 2 $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ .....	180
i) Propriétés magnétiques .....	180
ii) Propriétés photomagnétiques .....	181
<b>Chapitre V.2. Synthèse des nanoparticules</b> .....	182
V.2.1. Synthèses par précipitation rapide .....	182
V.2.1.a. Nanoparticules de $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ .....	182
i) Synthèses des nanoparticules $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ .....	182
ii) Microscopie électronique en transmission .....	183
V.2.1.b. Nanoparticules de $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2$ .....	183
i) Synthèses des nanoparticules $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2$ .....	183
ii) Microscopie électronique en transmission .....	184
iii) Diffraction de rayons X sur poudre et analyses centésimales.....	185
iv) Propriétés magnétiques .....	186
v) Propriétés photomagnétiques .....	187
V.2.2. Synthèse micellaire .....	188
V.2.2.a. Synthèse micellaire : quelques généralités.....	188
i) Les émulsions inverses comme milieu réactionnel.....	188

---

ii) Choix du tensioactif.....	189
iii) Description de la synthèse .....	190
iv) Paramètres influençant l'obtention de nanoparticules .....	190
V.2.2.b. Synthèse de nanoparticules de $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2$ par micelle inverse ....	191
i) Microscopie électronique en transmission .....	192
ii) Diffraction de rayon X sur poudre .....	194
iii) Propriétés magnétiques .....	195
iv) Propriétés photomagnétiques .....	195
V.2.2.c. Bilan sur les synthèses micellaires.....	196
<u>V.2.3. Synthèse des nanoparticules de <math>[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2</math> par spray drying .....</u>	<u>197</u>
V.2.3.a. Introduction.....	197
V.2.3.b. Synthèses des matériaux.....	197
V.2.3.c. Analyses élémentaires, diffraction des rayons X sur poudre et microscopie électronique en transmission .....	198
V.2.3.d. Propriétés magnétiques .....	199
V.2.3.e. Propriétés photomagnétiques .....	200
<b><u>Chapitre V.3. Bilan sur la synthèse de nanoparticules</u></b> .....	<b>202</b>
<b><u>Bibliographie</u></b> .....	<b>204</b>
<b><u>Conclusion générale</u></b> .....	<b>207</b>
<b><u>Partie VI. Annexes</u></b> .....	<b>213</b>
<b><u>VI.1. Annexe 1 : Appareillages utilisés</u></b> .....	<b>215</b>
<b><u>VI.2. Annexe 2 : liste des produits étudiés durant la thèse</u></b> .....	<b>218</b>



# **Introduction Générale**



Depuis quelques dizaines d'années, le développement technologique a poussé les industriels à développer des composants de plus en plus petits pour le traitement de l'information. Cette miniaturisation a permis l'essor de nouvelles technologies comme la téléphonie mobile, permettant ainsi le développement de véritables mini-ordinateurs. Les capacités de stockage de l'information ont également profité de ces avancées technologiques. Ainsi, les disques durs sont passés d'une capacité de stockage de 250 kbits pour un disque dur d'environ 1 mètre de haut dans les années 70 à environ 2 Tbits actuellement pour un dispositif d'environ quelques centimètres. Diverses voies sont aujourd'hui explorées pour augmenter d'avantage la capacité de stockage des disques durs. L'une d'entre elles est le stockage binaire à l'échelle moléculaire.

Parmi l'ensemble des systèmes qui permettraient une réduction de taille contrôlée, les matériaux à conversion de spin sont très intéressants. L'avantage de tels composés réside dans le fait qu'ils possèdent deux états électroniques distincts, l'un appelé bas spin (BS), l'autre appelé haut spin (HS). La commutation entre ces deux états peut se faire par l'intermédiaire d'un stimulus extérieur, comme la température, la lumière, ou encore la pression. Ce changement de configuration électronique entraîne des changements de propriétés physiques, comme les propriétés magnétiques, un changement de couleur, ou encore une modification de volume. Cette bistabilité confère un pouvoir d'enregistrement et de stockage d'information par voie magnétique ou holographique. Parmi les nombreux éléments pouvant présenter ce type de conversion, l'ion fer(II) est sans équivoque l'ion le plus étudié des matériaux à transition de spin. L'intérêt de cet ion réside dans la présence de deux états magnétiques bien distincts, l'état BS étant diamagnétique, et l'état HS paramagnétique. Ainsi, la commutation d'un état à un autre aura une réponse importante lors d'une mesure magnétique.

Cette commutation peut s'effectuer par irradiation lumineuse, donnant accès à des vitesses de traitement de l'information extrêmement rapides. L'effet LIESST (Light Induced Excited Spin State Trapping) qui concerne la photo-conversion BS  $\rightarrow$  HS s'effectue à basse température tandis que la transition de spin thermique est à plus haute température (éventuellement à température ambiante). De nombreuses études ont cherché à maîtriser la durée de vie de l'état photo-induit afin d'atteindre la température ambiante. Cependant, ces travaux sont parfois confrontés à des propriétés inhabituelles que nous pensons dues à la rencontre de la transition de spin thermo-induite et celle photo-induite.

L'objectif de ce travail de thèse est de provoquer la rencontre entre la zone photo-induite et le régime thermo-induit afin d'en étudier les effets sur les propriétés. Pour réaliser cet objectif, nous allons suivre deux approches. La première concerne l'élaboration de solutions solides via la dilution métallique, car cette stratégie est connue pour diminuer les températures de la transition thermo-induite. Cette approche constituera le cœur du travail. Elle sera par la suite complétée par une seconde approche consistant au développement de nanoparticules photo-commutables à titre de perspectives.

Ce manuscrit, structuré en cinq parties distinctes, présente les résultats obtenus dans le but de répondre à ces objectifs.

La première partie présentera un bref rappel sur la notion de transition de spin et les modèles utilisés. Nous accentuerons tout particulièrement la notion de la transition de spin photo-induite, ainsi qu'un rappel de l'influence de la dilution métallique sur la conversion de spin. Enfin, le modèle utilisé durant tout le manuscrit pour la description des propriétés magnétiques en température et en temps sera illustré à la fin de cette partie.

La seconde partie décrira, de manière non exhaustive, les différents recouvrements rencontrés dans la littérature, que ce soit pour des matériaux coopératifs ou encore des matériaux faiblement coopératifs.

La troisième partie présentera les résultats expérimentaux sur deux familles de composés : la famille  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  et la famille  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ . Nous présenterons la synthèse et les caractérisations de ces matériaux, avec un fort accent sur les propriétés magnétiques et photomagnétiques.

La quatrième partie sera consacrée aux résultats expérimentaux de la famille  $[\text{Fe}_x\text{M}_{(1-x)}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$  avec  $M = \text{Mn}$  et  $\text{Zn}$ . Cette famille de dopage présente l'intérêt d'une part de conserver une forte coopérativité lors du recouvrement et d'autre part un recouvrement total entre la transition de spin thermique et photo-induite. Après avoir présenté les différentes caractérisations effectuées sur ces matériaux, une discussion générale sur les dopages sera présentée dans un dernier chapitre.

Enfin, en dernière partie, nous présenterons les travaux préliminaires quant à la synthèse de nanoparticules à conversion de spin photo-induite. Un rappel bibliographique sur les nanoparticules dans le domaine de la transition de spin sera effectué avant la description des synthèses à proprement parler.

# **Partie I : Généralités sur le phénomène de transition de spin**





# Chapitre I.1 : Présentation du phénomène de transition de spin

## I.1.1. Présentation générale du phénomène de transition de spin

Comme son nom l'indique, la transition de spin, ou conversion de spin, concerne le phénomène de changement d'état de spin d'un composé sous l'effet d'une perturbation extérieure. La première conversion de spin a été observée dès 1931, sur un complexe de fer(III) tris(dithiocarbamate), par Cambi [Cambi, 1931]. L'explication du comportement anormal du moment magnétique en fonction de la température n'est venue que plus tard avec la compréhension de la théorie du champ de ligand. Depuis, ce phénomène de transition de spin (TS) a été décrit dans de nombreux composés à base de Fe(II), mais également de Fe(III) [Cambi, 1931 ; Reeder, 1978], Co(II) [Stoufer, 1961 ; Stoufer, 1966], Co(III) [Kläui, 1979 ; Gütlich, 1980], Mn(II) [Ammeter, 1974 ; Switzer, 1974] ou encore Mn(III) [Sim, 1981 ; Kaustov, 1997]. Cependant, il est incontestable que les complexes de fer(II) demeurent les plus étudiés [Gütlich, 2004].

De nombreux travaux ont été publiés sur ce phénomène et ont fait l'objet de plusieurs ouvrages [Gütlich, 2004 ; Halcrow, 2013]. L'objectif de cette partie est de présenter les principes généraux régissant ce phénomène. Ceci permettra de mieux appréhender les objectifs de cette thèse que nous présenterons. Nous allons donc nous intéresser dans ce manuscrit aux complexes de coordination de l'ion fer(II). L'intérêt de ces composés réside dans le fait qu'en fonction de la force du champ de ligand dans le complexe, cet ion peut présenter deux états de spin distincts.

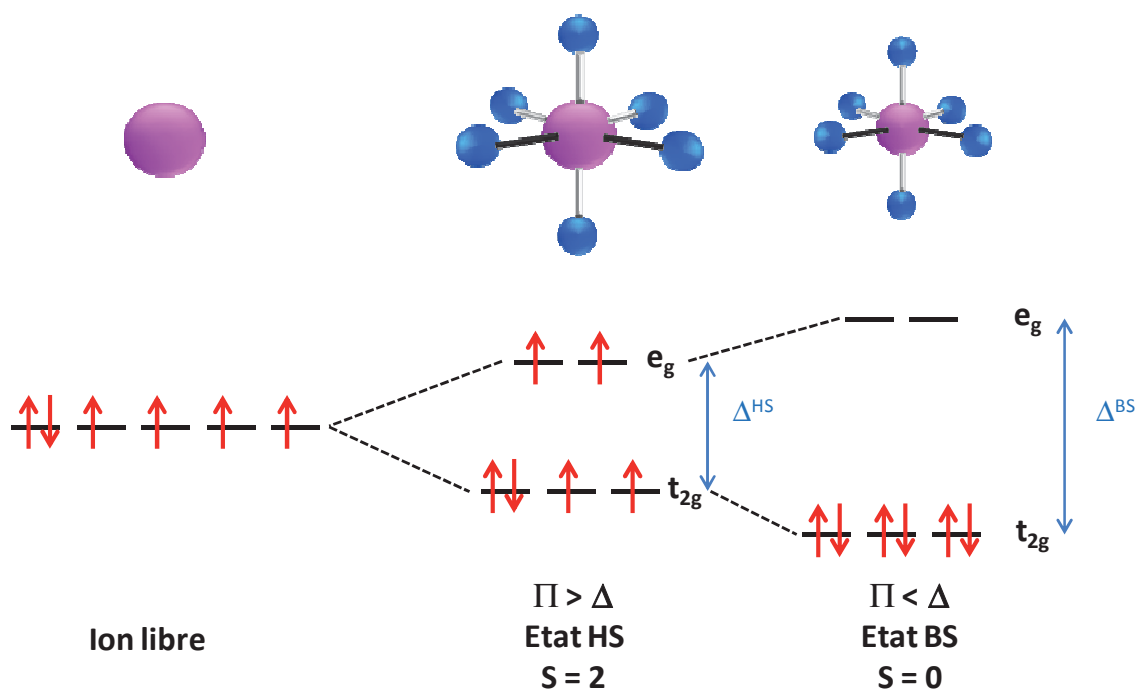


Figure I.1: Levée de dégénérescence des orbitales d en champ octaédrique pour un complexe de configuration d<sup>6</sup>.

L'ion fer(II) dans son état libre possède la configuration électronique  $3d^6$ . Placé dans un environnement octaédrique, les orbitales  $3d$  subissent une levée de dégénérescence en deux niveaux distincts, à savoir le niveau  $t_{2g}$  (comprenant les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ ) et le niveau  $e_g$  ( $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ ) (Figure I.1). La différence d'énergie entre les deux niveaux  $t_{2g}$  et  $e_g$  correspond au champ cristallin,  $\Delta = 10 Dq$ , et est dépendante de la force électrostatique des ligands impliqués dans le complexe. La présence de 2 niveaux d'énergies différents peut donc conduire à deux répartitions électroniques possibles, suivant les forces relatives du champ cristallin  $\Delta$  et l'énergie d'appariement  $\Pi$  de deux électrons sur une même orbitale :

- Si l'énergie d'appariement  $\Pi$  est inférieure à l'énergie du champ cristallin  $\Delta$  (configuration champ fort), les électrons s'apparient sur les orbitales  $t_{2g}$ . Le spin résultant est nul et l'ion est dans un état dit bas spin (BS) diamagnétique.
- Si l'énergie d'appariement  $\Pi$  est supérieure à l'énergie du champ cristallin  $\Delta$  (configuration champ faible), les électrons se répartissent sur les deux niveaux électroniques  $t_{2g}$  et  $e_g$  en respect de la règle de Hund. Le spin résultant est alors de 2 et l'ion est dans un état dit haut spin (HS) paramagnétique.

Le complexe d'ion fer(II) peut donc exister dans deux états de spin distincts. Dans un même complexe, la conversion d'un état à l'autre peut s'effectuer dans la situation intermédiaire, où  $\Delta$  et  $\Pi$  sont du même ordre de grandeur. L'énergie d'appariement des électrons variant peu d'un composé à l'autre, c'est principalement pour des champs de ligands moyens que cette conversion pourra être observée. Dans ce contexte, le diagramme de Tanabe-Sugano [Tanabe, 1954] et la série spectrochimique [Huheey, 1993] suggèrent que l'environnement azoté  $FeN_6$  est le plus favorable. Bien entendu d'autres types de sphère de coordination sont accessibles [Li, 2008 ; Scepaniak, 2011], mais beaucoup moins fréquents et ne seront donc pas discutés.

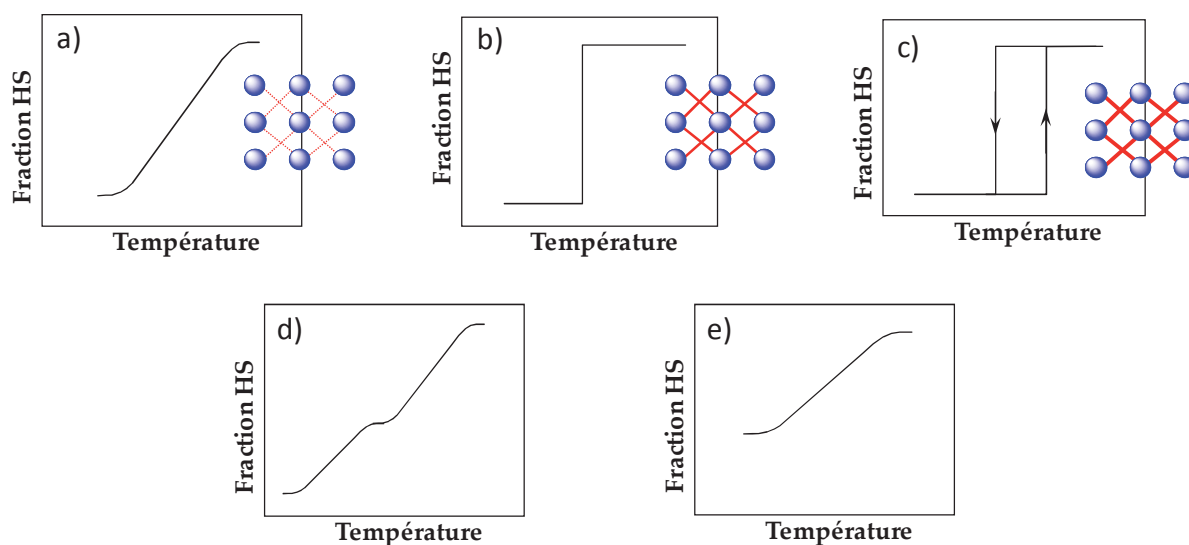
La conversion de spin peut être induite par différentes perturbations extérieures. Pour passer de l'état BS à l'état HS, il faut apporter de l'énergie pour que deux électrons se renversent et peuplent des orbitales de plus haute énergie. La façon la plus simple d'apporter cette énergie est de chauffer. La *température* est donc un outil essentiel dans l'observation de la conversion de spin. Cela implique que l'état stable à basse température sera l'état BS. Lors de la population des orbitales  $e_g$  par deux électrons pour obtenir la configuration HS, le spin change. Dès lors, un deuxième outil pour induire la conversion de spin est la *champ magnétique*. Celui-ci aura pour effet de favoriser la population de l'état le plus magnétique, l'état HS. Dans l'état HS, les deux électrons présents dans les orbitales  $e_g$  sont en réalité dans des orbitales à caractère anti-liant. Une des conséquences est que la liaison Fer-ligand va s'allonger (diminuant ainsi le champ de ligand). L'état HS sera donc de plus gros volume que l'état BS. Ainsi, un troisième outil pour induire la conversion de spin est la *pression* dont l'application va favoriser l'état de plus petit volume. Enfin, à basse température, l'état BS étant l'état fondamental, et l'état HS un état métastable, une façon de jouer sur la population de ces deux états est d'utiliser la *lumière*. Nous détaillerons ce dernier phénomène dans le chapitre I.2.

La conversion de spin a de nombreuses conséquences sur la sphère de coordination de l'ion fer(II). La première, nous l'avons signalée, est la variation de la liaison fer-ligand. Cette variation de la longueur de liaison est typiquement de l'ordre de  $0.2 \text{ \AA}$  [Legrand, 2005]. Cependant, cette variation ne s'effectue pas forcément de façon homogène le long de toutes les liaisons fer-ligand. Des distorsions conséquentes peuvent donc apparaître lors de la conversion de spin [Marchivie, 2005].

Il est bien évident qu'en fonction de l'agencement des complexes au sein d'une structure cristalline, ces variations intramoléculaires entraînent des répercussions sur le comportement du matériau *via* la notion de coopérativité qui peut être vue comme un dialogue intermoléculaire (une molécule qui change d'état de spin « informera » plus ou moins aisément ses voisines). Ces comportements en phase solide peuvent être classés en cinq familles, principalement en fonction de la force de la coopérativité, *i.e.* des interactions à courte et longue portées (figure I.2). Le passage HS  $\leftrightarrow$  BS peut être graduel, abrupt, abrupt avec hystérèse, en deux étapes ou incomplet.

a) Les conversions graduelles (figure I.2a) sont rencontrées dans des composés de faible coopérativité, dans lesquels les centres à conversion de spin sont très éloignés les uns des autres, diminuant ainsi la possibilité du « dialogue » intermoléculaire. C'est notamment le cas des études en solution ou de certaines solutions solides. On parle alors d'équilibre ou de conversion de spin.

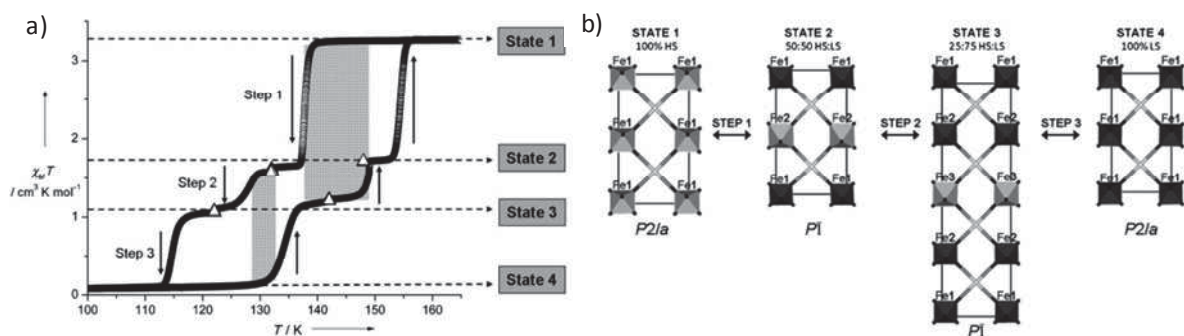
b) Les transitions abruptes (figure I.2b) sont associées à des complexes de fer(II) présentant des interactions coopératives fortes. Dans ce cas, la déformation de la sphère de coordination associée au changement de spin est transmise aux autres *via* le réseau d'interactions intermoléculaires. C'est le cas par exemple du complexe modèle  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  (avec phen = 1,10-phénantroline) qui présente une transition abrupte vers 175 K [Baker, 1964; König, 1967].



**Figure I.2 :** Représentation schématique des différents types de conversion de spin thermique en fonction de la température : a) Conversion de spin graduelle ; b) Transition de spin abrupte ; c) Transition de spin abrupte avec hystérèse ; d) Conversion de spin en deux étapes ; e) Conversion de spin incomplète.

c) La transition de spin thermique peut être accompagnée de l'ouverture d'un cycle d'hystérèse (Figure I.2c). Souvent, l'apparition d'un tel cycle d'hystérèse est associée à des composés présentant une transition de phase cristallographique accompagnant la transition de spin. C'est par exemple le cas du complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$  (PM-PEA = N-(2'-pyridylméthylène)-4-(phényléthynyl)aniline) [Ksenofontov, 1998; Guionneau, 1999] qui présente une transition thermique avec hystérèse accompagnée d'un changement cristallographique. Nous reviendrons plus tard sur ce complexe. Nous pouvons remarquer aisément l'intérêt d'un matériau avec une large hystérèse pour une utilisation industrielle. En effet, il est possible, pour une même température d'observer les deux états de spin selon que l'on vienne de basse température ou de haute température.

d) Le phénomène de conversion de spin peut également s'effectuer en plusieurs étapes (figure I.2d). Trois raisons principales peuvent expliquer un tel comportement. La première est la présence de plusieurs sites métalliques différents. Ces différents sites peuvent être présents dès le départ dans le matériau, ou bien apparaître au cours de la conversion. On parle alors de brisure de symétrie. C'est le cas, par exemple, du matériau  $[\text{Fe}(\text{dpsme})\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 0,66\text{dpsme} \cdot x\text{EtOH} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  (avec  $\text{dpsme} = 4,4'$ -di(pyridylthio)méthane) formant un réseau 3D [Sciortino, 2012]. Ce matériau transite en trois étapes distinctes. Alors que dans l'état HS, un seul site de fer(II) est présent, la première étape observée lors de la descente de température fait apparaître un second site de fer(II), induisant un changement de groupe d'espace de  $P2/a$  (HS) à  $P1$  (HS/BS). L'état intermédiaire correspond à un mélange 50 % HS/50 % BS. La seconde étape conduit à un changement du paramètre de maille  $a$  (multiplié par 2) et à la présence de trois sites de fer(II) différents : un HS et deux BS. Enfin, lors de la dernière étape permettant d'atteindre l'état BS, le matériau retrouve la maille initiale avec le même groupe d'espace que dans l'état HS et un seul site fer(II) (Figure I.3). La deuxième raison conduisant à la présence de plusieurs étapes pour une transition de spin est associée au phénomène « d'anticoopérativité » rapporté pour les complexes dinucléaires [Real, 1992(a); Real, 1992(b); Ksenofontov, 2004(a)]. Dans ce dernier cas, le matériau passe d'un état où les deux entités sont dans l'état HS [HS-HS] à un état intermédiaire [HS-BS], où une des entités a transité vers l'état BS, puis termine sa transition vers un état BS [BS-BS]. La troisième raison peut être associée à la présence dans un même matériau d'interaction à courtes et longues portées, comme c'est le cas dans le  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  (avec 2-pic = 2-picolylamine) [Köppen, 1982; Jakobi, 1992; Romstedt, 1998].



**Figure I.3 :** a) Transition de spin thermique du complexe  $[\text{Fe}(\text{dpsme})\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 0,66\text{dpsme} \cdot x\text{EtOH} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  ; b) Illustration de l'arrangement de l'état de spin du Fe(II) HS (gris) et BS (noir) dans la maille [Sciortino, 2012].

e) Toutes ces conversions de spin peuvent être complètes ou non, c'est-à-dire que soit toutes les molécules présentes dans le matériau changent d'état de spin, soit un certain nombre reste bloqué dans l'état HS (figure I.2e). Plusieurs origines à cette observation ont été avancées. La première concerne les composés présentant plusieurs sites cristallographiques différents dont certains ne vont pas présenter de conversion de spin [Fedaoui, 2008; Hinek, 1996]. Dans certains cas, ce comportement peut être expliqué par un effet d'iso-énergie entre les états HS et BS [Bousseksou, 1995]. Les cinétiques à basses températures sont suffisamment longues pour qu'un phénomène de « spin-freezing » soit observé, bloquant ainsi la transition. Enfin, la dilution métallique stabilisant l'état de plus gros volume entraîne l'apparition de fraction HS non nulle à basse température. Ce dernier effet sera détaillé dans le paragraphe I.1.4.b.

### I.1.2. Thermodynamique de la transition de spin

Nous avons énoncé que les matériaux à transition de spin étaient influencés par les stimuli extérieurs (P, T, B, hv). Il est important de réaliser que tout ceci est connecté à une variation d'entropie.

Nous avons illustré l'importance du comportement collectif des complexes à conversion de spin sur la façon dont elle se déroule. Pour pouvoir en étudier la phénoménologie, il faut décrire la thermodynamique de ces systèmes. Pour cela, chaque configuration HS et BS est décrite par son enthalpie,  $H$ , et son entropie,  $S$ . En première approximation, la thermodynamique du système est décrite par la variation d'enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs,  $\Delta G$  :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Eq. I.1}$$

$\Delta H(=H_{HS}-H_{BS})$  et  $\Delta S(=S_{HS}-S_{BS})$  sont, respectivement, les variations d'enthalpie et d'entropie du système. Ces variations se décomposent en deux contributions électronique ( $\Delta H_{el}$  et  $\Delta S_{el}$ ) et vibrationnelle ( $\Delta H_{vib}$  et  $\Delta S_{vib}$ ).

Concernant la variation d'enthalpie,  $\Delta H$ , très variable selon les composés, elle peut directement être reliée à la contribution électronique  $\Delta H_{el}$ . Elle est estimée à  $1000 \text{ cm}^{-1}$  alors que la contribution vibrationnelle est 10 à 100 fois plus faible [Lindoy, 1967 ; Gütlich, 1981].

Quant à la variation globale d'entropie  $\Delta S$ , elle est souvent notée comme le rapport de dégénérescence  $\ln g_{HS}/g_{BS} = \ln g$  comme nous le retrouverons dans la partie I.2.7 décrivant l'équation maîtresse. La variation d'entropie d'origine électronique provient du changement des moments orbitaire et de spin de la molécule lors de la conversion avec  $\Delta S_{el} = \Delta S_{el}^{spin} = R[\ln \{(2S+1)_{HS} / (2S+1)_{BS}\}] = R \ln 5 = 13,38 \text{ J.K.mol}^{-1}$  ( $R$  est la constante des gaz parfaits ;  $\ln g = 1,6$ ). Une approximation est de considérer que cette contribution électronique reste constante pour les composés à base de fer(II). En réalité, les mesures de calorimétrie montrent une variation de 50 à 90  $\text{J.K.mol}^{-1}$  ( $\ln g$  compris entre 4 et 10) soulignant le rôle de la composante vibrationnelle à la variation d'entropie. L'origine vibrationnelle est à la fois intramoléculaire (changement de géométrie) et intermoléculaire (modification du réseau) [Sorai, 1974 ; Boukheddaden, 2000(a) ; Tuchaques, 2004].

$\Delta H$  et  $\Delta S$  sont donc positifs et  $\Delta G$  s'annule pour une valeur critique de la température. Cette température d'équilibre du système est égale au rapport de la variation d'enthalpie du système sur la variation d'entropie (équation I.2). Elle correspond à une composition particulière du système où 50 % des centres fer(II) sont BS et 50 % HS. C'est pourquoi cette température critique est notée  $T_{1/2}$ .

$$T_{1/2} = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad \text{Eq. I.2}$$

En dessous de  $T_{1/2}$ , quand  $\Delta G$  est positif,  $\Delta H$  l'emporte sur  $T\Delta S$ , le facteur enthalpique est donc dominant et la forme BS est stable. Au dessus de  $T_{1/2}$ , quand  $\Delta G$  est négatif,  $\Delta H$  est inférieur à  $T\Delta S$ , le facteur entropique domine et la forme HS est stable (Figure I.4).

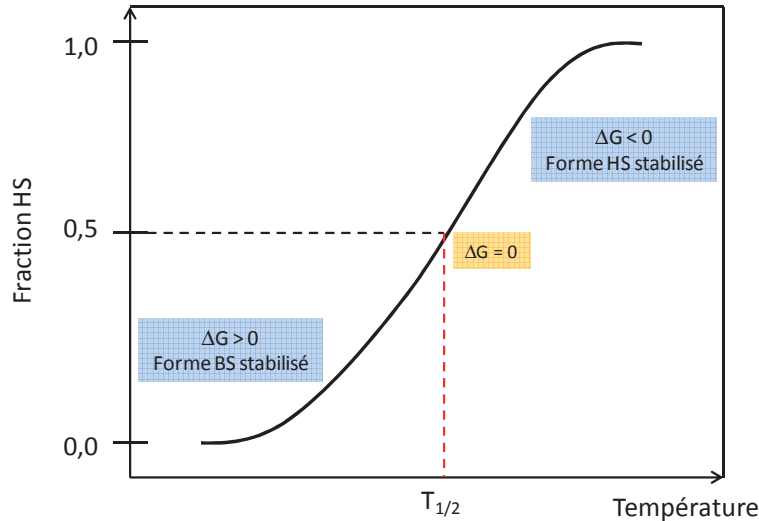


Figure 1.4 : Représentation schématique de la variation de la fraction HS en fonction de la température.

### I.1.2.a. Influence des interactions intermoléculaires

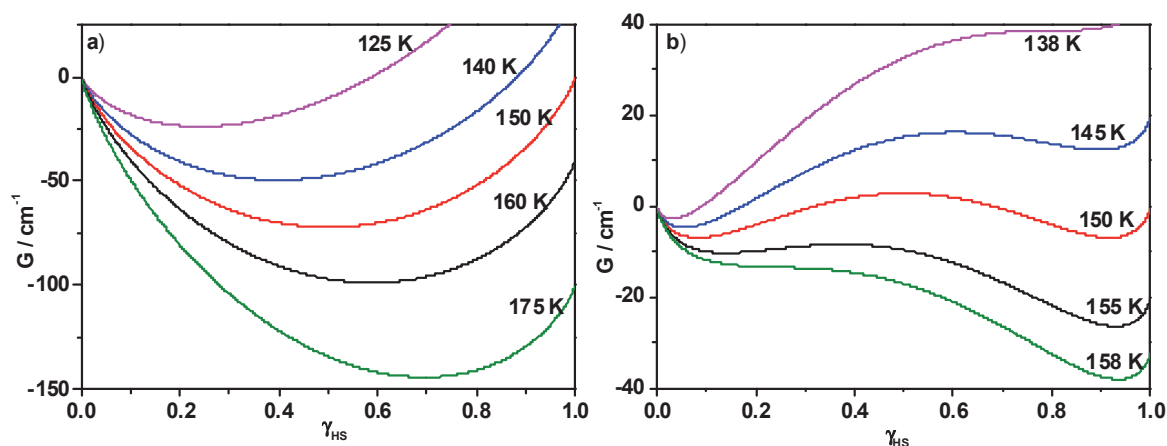
Le modèle que nous venons de voir correspond à un modèle dit de Gibbs-Boltzman, décrivant le phénomène de conversion de spin en solution et dans les solides fortement dilués, dans lesquels les centres fer(II) sont éloignés les uns des autres [Kahn, 1993]. A l'état solide, cette approche ne suffit pas à décrire correctement les différents comportements observés. En effet, deux aspects doivent être pris en compte pour décrire au mieux le système. Le premier est l'entropie de mélange. Lors de la conversion, un mélange de molécules BS et HS apparaît, à l'identique d'une solution solide. L'entropie de mélange est là pour rendre compte des nombreuses possibilités d'arrangement de ces molécules HS et BS dans le solide. Le second point important à l'état solide concerne les interactions intermoléculaires provenant de l'arrangement cristallin, qui vont influencer cette conversion de spin. Ces interactions sont à l'origine de la coopérativité, entraînant ainsi des comportements non-linéaires tels que la présence de transitions abruptes ou encore d'une hystérèse. Slichter et Drickamer [Slichter, 1972] ont donc introduit un terme de coopérativité, noté  $I$ , afin de rendre compte de ces interactions.

Si l'on considère un ensemble de molécules réparties aléatoirement dans le solide avec des fractions molaires,  $\gamma$  et  $(1-\gamma)$ , associées respectivement aux fractions HS et BS, l'enthalpie libre du système s'exprime sous la forme suivante :

$$G = (1-\gamma) G_{BS} + \gamma G_{HS} - TS_{mix} + I\gamma(1-\gamma) \quad \text{Eq. I.3}$$

Où  $S_{mix}$  correspond à l'entropie de mélange égale à  $-R[(1-\gamma)\ln((1-\gamma)) + \gamma\ln(\gamma)]$ . Si  $G_{BS}$  est prise comme origine des énergies ( $G_{BS} = 0$ ),  $\Delta G$  est donc égale à  $G_{HS} = \Delta H - T\Delta S$ , l'équation I.3 devient :

$$G = \gamma\Delta H + I\gamma(1-\gamma) + R T[(1-\gamma)\ln((1-\gamma)) + \gamma\ln(\gamma) - \gamma \Delta S/R] \quad \text{Eq. I.4}$$



**Figure 1.5 :** a) Variation de l'énergie libre d'un système en fonction de la fraction HS  $\gamma_{HS}$  pour un système non coopératif, à l'aide de l'équation 1.4 avec  $\Delta H = 600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta S = 4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  et  $\Gamma = 0 \text{ cm}^{-1}$  ; b) Variation de l'énergie libre d'un système en fonction de la fraction HS ( $\gamma_{HS}$ ) pour un système coopératif, à l'aide de l'équation 1.4, avec  $\Delta H = 600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta S = 4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  et  $\Gamma = 300 \text{ cm}^{-1}$

Le calcul de l'énergie libre  $G$  du système à différentes températures démontre deux comportements différents selon la coopérativité du système (figure 1.5) : pour un système sans interaction, la courbe  $G = f(x)$  présente un seul minimum. Son évolution avec l'augmentation de la température est continue et une seule valeur de  $\gamma_{HS}$  est donc obtenue. Pour un système avec interaction, la présence de deux minima apparaît. Deux solutions sont donc possibles pour  $\gamma_{HS}$ , conduisant à l'ouverture de cycles d'hystérèse.

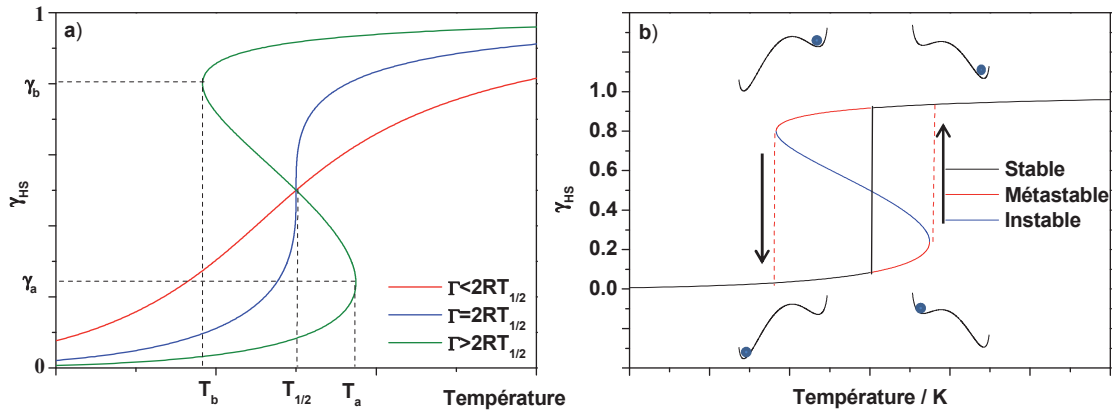
A l'équilibre thermodynamique du système, quand  $(\partial G / \partial \gamma)_{T,P} = 0$ , l'équation 1.4 ne peut être exprimée en fonction de  $\gamma_{HS}$ . Une façon habile est d'exprimer la température en fonction de la fraction HS,  $\gamma$ , selon l'équation 1.5 :

$$T = \frac{\Delta H + \Gamma(1-2\gamma)}{R \ln\left(\frac{1-\gamma}{\gamma}\right) + \Delta S} \quad \text{Eq. 1.5}$$

A la température d'équilibre  $T_{1/2}$ , c'est-à-dire quand la fraction HS est égale à la fraction BS, l'expression de la température de transition  $T_{1/2} = \Delta H / \Delta S$  est retrouvée. Par symétrie, l'équation 1.5 permet également de rendre compte de l'évolution de la fraction HS,  $\gamma_{HS}$ , en fonction de la température  $T$ . L'allure de la conversion de spin dépend donc de la valeur du paramètre de coopérativité  $\Gamma$  (figure 1.6a) :

- Pour des valeurs de  $\Gamma < 2RT_{1/2}$  correspondant à des interactions faibles, les conversions sont graduelles (courbe rouge).
- Pour  $\Gamma = 2RT_{1/2}$ , avec des interactions intermoléculaires plus fortes, des transitions abruptes sont observées (courbe bleue). On parle de transition de spin du premier ordre.
- Pour  $\Gamma > 2RT_{1/2}$ , caractéristiques d'interactions très fortes, les transitions sont abruptes du premier ordre avec hystérèse (courbe verte).





**Figure I.6 :** a) Variation de la fraction HS en fonction de la température pour différentes valeurs de  $\Gamma$ .  $\Delta H=600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta S = 4 \text{ cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $\Gamma = 104 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Gamma < 2RT_{1/2}$ ),  $\Gamma = 208,5 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Gamma = 2RT_{1/2}$ ),  $\Gamma = 300 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Gamma > 2RT_{1/2}$ ); b) Description schématique d'une hystérèse thermique avec la population correspondante aux minima de  $\Delta G = f(\gamma_{HS})$ .

Notons la forme particulière en S de la courbe  $\gamma_{HS} = f(T)$  pour les systèmes fortement coopératifs (Figure I.6b). A  $T_{1/2}$ , il existe deux solutions pour  $\gamma_{HS}$  comme nous venons de le souligner, une valeur proche de 0 et l'autre proche de 1. Par ailleurs, cette courbe présente plusieurs singularités. L'une d'entre elles est l'existence d'une zone d'instabilité (partie bleue, figure I.6b). Lorsque la fraction HS est dans cette zone instable, le processus est gouverné par la cinétique  $HS \rightarrow BS$  et inversement  $BS \rightarrow HS$  (décrivant ainsi une hystérèse suivant les courbes rouges). L'hystérèse est donc divisée en plusieurs zones :

- Quand  $T < T_{1/2}$ , l'état BS est stable (courbe noire, figure I.6b), et l'état HS est métastable (Courbe rouge, Figure I.6b).
- Quand  $T > T_{1/2}$ , l'état HS est stable (courbe noire, figure I.6b), et l'état BS est métastable (courbe rouge, Figure I.6b).

Selon l'histoire du matériau, ce dernier pourra se trouver soit dans l'état HS, s'il vient de haute température, soit dans l'état BS s'il vient de basse température.

D'un point de vue thermodynamique, l'existence d'une hystérèse est également corrélée à la présence de domaines [Everett, 1952 ; Everett, 1954(a) ; Everett, 1954(b)]. Diverses études ont été consacrées à la caractérisation de ces domaines [Müller, 1983 ; König, 1990 ; Constant-Machado, 1998 ; Cantin, 1999 ; Guionneau, 2007]. A titre d'exemple, l'équipe de Varret *et coll.* a récemment étudié la propagation des domaines au cours de la transition [Chong, 2011 ; Varret, 2011]. Le mécanisme correspond à une nucléation-croissance. Ils ont ainsi observé la propagation de la transition de spin  $HS \rightarrow BS$  à partir d'un coin du cristal associé à la création d'un germe BS. Ces auteurs ont également montré la dépendance de la propagation avec la taille, la forme du cristal, et l'histoire du cristal (cyclage, traitement thermique...). Ainsi, un matériau possédant des défauts suite à une première transition aura une propagation plus complexe qu'un simple front linéaire.

### I.1.2.b. Origine de la coopérativité

La nature de la coopérativité a été l'objet de nombreuses études et modèles [Sorai, 1974 ; Slichter, 1972 ; Khan, 1993 ; Gütllich, 1994 ; Zimmerman, 1977, Kepenekian, 2009 (a)]. Des effets électroniques et élastiques ont été proposés afin de décrire les interactions intermoléculaires.

Dans le cas d'effets électroniques [Sorai, 1976 ; Gütllich, 1978 ; Gütllich, 1979], il a été émis l'hypothèse selon laquelle l'interaction se transmet entre les différentes molécules par l'intermédiaire d'un couplage entre électrons et phonons. Au cours de ce couplage, impliquant des modes de vibrations intra- et inter-molécules, il est proposé une formation de domaines de même état de spin. La taille des domaines est ainsi gouvernée par un mécanisme de type nucléation croissance : plus la taille de ces domaines est importante, plus la transition est abrupte, accompagnée de l'ouverture d'un cycle d'hystérèse. Plus récemment, il a également été proposé que les interactions d'origine électrostatiques entre les différentes molécules puissent influencer la coopérativité [Bolvin, 1993]. En effet, une interaction entre une molécule BS et une molécule HS sera plus répulsive que la moyenne des interactions entre molécules de même état de spin. La mise en évidence récente [Kepenekian, 2009(b) ; Legrand, 2006] d'un transfert de charge équivalent à  $\frac{1}{2}$  électron entre le métal et le ligand lors de la transition a conduit à explorer l'influence du changement de la polarité induit par ce transfert sur la transition. Il est apparu qu'une contribution importante de la coopérativité proviendrait de cette modification de la distribution de dipôles au sein du réseau cristallin à la transition.

Concernant le modèle élastique [Ganguli, 1982 ; Spiering, 1989], il rend compte des changements de volume associés à la transition. Les différents centres métalliques de fer(II), non isolés, sont assimilés à des sphères rigides dont le volume dépend de l'état de spin. Ces dernières sont reliées entre elles par des ressorts, schématisant ainsi un réseau moléculaire homogène et isotrope (figure I.7). Durant la transition thermique, le changement de volume de la sphère de coordination induit des pressions internes au système qui se propagent à l'ensemble du réseau *via* les ressorts. Ce comportement traduit la coopérativité au sein du réseau intermoléculaire *via* la valeur de la constante de force des ressorts pris en compte. Ce modèle est souvent utilisé puisqu'il permet d'expliquer de nombreux comportements, comme par exemple, l'effet de dilution (solution solide) des ions fer(II) dans un cristal.

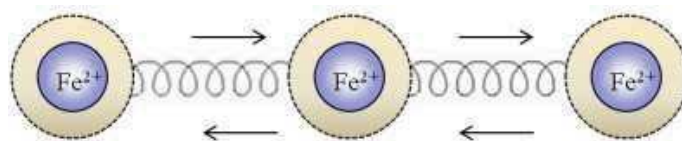


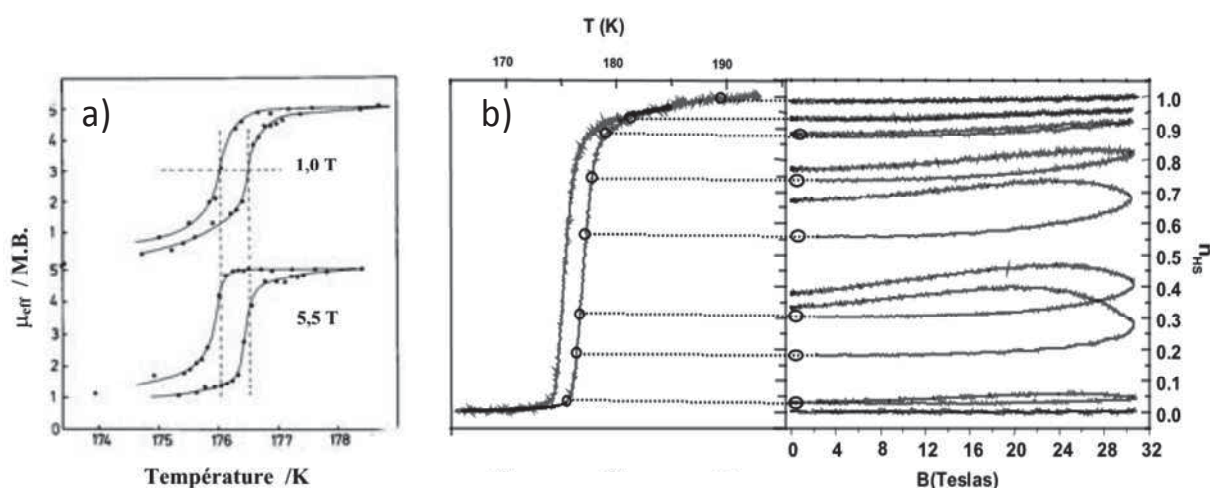
Figure I.7 : Représentation schématique des effets stériques

De l'ensemble de ces modèles, il en résulte que la coopérativité est fonction de nombreux facteurs, avec une prédominance pour une influence élastique. Ce point souligne également le rôle crucial de l'agencement sur les propriétés. En effet, la mise en place des interactions intermoléculaires (ressort = liaison hydrogène, interaction  $\pi$ - $\pi$ ...) va déterminer la rigidité du réseau et influencer la propagation de l'onde élastique associée à la transition. Cette réorganisation structurale va alors influencer les effets électroniques ou électrostatiques. Nous voyons donc que les différentes visions de la coopérativité ne sont pas incompatibles, mais seulement des moyens différents d'appréhender cette notion difficile à cerner.

### I.1.3. Conversion de spin induite par un champ magnétique

Comme nous l'avons vu, il existe différents stimuli pour induire la conversion de spin. Concernant le champ magnétique, nous avons déjà évoqué que son action était basée sur la différence de moment magnétique entre les états BS et HS. Le champ magnétique va donc favoriser l'état le plus magnétique. En 1982, Sasaki et Kambara [Sasaki, 1982] ont réalisé une étude théorique sur la perturbation engendrée par un champ magnétique statique fort (100 Tesla). Cette étude théorique, basée sur un effet Jahn-Teller coopératif, n'a pas été confirmée par des expériences, mais reste la première à faire référence à l'action d'un champ magnétique.

En 1983, Spiering *et coll.* [Qi, 1983] réalisèrent des expériences en champ magnétique statique (5,5 Tesla) sur le composé de référence  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ , montrant un déplacement vers les basses températures de 0,11 K (Figure I.8a). La modélisation de ce comportement prévoyait un déplacement de 0,1 K et il a bien été constaté le déplacement en fonction de l'intensité du champ magnétique appliqué. En 1991, Lejay *et coll.* [Lejay, 1991] ont observé un déplacement de 0,6 K en appliquant un champ magnétique de 22 T sur un composé de Co(III).



**Figure I.8 :** a) Influence d'un champ magnétique statique sur le composé  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  [Qi, 1983] ; b) Influence d'un champ magnétique pulsé sur la transition de spin thermique du composé  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  [Bousseksou, 2000]

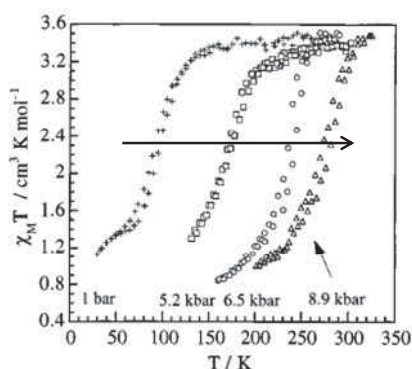
Enfin, en 2000, Bousseksou *et coll.* [Bousseksou, 2000], en utilisant des champs magnétiques pulsés jusqu'à 32 T sur le complexe modèle  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ , ont permis de compléter l'étude de l'influence du champ magnétique sur la transition de spin. Ces auteurs ont notamment étudié l'influence du champ à partir de diverses fractions BS/HS (Figure I.8b). A titre d'exemple, en se plaçant au pied de la transition de spin du composé, dans l'état BS, l'application d'un pulse a permis d'accroître la proportion de molécules HS.

### I.1.4. Transition de spin induite par la pression

Une autre possibilité pour modifier l'état de spin d'un composé est d'utiliser la pression. Comme nous l'avons signalé, la conversion de spin se traduit par une modification du volume de l'ion. L'application d'une pression devrait permettre en conséquence de favoriser l'état de plus petit volume. Pour les complexes du fer(II), l'état BS a le volume le plus faible par rapport à son état HS, il serait donc stabilisé par l'application d'une pression. Cette influence devrait se traduire par une augmentation des températures de transition  $T_{1/2}$ . Concernant l'application d'une dépression, celle-ci favoriserait l'état HS et déplacerait les températures de transition vers le bas.

#### I.1.4.a. Pression externe

La première étude de l'influence de la pression externe sur la transition de spin remonte à 1969 avec les travaux de Ewald [Ewald, 1969]. Depuis, différentes techniques ont été mises au point afin de mesurer l'influence de la pression sur la transition de spin : susceptibilité magnétique [Ksenofontov, 1998 ; Garcia, 1998 ; Ksenofontov, 2004(b) ; Gaultier, 1991 ; Guionneau, 2001], absorption et réflectivité optiques [Hauser, 1996 ; Codjovi, 2001], Mössbauer [Adler, 1989], ou encore diffraction de rayon X sur monocristal [Granier, 1993 ; Shepherd, 2012(a) ; Shepherd, 2012(b)]. Comme l'illustre la figure I.9 sur le composé  $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](3\text{-nitrophényl sulfonate})_2$  (avec  $\text{hyetrz} = 4\text{-}(2'\text{-hydroxyéthyl})1,2,4\text{-triazole}$ ) [Garcia, 1998], la tendance générale d'une augmentation des températures de transition sous l'influence d'une pression externe a été confirmée durant toutes ces études expérimentales. Dans le cadre du modèle élastique permettant de décrire la transition de spin, l'introduction de la variation de volume de la maille cristalline à la transition et de la pression appliquée a permis de rendre compte de cette évolution de  $T_{1/2}$  associée à une diminution de la largeur d'hystérèse. Cette stabilisation de l'état BS sous pression hydrostatique implique que des transitions incomplètes peuvent devenir totales et que des composés HS sur toute la gamme de température peuvent être partiellement convertis vers l'état BS [Ksenofontov, 1998 ; Létard, 2009].



**Figure I.9 :** Evolution du produit  $\chi_M T$  en fonction de la température, à différentes pressions appliquées sur le système  $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](3\text{-nitrophényl sulfonate})_2$  [Garcia, 1998].

Enfin signalons qu'une pression externe hydrostatique exercée sur un composé n'a pas forcément le même effet dans toutes les directions du cristal. En effet, des directions privilégiées de compression peuvent être mises en évidence. Par exemple, pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$  (avec  $\text{dpp} = \text{dipyrido}[3,2\text{-}a:2',3'\text{-}c]\text{phénazine}$ ), l'effet de pression selon l'axe  $b$  engendre classiquement une contraction, alors que selon l'axe  $a$  est observée une expansion. Ceci souligne l'importance de l'anisotropie de la déformation au sein d'un cristal moléculaire [Shepherd, 2012(b)].

Il est à noter également que dans la plupart des cas, cette tendance est respectée et que l'effet de la pression est réversible. Le retour à pression ambiante permet de retrouver le comportement initial. Toutefois, cette stabilisation de l'état BS n'est pas systématique et la réversibilité n'est pas toujours observée. En effet, il a été montré des comportements atypiques, notamment une stabilisation de l'état HS suite à l'application de pression [Ksenofontov, 1998 ; Garcia, 2000 ; Garcia, 2001 ; Levchenko, 2002]. Cette stabilisation a été attribuée à une transition structurale induite sous pression [Ksenofontov, 1998 ; Levchenko, 2002 ; Spiering, 2004 ; Ksenofontov, 2004(b)]. Les complexes  $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [Garcia, 2000] (avec btr = 4,4'-bis-1,2,4-triazole) et  $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$  [Ksenofontov, 1998] sont une parfaite illustration de ce comportement atypique. Enfin, pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$  [Ksenofontov, 1998], il a été observé que l'influence de la pression engendre une modification irréversible des propriétés de transition de spin.

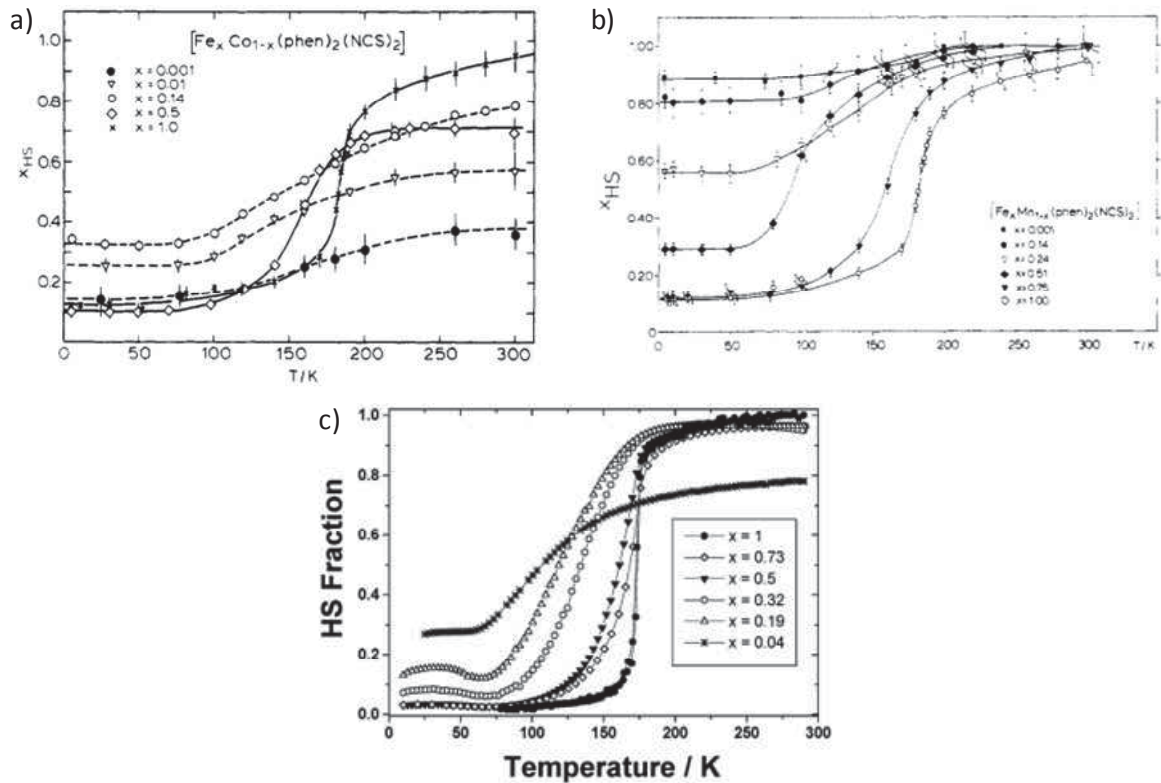
#### **I.1.4.b. Pression interne : la dilution métallique**

Au-delà de l'influence d'une pression externe, divers travaux ont été consacrés à induire l'effet au sein du réseau cristallin par une modulation de « l'hôte ». On parle alors de solutions solides entre le composé à transition de spin du fer(II) et un matériau similaire (voir isostructural) à base d'un ion métallique ne présentant pas de transition de spin et dont le volume par rapport à celui de l'ion fer(II) va agir comme un facteur de pression ou dépression.

De telles solutions solides ont été réalisées dès les années 1970 sur des complexes de fer(II) et fer(III). De nombreuses matrices « hôtes » à transition de spin ont été étudiées avec plusieurs types d'ions invités en fonction de leur taille. Citons par exemple, les études de Haddad *et coll.* sur les composés de fer(III)  $[\text{Fe}_x\text{M}_{(1-x)}(3\text{-OCH}_3\text{-SalEen})_2]\text{PF}_6$  et  $[\text{Fe}_x\text{M}_{(1-x)}(\text{SalEen})_2]\text{PF}_6$  (avec SalEen = base Schiff dérivé de la condensation du 3-méthoxysalicylaldehyde avec la N-éthyléthylènediamine) [Haddad, 1980 ; Haddad, 1981] en utilisant comme ions dopants le Co(II) et Cd(II). Le complexe modèle  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  a également été largement combiné à des ions tels que les Co(II), Mn(II), Zn(II) et Ni(II) [Ganguli, 1982 ; Varma, 1990 ; Baldé, 2008(a) ; Baldé, 2008(b) ; Baldé, 2009] (figure I.10).

Enfin, des dopages sur des composés polynucléaires 1D et 2D ont été conduits comme sur le composé  $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]$ , avec des ions Ni(II) [Martin, 1994(a)] et Co(II) [Martin, 1994(b)].

Du fait du grand nombre d'études sur le dopage, il n'est pas question ici de réaliser un historique exhaustif, mais plutôt de montrer les tendances générales de l'influence du dopage sur la transition de spin. Ces tendances sont globalement (i) une transition de spin devenant de plus en plus graduelle avec l'augmentation du taux de dopage, (ii) un déplacement des températures  $T_{1/2}$  vers les basses températures (ce déplacement est plus ou moins important selon le dopant utilisé) et (iii) une apparition éventuelle d'une fraction BS à haute température, ou d'une fraction HS à basse température (Figure I.10).



**Figure 1.10 :** a) Dopages  $[\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  [Ganguli, 1982]; b) Dopages  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  [Ganguli, 1982]; c) Dopages  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  [Baldé, 2008(a)].

Comme nous l'avons souligné, la réalisation d'une solution solide (aussi appelé dopage) consiste à introduire des ions métalliques ne présentant pas de conversion de spin dans un réseau de fer(II) à transition de spin. Le premier effet simple à imaginer de ce dopage est que les ions dopants vont agir comme autant de défauts qui vont rompre les interactions coopératives au sein du matériau. Plus le taux de dopage est important, plus la coopérativité diminue, amenant les transitions de spin abruptes avec hystérèse à des conversions de spin graduelles. C'est la raison pour laquelle ces dopages sont aussi appelés dilution. Les centres fer(II) sont dilués dans un réseau ne présentant pas de conversion de spin et les interactions entre centres fer(II) sont atténuées. En parallèle, l'apport d'ions dopants peut accroître le nombre de défauts et donc agit sur le processus de nucléation-croissance, de sorte que la multiplication du nombre de germes limite la croissance et affecte l'effet « domino » dû à la coopérativité.

Concernant la diminution de la température de transition, les hypothèses sont essentiellement basées sur la notion de pression interne liée à la taille de l'ion métallique. L'idée repose sur le fait que le dopage par un ion métallique, ne présentant pas de transition de spin, crée un sous réseau cristallin dont le volume de maille est différent de celui du réseau des complexes de fer(II). Le volume de maille de ce sous réseau fixe conditionne alors le comportement du matériau. Un petit volume induit une pression interne forte qui va favoriser l'état de petit volume de l'ion Fe(II) BS. Ainsi, à l'identique de la pression externe, l'augmentation de la pression interne dans la maille cristalline du réseau dopant va décaler les températures  $T_{1/2}$  vers les hautes températures. La taille de l'ion dopant a un impact prépondérant sur cette pression interne. Plus il sera petit, plus la pression sera forte. Comme nous le constatons sur la figure I.11 qui compare les rayons ioniques de certains ions de transition utilisés dans les dilutions, ils ont tous un volume plus grand que le fer(II)

dans l'état BS. La conséquence d'une pression interne exercée par ces ions sera donc une diminution de  $T_{1/2}$ . De plus, l'ion Mn(II) ayant un rayon ionique supérieur à celui du fer dans l'état HS engendre un déplacement plus important des transitions vers les basses températures que son homologue Ni(II) de rayon ionique intermédiaire entre les états HS et BS du Fe(II), car sa pression interne sera moins forte.

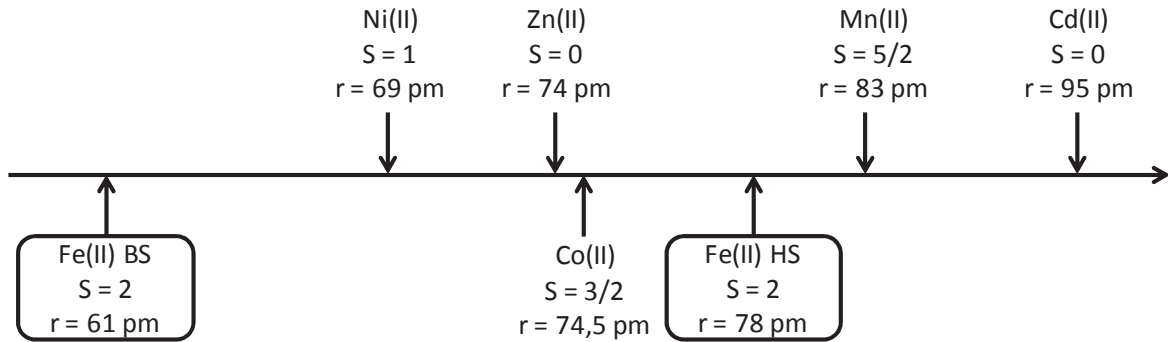


Figure I.11 : Rayon ionique de différents ions en symétrie octaédrique [Shannon, 1976].

Concernant maintenant l'observation de la présence de résidu à haute et/ou basse température avec l'accroissement du taux de dopage, l'hypothèse avancée est que l'insertion d'ions Mn(II) ou Cd(II) entraîne localement une stabilisation de l'état HS pour les ions Fe(II). Dès lors, une fraction HS résiduelle à basse température est observée [Ganguli, 1982]. De même, pour un ion ayant un rayon ionique intermédiaire entre ceux du fer(II) BS et HS, comme le Ni(II), une fraction HS à basse température et une fraction BS à haute température a été rapportée [Baldé, 2008(b)].

Nous voyons donc que l'utilisation de la dilution permet de moduler la température de transition de spin vers les basses températures, *via* un effet de pression interne. Nous allons ci-après considérer la modification d'un état de spin induit par l'action de la lumière.

## Chapitre I.2 : La transition de spin photo-induite

La modification des propriétés magnétiques d'un matériau par la lumière recèle de nombreux intérêts d'un point de vue applicatif. On parle alors d'un effet photomagnétique. Le photo-magnétisme se rencontre dans de nombreux composés issus de la chimie de coordination. Ainsi, les propriétés magnétiques de certains complexes peuvent être commutées par photo-excitation de transferts de charges métal-ligand dans les nitroprussiates [Gu, 1996 ; Gu, 1997], ou métal-métal dans les analogues des bleus de Prusse [Verdaguer, 1996 ; Sato, 1996]. Ces transferts de charges peuvent être concomitants à une transition de spin d'un ion métallique de l'architecture moléculaire comme dans certains dérivés du bleu de Prusse [Sato, 1996 ; Sato, 2003] ou les complexes de Co(II) catécholates [Adams, 1993 ; Adams, 1995 ; Adams 1996]. De même, la photo-isomérisation [Boillot, 1996] ou la photo-cyclisation [Bernard, 2001] des ligands constituent des axes largement étudiés pour la photo-commutation des propriétés magnétiques. Bien entendu, les composés à transition de spin constituent une part importante des systèmes étudiés pour leurs propriétés photomagnétiques. L'un des enjeux a notamment été d'obtenir un état photo-induit à température ambiante, avec une durée de vie longue, tout en présentant à l'état solide une photo-réversibilité, et si possible une très faible fatigabilité. Dans les matériaux à transition de spin, trois stratégies différentes ont été développées dans le but de répondre à ces objectifs :

La première est basée sur l'effet LD-LISC (Ligand-Driven - Light Induced Spin Change), où le ligand organique est photo-sensible (photo-isomérisation, photo-cyclisation...) [Zarembowitch, 1992 ; Boillot, 2004]. L'irradiation est choisie pour induire des modifications géométriques du ligand qui affectent le champ de ligand et donc les propriétés magnétiques de l'ion Fe(II). Ce phénomène a été observé à température ambiante dans des matrices polymériques [Boillot, 2004], et de nombreux efforts sont aujourd'hui réalisés pour le maîtriser. Il convient toutefois de reconnaître que l'un des aspects limitant de ce phénomène est la faible cyclabilité du processus. En effet, la réorganisation structurale importante induite par la lumière entraîne une fatigabilité du matériau.

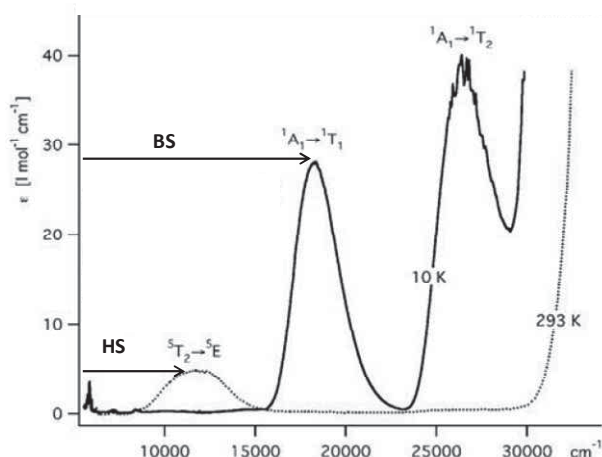
La seconde stratégie consiste à irradier le matériau directement au sein de son hystérèse thermique [Freysz, 2004 ; Bonhommeau, 2005]. L'avantage de cette approche est que si l'hystérèse est centrée à température ambiante, la photo-commutation donne accès à des états photo-induits à très longue durée de vie. Les efforts actuels dans ce domaine portent sur la synthèse de nouveaux matériaux afin d'obtenir des largeurs d'hystérèse de l'ordre de 100 K, compatible avec des applications de stockage. D'autres études tentent d'affiner la compréhension des mécanismes mis en jeu [Fouché, 2009]. Enfin, il convient de signaler que la réversibilité optique de ce phénomène est encore difficile à maîtriser.

La dernière stratégie consiste à augmenter la durée de vie de l'état HS photo-induit obtenu à l'aide de l'effet LIESST (LIESST = Light-Induced Excited Spin-State Trapping) [McGarvey, 1982 ; Descurtins, 1984]. De nombreux efforts ont été dédiés à la compréhension des mécanismes mis en jeu, comme nous allons le présenter.



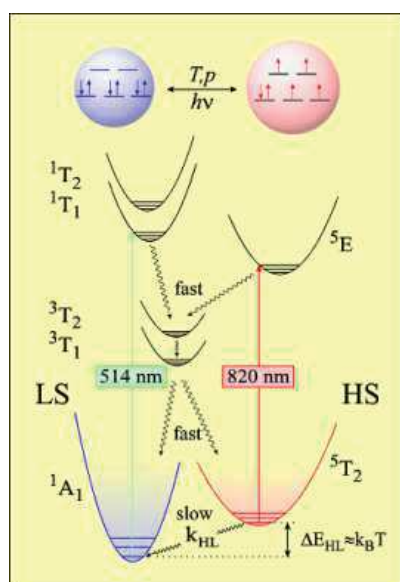
### I.2.1. Effet LIESST

La première expérience de commutation par effet LIESST fut réalisée en phase liquide [McGarvey, 1982], puis à l'état solide deux ans plus tard sur le composé  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  (avec ptz = 1-propyltétraazole) [Descurtins, 1984]. Ce phénomène est basé sur une différence d'énergie entre les bandes d'absorption d-d du fer (II) HS et BS (Figure I.12). Il consiste à irradier l'échantillon dans sa bande d'absorption BS à basse température afin de peupler l'état HS métastable.



**Figure I.12 :** Spectres d'absorption du complexe  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  HS (pointillé) et BS (trait plein) [Hauser, 2004].

Le suivi de l'évolution de la bande d'absorption située à 514 nm ( $19000 \text{ cm}^{-1}$ ) a permis d'étudier la population de l'état HS et d'estimer une durée de vie de  $10^6 \text{ s}$ , soit environ 11 jours à basse température. Le mécanisme proposé pour décrire les étapes de cette photo-commutation est illustré en figure I.13.

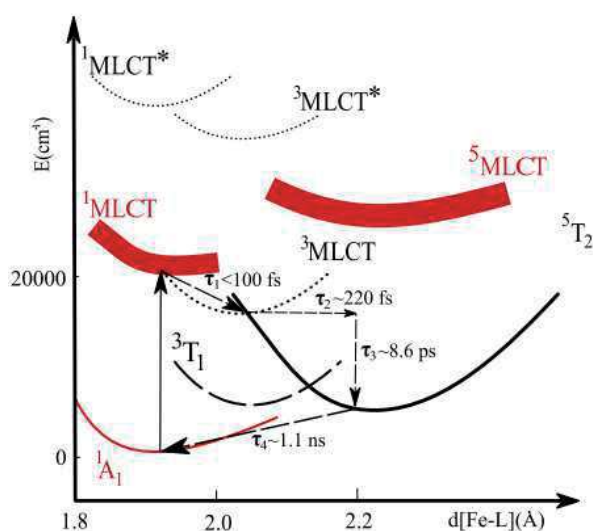


**Figure I.13 :** Illustration schématique de l'effet LIESST et de l'effet Reverse-LIESST.

L'irradiation dans la bande d'absorption de l'état BS à basse température permet le peuplement des états excités  $^1T_2$  ou  $^1T_1$ . Le système relaxe alors de manière non radiative vers un état intermédiaire triplet  $^3T_2$  ou  $^3T_1$ , puis vers l'état métastable  $^5T_2$ , correspondant à l'état métastable HS. Chacune de ces deux étapes implique le renversement d'un spin. L'état métastable  $^5T_2$  relaxe

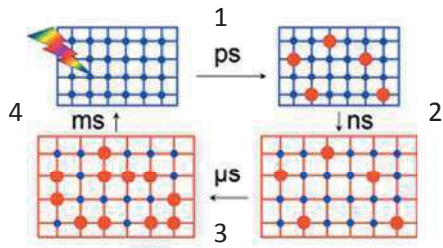
ensuite de façon non radiative vers l'état stable BS  $^1A_1$ , ou par l'intermédiaire d'une irradiation lumineuse dans la bande  $^5T_2 \rightarrow ^5E$  (830 nm,  $12000 \text{ cm}^{-1}$ ). Dans ce cas, la population du niveau excité  $^5E$  est suivie des relaxations non radiatives  $^5E \rightarrow ^3T_1 \rightarrow ^1A_1$  (Effet reverse-LIESST) [Hauser, 1986]. La possibilité de commuter réversiblement d'un état BS à un état HS par une excitation dans le vert, et une irradiation dans le proche infrarouge offre des perspectives très intéressantes pour le traitement de l'information. Il est à noter cependant que cette réversibilité est absente lorsque la bande MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer), très intense, recouvre la bande  $d-d$   $^5T_2 \rightarrow ^5E$  du fer (II) HS.

Des investigations théoriques [Boilleau, 2012 ; Suaud, 2009 ; Ordejón, 2008 ; Pápai, 2013] et expérimentales [Tribollet, 2011 ; Cailleau, 2010] ont été consacrées à la compréhension des processus mis en jeu lors de la photo-commutation de l'état BS vers l'état HS métastable. Expérimentalement, Tribollet *et coll.* [Tribollet, 2011] ont ainsi montré, pour le composé  $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{BF}_4)_2$  en phase liquide, que le processus de relaxation mettait en jeu une cascade d'états excités incluant les bandes de transfert de charge MLCT. Ainsi, la population de l'état  $^1\text{MLCT}$  est suivie d'une première relaxation non radiative  $^1\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MLCT}$  en moins de 100 fs. La seconde relaxation non radiative vers l'état  $^5T_2$  fait intervenir deux processus. Le premier concerne le passage intersystème entre l'état triplet et l'état quintuplet en environ 200 fs. Le second processus correspond à la désexcitation de l'état quintuplet, *via* une cascade de niveaux vibrationnels, vers le niveau le plus bas. Cette étape s'effectue en moins de 9 ps (figure I.14).



**Figure I.14 :** Diagramme énergétique des processus de relaxation non radiative identifiés suite à une photo-commutation pour le composé  $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{BF}_4)_2$  [Tribollet, 2011].

Récemment, des études de photo-cristallographies résolues en temps ont été menées par l'équipe de Collet *et coll.* [Cailleau, 2010]. Ces auteurs ont également confirmé la présence de plusieurs étapes lors de la photo-commutation (figure I.15). Sur la base des modifications structurales, ils ont tout d'abord constaté l'excitation des ions Fe(II) à volume constant. Cette conversion se fait avec des durées de l'ordre de quelques ps (1). Puis, une expansion de la maille est observée, sur une durée de temps de l'ordre de quelques ns (2). Cette expansion de la maille ainsi que la chaleur générée par le pulse de lumière conduit à faire transiter d'autres molécules vers l'état HS. Cette augmentation de fraction HS se produit avec des durées de l'ordre de quelques  $\mu\text{s}$  (3). Enfin, l'état HS atteint étant métastable, ce dernier va relaxer vers l'état BS stable en quelques ms (4). La population de l'état HS met donc en jeu des effets de photo-commutation associant, processus hors équilibre et effets thermiques.



**Figure I.15 :** Schéma structural dynamique de conversion moléculaire à l'état solide induite par pulse laser [Cailleau, 2010].

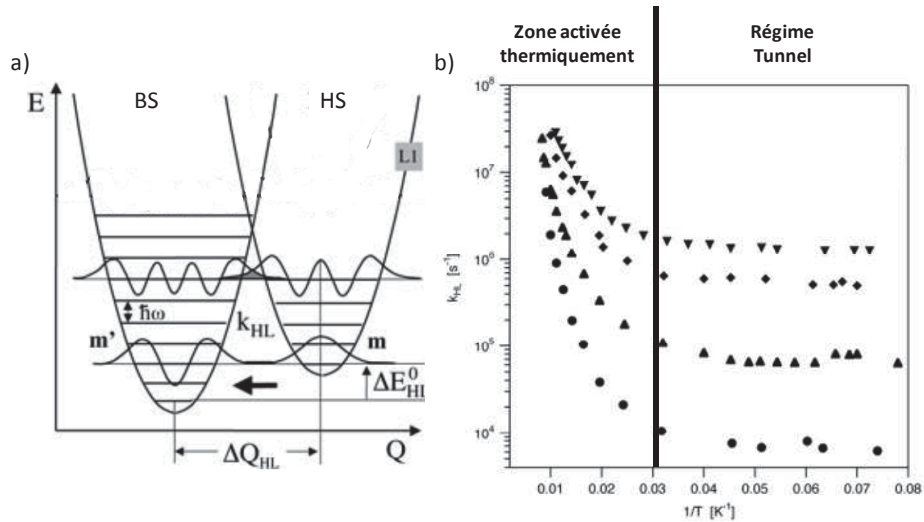
La présence d'effet coopératif n'est pas négligeable au cours du processus de population et peut provoquer des effets non linéaires [Cailleau, 2012] tels que les effets de seuil et d'auto-accélération. De plus, Varret *et coll.* [Enachescu, 2001(a)] ont montré que la différence d'absorption au sein du matériau affectait la mesure de la conversion. Ainsi, il a été démontré que plus la couche supérieure du matériau est convertie facilement par l'irradiation à 514 nm dans la bande d'absorption de l'état BS, plus celle-ci réfléchissait ce même rayonnement, limitant ainsi sa propagation en profondeur dans le matériau. Cet effet de « bleaching » constitue un phénomène important à prendre en compte au cours des mesures.

## **I.2.2. Cinétiques de relaxation HS → BS**

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des processus de relaxation de l'état HS photo-induit vers l'état BS. Le mécanisme expliquant le processus de relaxation fait intervenir la théorie multiphonons non adiabatique entre les deux états de spin [Buhks, 1980]. Chaque état de spin est représenté par un puits de potentiel harmonique. La séparation horizontale entre ces deux puits,  $\Delta Q_{HL}$ , est liée à la variation de longueur de liaison métal-ligand lors de la transition. La disposition verticale des deux puits correspond à l'énergie  $\Delta E_{HL}^0$  séparant les niveaux vibrationnels les plus bas en énergie de chacun des états BS et HS. La valeur de  $\Delta E_{HL}^0$  est assimilée à la variation d'enthalpie,  $\Delta H$ , associée à la conversion de spin à température nulle (figure I.16a). La relaxation HS → BS est donc fonction du recouvrement entre les différentes fonctions d'ondes des niveaux vibrationnels des états HS et BS. Il a été déterminé deux régions de relaxation en fonction de la température et de la population des niveaux vibrationnels (figure I.16b) [Buhks, 1980 ; Xie, 1987] :

- Une région régie par l'effet tunnel, à basse température, où le processus de relaxation est indépendant de la température ;
- Une région où la relaxation est thermiquement activée, à plus haute température, où le processus de relaxation dépend de la température. La constante de relaxation suit alors une loi de type Arrhenius.

Une étude cinétique complète consiste donc à enregistrer l'évolution de la fraction HS en fonction du temps à différentes températures. La modélisation des comportements expérimentaux obtenus permet alors de déterminer la constante de vitesse de la relaxation,  $k_{HL}$ , à chaque température. La dépendance thermique de cette constante de vitesse est ensuite reportée dans un graphe dit d'Arrhénius,  $\ln k_{HL}$  vs  $1/T$ , afin de déterminer l'énergie d'activation,  $E_a$ , et le facteur pré-exponentiel  $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$ . Les courbes de la figure I.16b rapportent la « zone tunnel » où  $\ln k_{HL}$  est constant, alors qu'il augmente dans la partie activée thermiquement.

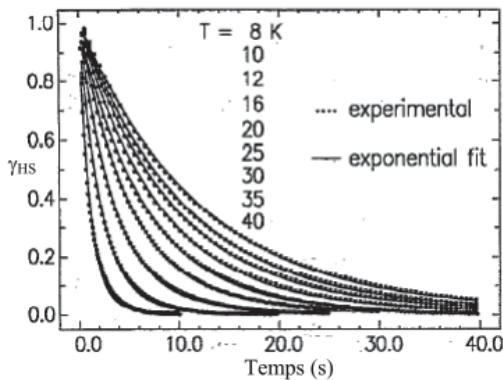


**Figure I.16 :** a) Représentation des puits de potentiel HS et BS en fonction de la coordonnée de vibration  $Q$  [Hauser, 2004] ; b) Evolution de la constante de relaxation  $k_{HL}(T)$  en fonction de l'inverse de la température pour différents matériaux, avec la présence de la zone thermiquement activée et du régime tunnel, où la constante de relaxation est indépendante de la température [Hauser, 2004].

### I.2.2.a. Systèmes peu coopératifs

Comme nous l'avons déjà souligné, un système est considéré comme faiblement coopératif lorsque les interactions au sein du matériau sont faibles. Le type de relaxation mis en jeu est exponentielle (Figure I.17) [Hauser, 1986], selon l'équation 1.6 où  $k_0$  représente la constante de relaxation par effet tunnel.

$$\gamma_{HS} = \exp[-k_{HL}(T) \cdot t] \text{ avec } k_{HL}(T) = k_0 + k_{HL}(T \rightarrow \infty) * \exp\left[\frac{-E_a}{k_B T}\right] \quad \text{eq. 1.6}$$

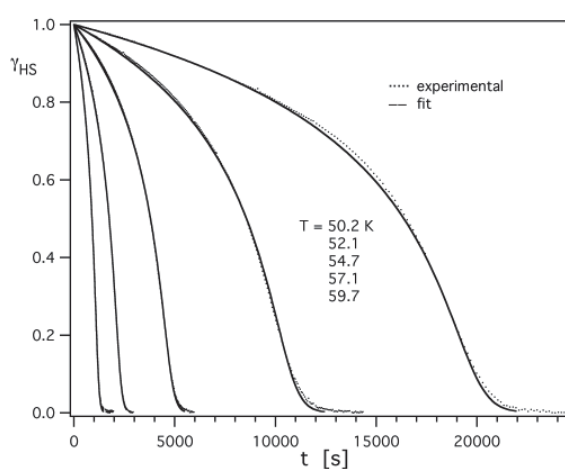


**Figure I.17 :** Exemple de relaxation mono exponentielle HS  $\rightarrow$  BS sur le composé dilué  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{(1-x)}(\text{mepy})_3(\text{Tren})](\text{PF}_6)_2$  avec  $x = 0,0005$  [Hauser, 1991].

Il arrive cependant fréquemment que le comportement expérimental ne puisse être décrit par une simple exponentielle, mais plutôt par une distribution de lois exponentielles. C'est le cas par exemple des systèmes dilués pour lesquels la présence de défauts dus à la dilution entraîne un étirement de la courbe de relaxation. Cette déviation peut aussi provenir d'inhomogénéités locales de la sphère de coordination. Pour traiter ce type de comportement en « exponentielle étirée », Hauser [Hauser, 1988] a introduit une distribution gaussienne  $\sigma$  d'énergie d'activation,  $E_a$ .

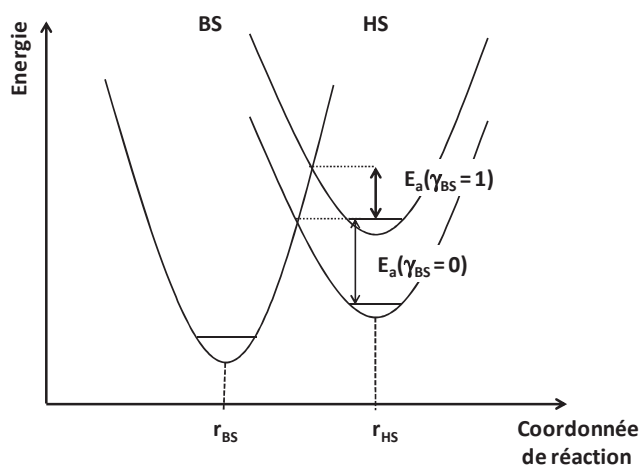
### I.2.2.b. Systemes coopératifs

Dans le cas de matériaux coopératifs, nous avons évoqué que la présence d'interactions intermoléculaires fortes génère des phénomènes non-linéaires notamment responsables du caractère abrupt des transitions. Cet effet « domino » dû à la coopérativité a aussi un impact sur les relaxations HS  $\rightarrow$  BS comme l'illustre la figure I.18. Ainsi, aux temps courts, la relaxation est ralentie comparée à une exponentielle simple alors qu'elle est accélérée aux temps plus longs. L'explication avancée pour ce comportement sigmoïdal des courbes de relaxation est qu'au début les centres fer(II) HS sont gênés dans leur conversion vers l'état BS par la difficulté à faire croître des germes BS dans le réseau HS. Au fur et à mesure que ces germes apparaissent, l'effet « domino » se met en place comme un reflet de la pression interne exercée par le sous réseau BS sur le réseau HS [Hauser, 1992]. La relaxation est donc auto-accelérée. De manière générale, plus la pression interne augmente, plus la relaxation HS  $\rightarrow$  BS s'accélère.



**Figure I.18 :** Relaxations sigmoïdales HS  $\rightarrow$  BS pour le composé coopératif  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  [Hauser, 1992].

Pour rendre compte de ce comportement sigmoïdal, Hauser [Hauser, 1992] a étudié l'évolution des spectres optiques en fonction de la relaxation. Il a constaté que la différence d'énergie  $\Delta E_{\text{HL}}$  variait en fonction de la fraction de molécules converties. Cela se traduit par une variation de l'énergie d'activation au cours de la relaxation (figure I.19). Les interactions coopératives ont tendance à stabiliser l'état HS. Au début de la relaxation, l'énergie d'activation est donc maximum. Au cours de la relaxation, la population de l'état BS déstabilise l'état HS par pression interne entraînant une diminution de l'énergie d'activation.



**Figure I.19 :** Représentation du déplacement vertical du puits de potentiel HS avec l'augmentation de la fraction BS.

Pour décrire cette variation d'énergie d'activation, Hauser a introduit un terme d'auto-accélération,  $\alpha(T)$ , dans les équations de relaxation :

$$\frac{d\gamma_{HS}}{dt} = -k_{HL}(T, \gamma_{HS}) \cdot \gamma_{HS} \quad \text{eq. I.7}$$

$$k_{HL}(T, \gamma_{HS}) = k_{HL}(T) \cdot \exp[\alpha(T) \cdot (1 - \gamma_{HS})] \quad \text{Eq I.8}$$

$$\alpha(T) = \left[ \frac{E_a^*}{k_B T} \right] \text{ et } k_{HL}(T) = k_0 + k_{HL}(T \rightarrow \infty) \exp \left[ \frac{E_a}{k_B T} \right] \quad \text{Eq I.9}$$

Contrairement à un comportement exponentiel simple, la constante de relaxation dépend non seulement de la température, mais aussi de la fraction BS présente au sein du matériau à l'instant  $t$ . Le paramètre caractérisant la coopérativité dans ce type d'équation est l'énergie d'activation additionnelle  $E_a^*$  relié au terme d'auto-accélération  $\alpha(T)$ . L'énergie d'activation  $E_a$  va donc diminuer au fur et à mesure que la fraction BS augmente. La dépendance de  $E_a$  avec  $\gamma_{BS}$  ou  $\gamma_{HS}$  varie suivant les équations I.10 et I.11 :

$$E_a(\gamma_{BS}) = E_a(\gamma_{BS} = 0) - E_a^* \cdot \gamma_{BS} \quad \text{Eq I.10}$$

$$E_a(\gamma_{HS}) = E_a(\gamma_{HS} = 1) - E_a^* \cdot (1 - \gamma_{HS}) \quad \text{Eq I.11}$$

### I.2.3. Comportement à l'approche de l'hystérèse

Nous avons décrit que dans la zone thermiquement activée, la constante de relaxation suit une loi du type Arrhenius, avec une augmentation linéaire avec la température. Les mesures photomagnétiques permettent de suivre des relaxations avec des temps caractéristiques de l'ordre de la minute. Pour accéder aux temps plus courts, des techniques ultra-rapides sont nécessaires. Cela permet d'étudier le comportement de l'état HS métastable photo-induit à l'approche de l'hystérèse thermique, où la thermodynamique décrit des zones stables et métastables de l'état HS. Une étude de la relaxation HS  $\rightarrow$  BS proche de l'hystérèse a été réalisée sur le complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  (avec PM-BiA = N-(2-pyridilméthylène)aminobiphényle) dans sa phase I coopérative [Létard, 2003 ; Degert, 2005]. L'expérience a consisté à suivre l'évolution de la réflectivité diffuse du matériau en fonction du temps à des températures proches de l'hystérèse. Les auteurs ont mis en évidence une diminution de la constante de relaxation  $k_{HL}(T)$  à l'approche de l'hystérèse (Figure I.20). Cet écart à la linéarité de la loi d'Arrhénius reflète la stabilisation de l'état HS.

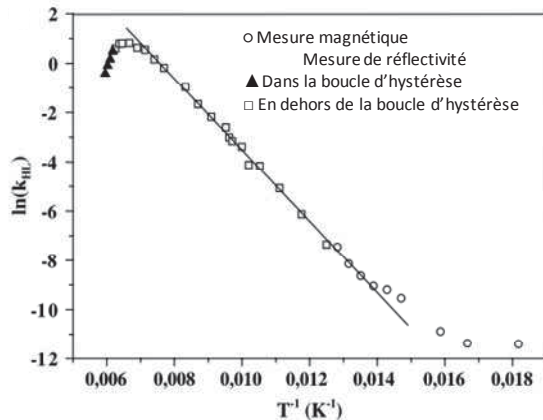


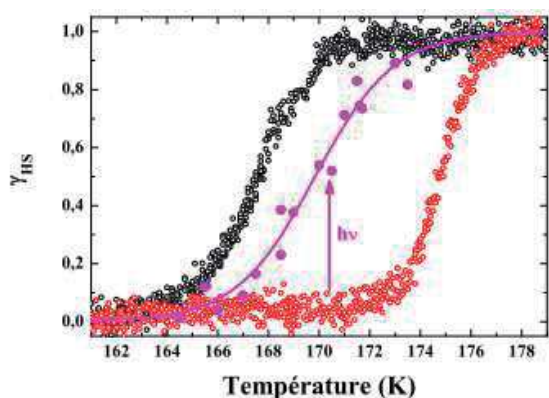
Figure I.20 : Logarithme de la constante de relaxation HS  $\rightarrow$  BS en fonction de l'inverse de la température pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  [Degert, 2005].

### 1.2.4. Photo-commutation dans l'hystérèse thermique

Dans la gamme de température de l'hystérèse, les deux états de spin, HS et BS, peuvent être observés à la même température selon son histoire (cf. paragraphe 1.1.2.a) donnant accès à un effet mémoire. Il était intéressant de contrôler ce stockage d'information par la lumière.

La première expérience d'irradiation dans l'hystérèse thermique a été réalisée à l'aide d'un laser continu [Renz, 2000]. Cet auteur décrit un décalage de l'hystérèse vers les basses températures avec une irradiation lumineuse dans le vert. Il observa également un décalage vers les hautes températures (plus faibles en amplitude) avec une irradiation dans le rouge. Ce phénomène a été appelé Light-Perturbed Thermal Hysteresis (LiPTH).

En 2004, Freysz *et coll.* [Freysz, 2004] rapporte qu'une impulsion laser ultra brève de l'ordre de 8 ns au centre de l'hystérèse du complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  (phase I) [Létard, 1998 ; Létard, 2003] engendre la population d'une fraction HS. Divers expériences en fonction de la température ont été réalisées au centre de l'hystérèse (Figure I.21). Le mécanisme impliqué est un échauffement local associé à l'impulsion laser [Gallé, 2010 ; Fouché, 2010].



**Figure I.21 :** Photo-commutation dans l'hystérèse thermique obtenue par laser pulsé sur le composé  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  [Freysz, 2004].

En 2005, la photo-commutation réversible a été décrite par Bousseksou *et coll.* [Bonhommeau, 2005] à température ambiante. Cette expérience fut menée sur un complexe d'architecture tridimensionnelle  $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$  à l'aide d'une impulsion laser de 8 ns. L'observation d'une photo-commutation réversible est très prometteuse pour des applications dans le stockage d'information, par exemple. Cependant, ceci impose l'obtention de matériaux avec une hystérèse large d'environ 100 K centrée autour de la température ambiante. De nombreuses équipes tentent aujourd'hui par la synthèse de maîtriser les interactions intermoléculaires pour accéder à ces propriétés.

### 1.2.5. Comparaison entre les différents matériaux

Parallèlement à l'effort synthétique pour optimiser l'existence d'une hystérèse thermique, de nombreux travaux ont également été consacrés à la caractérisation de l'état HS photo-induit. L'un des enjeux a notamment été d'identifier le (ou les) paramètre(s) capable(s) de stabiliser la durée de vie de l'état photo-induit.

### **I.2.5.a. Loi en « énergie inverse »**

La première tentative de corrélation des propriétés photo-induites des composés à transition de spin a été proposée par Herber *et coll.* [Herber, 1986] à partir d'un suivi des vibrations NCS. Cependant, ce fut réellement Hauser *et coll.* qui mit en évidence la première relation. En 1991, sur la base d'un ensemble de mesures expérimentales de constantes de relaxation dans la zone à effet tunnel  $k_{HL}(T \rightarrow 0 \text{ K})$ , Hauser [Hauser, 1991] observe une corrélation directe de la relaxation à  $T \rightarrow 0 \text{ K}$  avec la température d'équilibre  $T_{1/2}$ . Cette relation est aujourd'hui connue sous le nom de « loi inverse en énergie ». Ainsi, Hauser a déterminé que plus la différence d'énergie  $\Delta E_{HL}^0$  entre les deux états de spin est élevée, plus la constante de relaxation  $k_{HL}(T \rightarrow 0 \text{ K})$  est élevée, synonyme d'une relaxation de plus en plus rapide. Cette différence d'énergie étant directement liée à la température d'équilibre  $T_{1/2}$ , nous retiendrons que la relaxation s'accélère avec l'augmentation de la température de transition  $T_{1/2}$ .

L'inconvénient de cette étude est que Hauser ne s'est intéressé qu'aux systèmes dilués, sans étudier les effets de coopérativité. De plus ce travail est fondé sur la détermination des constantes de relaxation de la zone tunnel, sans prendre en compte la zone thermiquement activée. C'est pourquoi en 1998, Létard *et coll.* [Létard, 1998] introduisirent l'expérience du T(LIESST) que nous allons maintenant décrire.

### **I.2.5.b. Détermination du T(LIESST)**

En 1998, Létard *et coll.* [Létard, 1998] introduisent l'idée de systématiquement déterminer la température limite de photo-inscription T(LIESST) comme élément de comparaison. L'un des avantages de cette approche est la prise en compte de l'ensemble des processus de relaxation (effet tunnel, régime thermiquement activé). Pour cela, une mesure de la variation de réponse magnétique volumique est effectuée. Ceci permet d'avoir un fort contraste entre les réponses diamagnétique et paramagnétique dans un magnétomètre à SQUID (Annexe VI.1) en un temps relativement modeste (quelques heures). L'expérience (figure I.22) consiste donc à introduire à température ambiante l'échantillon à étudier et à enregistrer sa transition thermo-induite en refroidissant la température jusqu'à 10 K dans le noir. Une fois la température stable, l'échantillon est irradié à l'aide d'une longueur d'onde convenablement choisie, jusqu'à atteindre un état photo-stationnaire, c'est-à-dire le moment où la fraction HS atteint un maximum et reste constante au cours du temps. Par la suite, l'irradiation est coupée puis la température est progressivement augmentée à une vitesse moyenne de 0,3 K/min<sup>a</sup>, jusqu'à observer une décroissance de la fraction HS vers l'état BS. A basse température dans la zone contrôlée par l'effet tunnel, la fraction HS photo-induite reste stable. Lorsque le régime thermiquement activé est atteint, la fraction HS évolue en fonction du rapport cinétique/fenêtre temporelle de la mesure. Ainsi, pour des durées de vie largement supérieures au temps de mesure, la fraction HS photo-induite reste quasi-inchangée. A l'inverse, lorsque la cinétique de mesure est proche de l'évolution temporelle du T(LIESST), la fraction photo-induite diminue, pour rejoindre l'état BS initial. Le point d'inflexion de cette courbe est obtenu en effectuant la dérivée par rapport à la température,  $\partial(\chi_M T)/\partial T$ . La position de ce point d'inflexion (minimum de la dérivée) a été notée T(LIESST). Cette valeur T(LIESST) représente la limite de photo-inscription de l'état HS par effet LIESST. Au-delà de cette température, l'état HS photo-induit est effacé.

<sup>a</sup> Vitesse obtenue à l'aide d'une mesure en settle (Cf. Annexe VI.1).



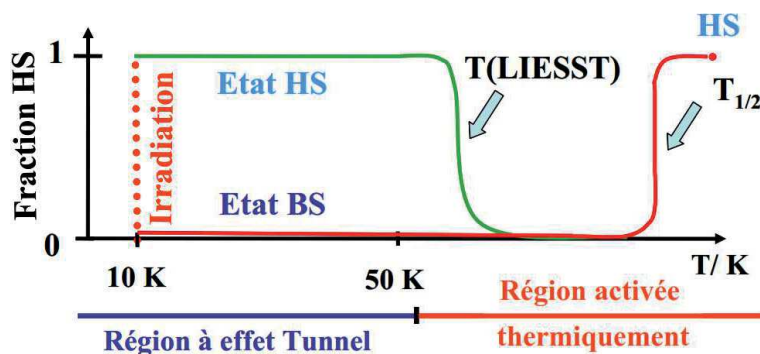


Figure 1.22 : Illustration schématique de l'expérience du  $T(\text{LIESST})$  [Létard, 1998].

Cette température limite étant dépendante de la relaxation, la vitesse de mesure a été fixée à 0,3 K/min [Létard, 2006 ; Chastanet, 2002] et est maintenue constante pour tous les composés afin d'obtenir une comparaison rigoureuse entre les différents matériaux étudiés. Typiquement, une mesure dans un magnétomètre à SQUID prend une douzaine d'heures pour estimer le  $T(\text{LIESST})$ , la résolution temporelle de l'appareil étant de l'ordre de la minute.

En effectuant cette mesure sur un grand nombre d'échantillons, une vingtaine de couples  $[T(\text{LIESST}) ; T_{1/2}]$  a été reportée sur un graphique  $T(\text{LIESST})$  en fonction de  $T_{1/2}$ . Malgré la large dispersion de points observée les auteurs ont constaté que les propriétés physiques des complexes suivaient une tendance générale. En effet, la plupart des complexes étudiés appartenaient à la famille  $[\text{FeL}_2(\text{NCX})_2]$ , L étant une unité aromatique bidente et  $\text{NCX}^-$  un thiocyanato ( $X = \text{S}$ ) ou un selenocyanato ( $X = \text{Se}$ ) comme co-ligand anionique. En comparant les complexes possédant le même ligand L, mais différenciés par le co-ligand  $\text{NCX}^-$  plusieurs couples (S et Se) suivaient alors la même tendance (échantillons 1-2, 7-8, 9-10, 11-12, 13-14 sur la figure 1.23). Deux droites virtuelles ont ainsi été proposées avec pour équation générale  $T(\text{LIESST}) = T_0 - 0,3.T_{1/2}$ . Les valeurs extrapolées de  $T_0$  lorsque  $T \rightarrow 0$  K étaient respectivement de 100 K et 120 K [Létard, 1999]. Par la suite cette relation a été confirmée sur une famille de composés  $[\text{Fe}(3\text{-bpp})_2]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (avec 3-bpp = 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine,  $X = \text{NCS}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{I}^-$ ) dont la sphère de coordination était inchangée. Cette dizaine de composés s'alignait sur une nouvelle droite définie par  $T_0 = 150$  K [Marcén, 2002]. Par la suite différentes lignes ont pu être ajoutées à cette base de données qui comporte actuellement plus d'une cinquantaine de composés [Létard, 2005]. Au regard de la relation linéaire entre  $T(\text{LIESST})$  et  $T_{1/2}$ , nous remarquons immédiatement que plus la température d'équilibre  $T_{1/2}$  est faible, plus la valeur du  $T(\text{LIESST})$  est élevée. Cette observation est en bon accord avec la « loi en énergie inverse » émise par Hauser [Hauser, 1991].

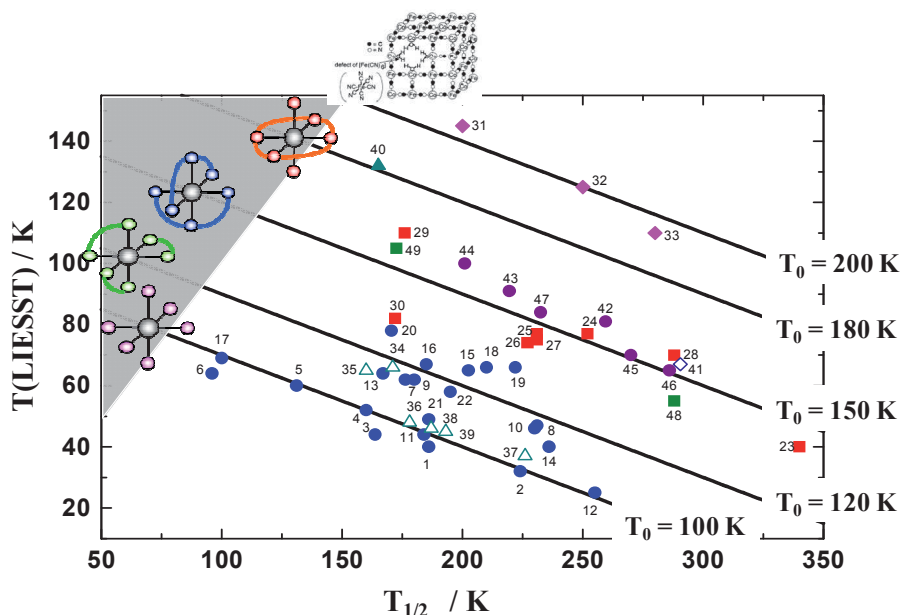


Figure 1.23 : Base de données  $T(\text{LIESST})$  en fonction de  $T_{1/2}$  [Létard, 2005].

Cette large base de données (figure 1.23) fondée sur une cinquantaine de composés a été confrontée à des études structurales rigoureuses en fonction de l'état de spin [Marchivie, 2005 ; Guionneau, 2004]. Cela a permis de dégager les facteurs clés qui permettent de se déplacer dans ce diagramme  $[T(\text{LIESST}) ; T_{1/2}]$ . A ligand constant, la coopérativité, *via* le degré de solvataion ou le type de contre-anions, permet de se déplacer le long d'une droite de  $T_0$  donnée comme dans le cas de la famille  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]X_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [Marcén, 2002]. Pour passer d'une droite à l'autre à  $T_{1/2}$  constant, donc pour augmenter  $T_0$ , il faut accroître la denticité du ligand. Ce déplacement vertical dans le diagramme est donc lié à la rigidité des ligands et à la déformation de la sphère de coordination à la transition [Létard, 2005]. Ainsi, pour des ligands monodentes,  $T_0$  a été déterminé égale à 100 K ; ce paramètre monte à 120 K pour des ligands bidentes, et à 150 K pour des ligands tridentes. Les deux valeurs les plus élevées ont été attribuées à un ligand macrocyclique (180 K) et aux analogues de bleus de Prusse (200 K), ces derniers n'étant pas à proprement parlé des composés à conversion de spin. Enfin, un déplacement horizontal à  $T(\text{LIESST})$  constant a été observé par l'effet de la dilution métallique avec une influence essentiellement sur  $T_{1/2}$  et très peu sur le  $T(\text{LIESST})$ . Nous détaillerons ce point un peu plus loin.

Cette base de données a permis d'approfondir la compréhension du phénomène régissant la stabilité de l'état HS métastable et permet de donner des objectifs de recherche pour l'augmentation de la valeur du  $T(\text{LIESST})$ .

### I.2.5.c. Hystérèse photo-induite

En 1998, Létard *et Coll.* [Létard, 1998] rapporte à basse température la présence d'une hystérèse thermique sous irradiation lumineuse constante sur le composé  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  dans sa phase I. Dans le même temps, Varret *et coll.* [Désaix, 1998] observent le phénomène similaire sur des solutions solides  $[\text{Fe}_x\text{Co}_{(1-x)}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Cette hystérèse a été nommée LITH pour « Light-Induced Thermal Hysteresis » [Létard, 1998] et a été attribuée à la présence de forte coopérativité au sein du matériau. Ce phénomène résulte de la compétition entre la relaxation  $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$  et la photo-

excitation BS  $\rightarrow$  HS. La figure I.23 présente l'évolution des diverses cinétiques photo-stationnaires en fonction de la température en partant d'une fraction HS nulle ou totale suivant la branche de l'hystérèse étudiée. Il a été ainsi révélée la présence d'une hystérèse quasi-statique plus étroite, mais avec une largeur non nulle (figure I.24), confirmant l'aspect bistable. Des modèles phénoménologiques ont été développés pour rendre compte de cette expérience démontrant le rôle primordial des interactions intermoléculaires dans l'observation de cette hystérèse [Désaix, 1998].

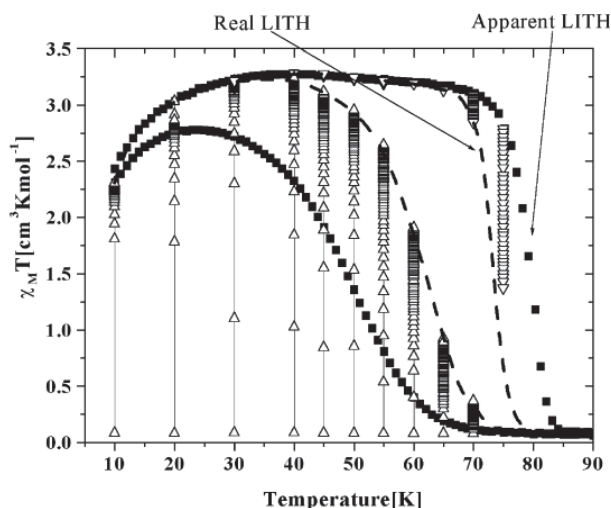
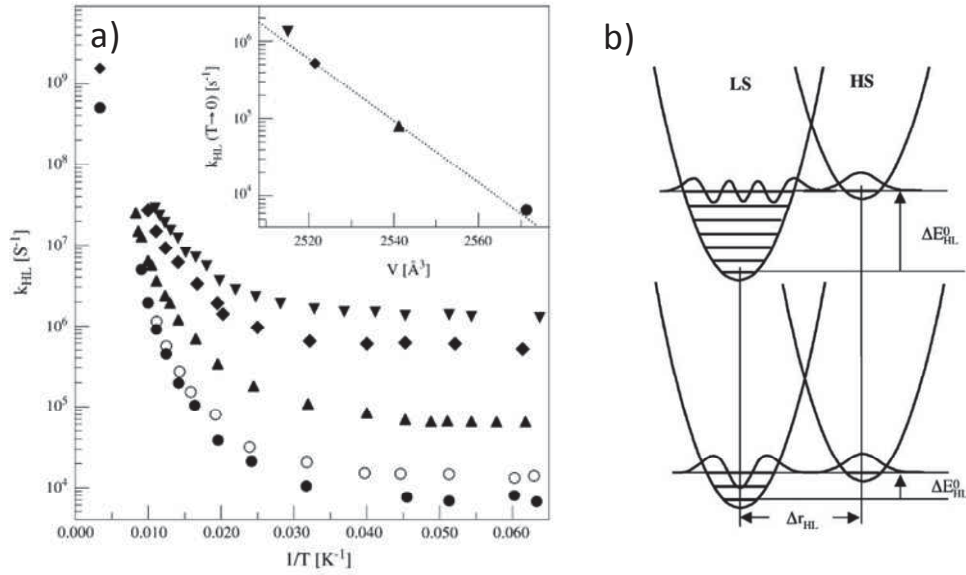


Figure I.24 : LITH du composé  $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$  avec l'hystérèse apparente et quasi statique obtenue après les cinétiques photo-stationnaires [Létard, 2003].

### I.2.6. Solution solide : Influence sur l'état HS métastable photo-induit

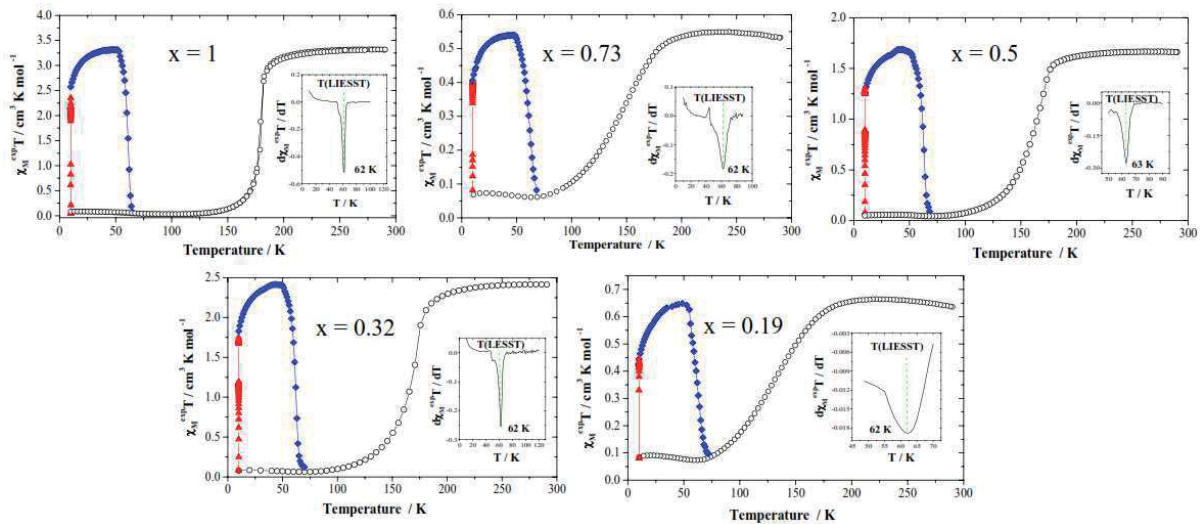
Nous avons vu dans le chapitre précédent l'influence d'une solution solide sur la transition thermique. Les premières études concernant les processus photo-induits de composés dilués ont été rapportées par Hauser. Il a notamment étudié le comportement de la famille  $[Fe_xM_{(1-x)}(bpy)_3](PF_6)_2$  (avec bpy = 2,2'-trisbipyridine et M = Co(II), Zn(II), Mn(II), Cd(II)) (figure I.25a) [Hauser, 2004 ; Hauser, 2006]. Il a ainsi montré que dans la zone de relaxation thermiquement activée, le dopage a très peu d'influence sur les constantes de relaxation. Elles restent quasi-égales quelque soit l'ion dopant utilisé. Par contre, dans la zone de relaxation gérée par l'effet tunnel, l'ion dopant, selon sa taille, a une très forte influence sur la constante  $k_{HL}(T \rightarrow 0 K)$ .  $k_{HL}(T \rightarrow 0 K)$  passe de  $6.10^3 s^{-1}$  pour le Cd(II) de volume important contre  $1,6.10^6 s^{-1}$  pour le Co(II) qui correspond à l'ion dopant le plus petit utilisé dans cette étude (figure I.25a). La justification apportée à cette augmentation de la constante de relaxation est liée à la pression interne exercée par l'ion dopant. Plus il est gros, plus il stabilise la configuration de gros volume, donc plus il stabilisera l'état HS métastable. Ceci est lié à la loi en énergie inverse et la diminution de  $T_{1/2}$ . Le dopage conduit ainsi à un déplacement vertical du puits de potentiel de l'état HS (figure I.25b).

Cette étude fut complétée quelques années plus tard par les travaux de Baldé *et coll.* [Baldé, 2009] sur la famille  $[Fe_xMn_{(1-x)}(phen)_2(NCS)_2]$ . Ils ont constaté que les paramètres thermodynamiques ( $E_a$ ,  $k_\infty$ ), impliqués dans le processus de relaxation, restent identiques quelque soit le taux de dopage.



**Figure 1.25 :** a) Evolution des constantes de relaxations pour différents dopages du type  $[Fe_xM_{(1-x)}(bpy)_3](PF_6)_2$  avec  $M = Co (\blacktriangledown), Zn (\blacklozenge), Mn (\blacktriangle), Cd (\bullet)$  [Hauser, 2006]; b) . Déplacement des puits de potentiel dû au dopage [Hauser, 2006].

Par la suite, Baldé *et coll.* [Baldé, 2009] étudient diverses autres familles de dopages  $[Fe_xZn_{(1-x)}(phen)_2(NCS)_2]$  (figure 1.26) et  $[Fe_xM_{(1-x)}(3-bpp)_2](NCS)_2$  (avec  $M = Zn, Mn, Ni$  et  $3-bpp = 2,6\text{-bis}(\text{pyrazol-3-yl})\text{pyridine}$ ) [Baldé, 2008(b)]. Cet ensemble d'étude révèle que le dopage n'a presque aucune influence sur la valeur du  $T(\text{LIESST})$  à proprement parler, alors qu'il influence fortement la température de transition. Ceci est en accord avec l'absence d'influence des durées de vie dans la zone activée thermiquement [Hauser, 2006]. Or la valeur du  $T(\text{LIESST})$  dépend principalement de cette zone [Létard, 2003].



**Figure 1.26 :** Mesure de  $T(\text{LIESST})$  et transition thermique sur les dopages  $[Fe_xZn_{(1-x)}(phen)_2(NCS)_2]$  [Baldé, 2009].

### I.2.7. Equation Maître Macroscopique

Le processus de relaxation HS  $\rightarrow$  BS a fait l'objet de nombreuses approches théoriques. L'une des principales modélisations repose sur la description de l'équation d'évolution temporelle du système dans une approche de champ moyen. A température fixe, cette équation permet de décrire les cinétiques de relaxation comme nous l'avons décrit dans la partie I.2.2. Aujourd'hui, diverses extensions ont été proposées pour tenir compte (i) de la dépendance en température de la relaxation HS  $\rightarrow$  BS et (ii) de la présence de la population BS  $\rightarrow$  HS naturellement présente lorsque l'on veut décrire l'hystérèse thermique ou induite par la lumière, comme dans le LITH par exemple [Varret, 2005, Boukheddaden, 2000(a); Boukheddaden, 2000(b); Enachescu, 2001(b); Létard, 2003; Létard, 2006].

En considérant deux « espèces chimiques » en équilibre HS et BS, il est possible de modéliser les processus HS  $\rightarrow$  BS et BS  $\rightarrow$  HS par l'intermédiaire d'une équation maître macroscopique dépendante du temps et de la température. La variable étudiée ici est la fraction HS,  $\gamma_{HS}$ , que nous noterons  $n$  dans la suite de ce paragraphe pour plus de clarté. Cette équation maître macroscopique basée sur un modèle champ moyen s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{dn}{dt} = -n \cdot k_{HL}(T, n) + (1 - n) \cdot k_{LH}(T, n) \quad \text{eq. I.12}$$

avec la constante de relaxation HS  $\rightarrow$  BS :

$$k_{HL}(T, n) = k_{\infty} \cdot \exp(-\beta E_{HL} - \alpha n) \quad \text{Eq. I.13}$$

et la constante de population BS  $\rightarrow$  HS :

$$k_{LH}(T, n) = g \cdot k_{\infty} \cdot \exp(-\beta E_{LH} + \alpha n) + k_{opt} \quad \text{Eq. 1.14}$$

Ces équations font intervenir plusieurs paramètres décrits ci-dessous :

- $\beta = 1/k_B T$ ,
- $E_{HL}$  et  $E_{LH}$  sont les barrières d'énergie à franchir pour les relaxations HS  $\rightarrow$  BS et BS  $\rightarrow$  HS respectivement (figure I.27). Les deux énergies sont liées par la relation  $E_{LH} = E_{HL} + \Delta$ .  $E_{HL}$  correspond donc à l'énergie d'activation notée précédemment  $E_a$ , et  $\Delta$  correspond à  $\Delta E_{HL}^0$  introduit par Hauser [Hauser, 1986],
- $g$ , égal à  $g_{HS}/g_{BS}$  est le rapport de dégénérescence des états de spin moléculaires que nous avons mentionné dans la partie I.1.2. Le paramètre  $\ln g$  est lié à la variation d'entropie à la transition,
- $k_{\infty}$  correspond au facteur pré-exponentiel des constantes de relaxation,  $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$ ,
- $\alpha$  correspond au paramètre d'auto-accélération [Hauser, 1992]. Ce dernier paramètre permet de prendre en compte la coopérativité du système, caractérisée par la constante d'interaction  $\Gamma = E_a^*$  par identification à l'approche thermodynamique. Nous verrons que cette identification n'est pas toujours valable dès lors que des défauts sont présents [Mishra, 2008; Mishra 2009],
- $k_{opt}$  est la constante de vitesse d'une population BS  $\rightarrow$  HS induite par une irradiation lumineuse (pour décrire le LITH).

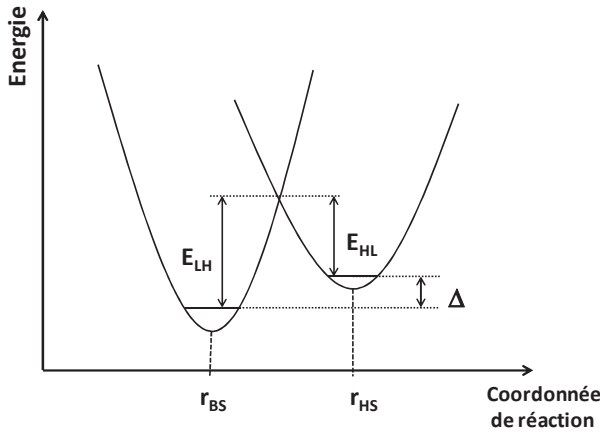


Figure 1.27 : Représentation schématique des puits de potentiel HS et BS et illustration des différentes énergies utilisées dans l'équation maîtresse macroscopique.

La température d'équilibre est définie par la situation où la population de l'état HS est égale à celle de l'état BS. Cela implique que les flux  $HS \rightarrow BS$  et  $BS \rightarrow HS$  se compensent exactement et que l'équation 1.12 s'annule. A partir de là, la température d'équilibre s'exprime de façon analogue à l'approche macroscopique de la partie 1.1.2 :

$$T_{1/2} = \Delta / (k_B \cdot \ln g) \quad \text{Eq. 1.15}$$

L'intérêt de ce type de modèle est qu'il permet aussi bien de modéliser des courbes en balayage en température, comme des courbes de T(LIESST) et de transition thermique (figure 1.28a), ou encore des courbes de LITH, en prenant en compte une constante de photo-excitation  $k_{opt}$  (figure 1.28b), mais également des courbes de relaxation à température fixe comme des cinétiques de relaxation  $HS \rightarrow BS$  (figure 1.28c). Cette équation maîtresse d'évolution du système est donc un outil précieux pour modéliser et comprendre certains comportements expérimentaux.

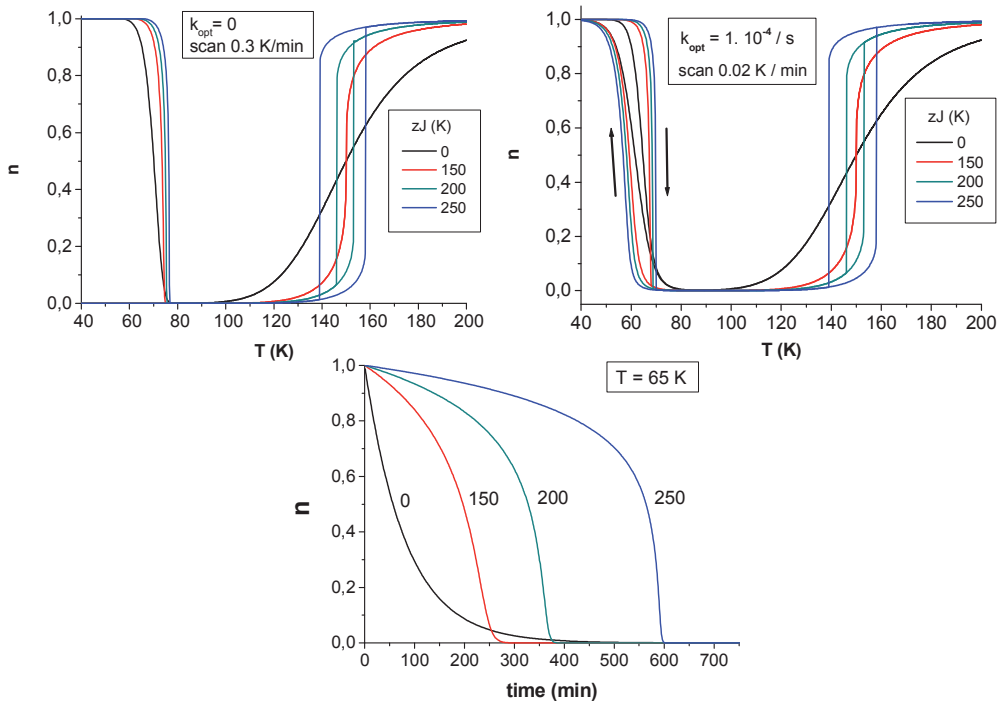


Figure 1.28 : a) Exemple de modélisation de T(LIESST) et transition thermique pour différentes valeurs de coopérativité à l'aide de l'équation maîtresse macroscopique ; b) Modélisation de courbes de LITH à l'aide de l'équation maîtresse macroscopique pour différentes valeurs de coopérativité ; c) Modélisation de courbes de relaxation à température fixe à l'aide de l'équation maîtresse macroscopique pour différentes valeurs de coopérativité. Le terme  $zJ$  se réfère au terme de coopérativité  $\Gamma$  [Varret, 2012].

## Chapitre I.3 : Stratégie de recherche

Après ces rappels sur la transition de spin en général, et plus particulièrement sur la transition de spin photo-induite, nous allons maintenant nous intéresser à notre objectif de recherche avant d'exposer les différents moyens utilisés.

Revenons sur la base de données T(LIESST) en fonction de  $T_{1/2}$ . Il a été mis en évidence une relation entre les deux températures avec  $T(\text{LIESST}) = T_0 - 0,3 * T_{1/2}$  [Létard, 1999 ; Marcén, 2002]. Plus la température d'équilibre  $T_{1/2}$  est basse, plus la valeur du T(LIESST) sera élevée. Nous avons également abordé les différentes façons de se déplacer dans ce diagramme. Nous savons désormais qu'un facteur clé pour augmenter le T(LIESST) vers la température ambiante est d'influer sur la rigidité et la distorsion de la sphère de coordination (soit  $T_0$ ). Un T(LIESST) à 300 K par exemple implique forcément que le composé doit être BS à cette température, donc que  $T_{1/2}$  est bien plus haut. Actuellement le plus haut T(LIESST) rapporté est de 140 K [Sanchez-Costa, 2005] et nous sommes confrontés dans cette augmentation du T(LIESST) à la relation avec  $T_{1/2}$  mise en évidence dans la base de données. Augmenter  $T_0$  nous conduira à la rencontre entre le T(LIESST) et la transition de spin thermique.

L'objectif de recherche de ce travail consiste donc à anticiper et étudier cette rencontre entre les deux types de transition thermique et photo-induite, délimitée par le T(LIESST) et la transition de spin thermique à  $T_{1/2}$ . L'étude de cette situation revient à explorer une zone encore peu visitée du diagramme  $[T(\text{LIESST}) ; T_{1/2}]$  délimitée par les valeurs de  $T_{1/2} \leq T(\text{LIESST})$  (zone grise sur la figure I.23).

Dans un premier temps nous décrirons quelques exemples de la littérature qui s'approchent de cette zone (partie II). Ensuite nous étudierons plusieurs familles de composés en fonction de leur coopérativité. Comme l'objectif est de contrôler la rencontre entre T(LIESST) et  $T_{1/2}$ , nous devons être en mesure de moduler l'une ou l'autre des températures. Comme nous l'avons présenté dans les paragraphes I.1.4.b et I.2.6, la dilution métallique entraîne une diminution des températures  $T_{1/2}$  vers les basses températures sans modifications majeures de la valeur du T(LIESST). Cette diminution est d'autant plus grande que la taille du cation utilisé est importante. Dans notre étude, nous sélectionnerons l'ion Mn(II), de taille légèrement supérieure au rayon du fer dans son état HS. C'est un candidat idéal pour induire la rencontre entre le T(LIESST) et le  $T_{1/2}$ .

Ainsi, dans la partie III, nous décrirons les dopages au Mn(II) synthétisés sur deux systèmes différents : un système coopératif, le  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  avec une largeur d'hystérèse relativement faible, et un système fortement coopératif, le  $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ , présentant une hystérèse large d'environ 40 K accompagnée d'une transition structurale.

Dans la partie IV, nous décrirons les dopages réalisés sur le complexe  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2].\text{py}$ , présentant une faible différence de température entre le T(LIESST) et la transition thermique ainsi qu'une hystérèse large d'environ 40 K sans transition structurale.

Enfin dans la partie V, nous étudierons l'influence de la réduction de taille de matériaux moléculaires sur les propriétés de photo-commutation.

## Bibliographie

- Adams D.M., Dei A., Rheingold A.L., Hendrickson D.N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 8221
- Adams D.M., Li B., Simon J.D., Hendrickson D.N., *Angew Chem. Int. Ed.*, **1995**, 34, 1481
- Adams D.M., Hendrickson D.N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 11515
- Adler P., Spiering H., Gütlich P., *J. Phys. Chem. Solids*. **1989**, 50, 587
- Ammeter J.H., Bucher R., Oswald N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 7883
- Baker W.A., Bobonich H.M., *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 1184
- Baldé C., Desplanches C., Wattiaux A., Guionneau P., Gütlich P., Létard J.-F., *Dalton Trans.*, **2008**, 2702 (a)
- Baldé C., *Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1*, **2008** (b)
- Baldé C., Desplanches C., Nguyen O., Létard J.-F., *J. Phys. Conf. Ser.*, **2009**, 148, 012026
- Bérnard S., Rivière E., Yu P., Nakatani K., Delouis J.F., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 159
- Boilleau C., Suaud N., Guihéry N., *J. Chem. Phys.*, **2012**, 137, 224304
- Boillot M.L., Roux C., Audière J.-P., Dausse A., Zarembowitch J., *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 3975
- Boillot M.L., Zarembowitch J., Sour A., *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 234, 261
- Bolvin H., Kahn O., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1993**, 234, 275
- Bonhommeau S., Molnár G., Galet A., Zwich A., Real J.-A., McGarvey J.J., Bousseksou A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 4069
- Boukheddaden K., Shteto I., Hôo B., Varret F., *Phys. Rev B*, **2000**, 62, 14796 (a)
- Boukheddaden K., Shteto I., Hôo B., Varret F., *Phys. Rev. B*, **2000**, 62, 14806 (b)
- Bousseksou A., Constant-Machado H., Varret F., *J. Phys. I France*, **1995**, 5, 747
- Bousseksou A., Negre N., Goiran M., Salmon L., Tuchagues J.-P., Boillot M.-L., Boukheddaden K., Varret F., *Eur. Phys. J. B.*, **2000**, 13, 451
- Buhks E., Navon G., Bixon M., Jortner J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 2918
- Cailleau H., Lorenc M., Guérin L., Servol M., Collet E., Buront-Le Cointe M., *Acta. Cryst. A*, **2010**, 66, 189
- Cailleau H., Luty T., Koshihara S., Servol M., Lorenc M., Buron-Le Cointe M., Collet E., *Acta phys. Polonica*, **2012**, 121, 297
- Cambi L., Szëgo L., *Ber. Deutch. Chem. Ges.*, **1931**, 64, 2591
- Cantin C., Kliava J., Marbeuf A., Mikailitchenko, *Eur. Phys. J. B*, **1999**, 12, 525
- Chastanet G., *Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1*, **2002**
- Chong C., Slimani A., Varret F., Boukheddaden K., Collet E., Ameline J.-C., Bronisz R., Hauser A., *Chem. Phys. Lett.*, **2011**, 504, 29
- Codjovi E., Menendez N., Jeftic J., Varret F., *C. R. Acad. Sci. Chim.* **2001**, 4, 181
- Constant-Machado H., Stancu A., Linares J., Varret F., *IEEE Trans. on Magnetism*, **1998**, 34, 2213
- Degert J., Lascoux N., Montant S., Létard S., Freysz E., Chastanet G., Létard J.-F., *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 415, 206
- Désaix A., Roubeau O., Jeftic J., Haasnoot J.G., Boukheddaden K., Codjovi E., Linares J., Noguès M., Varret F., *Eur. Phys. J. B*, **1998**, 6, 183
- Descurtins S., Gütlich P., Köhler C.P., Spiering H., Hauser A., *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, 105, 1
- Enachescu C., Constant-Machado H., Codjovi E., Linares J., Boukheddaden K., Varret F., *J. Phys. Chem. Solid.*, **2001**, 62, 1409 (a)
- Enachescu C., Linares J., Varret F., *J. Phys. Condens. Matter.*, **2001**, 13, 2481 (b)
- Everett D.H., Whitton W.I., *Trans. Faraday Soc.*, **1952**, 48, 749
- Everett D.H., Smith F.W., *Trans. Faraday Soc.*, **1954**, 50, 187 (a)
- Everett D.H., *Trans. Faraday Soc.*, **1954**, 50, 1077 (b)
- Ewald A.H., Martin R.L., Sinn E., White A.H., *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 1837
- Fedaoui D., Bouhadja Y., Kaiba A., Guionneau P., Létard J.-F., Rosa P., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 1022



- Fouché O., Degert J., Jonusauskas G., Baldé C., Desplanches C., Létard J.-F., Freysz E., *Chem. Phys. Lett.*, **2009**, 469, 274
- Fouché O., Degert J., Jonusauskas G., Daro N., Létard J.-F., Freysz E., *Phys. Chem. Chem Phys.*, **2010**, 12, 3044
- Freysz E., Montant S., Létard S., Létard J.-F., *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 394, 318
- Gallé G., Deldicque D., Degert J., Forestier Th., Létard J.-F., Freysz E., *Appl. Phys. Lett.*, **2010**, 96, 041907
- Ganguli P., Gütlich P., Müller E.W., *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 3429
- Garcia Y., Koningsbruggen P.J.V., Lapouyade R., Fournès L., Rabardel L., Kahn O., Ksenofontov V., Levchenko G., Gütlich P., *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 2426
- Garcia Y., Ksenofontov V., Levchenko G., Schimtt G., Gütlich P., *J. Phys. Chem B.*, **2000**, 104, 5045
- Garcia Y., Ksenofontov V., Gütlich P., *C. R. Acad. Sci. Series. C*, **2001**, 4, 227
- Gaultier J., Granier T., Gallois B., Real J.A., Zarembowitch J., *High. Press. Res.* **1991**, 7, 336
- Granier T., Gallois B., Gaultier J., Real J.A., Zarembowitch J., *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5305
- Gu Z.Z., Sato O., Iyoda T., Hashimoto K., Fujishima A., *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 18289
- Gu Z.Z., Sato O., Iyoda T., Hashimoto K., Fujishima A., *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 1092
- Guionneau P., Létard J.-F., Yufit D.S., Chasseau D., Bravic G., Goeta A.E., Howard J.A.K., Kahn O., *J. Mat. Chem.*, **1999**, 9, 985
- Guionneau P., Brigouleix C., Barrans Y., Goeta A., Létard J.-F., Howard J.A.K., Gaultier J., Chasseau D., *C. R. Acad. Sci. Series II. C.*, **2001**, 4, 161
- Guionneau P., Marchivie M., Bravic G., Létard J.-F., Chasseau D., *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 234, 97
- Guionneau P., Le Gac F., Lakhoufi S., Kaiba A., Chasseau D., Létard J.-F., Négrier P., Mondieig D., Howard J.A.K., Léger J.-M., *J. Phys. Condens. Matter*, **2007**, 19, 326211
- Gütlich P., Link R., Steinäuser H.G., *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 2509
- Gütlich P., Köppen H., Link R., Steinhäuser H.G., *J. Chem. Phys.*, **1979**, 70, 3977
- Gütlich P., Mc Gravey B.R., Kläui W., *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 3704
- Gütlich P., *Structure and Bonding*, Vol. 44, Springer-Verlag, Berlin, **1981**, pp. 83-196
- Gütlich P., Hauser A., Spiering H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 2024
- Gütlich P., Goodwin H.A., (Eds), Spin crossover in Transition Metal Compound, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, Vols. 233- 235, Springer-Verlag
- Haddad M.S., Federer W.D., Lynch M.W., Hendrickson D.N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 1468
- Haddad M.S., Federer W.D., Lynch M.W., Hendrickson D.N., *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 131
- Halcrow M., Spin-crossover Materials : Properties and applications, Ed. M. Halcrow, *Wiley*, London **2013**
- Hauser A., Gütlich P., Spiering H., *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 4245
- Hauser A., Alder J.P., Gütlich P., *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, 152, 468
- Hauser A., Vef A., Adler P., *J. Chem. Phys.*, **1991**, 95, 8710
- Hauser A., *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, 192, 65
- Hauser A., Jeftic J., Romstedt H., Hinek R., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1996**, 286, 217
- Hauser A., *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 234, 155
- Hauser A., Enachescu C., Daku M.L., Vargas A., Amstutz N., *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 1642
- Herber R.H., Casson L.M., *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 847
- Hinek R., Spiering H., Gütlich P., Hauser H., *Chem. Eur. J.*, **1996**, 2, 1435
- Huheey J.E., Keiter E.A., Keiter R.L., Inorganic chemistry, *HarperCollins College Publishers*, **1993**
- Jakobi R., Spiering H., Gütlich P., *J. Phys. Chem. Solids.*, **1992**, 53, 267
- Kahn O., Molecular Magnetism, VCH publisher : New york, chapter 4, **1993**
- Jeftic J., Romstedt H., Hauser A., *J. Phys. Chem. Solids*, **1996**, 57, 1743
- Kaustov L., Tal M.E., Shames A.I., Gross Z., *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 3503
- Kepenekian M., Le Guennic B., Robert V., *Phys. Rev. B*, **2009**, 79, 094428 (a)
- Kepenekian M., Le Guennic B., Robert V., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 11498 (b)
- Kläui W., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1979**, 700
- König E., Madeja K., *Inorg. Chem.*, **1967**, 6, 48
- König E., Kanellakopulos B., Powietzka B., Goodwin H.A., *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 4944

- Köppen H., Müller E.W., Köhler C.P., Spiering H., Meissner E., Gütlich P., *Chem. Phys. Lett.*, **1982**, 91, 348
- Ksenofontov V., Levchenko G., Spiering H., Gütlich P., Létard J.-F., Bouhedja Y., Kahn O., *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 294, 545
- Ksenofontov V., Gaspar A.B., Niel V., Reiman S., Real J.A., Gütlich P., *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 1291 (a)
- Ksenofontov V., Gaspar A.B., Gütlich P., *Top. Curr. Chem.* **2004**, 235, 23 (b)
- Legrand V., *thèse de doctorat, Université Henry Poincaré Nancy-I*, **2005**
- Legrand V., Pillet S., Souhassou M., Lugan N., Lecomte C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 13921
- Lejay J., Jansen A.G.M., Wyder P., *Phys. Rev. B*, **1991**, 43, 8196
- Létard J.-F., Guionneau P., Rabardel L., Howard J.A.K., Goeta A.E., Chasseau D., Kahn O., *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 4432
- Létard J.-F., Capes L., Chastanet G., Moliner N., Létard S., Real J.-A., Kahn O., *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 313, 115
- Létard J.-F., Chastanet G., Nguyen O., Marcén S., Marchivie M., Guionneau P., Chasseau D., Gütlich P., *Monatsh. Chem.*, **2003**, 134, 165
- Létard J.-F., Guionneau P., Nguyen O., Sánchez Costa J., Marcén S., Chastanet G., Marchivie M., Goux-Capes L., *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 4582
- Létard J.-F., *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 2550
- Létard J.-F., Carbonera C., Real J.-A., Kawata S., Kaizaki S., *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 4146
- Levchenko G.G., Ksenofontov V., Stupakov A.V., Spiering H., Garcia Y., Gütlich P., *Chem. Phys.*, **2002**, 277, 125
- Li J., Lord R.L., Noll B.C., Baik M.-H., Schulz C.E., Scheidt W.R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 10144
- Lindoy L.F., Livingstone S.E., *Coord. Chem. Rev.*, **1967**, 2, 173
- Marcén S., Lecren L., Capes L., Goodwin H.A., Létard J.-F., *Chem Phys. Chem.*, **2002**, 358, 87
- Marchivie M., Guionneau P., Létard J.-F., Chasseau D., *Acta. Cryst. B*, **2005**, 61, 25
- Martin J.-P., Zarembowitch J., Dworkin A., Haasnoot J.G., Varret F., *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 2617 (a)
- Martin J.-P., Zarembowitch J., Bousseksou A., Dworkin A., Haasnoot J.G., Varret F., *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 6325 (b)
- McGarvey J.J., Lawthers I., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 906
- Mishra V., Mukherjee R., Linares J., Baldé C., Desplanches C., Létard J.-F., Collet E., Toupet L., Castro M., Varret F., *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 7577
- Mishra H., Mishra V., Varret F., Mukherjee R., Baldé C., Desplanches C., Létard J.-F., *Polyhedron*, **2009**, 28, 1678
- Müller E.W., Spiering H., Gütlich P., *J. Chem. Phys.*, **1983**, 79, 1439
- Ordejón B., De Graaf C., Sousa C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 13961
- Pápai M., Vankó G., De Graaf C., Rozgonyi T., *J. Chem. Theory Comput.*, **2013**, 9, 509
- Qi Y., Müller E.W., Spiering H., Gütlich P., *Chem. Phys. Lett.*, **1983**, 101, 503
- Real J.A., Bolvin H., Bousseksou A., Dworkin A., Kahn O., Varret F., Zarembowitch J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 4650 (a)
- Real J.A., Gallois B., Granier T., Suez-Panama F., Zarembowitch J., *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 4972 (b)
- Reeder K.A., Dose E.V., Wilson L.J., *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 1071
- Renz F., Spiering H., H.A. goodwin, P. Gütlich, *Hyperfine Interact.*, **2000**, 126, 155
- Romstedt H., Hauser A., Spiering H., *J. Phys. Chem. Solids.*, **1998**, 59, 265
- Sánchez Costa J., Guionneau P., Létard J.-F., *J. Phys. Conf. Series*, **2005**, 21, 67
- Sasaki N., Kambara T., *J. Phys. C : Solids. State phys.*, **1982**, 15, 1035
- Sato O., Iyoda T., Fujishima A., Hashimoto K., *Science*, **1996**, 272, 704
- Sato O., Hayami S., Einaga Y., Gu Z.-Z., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2003**, 76, 443
- Scepaniak J.J., Harris T.D., Vogel C.S., Sutter J., Meyer K., Smith J.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 3824
- Sciortino N.F., Scherl-Gruenwald K.R., Chastanet G., Halder G.J., Chapman K.W., Létard J.-F., Kepert C.J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 10154
- Shannon R.D., *Acta. Cryst. A*, **1976**, 32, 751
- Shepherd H.J., Rosa P., Vendier L., Casati N., Létard J.-F., Bousseksou A., Guionneau P., Molnár G., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 5265 (a)

- Shepherd H.J., Palamarciuc T., Rosa P., Guionneau P., Molnár G., Létard J.-F., Bousseksou A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 3910 (b)
- Sim P.G., Sinn E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 241
- Slichter C.P., Drickamer H.G., *J. Chem. Phys.*, **1972**, 56, 2142
- Sorai M., Seki S., *J. Phys. Chem. Solids*, **1974**, 35, 555
- Sorai M., Enslin J., Gütlich P., *Chem. Phys.*, **1976**, 18, 199
- Spiering H., Willenbacher N., *J. Phys. Condens. Matter.*, **1989**, 1, 10089
- Spiering H., Boukheddaden K., Linares J., Varret F., *Phys. Rev. B.*, **2004**, 70, 184106
- Stoufer R.C., Busch D.H., Hadley W.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 3732
- Stoufer R.C., Smith D.W., Clevenger E.A., Norris T.E., *Inorg. Chem.*, **1966**, 5, 1167
- Suaud N., Bonnet M.-L., Boilleau C., Labèguerie P., Guihéry N., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 715
- Switzer M.E., Wang R., Rettig M.F., Maki A.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 7669
- Tanabe Y., Sugano S., *J. Phys. Soc. Japan*, **1954**, 9, 766
- Tuchagues J. P., Bousseksou A., Molnár G., McGarvey J.J., Varret F., *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 235, 85
- Tribollet J., Galle G., Jonusauskas G., Deldicque D., Tondusson M., Létard J.-F., Freysz E., *Chem. Phys. Lett.*, **2011**, 513, 42
- Varma V., Fernandes J.R., *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, 167, 367
- Varret F., Boukheddaden K., Codjovi E., Maurin I., Tokoro H., Ohkoshi S., Hashimoto K., *Polyhedron*, **2005**, 24, 2857
- Varret F., Slimani A., Boukheddaden K., Chong C., Mishra H., Collet E., Haasnoot J., Pillet S., *New. J. Chem.*, **2011**, 35, 2333
- Varret, *communication privée*, **2012**
- Verdaguez M., *Science*, **1996**, 272, 698
- Xie C.L., Hendrickson N.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 6981
- Zarembowitch J., Roux C.C., *Brevet Français 9205928*, **1992**
- Zimmerman R., König E., *J. Phys. Chem. Solids*, **1977**, 38, 779

**Partie II : Rencontre  
T(LIESST) - transition thermique :  
matériaux à faible coopérativité**

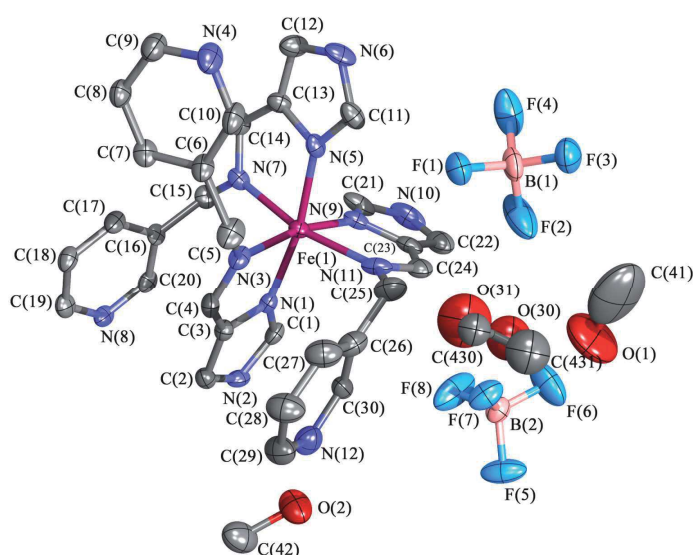


## Chapitre II.1 : Recouvrement dans les systèmes non coopératifs à conversion de spin

L'un des objets de cette thèse est d'étudier la situation particulière induite par la rencontre entre l'état HS métastable défini par le T(LIESST) et la transition thermique. Dans la littérature, il existe quelques exemples pouvant se rapprocher de cette rencontre entre la zone stable thermodynamiquement et métastable photo-induite. Le chapitre II.1 va être consacré à la présentation de deux exemples de la littérature et une étude menée durant cette thèse sur un composé à conversion de spin incomplète. Chacun d'eux illustre une façon d'aborder l'observation du recouvrement entre le T(LIESST) et la conversion de spin.

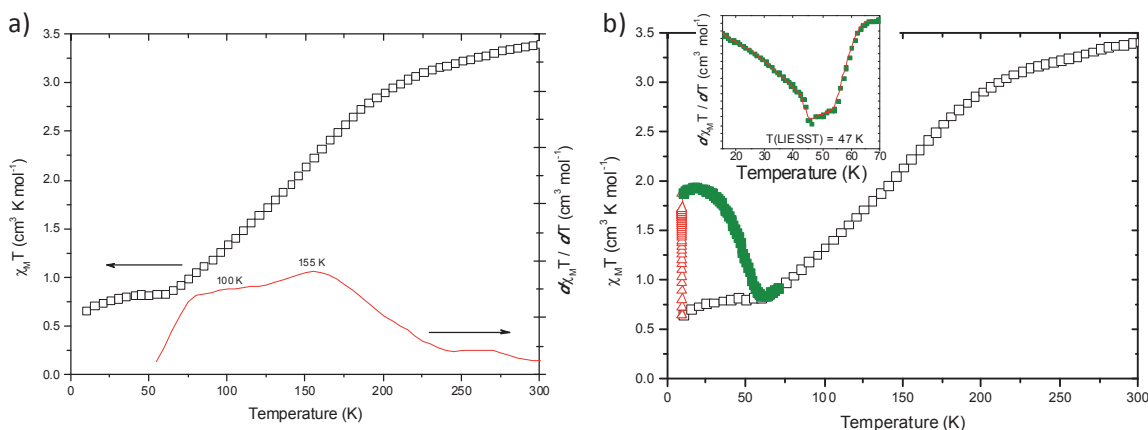
### II.1.1. Le complexe $[\text{Fe}(\text{3-imp})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 2,5 \text{ MeOH}$ : effets cinétiques liés au recouvrement partiel

Le premier exemple que nous rapportons dans ce chapitre concerne une collaboration menée durant la thèse entre le groupe de C. Keppert (Australie) et le groupe des sciences moléculaires. Le complexe étudié est le  $[\text{Fe}(\text{3-imp})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 2,5 \text{ MeOH}$  (avec 3-imp = N-((1H-imidazol-4-yl)méthylène)-1-(pyridine-3-yl)méthanimine). Ce composé cristallise à température ambiante dans une structure monoclinique avec un groupe d'espace C2/c (Figure II.1). L'édifice mononucléaire s'agence en un réseau tridimensionnel assuré par des liaisons hydrogène, notamment au travers des molécules de solvant.



**Figure II.1 :** Structure cristalline du complexe  $[\text{Fe}(\text{3-imp})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 2,5 \text{ MeOH}$ .

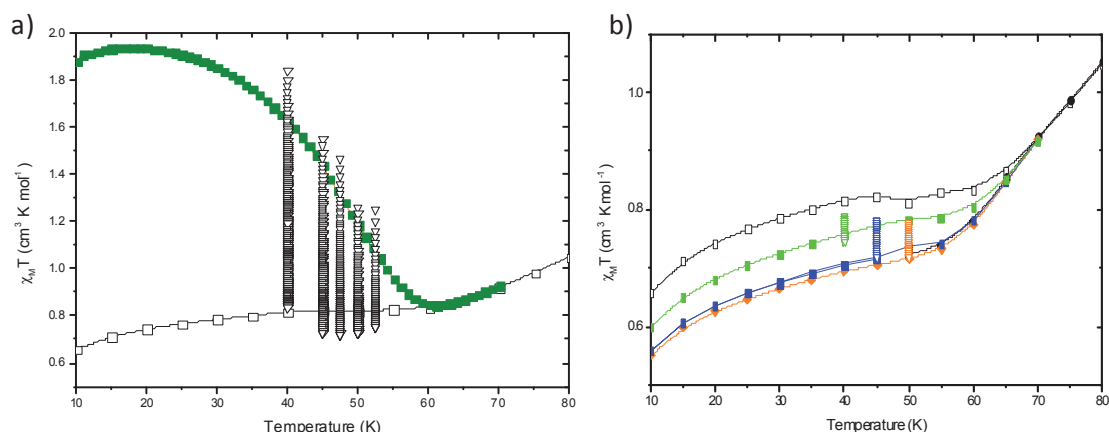
Ce complexe présente une évolution graduelle du produit  $\chi_M T$  en fonction de la température, indiquant la présence d'une conversion de spin (Figure II.2a). Cela indique que malgré le nombre conséquent de liaisons hydrogènes impliquées dans la structuration du complexe, la coopérativité du matériau est très faible. De plus, nous avons constaté une valeur du produit  $\chi_M T$  non nulle à basse température (environ égale à  $0,75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), qui correspond à une fraction HS d'environ 20 % des centres de Fe(II). De façon intéressante, on constate que la formation du résidu correspond à une rupture de pente de la courbe de conversion de spin en dessous de 55 K.



**Figure II.2 :** a) Evolution du produit  $\chi_M T$  en fonction de la température pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{3-imp})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 2,5\text{MeOH}$ ; b) Expérience du T(LIESST) suite à une irradiation dans le rouge (676 nm) et conversion de spin thermique sur le complexe  $[\text{Fe}(\text{3-imp})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 2,5\text{MeOH}$ .

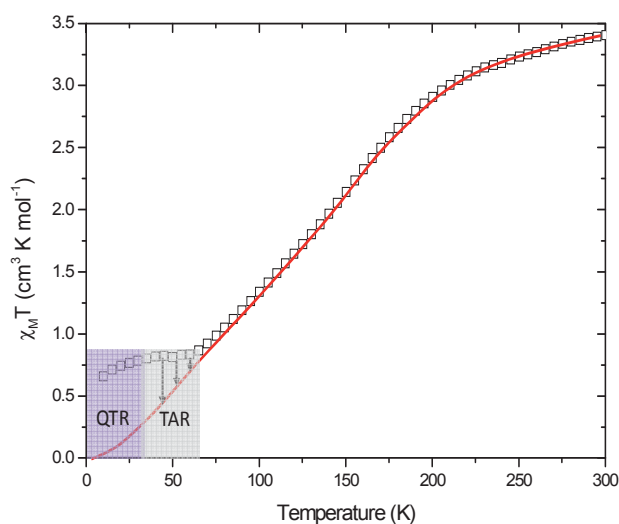
L'étude de l'état HS photo-induit a été réalisée en excitant le matériau avec une irradiation dans le rouge (676 nm). A 10 K, Environ 45 % des centres Fe(II) sont convertis dans leur état HS. La courbe du T(LIESST) est ensuite enregistrée (Figure II.2b) et la valeur du T(LIESST) est de 47 K. On constate que la courbe du T(LIESST) rejoint la ligne de base vers 55 K. Cette température correspond à la température à laquelle nous avons noté une rupture dans la pente de la conversion de spin. En conséquence, il semble que le changement de la courbe de conversion est le résultat de la proximité du T(LIESST) et de la conversion thermique. En d'autres termes, l'augmentation de la durée de vie de l'état HS métastable en refroidissant entraîne un piégeage d'une certaine fraction HS qui inhibe la conversion de spin.

Les cinétiques de relaxation HS  $\rightarrow$  BS ont été enregistrées entre 40 K et 52,5 K (figure II.3a). De façon intéressante, les cinétiques passent en dessous de la ligne de base obtenue à partir d'une mesure en descendant la température. Nous avons répété cette expérience de façon à s'assurer que cette observation n'était pas un artefact de mesure associé à un mauvais centrage de l'échantillon. Nous avons par ailleurs effectué des cinétiques complémentaires à partir de la ligne de base, sans aucune irradiation (figure II.3b). Nous voyons clairement qu'à ces différentes températures, le résidu HS diminue. A la suite de ces relaxations, la température est abaissée puis remontée afin d'enregistrer une nouvelle courbe de conversion de spin. Celle-ci présente un caractère plus complet que la première initialement enregistrée. Un point important à souligner est qu'après 10 heures de relaxation, le point atteint à 45 K et 50 K est quasiment identique et surtout beaucoup plus bas que celui obtenu à 40 K.



**Figure II.3 :** a) Cinétiques de relaxation HS  $\rightarrow$  BS dans la zone thermiquement activée du complexe  $[\text{Fe}(\text{3-impv})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 2,5\text{MeOH}$  ; b) Cinétiques de relaxation de la ligne de base et enregistrement de nouvelles lignes de base suite à la relaxation sur le complexe  $[\text{Fe}(\text{3-impv})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 2,5\text{MeOH}$ .

En réalité, si l'on reporte une estimation de la courbe de conversion de spin complète sur la courbe expérimentale, nous observons une divergence en dessous de 60 K (Figure II.4). Entre 45 et 55 K, les expériences de relaxation permettent de ramener le résidu HS sur cette courbe de conversion théorique. Par contre, à basse température dans la zone régie par l'effet tunnel, les processus de relaxation sont beaucoup plus lents. Cela implique qu'après un même laps de temps de relaxation, le résidu HS reste plus élevé. Nous avons donc deux zones de stabilité de la ligne de base (résidu HS) en fonction de la température à laquelle on enregistre les cinétiques. Cette divergence entre la conversion de spin théorique (courbe d'équilibre thermodynamique) et l'expérience provient du fait qu'en dessous d'une certaine température (ici 60 K) on rejoint la zone de métastabilité photo-induite, visualisable par la courbe du T(LIESST). En d'autre terme, à basse température la durée de vie de l'état HS augmente, piégeant ainsi une certaine proportion de molécules dans l'état HS.

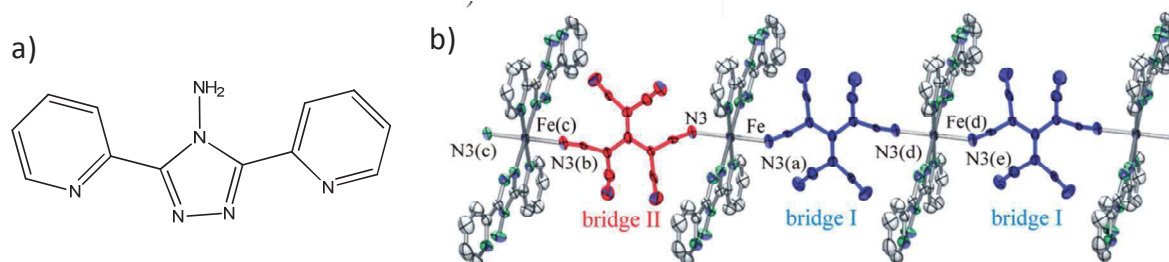


**Figure II.4 :** Description de la courbe d'équilibre thermique présumée complète (courbe rouge), conversion de spin mesurée en température (courbe noire) ; QTR et TAR représentent les zones de transition HS  $\rightarrow$  BS dans la région tunnel et thermiquement activée respectivement (Cf. Partiel I.2.2).



## II.1.2. Le complexe [Fe(abpt)<sub>2</sub>(tcpd)] : recouvrement partiel ?

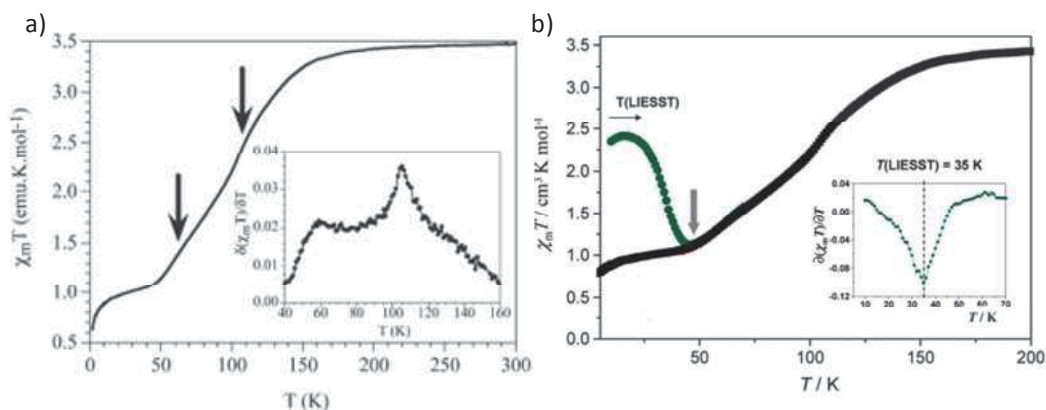
Le deuxième exemple que nous aimerions commenter est issu d'une collaboration avec l'équipe du Pr. S. Triki dans le cadre de l'ANR Bista-Mat. Le complexe étudié est le [Fe(abpt)<sub>2</sub>(tcpd)] (avec abpt = 4-amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole et tcpd<sup>2-</sup> = (C[C(CN)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>)<sup>2-</sup> = anion 2-dicyanométhylène-1,1,3,3-tetracyanopropanediide [Dupouy, 2010]. Ce composé cristallise à température ambiante dans un système monoclinique avec un groupe d'espace P2<sub>1</sub>/n (Figure II.5). Les cyano carbanions sont impliqués de façons différentes dans la sphère de coordination du fer(II) générant ainsi deux géométries distinctes. L'alternance entre ces deux environnements se propage le long de chaînes qui s'assemblent les unes à côté des autres par l'intermédiaire d'interactions  $\pi$ - $\pi$ .



**Figure II.5 :** a) schéma du ligand abpt (abpt = 4-amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole) ; b) Structure du complexe [Fe(abpt)<sub>2</sub>(tcpd)] le long d'une chaîne [Dupouy, 2010].

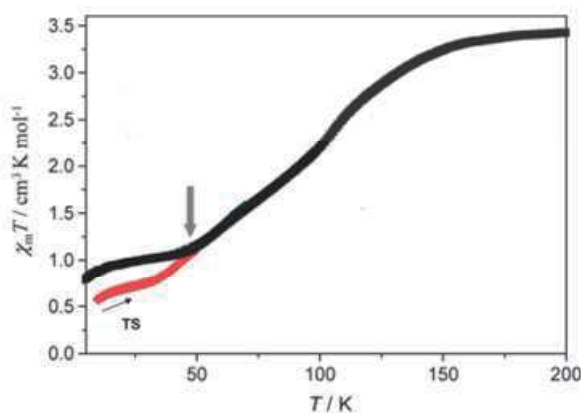
L'étude des propriétés magnétiques indique la présence d'une conversion de spin graduelle (Figure II.6a) avec deux points d'inflexion respectivement à 60 K et à 105 K, en accord avec la présence de deux environnements différents. Cette conversion graduelle démontre la présence d'une faible coopérativité au sein du matériau, malgré les interactions intra- et inter-chaînes. De façon intéressante, nous constatons que la valeur du produit  $\chi_M T$  à basse température est égale à environ  $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  et constante entre 10 K et 50 K environ. Cette valeur élevée démontre la présence d'une fraction HS résiduelle représentant environ 25 % des centres de Fe(II) qui n'ont pas transité. On remarque là encore pour ce composé (à l'identique du complexe précédent), que l'apparition du résidu HS correspond à une rupture de la pente de la courbe de conversion de spin.

L'étude des processus photo-induits a été menée par excitation du complexe à 10 K à une longueur d'onde dans le vert (514 nm) (Figure II.6b). A cette température, environ 45 % des molécules BS sont convertis dans l'état HS. Cette irradiation est ensuite coupée et le T(LIESST) est enregistré. Une valeur de T(LIESST) de 35 K est obtenue. On constate que la courbe de T(LIESST) rejoint le bas de la transition thermique vers 45 K. Ceci correspond à la température à laquelle la pente de la conversion de spin change et le résidu apparaît, suggérant là encore un « gel » d'une certaine fraction HS au cours du refroidissement.



**Figure II.6 :** a) Evolution du produit  $\chi_M T$  en fonction de la température pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{tcpd})]$  ; b) Expérience du T(LIESST) suite à une irradiation dans le vert (514 nm) et conversion de spin thermique sur le complexe  $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{tcpd})]$  [Dupouy, 2010].

De façon à tenter de dépeupler la fraction résiduelle HS, il a été testé la possibilité d'utiliser l'effet reverse-LIESST. Le complexe a donc été irradié à 10 K avec une longueur d'onde de 830 nm, correspondant à la bande d'absorption du Fe(II) HS. L'irradiation conduit aussitôt à une diminution de la fraction HS alors que si le complexe est laissé à cette température sans irradiation, aucune évolution n'est enregistrée. La figure II.7 rapporte la remontée en température suite à cette irradiation. La fraction HS est nettement inférieure à la mesure initiale et la conversion de spin plus complète. Cette nouvelle conversion rejoint la courbe initiale exactement au point d'inflexion (50 K) précédemment décrit, soit au niveau de la rencontre entre le T(LIESST) et la conversion de spin.

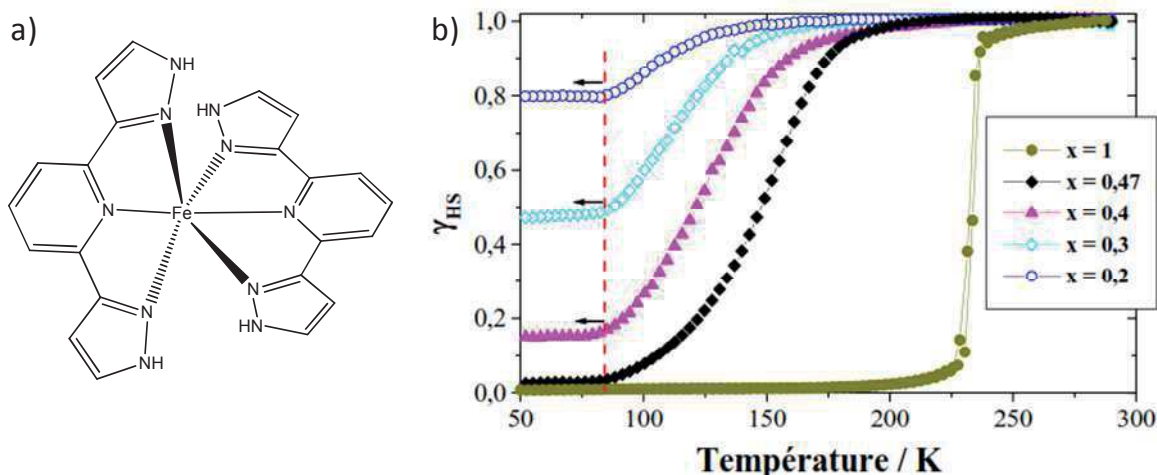


**Figure II.7 :** Transition de spin thermique (courbe noire) et remontée en température suite à une irradiation à 830 nm à 10 K [Dupouy, 2010]

Ainsi, cette étude représente un nouvel exemple où la fraction HS observée à basse température est liée au recouvrement entre l'état HS métastable défini par le T(LIESST) et la conversion de spin thermique. Ce recouvrement conduit à un piégeage de certains centres de Fe(II) dans leur état HS par effet cinétique.

### II.1.3. Dopages $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ : vers le recouvrement total entre le T(LIESST) et la conversion de spin thermique

Le troisième exemple que nous souhaitons rapporter dans cette section concerne l'étude réalisée par C. Baldé en 2008. L'objet de sa thèse était d'analyser l'influence de la dilution chimique sur les valeurs de T(LIESST). Des dopages au manganèse ont ainsi été réalisés sur le complexe  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  [Baldé, 2008(a) ; Baldé, 2008(b)]. La dépendance en température de la fraction HS pour ces différents dopages (figure II.8) montre (i) une diminution des températures de transition thermique, (ii) une conversion de spin de plus en plus graduelle et (iii) l'apparition d'une fraction HS résiduelle à basse température augmentant avec l'augmentation du taux de dopage.



**Figure II.8 :** a) Représentation schématique du complexe  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]^{2+}$  ; Conversion de spin thermique des dopages  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  [Baldé, 2008(b)].

En accord avec les rappels énoncés en partie I.1.4b, Baldé *et coll.* [Baldé, 2008(a) ; Baldé, 2008(b)] ont attribué l'abaissement des températures à l'effet de pression interne et la diminution de la coopérativité au dopage diminuant les interactions entre les centres de Fe(II). En ce qui concerne l'augmentation de la fraction HS résiduelle à basse température, deux interprétations ont été avancées. La première est liée à la stabilisation de l'état HS par pression interne, bloquant ainsi certains centres de Fe(II) dans leurs états HS. La seconde est associée au recouvrement entre le T(LIESST) et la conversion de spin. A cet égard, il est intéressant de constater que le résidu HS à basse température apparaît toujours à la même température (autour de 80 K, Figure II.8). Ainsi, comme nous l'avons observé sur les deux exemples précédents, cette dernière constatation pourrait être l'indicateur de l'existence d'un recouvrement entre le T(LIESST) et la conversion de spin thermique.

Les auteurs ont donc étudié l'état HS métastable par l'expérience du T(LIESST) (Figure II.9). Ils ont ainsi constaté que le T(LIESST) est identique quelque soit le taux de dopage. Par ailleurs, nous pouvons observer que la courbe du T(LIESST) rejoint la courbe de conversion de spin à la température à laquelle apparaît le résidu HS. Ce type de comportement reflète le recouvrement entre l'état HS métastable et la conversion de spin thermique, et permet de comprendre le « blocage » de la fraction HS non nulle à basse température.

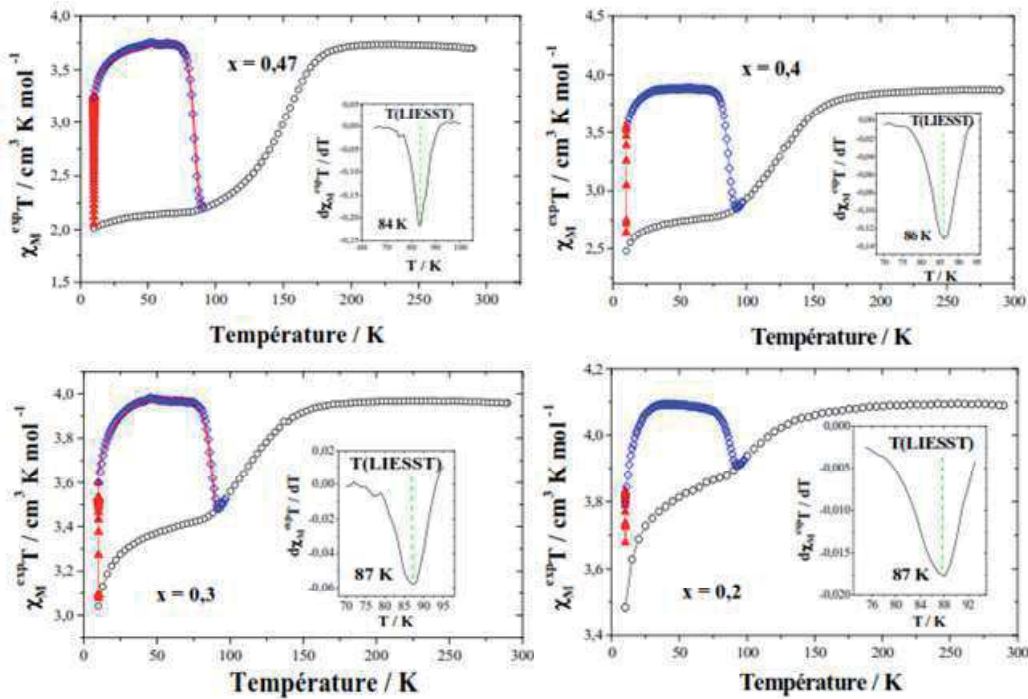


Figure II.9 : Mesure de T(LIESST) et transition de spin thermique pour les dopages  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  [Baldé, 2008(a) ; Baldé, 2008(b)].

Ce recouvrement est visible sur la figure II.10 qui reporte l'évolution de  $T_{1/2}$  et T(LIESST) en fonction du taux de dopage  $x$ . Alors que le T(LIESST) ne varie pas en fonction de  $x$  ( $\approx 87$  K), le  $T_{1/2}$  présente une variation linéaire suivant la relation  $T_{1/2}(x) = 71 + 160 \cdot x$ . Il apparaît donc sur ce diagramme que les deux courbes  $T_{1/2}(x)$  et T(LIESST)( $x$ ) se rapprochent et se croisent pour une valeur de  $x = 0,1$ . Ceci implique que la conversion de spin ne doit plus être observable pour  $x \leq 0,1$ . La figure II.11 rapporte le produit  $\chi_M T$  du composé  $[\text{Fe}_{0,1}\text{Mn}_{0,9}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  en fonction de la température. Nous pouvons observer l'absence de conversion de spin puisque  $\chi_M T$  reste égale à  $4,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  sur toute la gamme de température. Ce comportement illustre bien le recouvrement total entre T(LIESST) et la conversion de spin.

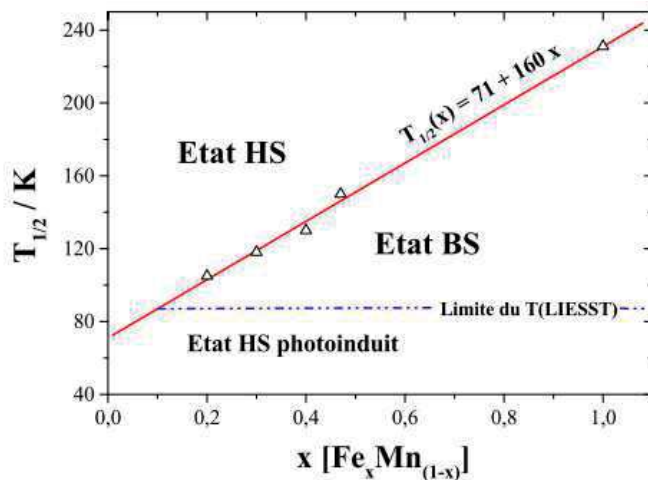
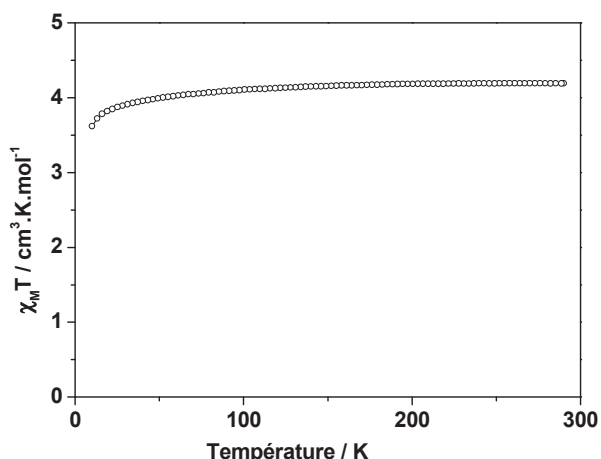


Figure II.10 : Températures de conversion de spin thermique en fonction du taux de dopage de  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  [Baldé, 2008(b)]



**Figure II.11 :** Evolution du produit  $\chi_M T$  en fonction de la température du complexe  $[\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  [Baldé, 2008(b)]

#### II.1.4. Bilan intermédiaire

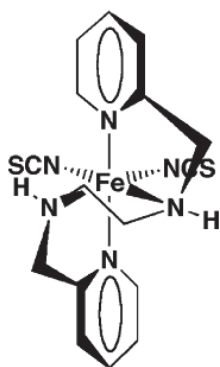
Au travers de ces trois exemples,  $[\text{Fe}(\text{3-imp})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 2,5 \text{ MeOH}$ ,  $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{tcpd})]$ , et  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ , nous avons observé la présence d'un recouvrement entre le T(LIESST) et une conversion de spin graduelle. Ce recouvrement peut être présent dans les propriétés du matériau de façon intrinsèque ou bien être généré par dilution métallique. Dans tous les cas, il se traduit par l'apparition à basse température d'un résidu HS. Cette fraction résiduelle peut-être en partie effacée suivant deux méthodes. La première est basée sur l'effet reverse-LIESST tandis que la seconde enregistre les effets cinétiques consécutifs au recouvrement.

Cet effet reverse-LIESST sur un résidu HS a déjà été observé dans la littérature sur le composé  $[\text{Fe}(\text{etz})_6](\text{BF}_4)_2$  [Hinek, 1996; Hauser, 1999]. En effet, ce complexe présente deux sites cristallographiques. Alors que le site A possède une conversion de spin vers 105 K, le site B, quant à lui, reste totalement HS à basse température. Il a été possible cependant d'induire une photo-conversion du site B vers l'état BS suite à une irradiation dans la bande d'absorption du fer dans l'état HS (820 nm), pouvant démontrer l'aspect métastable du site B HS. Cependant, le T(LIESST) n'ayant pas été fait sur ce complexe, nous ne pouvons pas conclure quant au rapprochement de cette température et de la transition thermique.

## Chapitre II.2 : recouvrement dans les systèmes coopératifs

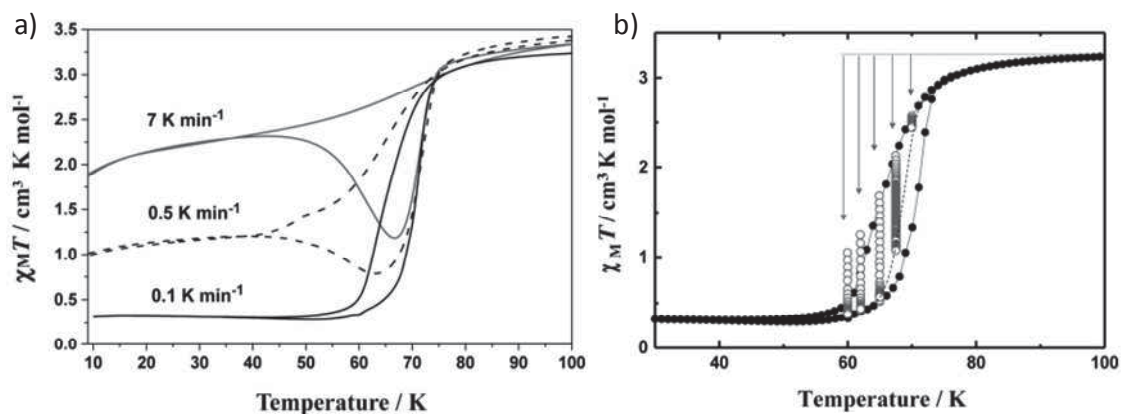
Nous avons observé jusqu'ici des recouvrements partiels, entre le T(LIESST) et la conversion de spin thermique sur des matériaux faiblement coopératifs. Nous allons maintenant considérer le cas de composés plus coopératifs, mais à très faible largeur d'hystérèse.

### II.2.1. Le complexe [Fe(picen)(NCS)<sub>2</sub>]



**Figure II.12 :** Représentation schématique du complexe [Fe(picen)(NCS)<sub>2</sub>] [Létard, 2012].

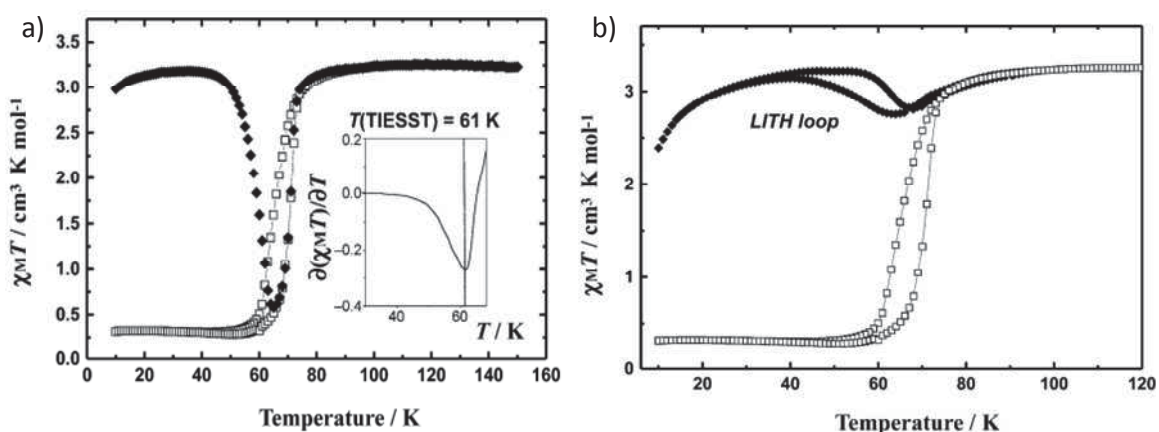
Les propriétés magnétiques et photomagnétiques du complexe [Fe(picen)(NCS)<sub>2</sub>] (Figure II.12) (avec picen = N,N'-bis(2-pyridylméthyl)1,2-éthanediamine) ont été décrites dans la littérature en 2012 [Létard, 2012]. Ce complexe synthétisé pour la première fois en 1984 [Toftlund, 1984] présente des propriétés magnétiques en température particulières (figure II.13a). En effet, lors du refroidissement à une vitesse de 7 K/min, une première diminution du produit  $\chi_M T$  est observée, reflétant une conversion HS  $\rightarrow$  BS très graduelle et incomplète. Lors de la remontée en température, le produit  $\chi_M T$  diminue de nouveau à partir de 40 K, avant d'atteindre un minimum vers 60 / 65 K, puis d'augmenter à nouveau. Une hystérèse en forme de « banane » est ainsi obtenue. Notons que la fraction HS à basse température est très dépendante de la vitesse de mesure, et qu'une vitesse de 0,1 K/min permet d'observer une transition quasi-complète. Cette dépendance temporelle de la transition a été confirmée par l'étude de cinétiques de relaxation dans la zone de l'hystérèse (Figure II.13b). Une hystérèse plus étroite est ainsi obtenue, appelée hystérèse quasi-statique. Ceci démontre également que l'hystérèse observée à 0,1 K/min reste élargie par effet cinétique. L'interprétation proposée par les auteurs pour expliquer cette dépendance en vitesse de la transition a été le recouvrement partiel entre le T(LIESST) et la transition de spin.



**Figure II.13 :** a) Mesure de transition thermique à différentes vitesses de mesure sur le complexe  $[\text{Fe}(\text{picen})(\text{NCS})_2]$  [Létard, 2012]; b) Mesures de cinétiques de relaxation HS  $\rightarrow$  BS dans la branche de descente de l'hystérèse du complexe  $[\text{Fe}(\text{picen})(\text{NCS})_2]$  [Létard, 2012].

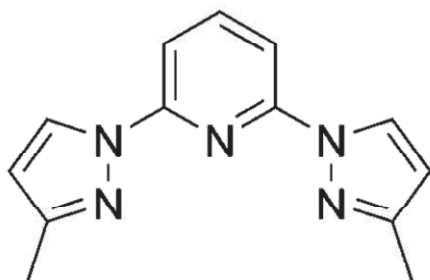
Cette hypothèse de recouvrement semble validée si l'on considère la mesure du T(LIESST) sur ce complexe après une irradiation à 532 nm à 10 K. Sur la figure II.14a, nous observons clairement que la fin de la courbe de T(LIESST) rentre légèrement dans l'hystérèse dynamique observée. La proximité entre le T(LIESST) et la transition semble ainsi être responsable des effets cinétiques observés dans l'hystérèse.

Les auteurs ont par la suite étudié l'état HS métastable par une expérience de LITH. Une mesure en température a été réalisée sous irradiation continue (Figure II.14b). Malgré l'utilisation d'une vitesse de mesure faible (0,1 K/min en descente et 0,3 K/min en montée), il a été enregistré une fraction HS très importante lors de la descente en température, conduisant à la quasi-disparition de transition de spin. Ce résultat indique que l'irradiation permanente favorisant la population de l'état HS par effet LIESST au dépend de la relaxation HS  $\rightarrow$  BS contribue à inhiber la transition de spin.



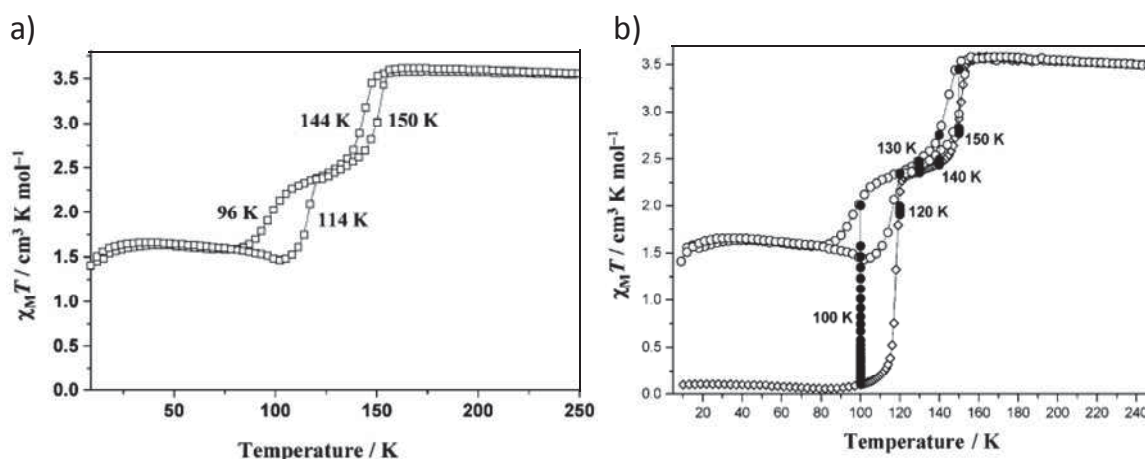
**Figure II.14 :** a) Mesure de T(LIESST) et de transition de spin thermique du complexe  $[\text{Fe}(\text{picen})(\text{NCS})_2]$  [Létard, 2012]; b) Mesure de LITH sous irradiation lumineuse et transition de spin thermique du complexe  $[\text{Fe}(\text{picen})(\text{NCS})_2]$  [Létard, 2012].

## II.2.2. Le complexe $[\text{Fe}(\text{L})_2](\text{BF}_4)_2$



**Figure II.15 :** Représentation schématique du ligand L (avec L = 2,6-bis(3-méthylpyrazol-1-yl)-pyridine) [Létard, 2012].

Le complexe  $[\text{Fe}(\text{L})_2](\text{BF}_4)_2$  (avec L = 2,6-bis(3-méthylpyrazol-1-yl)-pyridine ; Figure II.15) a été obtenu et caractérisé en 2007 [Money, 2007]. La mesure du produit  $\chi_{\text{M}}T$  en température révèle une transition de spin en deux étapes avec la présence d'hystérèse pour chacune d'elles (Figure II.16a). A la vitesse de mesure de 1 K/min, le produit  $\chi_{\text{M}}T$  à basse température est égal à  $1,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , indiquant que 50 % des centres de Fe(II) se trouvent dans leur état BS à basse température.

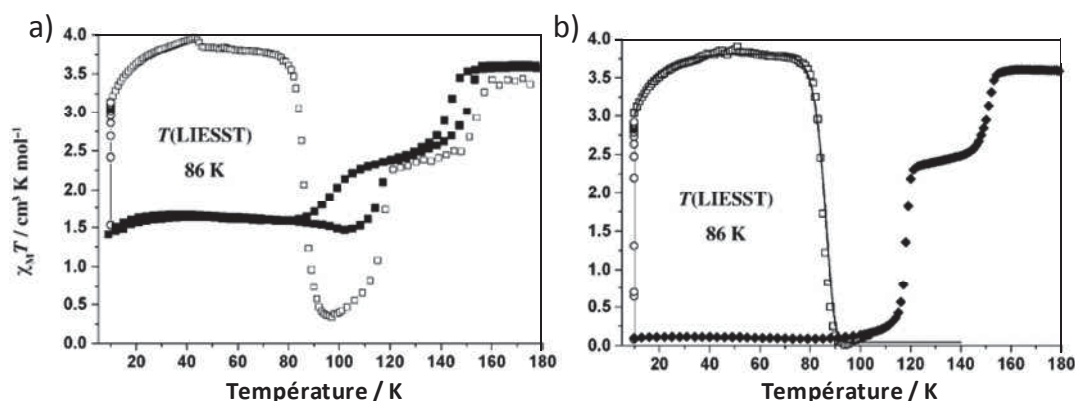


**Figure II.16 :** a) Mesure de transition de spin thermique du complexe  $[\text{Fe}(\text{L})_2](\text{BF}_4)_2$  à 1 K/min [Money, 2007] ; b) Cinétiques de relaxation le long de la transition de spin thermique du complexe  $[\text{Fe}(\text{L})_2](\text{BF}_4)_2$  [Money, 2007].

Les auteurs ont réalisé des cinétiques de relaxation le long de la transition thermique (Figure II.16b). Ces cinétiques enregistrées sur la première hystérèse (entre 130 K et 160 K) démontrent que sa largeur reste constante. Il s'agit donc de l'hystérèse quasi-statique. A l'opposé, la cinétique réalisée à 100 K (durant 2 heures) permet de convertir totalement le matériau dans l'état BS. Cette cinétique démontre l'aspect métastable de la fraction HS à basse température. La remontée en température à l'issue de cette expérience confirme la transition en deux étapes du matériau qui cette fois est complète.

La mesure du T(LIESST) a ensuite été réalisée en irradiant l'état HS métastable atteint lors de la mesure en température (Figure II.17a) ou suite à la relaxation totale à 100 K, à partir de l'état BS (Figure II.17b).





**Figure II.17 :** a) Mesure du T(LIESST) après irradiation de la phase HS métastable accessible à basse température et de transition de spin thermique du complexe  $[Fe(L)_2](BF_4)_2$  [Money, 2007]; b) mesure du T(LIESST) suite à une excitation de l'état BS et transition de spin thermique en montée du complexe  $[Fe(L)_2](BF_4)_2$  [Money, 2007].

Dans les deux cas, un T(LIESST) de 86 K est obtenu. Par contre il est intéressant de constater que la courbe obtenue à partir du résidu HS passe complètement en dessous de la ligne de base. L'une des explications peut-être la vitesse de mesure du T(LIESST) utilisée de 0,3 K/min alors que celle de la transition thermique est de 1 K/min. Cette différence de vitesse permet ainsi lors de la mesure de T(LIESST) de laisser le temps au matériau de relaxer vers l'état BS.

En conclusion de cette étude, on constate qu'au cours de la mesure en température de la transition de spin thermique, en dessous de 85 K, zone d'observation du T(LIESST), une proportion non nulle de centre de Fer (II) reste bloquée dans l'état HS métastable. Les durées de vies  $\gamma$  sont suffisamment longues pour « geler » le composé dans cet état.

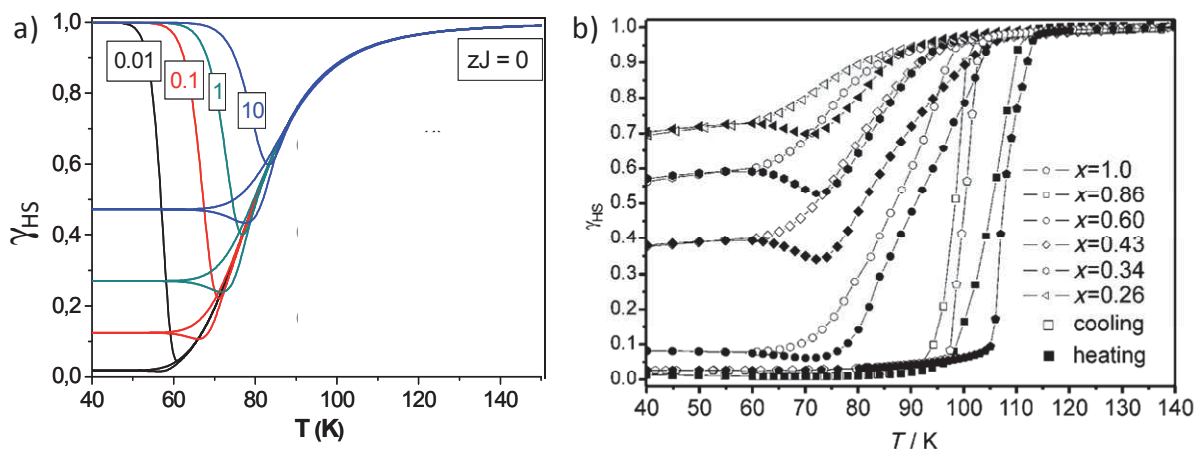
Ce matériau est donc une parfaite illustration de la rencontre entre la transition thermique (ici, la seconde étape) et le T(LIESST) dans des composés faiblement coopératifs.

### II.2.3. Discussion

Nous avons vu dans cette partie différents systèmes présentant une rencontre entre le T(LIESST) et l'hystérèse thermique, que ce soit pour des systèmes non-coopératifs ou encore des systèmes faiblement coopératifs. Cette rencontre conduit à des propriétés particulières à savoir, (i) une augmentation de la fraction HS à basse température; (ii) une transition thermique fortement dépendante de la vitesse de mesure et (iii) l'ouverture de cycle d'hystérèse singulier en forme de « banane ». Nous avons également vu plusieurs moyens pour générer le recouvrement: (i) la dilution métallique puisque nous avons rapporté que l'apparition du résidu HS à basse température concordait avec le rapprochement de la température de conversion de spin  $T_{1/2}$  du T(LIESST) lors de l'augmentation du taux de dopage; (ii) la vitesse de balayage en température qui a un effet prépondérant sur la forme de l'hystérèse obtenue; et (iii) l'irradiation constante via l'expérience du LITH qui favorise l'état HS et le recouvrement entre le T(LIESST) et la transition de spin proche. Ces deux dernières méthodes physiques utilisées pour générer le recouvrement peuvent également l'être pour effacer le résidu HS à basse température (quelque soit la coopérativité du système).

L'occurrence d'un recouvrement se manifeste donc par l'apparition d'un résidu HS à basse température et d'une forme d'hystérèse en « banane ». Le résidu HS correspond à l'inhibition de la transition de spin par le « gel » d'une fraction des molécules dans l'état HS. Ce gel peut se comprendre de deux façons. Tout d'abord, dans la description thermodynamique de la conversion de spin, il n'y a qu'un seul puits de potentiel dans la position du minimum (valeur de la fraction HS) change avec la température (Figure I.5 de la partie I.1.2.a). Lorsque la conversion de spin est complète, ce minimum disparaît pour  $\gamma_{HS} = 0$ . Pour des  $T_{1/2}$  faibles, la température de 10 K peut être atteinte sans que le minimum de  $G = f(x_{HS})$  ait disparu, induisant la présence d'une fraction HS résiduelle, dont la durée de vie va être longue car correspondant à un minimum thermodynamique. Une seconde approche pour comprendre le gel de la fraction HS est que cette conversion rencontre la zone de température dans laquelle l'état HS possède des durées de vie longues. C'est typiquement le cas lors de la rencontre entre le T(LIESST) et la conversion de spin. Alors que la conversion de spin induit le passage HS  $\rightarrow$  BS, l'état HS devient de plus en plus facilement observable. Une fraction HS résiduelle va donc apparaître. Cependant, comme cet état est métastable dans cette zone de température, la fenêtre temporelle de la mesure va être prépondérante pour l'observation ou non de ce résidu. Nous voyons donc que dans cette vision, le schéma d'un puits de potentiel thermodynamique à un minimum rencontre la description moléculaire à deux puits de potentiel vibrationnels.

Concernant la forme de l'hystérèse, nous avons souligné que le résidu HS qui apparaît lors de la descente en température diminue lors de la remontée pour atteindre un minimum. La croissance de la fraction qui s'en suit donne à la courbe une forme de « banane » tout à fait singulière. Cette forme a été attribuée à des effets cinétiques : la fraction HS résiduelle qui a été gelée pendant le refroidissement a le temps de relaxer en partie durant le réchauffement. Il est possible de modéliser cette hystérèse en forme de « banane » par l'intermédiaire de l'équation maîtresse macroscopique (Figure II.18a). Nous constatons sur cette figure que plus la vitesse de mesure est élevée, plus le résidu HS augmente et plus la forme caractéristique de l'hystérèse apparaît. Notons également que dans les simulations présentées, aucune coopérativité n'a été introduite. Nous avons donc avec ces simulations une confirmation du caractère cinétique de cette hystérèse et de ce résidu.



**Figure II.18 :** a) Evolution de la fraction HS en fonction de la température à différentes vitesses pour un système non coopératif ( $J = 0$ ). Cette modélisation regroupe une simulation du T(LIESST) et de la transition thermique [Varret, 2012] ; b) Transition de spin thermique sur les dopages  $\{[Fe_xZn_{(1-x)}(bbtr)_3](ClO_4)_2\}_\infty$  [Kusz, 2011].

Signalons que cette allure d'hystérèse a été rapportée dans la littérature comme nous l'avons déjà présenté dans ce chapitre. Cependant, certains exemples pourraient être revisités avec la prise en compte des aspects cinétiques. A ce propos, Chakraborty *et coll.* ont étudié des dopages  $\{[\text{Fe}_x\text{Zn}_{(1-x)}(\text{bbtr})_3](\text{ClO}_4)_2\}_\infty$  (Figure II.18b)[Kusz, 2011]. En effet, nous avons signalé dans le chapitre II.1 que la dilution chimique était un moyen d'induire la rencontre entre le T(LIESST) et la conversion de spin. Dans cet exemple, les courbes de  $\gamma_{\text{HS}}$  en fonction de la température présentent toutes les caractéristiques d'effets cinétiques majeurs dus à cette rencontre. Les auteurs ont donc poursuivi l'étude entreprise sous un angle cinétique [Chakraborty, 2012].

Après cet aperçu des effets de la rencontre entre le T(LIESST) et la conversion de spin sur les propriétés du matériau, nous souhaitons contrôler cette rencontre dans le cas de composés très coopératifs. Pour cela, trois systèmes différents ont été étudiés :

- Les dopages sur le complexe  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  présentant une transition de spin avec hystérèse et un T(LIESST) proche.
- Les dopages sur le matériau  $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ , présentant une large hystérèse accompagnée d'un changement cristallographique.
- Les dopages sur le complexe  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2].\text{py}$  présentant une large hystérèse sans changement structural ainsi qu'une très faible différence de température entre le T(LIESST) et l'hystérèse thermique.

Les deux premières familles seront présentées dans la partie III, et la troisième famille sera présentée dans la partie IV. A l'issue de cette étude, une discussion sera présentée afin de comparer les effets du recouvrement en fonction de la coopérativité du matériau.

## Bibliographie

- Baldé C., Desplanches C., Gütlich P., Freysz E., Létard J.-F., *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, 361, 3529 (a)  
Baldé C., *Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1*, **2008** (b)  
Chakraborty P., Enachescu C., Walder C., Bronisz R., Hauser A., *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 9714  
Dupouy G., Triki S., Marchivie M., Cosquer N., Gómez-García C.J., Pillet S., Bendeif E.E., Lecomte C., Asthana S., Létard J.-F., *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 9358  
Hauser A., Jestic J., Romstedt H., Hinek R., Spiering H., *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 190, 471  
Hinek R., Spiering H., Gütlich P., Hauser A., *Chem. Eur. J.*, **1996**, 2, 1435  
Kusz J., Bronisz R., Zubko M., Bednarek G., *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 6807  
Létard J.-F., Asthana S., Shepherd H.J., Guionneau P., Goeta A.E., Suemura N., Ishikawa R., Kaizaki S., *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 5924  
Money V.A., Carbonera C., Elhaïk J., Halcrow M.A., Howard J.A.K., Létard J.-F., *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 5503  
Toftlund H., Pedersen E., Yde-Andersen S., *Acta. Chem. Scand. A*, **1984**, 38, 693  
Varret F., *communication privée*, **2012**



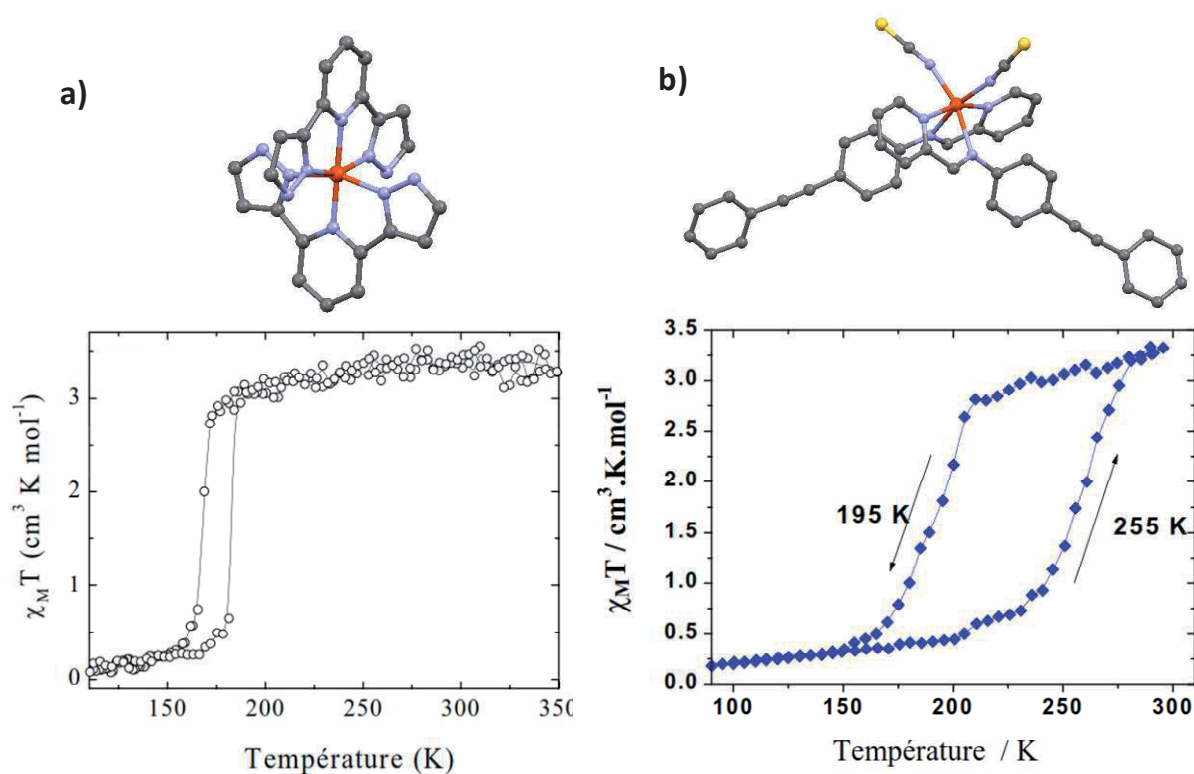
## **Partie III : Vers le recouvrement partiel**



## Introduction

Dans la partie II, nous avons illustré le recouvrement entre l'état HS métastable, défini par la température T(LIESST) et la transition thermique dans des systèmes faiblement ou non coopératifs. Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à étudier ce recouvrement dans des composés coopératifs possédant une large hystérèse thermique. L'un des moyens de contrôler le recouvrement est d'utiliser la dilution chimique pour abaisser  $T_{1/2}$ . Toutefois, nous savons que l'insertion d'un ion métallique conduit également à une diminution de la coopérativité. Dès lors, afin de conserver la présence de coopérativité lors de ce recouvrement, il est nécessaire de choisir un matériau de départ très coopératif, possédant une large hystérèse et présentant une faible différence entre la température T(LIESST) et la transition thermique.

Pour cela, deux matériaux différents ont été sélectionnés, à savoir le  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  et le  $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$  (Figure III.1). Nous allons donc décrire dans les deux prochains chapitres les différents résultats obtenus sur ces deux familles. Afin de bien comprendre chacun de ces matériaux de départ, nous allons faire un état de l'art relatif à chacun d'eux.



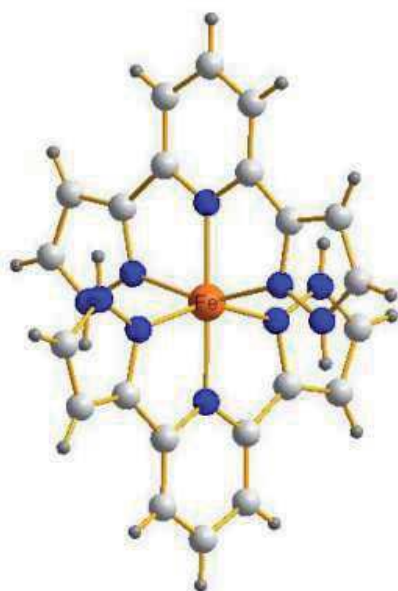
**Figure III.1 :** a) Structure du complexe  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]^{2+}$  et transition de spin thermique du matériau  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  étudié dans le chapitre III.1 ; b) Représentation schématique du complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-EA})_2(\text{NCS})_2]$  et transition de spin thermique du même complexe étudié dans le chapitre III.2.



## Chapitre III.1 : Dopages du composé [Fe(bpp)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

### III.1.1. Etat de l'art du composé [Fe(bpp)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O

De nombreux matériaux ont été synthétisés à l'aide du ligand 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine (3-bpp). Cette molécule est un ligand neutre tridentate qui forme un complexe cationique avec le fer sous la forme [Fe(bpp)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. Les deux ligands se positionnent de part et d'autre du fer à 90° l'un de l'autre (Figure III.2). Pour assurer la neutralité du composé, divers contre-anions ont été utilisés donnant lieu à une grande famille de matériaux. Les premières études de ces composés remontent à la fin des années 80 avec les travaux de Goodwin sur le [Fe(bpp)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O [Sugiyarto, 1988] et le [Fe(bpp)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O [Goodwin, 1987]. Ils ont mis en avant l'importance du degré d'hydratation du matériau sur les propriétés magnétiques. Par exemple, sur le composé [Fe(bpp)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O, la transition thermique passe de 330 K pour sa forme trihydratée à 220 K pour la forme déshydratée. Depuis, de nombreux dérivés [Fe(bpp)<sub>2</sub>]X<sub>2</sub>·(solv)<sub>y</sub> ont été synthétisés avec différents contre-anions, comme par exemple I<sup>-</sup> [Sugiyarto, 1994 ; Marcén, 2002], Br<sup>-</sup> [Marcén, 2002], NO<sub>3</sub><sup>-</sup> [Sugiyarto, 1994], BF<sub>4</sub><sup>-</sup> [Goodwin, 1987], ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> [Sugiyarto, 1997] ou encore PF<sub>6</sub><sup>-</sup> [Marcén, 2002]. Chacun de ces dérivés présente des comportements magnétiques et photo-magnétiques variés qui sont de plus affectés par divers degrés de solvatation. De manière générale, nous retiendrons que les formes hydratées de ces composés conduisent à un état BS à température ambiante, alors que la forme déshydratée conduit à un état HS à température ambiante, diminuant ainsi la température de transition.



**Figure III.2 :** Structure du complexe [Fe(bpp)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> extraite de la structure du composé [Fe(bpp)<sub>2</sub>](NCSe)<sub>2</sub> (Orange : Fe ; bleu : N ; gris clair : C ; gris foncé : H) [Sugiyarto, 2000].

Dans le cadre de notre travail, nous avons besoin d'un matériau possédant (i) une transition thermique avec une large hystérèse, et (ii) une différence de température entre le T(LIESST) et la transition thermique la plus faible possible. L'idée étant, par la dilution, d'être en mesure de rapprocher ces deux transitions. Nous nous sommes donc penchés sur le complexe [Fe(bpp)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Le complexe  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  a été synthétisé par Goodwin *et coll.* [Goodwin, 1987] en 1987. En 1988, plusieurs polymorphes ont été rapportés en fonction du taux d'hydratation du composé [Sugiyarto, 1988]. A l'issue de la synthèse, le complexe est tri-hydraté et présente une conversion de spin centrée à 288 K. La déshydratation complète renforce les interactions coopératives et la transition de spin s'effectue à 175 K avec une hystérèse large de 10 K environ (Figure III.1) [Buchen, 1994 ; Marcén, 2002]. De plus, ce matériau une fois déshydraté reste stable et ne présente pas de phénomène de réhydratation au cours du temps. L'étude structurale de ces deux phases a été limitée au complexe tri-hydraté, la déshydratation de ce complexe étant accompagnée d'une rupture des cristaux qui empêche la détermination structurale [Sugiyarto, 1994]. Le matériau  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  cristallise dans une structure monoclinique selon un groupe d'espace C 2/c. La déshydratation du matériau ne permet pas de conserver une structure identique au composé hydraté comme l'indique les diffractogrammes de rayons X sur poudre très différents.

En 2002, une étude systématique du T(LIESST) a été réalisée par Létard *et coll.* [Marcén, 2002] sur la famille du  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{X})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Il a été démontré un T(LIESST) d'environ 70 K pour le matériau  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  sous sa forme tri-hydratée contre 110 K pour la forme déshydratée.

En conclusion, le complexe pur  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ , qui possède une hystérèse thermique, avec  $T_{1/2}(\downarrow) = 170 \text{ K}$ ,  $T_{1/2}(\uparrow) = 180 \text{ K}$ , proche du T(LIESST) à 110 K. Cette proximité nous a semblé être un atout pour conserver une certaine coopérativité lors des différents dopages au manganèse réalisés dans le but de rapprocher le T(LIESST) et la transition thermique. Ceci nous permettra d'étudier le recouvrement entre le T(LIESST) et une transition thermique coopérative.

### III.1.2. Synthèses et caractérisations

#### III.1.2.a. Synthèse du ligand 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine (3-bpp)

La synthèse du ligand 3-bpp s'effectue en deux étapes, comme décrit précédemment dans la littérature par Lin et Lang [Lin, 1977]. La première étape consiste en la synthèse de la 1-1'-(2,6-pyridinediyl)-bis-3-[diméthylamino-2-propèn-1-one] (schéma III.1).

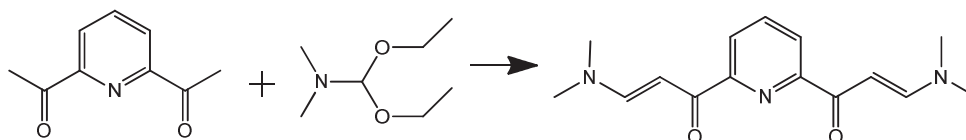


Schéma III.1 : Synthèse de la 1-1'-(2,6-pyridinediyl)-bis-3-[diméthylamino-2-propèn-1-one].

Cette première étape peut être réalisée suivant deux méthodes différentes. La première, décrite dans la littérature dès 1977 [Lin, 1977], consiste à réaliser une suspension de 2,6-diacétylpyridine (3g, 18,3 mmol) dans 9 mL de diéthyl acétal diméthylformamide (50 mmol). Cette suspension est portée au reflux pendant 10h à 130 °C. Après refroidissement du milieu réactionnel, le solide jaune/orangé formé est filtré et lavé trois fois avec de l'éther di-éthylique. Rendement : 77 %. Analyses centésimales : Calculé (%) C 65,91 ; H 7,01 ; N 15,37 ; Trouvé (%) C 65,55 ; H 7,11 ; N 15,07.

La seconde méthode, décrite plus récemment par Pleier *et coll.* en 2001 [Pleier, 2001], consiste à mélanger dans un réacteur 1,0 g (6,1 mmol) de 2,6-diacétylpyridine avec 2,3 mL de diéthyl acétal diméthylformamide (13 mmol). Après fermeture hermétique du réacteur, le milieu réactionnel est chauffé dans un four micro-ondes standard 4 fois trois minutes à une puissance de 300 W environ<sup>b</sup>, avec un intervalle de 5 min entre chaque chauffage. Après refroidissement du milieu réactionnel, le solide marron foncé obtenu est filtré et lavé plusieurs fois à l'éther di-éthylique. A l'issue, une poudre jaune/orangé est obtenue. Rendement : 65-70%. Analyses centésimales : Calculé (%) C 65,91 ; H 7,01 ; N 15,37 ; Trouvé (%) C 65,59 ; H 7,06 ; N 15,00.

Malgré la rapidité de la seconde méthode, le rendement supérieur obtenu par la synthèse au reflux nous a conduit à sélectionner la première méthode pour la synthèse de la 1-1'-(2,6-pyridinediyl)-bis-3-[diméthylamino-2-propèn-1-one].

Le ligand 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine (3-bpp) est enfin obtenu par addition nucléophile avec déshydratation à partir de la 1-1'-(2,6-pyridinediyl)-bis-3-[diméthylamino-2-propèn-1-one] et de l'hydrazine (voir schéma III.2). Pour cela, une suspension de 3,5 g ( $12.8 \cdot 10^{-3}$  mol) de 1-1'-(2,6-pyridinediyl)-bis-3-[diméthylamino-2-propèn-1-one] dans 20 mL d'éthanol et 5 mL d'hydrazine hydratée (0,103 mol) est mise sous agitation à température ambiante durant une nuit. Après obtention d'un précipité blanc, ce dernier est filtré, lavé 2 fois avec de l'eau froide (0°C), puis une purification dans un minimum de méthanol à chaud est réalisée. Rendement : 71 %. Analyses centésimales : Calculé (%) C 62,55 ; H 4,29 ; N 33,16 ; Trouvé (%) C 62,53 ; H 4,45 ; N 33,53.

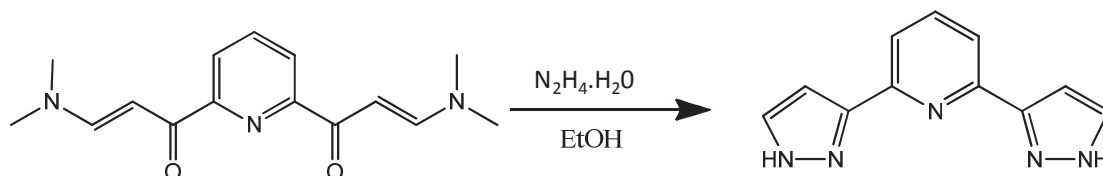


Schéma III.2 : Synthèse du ligand 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine (3-bpp).

### III.1.2.b. Synthèse des complexes $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$

Dans un ballon bicol, 0,422 g ( $2 \cdot 10^{-3}$  mol) de ligand 3-bpp sont dissous à chaud (65°C) dans 10 mL d'éthanol, préalablement dégazés. Un mélange de chlorure de fer et de chlorure de manganèse (dans les proportions voulues) est dissous sous azote, avec un peu d'acide ascorbique dans 5 mL d'eau préalablement dégazés. Ce mélange est alors ajouté rapidement à la solution de ligand 3-bpp. Une coloration marron/rouge foncée apparaît instantanément. Après 30 minutes d'agitation, un excès de NaBF<sub>4</sub> (0,55 g,  $5 \cdot 10^{-3}$  mol) dissous dans 5 mL d'eau est ajouté au milieu réactionnel. Après refroidissement de ce dernier, 20 mL d'éther-diéthylique sont ajoutés et le ballon est placé au congélateur pendant une nuit. Le précipité rouge foncé résultant est filtré, puis lavé 3 fois à l'éther di-éthylique. La poudre obtenue est finalement déshydratée pendant une nuit en chauffant à 110 °C. On observe un changement de couleur important du marron/rouge foncé au jaune.

<sup>b</sup> Le four micro-ondes utilisé n'étant pas un four micro-ondes adapté pour la recherche, la détermination de la puissance utilisée est assez approximative mais reste constante pour toutes les synthèses.

Tous les composés  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  ont été préparés selon cette méthode, et 7 matériaux différents ont été synthétisés. La détermination de la composition précise de ces matériaux a été obtenue par analyses centésimales (CHN et ICP, cf Annexe VI.1) et est résumée dans le Tableau III.1. Les analyses CHN montrent un bon accord entre valeurs théoriques et valeurs expérimentales. Les analyses ICP du fer et du manganèse révèlent quant à elles des différences importantes. En fait, nous observons une déviation entre le taux de dopage désiré et celui réellement obtenu (figure III.3).

Tableau III.1 : Analyses centésimales des différentes dilutions obtenues.

Composé	Calculé (% massique)					Expérimental (% massique)				
	C	H	N	Fe	Mn	C	H	N	Fe	Mn
1 : $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ <sup>1</sup>	40,53	2,78	21,49	8,57	0	40,52	2,79	21,34	9,44	0
2 : $[\text{Fe}_{0,925}\text{Mn}_{0,075}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ <sup>1</sup>	40,53	2,78	21,49	7,92	0,63	39,97	2,74	21,56	8,72	0,22
3 : $[\text{Fe}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ <sup>1</sup>	40,54	2,78	21,49	7,28	1,26	40,27	2,77	21,11	9,11	0,48
4 : $[\text{Fe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ <sup>1</sup>	40,54	2,78	21,49	6	2,53	40,14	2,75	21,09	9,02	0,96
5 : $[\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ <sup>1</sup>	40,54	2,78	21,49	5,14	3,37	39,93	2,78	21,03	7,74	1,34
6 : $[\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ <sup>1</sup>	40,54	2,79	21,50	4,29	4,22	39,80	2,69	20,79	6,93	2,19
7 : $[\text{Mn}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ <sup>1</sup>	40,59	2,79	21,52	0	8,44	39,82	2,66	20,83	0	9,44

<sup>1</sup> : taux de dilution théorique souhaité.

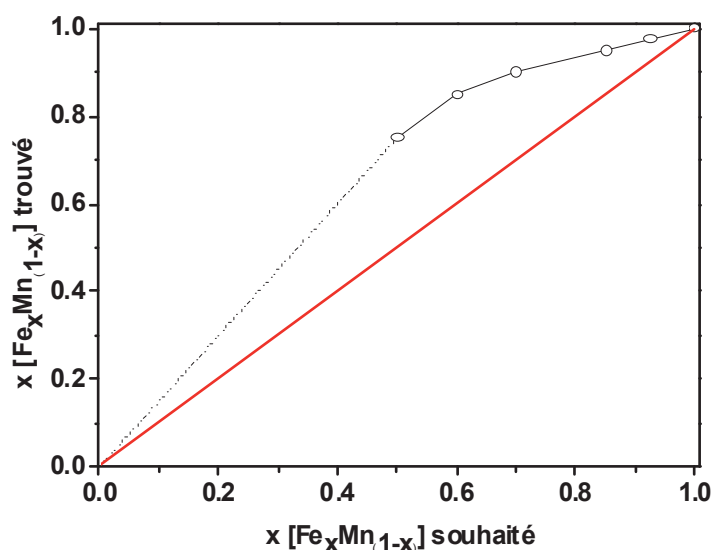
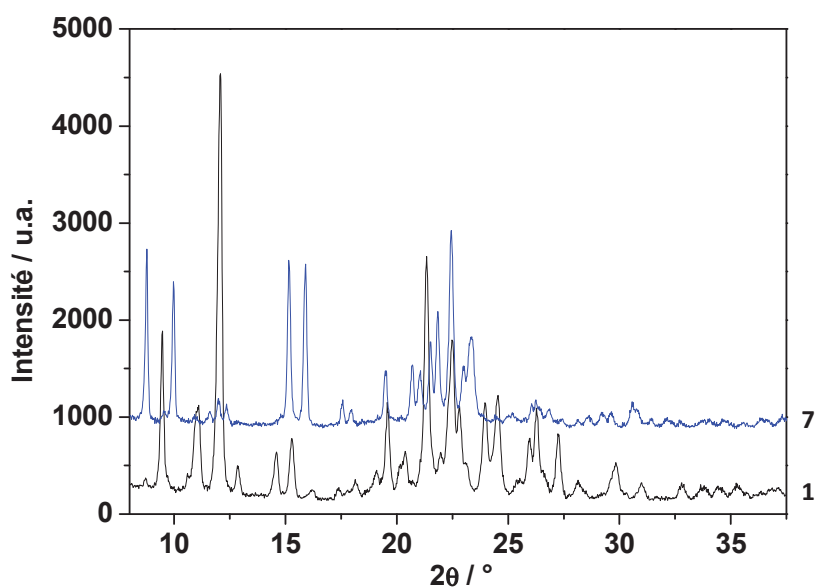


Figure III.3 : Taux de dilution réel trouvé au sein des matériaux en fonction du taux de dilution souhaité.

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette divergence. La première peut être une différence de réactivité chimique et/ou de précipitation entre le complexe  $[\text{Mn}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  et  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ . La deuxième peut être une limite de miscibilité des deux phases impliquées (celle à 100 % fer et à 100 % manganèse dans notre cas) surtout si ces deux phases ne sont pas isostructurales. Nous avons donc enregistré les diffractogrammes des rayons X sur poudre afin de déterminer les variations éventuelles de phases cristallographiques au cours de la dilution. Nous avons également effectué des mesures de microsondes (cf annexe VI.1) pour obtenir des informations sur l'homogénéité des poudres.

### III.1.2.c. Caractérisation structurale et analyses par microsonde

Nous avons tout d'abord enregistré les diffractogrammes de rayons X sur poudre pour les deux composés purs. Sur la figure III.4, nous pouvons remarquer une différence entre les diffractogrammes des matériaux purs en fer et en manganèse. Cette différence indique que les deux complexes ne sont pas isostructuraux. Une limite de miscibilité du manganèse dans le matériau pur en fer est donc attendue. Cela pourrait expliquer l'écart observé entre pourcentages de manganèse attendu et mesuré.



**Figure III.4 :** *Diffractogrammes des rayons X sur poudre des deux composés purs 100 % fer (1) et 100% manganèse (7).*

Pour déterminer cette limite de miscibilité, des mesures de microsonde ont été réalisées. Cette technique permet de mesurer sur une surface les pourcentages massiques des différents constituants du matériau et également de tester cette composition à différents endroits de la surface. Si les deux phases ne sont pas miscibles, une variation de composition devrait être observée en fonction de la position. Cette étude a été conduite sur tous les composés synthétisés au Centre de Caractérisation des Matériaux Avancés (CeCaMA), à l'ICMCB, en collaboration avec Michel LAHAYE. La première constatation est que jusqu'à 15 % de manganèse (figure III.5a) la répartition du fer et du manganèse est homogène sur l'ensemble de la surface. Par contre au-delà de 15 %, la composition du matériau varie en fonction de l'endroit sondé pour le matériau **6** (figure III.5b), indiquant une forte inhomogénéité. Ainsi, une limite de miscibilité du manganèse au-delà de 15 % est donc potentiellement présente pour cette famille de dopage. A l'aide de ces pourcentages massiques, nous pouvons remonter à la composition des matériaux. Les calculs de ces compositions sont en accord avec les valeurs obtenues par ICP. Le tableau III.2 collecte les compositions des matériaux **1-7**. Les différents composés synthétisés et leurs compositions sont rassemblées en annexe VI.2.

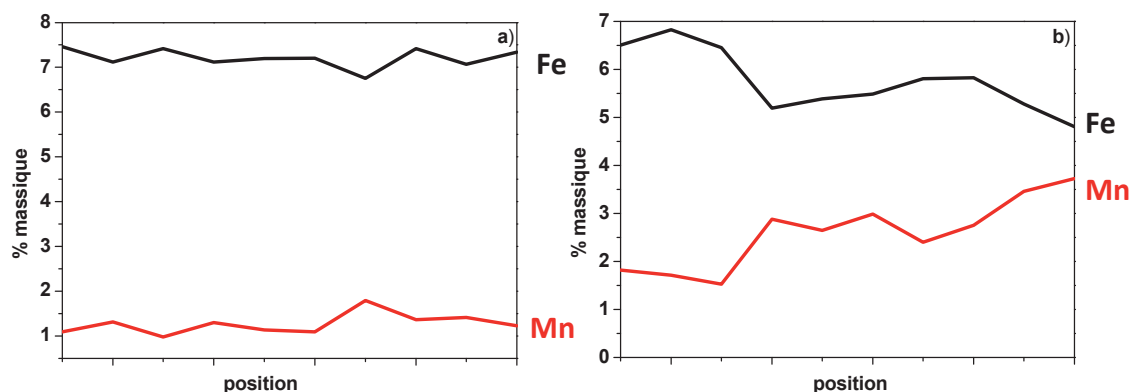


Figure III.5 : Analyse microsonde des matériaux 5 (a) et 6 (b) (rouge : % massique de manganèse ; noir : % massique de Fer) pris à différents endroits du matériau.

Tableau III.2 : Taux de dilution  $x$  [ $Fe_xMn_{(1-x)}$ ] souhaité et réellement obtenus pour les différents matériaux.

Composé	1	2	3	4	5	6	7
$x$ [ $Fe_xMn_{(1-x)}$ ] souhaité	1	0,925	0,85	0,7	0,6	0,5	0
$x$ [ $Fe_xMn_{(1-x)}$ ] réel	1	0,975	0,95	0,9	0,85	0,75	0

L'étape suivante a donc consisté à vérifier l'isostructuralité des composés homogènes (1-5) par diffraction des RX sur poudre (Figure III.6). L'excellente superposition des cinq diffractogrammes confirme que ces cinq composés sont iso-structuraux.

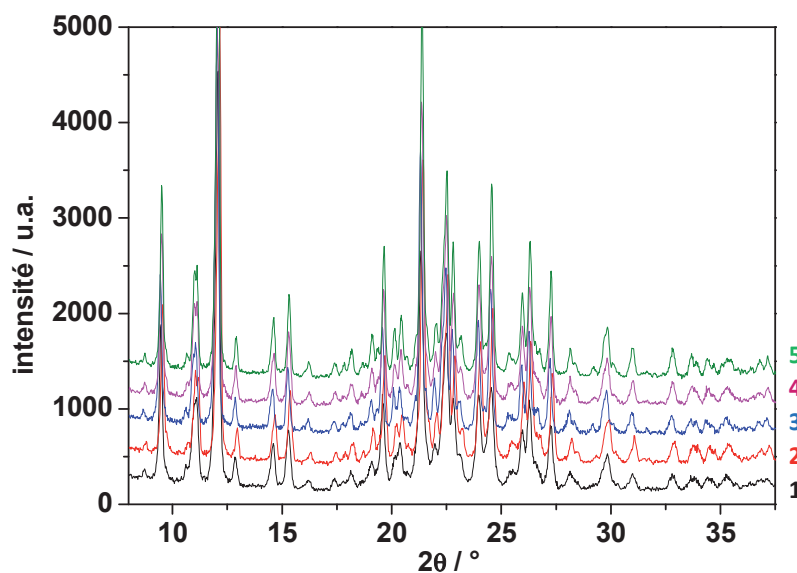


Figure III.6 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre des différents dopages compris entre 0 et 15 % de manganèse.

### III.1.3. Propriétés magnétiques

#### III.1.3.a. Caractérisation des transitions thermiques

Les propriétés magnétiques des différents matériaux ont été étudiées sur poudre à l'aide d'un magnétomètre à SQUID entre 10 K et la température ambiante, sous un champ magnétique de 10 kOe. La vitesse de balayage en température a été conservée constante en montée et descente, et égale à 0,8 K/mn<sup>c</sup> pour tous les matériaux. La dépendance en température du produit  $\chi_M T$  de la susceptibilité magnétique  $\chi_M$  par la température est reportée sur la figure III.7a. Ce produit  $\chi_M T$  englobe la contribution du fer ainsi que celle du manganèse selon l'équation III.1. A partir des valeurs de  $x$  reportées dans le tableau III.2, le produit  $(\chi_M T)_{Fe}$  peut être extrait de l'équation III.2.

$$(\chi_M T) = x (\chi_M T)_{Fe} + (1 - x) (\chi_M T)_{Mn} \quad \text{Equation III.1}$$

$$(\chi_M T)_{Fe} = \frac{(\chi_M T) - (1-x) (\chi_M T)_{Mn}}{x} \quad \text{Equation III.2}$$

La contribution du manganèse est obtenue à partir de la mesure effectuée sur le composé **7** (figure III.7a). Le produit  $(\chi_M T)_{Mn}$  reste constant sur toute la gamme de température étudiée et égal à 4,5 cm<sup>3</sup>.K.mol<sup>-1</sup>, comme attendu pour un ion Mn(II) dans son état HS ( $S = 5/2$ ). L'augmentation du taux de manganèse aura donc pour conséquence d'augmenter le produit  $(\chi_M T)$  global. De plus, sachant que la forme BS de l'ion fer (II) est diamagnétique ( $S=0$  ;  $(\chi_M T)_{Fe-BS}=0$  cm<sup>3</sup>.K.mol<sup>-1</sup>), le produit  $(\chi_M T)_{Fe}$  calculé à l'aide de l'équation III.2 est alors directement proportionnel à la fraction HS, notée  $\gamma_{HS}$ . L'évolution en température de cette fraction HS déduite de l'équation III.3 est reportée sur la figure III.6b.

$$\gamma_{HS} = \frac{(\chi_M T)_{Fe}}{(\chi_M T)_{Fe(T=200\text{ K})}} \quad \text{Equation III.3}$$

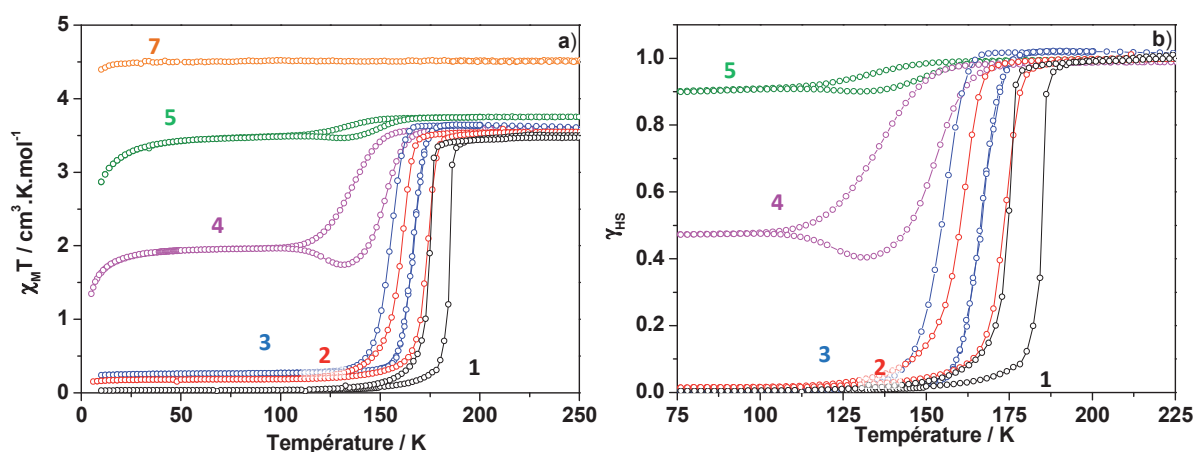


Figure III.7 : a) Evolution du produit  $\chi_M T$  en fonction de la température des différents matériaux obtenus ; b) Evolution de la fraction HS,  $\gamma_{HS}$ , en fonction de la température, calculée à l'aide de l'équation III.3.

<sup>c</sup> : vitesse moyenne observée pour des mesures réalisées en settle. (Cf. Annexes IV.1)

Le comportement magnétique du composé pur  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ , **1**, va servir de point de départ pour discuter l'influence de la dilution sur la transition de spin de cette famille. Ce composé présente une transition de spin complète à  $T_{1/2}(\downarrow) = 170$  K en descente en température et  $T_{1/2}(\uparrow) = 180$  K en montée. Ces températures de transition ainsi que la largeur d'hystérèse (10 K) sont en accord avec les données rapportées dans la littérature [Marcén, 2002]. En ce qui concerne maintenant les comportements magnétiques des composés dilués **2-5**, nous constatons trois tendances avec l'augmentation de la dilution :

- Une diminution des températures de transition  $T_{1/2}$ .
- Une transition thermique de plus en plus graduelle.
- Une augmentation de la fraction HS résiduelle à basse température.

Ces observations sont donc en bon accord avec les résultats préalablement publiés. En effet, comme nous l'avons déjà mentionné dans l'introduction de ce manuscrit, la dilution par un ion de gros volume a pour conséquence de stabiliser l'état HS de l'ion fer(II) qui possède un volume plus important que l'état BS [Shannon, 1976]. La première répercussion de cet effet est le décalage de la transition de spin vers les basses températures. La seconde répercussion est l'apparition fréquente à basse température d'un résidu HS qui ne présente pas de transition de spin. De plus, diluer revient à rompre les interactions coopératives au sein du matériau, augmentant le caractère graduel de la transition de spin qui devient une conversion de spin (cf partie I) [Ganguli, 1982 ; Baldé, 2008].

Parallèlement à ces résultats, deux points attirent notre attention. Le premier concerne l'évolution de la largeur d'hystérèse en fonction de la dilution. La figure III.8 rapporte l'évolution de  $T_{1/2}(\downarrow)$  et  $T_{1/2}(\uparrow)$  en fonction du taux de dopage  $x$ . On constate un élargissement de l'hystérèse avec les taux croissants de manganèse. Cette observation contraste avec la diminution de la coopérativité attendue. Le second point qui s'écarte des tendances générales de la dilution concerne la forme de cette hystérèse. En effet, pour les composés à 10 et 15 % de Mn(II), la branche de remontée en température présente une diminution de la fraction HS avant d'augmenter vers l'état 100 % HS (figure III.7b). Les dilutions classiques ne présentent pas ce type de comportements. Dans la littérature, il existe quelques exemples de diminution de la fraction HS en température lors de la remontée (cf partie II). Le seul composé réellement étudié en détail est le complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_{222}\text{N}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  [Costa, 2006] (avec  $\text{L}_{222}\text{N}_3\text{O}_2$  étant un ligand de base Schiff dérivé de la condensation du 2,6-acétylpyridine avec le 3,6-dioxaoctane-1,8-diamine). Ce complexe présente une première augmentation du produit  $\chi_M T$  vers 156 K (1, figure III.9), suivi d'une diminution (2) et une réaugmentation (3). Cette singularité de la courbe d'hystérèse a été attribuée par les auteurs à un changement de coordination du composé, passant d'une coordinence de 6 dans l'état BS à une coordinence de 7 dans l'état HS. Dans le cas particulier des composés  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  si l'on considère la rigidité du ligand impliqué, ce type de réorganisation structurale en température est peu probable. Par contre, l'hypothèse privilégiée est celle impliquant des effets cinétiques associés à la rencontre entre l'état HS métastable (basse température) et l'état HS stable (hystérèse). En effet, cette forme d'hystérèse en « banane » rappelle celle décrite dans la partie II.2 et qui avait pour origine cette rencontre.



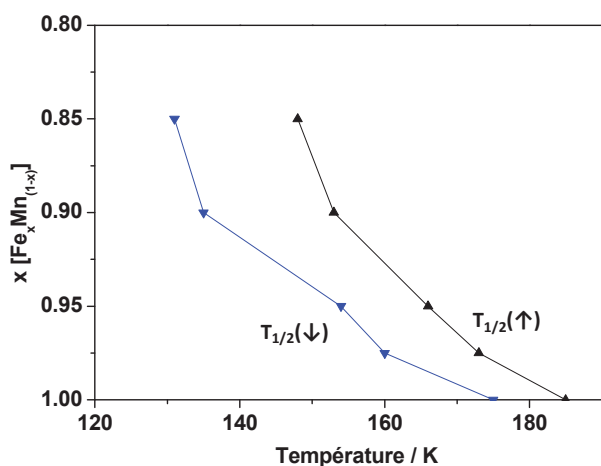


Figure III.8 : Evolution des températures de transition  $T_{1/2}(\downarrow)$  ( $\blacktriangledown$ ) et  $T_{1/2}(\uparrow)$  ( $\blacktriangle$ ) en fonction du taux de dopage  $x$ .

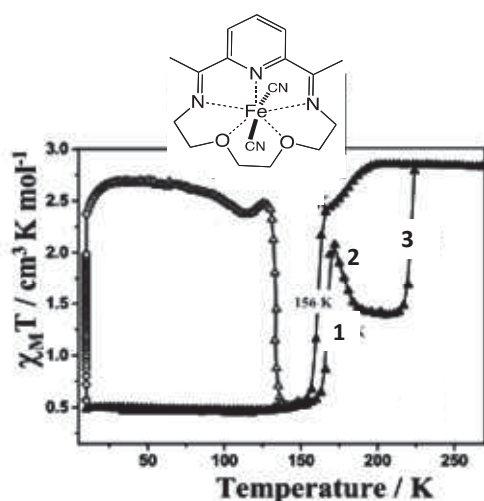


Figure III.9 : Courbe du T(LIESST) et transition thermique du complexe  $[Fe(L_{222}N_3O_2)(NCS)_2].H_2O$  [Costa, 2006].

Pour pouvoir vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé deux types d'expérience, à savoir d'une part, une étude cinétique dans la région de l'hystérèse thermique, permettant d'obtenir la forme de l'hystérèse quasi-statique, et d'autre part, une étude de l'état HS métastable par l'intermédiaire des expériences du T(LIESST) et du T(TIESST).

### III.1.3.b. Etude cinétique de l'hystérèse thermique

La première étude a donc consisté à vérifier l'origine cinétique ou non de cet élargissement de l'hystérèse en enregistrant des cinétiques de relaxation tout autour des branches de refroidissement et de chauffage. Pour cela, nous partons de la température ambiante, où le composé se trouve dans l'état HS stable, puis nous descendons rapidement à la température voulue (dans la gamme de température de la transition thermique), et nous enregistrons une cinétique de relaxation en fonction du temps de la fraction HS jusqu'à l'équilibre (fraction HS stable, figure III.10). Pour le composé **4**, nous observons que le produit  $(\chi_M T)_{Fe}$  à 120 K décroît de  $3,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  à  $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  en 10h. Cette valeur de  $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  est nettement inférieure à celle de  $1,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  du résidu HS en dessous de 100 K. La transition de spin enregistrée après cette relaxation présente un caractère beaucoup plus complet que la précédente. La présence d'un résidu HS à  $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  proviendrait dans ce cas des effets de pression interne dus au dopage, bloquant certains centres de Fe(II) dans leur état HS.

Cette diminution de la fraction HS résiduelle au cours du traitement temporel de la transition de spin confirme notre hypothèse d'un effet cinétique important sur l'hystérèse thermique dû au recouvrement entre l'état HS métastable et l'état HS stable. Afin de compléter l'étude, nous avons réalisé des cinétiques de relaxation à différentes températures sur la branche de descente de l'hystérèse et sur la branche de remontée sur les composés **4** ( $x = 0,9$ ) (figure III.11a) et **5** ( $x = 0,85$ ) (figure III.11b).

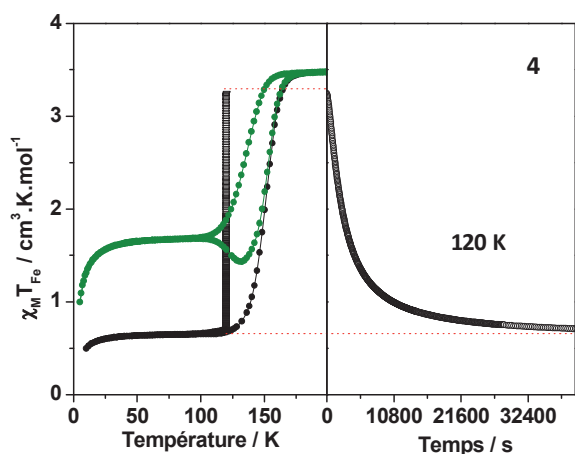


Figure III.10 : Cinétique de relaxation de l'état HS métastable à 120 K et transition de spin thermique après relaxation complète pour le composé **4**.

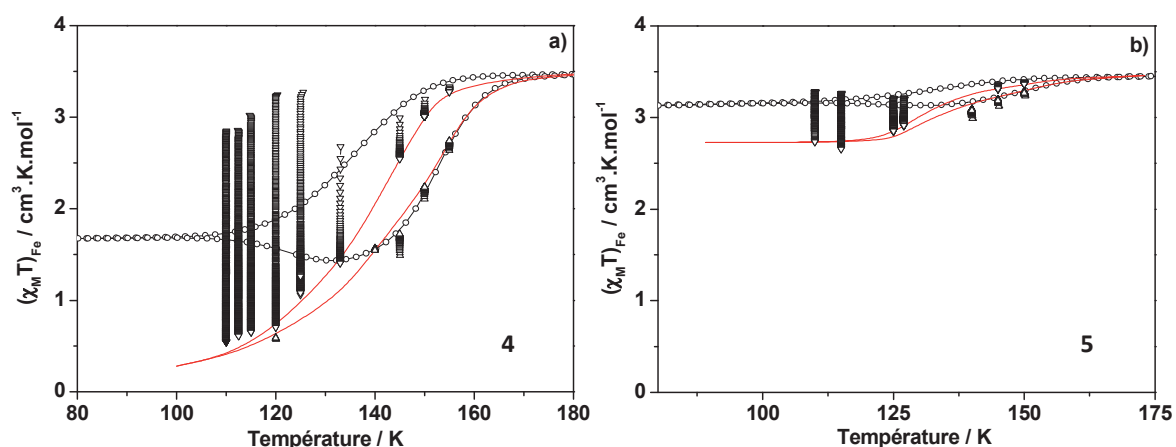
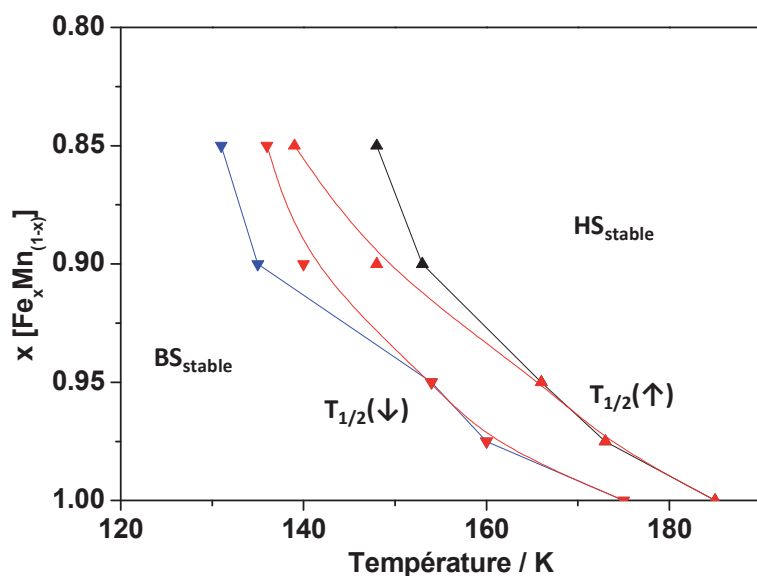


Figure III.11 : Etude cinétique de l'hystérèse pour le composé **4** ( $x = 0,9$ ) (a) et **5** ( $x = 0,85$ ) (b).

Pour chaque cinétique, il est possible d'atteindre un point stationnaire, à savoir un point où la fraction HS ne varie plus en fonction du temps. Ces points d'équilibre obtenus pour les différentes cinétiques permettent de retracer une hystérèse beaucoup plus étroite (courbe rouge, figures III.11a et III.11b), qui correspond à l'hystérèse quasi-statique. La forme des hystérèses quasi-statiques amène deux remarques. La première est que c'est principalement la branche descendante de l'hystérèse qui est affectée par les effets cinétiques et non la branche de remontée de l'hystérèse. La seconde remarque concerne leurs largeurs. Ces nouvelles hystérèses permettent de déterminer les vraies températures d'équilibre en montée et descente. Ces nouvelles températures, présentées en figure III.12, montrent cette fois une diminution de la largeur d'hystérèse quasi-statique avec l'augmentation du taux de manganèse. Ce rétrécissement de l'hystérèse est maintenant en parfait accord avec la littérature, à savoir la diminution de la coopérativité attendue lors d'un dopage. Tout cela reflète l'efficacité des aspects cinétiques pour la série  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  et le possible recouvrement entre l'état HS métastable et l'état HS stable.



**Figure III.12 :** Evolution des températures de transition  $T_{1/2}(\downarrow)$  ( $\blacktriangledown$ ),  $T_{1/2}(\uparrow)$  ( $\blacktriangle$ ) observées pour une vitesse de balayage de 0,8 K/min, et évolution des températures de transition  $T_{1/2}(\downarrow)$  ( $\blacktriangledown$ ),  $T_{1/2}(\uparrow)$  ( $\blacktriangle$ ) des hystérèses quasi-statiques en fonction du taux de dopage  $x$ .

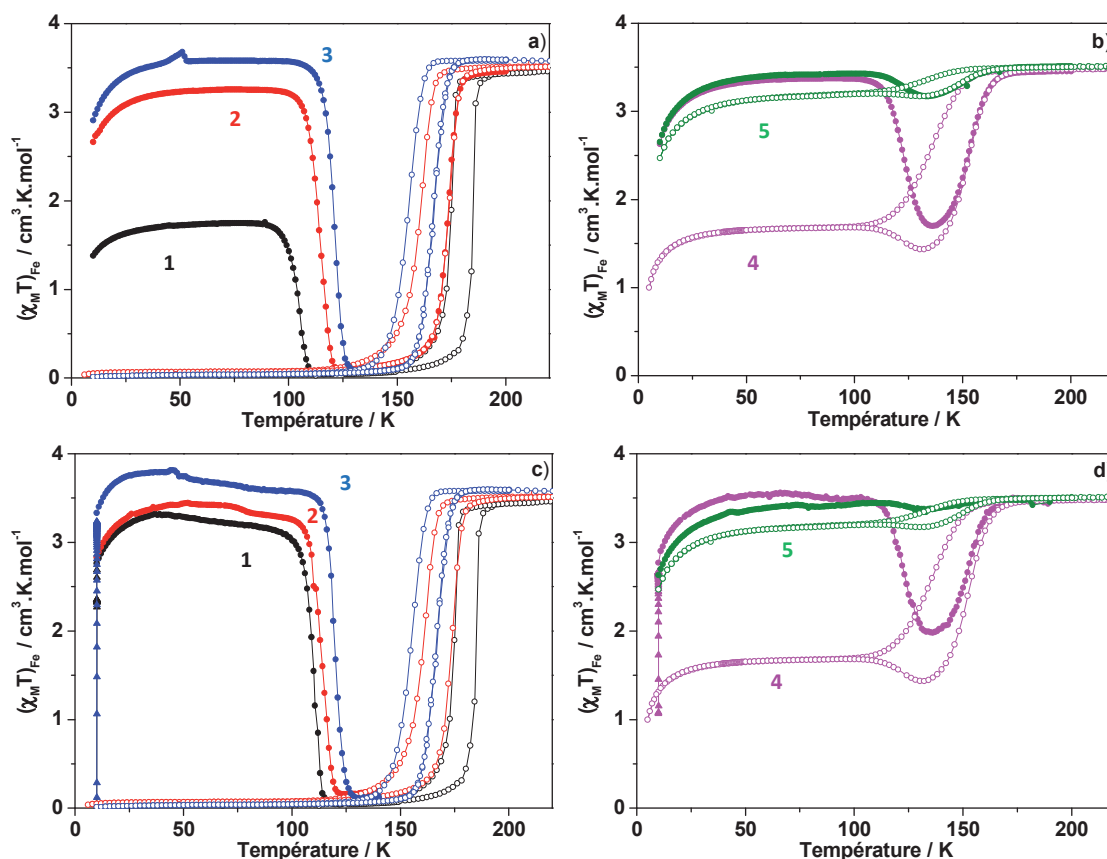
### III.1.4. Etude de l'état HS métastable

Nous avons utilisé deux méthodes différentes pour caractériser l'état HS métastable à basse température. La première méthode est le refroidissement rapide (trempe thermique), qui aura pour conséquence de piéger l'état HS présent à haute température dans un état métastable à basse température. Par analogie avec l'effet LIESST, cette procédure a été notée Thermally-Induced Excited Spin-State Trapping (TIESST). La seconde approche réside dans la photo-commutation à basse température afin de peupler l'état HS par effet LIESST. Comme les chemins d'accès à l'état métastable sont différents, il n'est pas systématiquement assuré que les deux phases piégées soient identiques. Cependant, jusqu'à présent peu d'études ont comparé les états photo-induits et trempés thermiquement, notamment d'un point de vue cristallographique. Par exemple, Marchivie *et coll.* [Marchivie, 2004] se sont intéressés à l'état HS métastable trempé du complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  dans sa phase I, avec uniquement une comparaison avec l'état HS stable. Par la suite, Collet *et coll.* [Ichiyanagi, 2006] ont étudié l'état HS photo-induit à 20 K du même composé, et ont démontré que ces états HS métastables trappé et photo-induit possédaient des structures similaires, avec le même arrangement cristallin. A l'opposé, une étude cristallographique récente du complexe  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  [Kusz, 2012] a démontré un comportement différent pour l'état photo-induit et trappé thermiquement.

L'enregistrement du T(TIESST) et T(LIESST) sur la famille  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  va donc non seulement permettre d'étudier le recouvrement avec l'hystérèse thermique, mais aussi de comparer les comportements des états HS métastables piégés par irradiation lumineuse ou trempe thermique. Pour cela, nous avons enregistré les courbes de T(LIESST) et T(TIESST) pour chaque composé puis étudié en détail la durée de vie de l'état métastable en enregistrant diverses cinétiques de relaxation.

### III.1.4.a. Expériences du T(TIESST) et du T(LIESST)

Concrètement, l'expérience du T(TIESST) est similaire à celle du T(LIESST), la différence étant la façon d'obtenir l'état HS métastable. Une fois l'état HS piégé, la température est augmentée de façon progressive à une vitesse de 0,4 K/min<sup>d</sup> jusqu'à observer une décroissance de la fraction HS vers la fraction BS. Les températures T(TIESST) et T(LIESST) correspondent au minimum de la dérivé  $\partial(\chi_M T)/\partial T$ . Pour la famille  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ , différentes longueurs d'ondes ont été testées, et il s'est avéré que la longueur d'onde de 647 nm (rouge) présente la meilleure efficacité. Les courbes de T(TIESST) sont présentées en figure III.13a et b, et les courbes de T(LIESST) sont présentées en figure III.13c et d.



**Figure III.13 :** a) Courbes de T(TIESST) (●) et transition thermique (○) des dopages  $x = 1$  (●, ○)  $x = 0,975$  (●, ○) et  $x = 0,95$  (●, ○); b) Courbes de T(TIESST) et transition thermique des dopages  $x = 0,9$  (●, ○) et  $x = 0,85$  (●, ○); c) Courbes de T(LIESST) (●) et transition thermique (○) des dopages  $x = 1$  (●, ○)  $x = 0,975$  (●, ○) et  $x = 0,95$  (●, ○); d) Courbes de T(LIESST) et transition thermique des dopages  $x = 0,9$  (●, ○) et  $x = 0,85$  (●, ○).

La première constatation est qu'un comportement similaire est observé pour les états HS métastables obtenus par effet LIESST et par refroidissement rapide. La seule différence réside dans l'efficacité du procédé choisi pour piéger l'état HS. Pour les composés dopés le piégeage est quasi-total par les deux méthodes. A l'opposé, pour le composé pur, le refroidissement rapide (~50%) s'est avéré moins efficace que l'excitation lumineuse (~100%). Une interprétation possible est associée à l'écart plus important entre le T(TIESST) et l'hystérèse thermique de ce composé, qui conduit à une relaxation d'une partie de l'échantillon durant la trempe thermique.

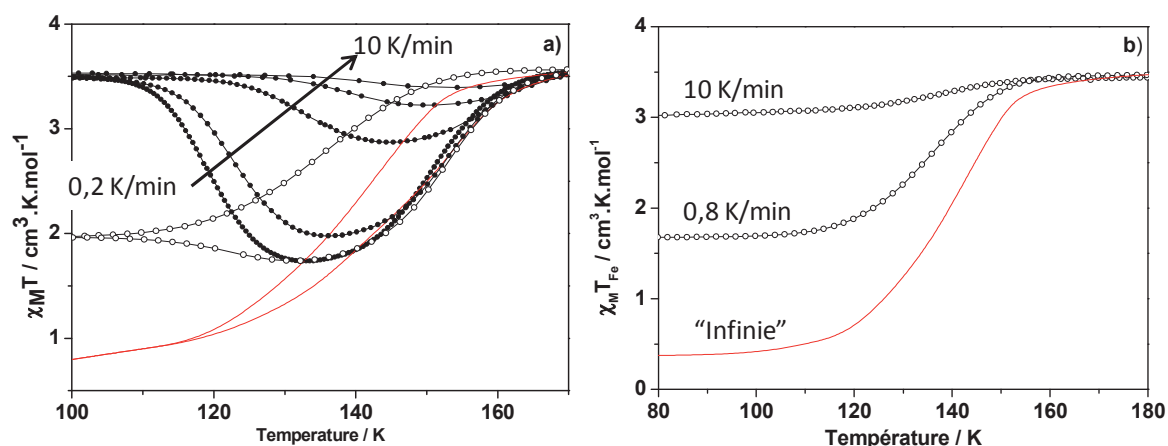
<sup>d</sup> Vitesse moyenne obtenue pour une mesure en Settle (Cf. annexe VI.1)

La seconde observation déduite de ces expériences est le rapprochement entre l'état HS métastable et la transition thermique mise en évidence sur les figures III.13a et III.13c, et ce quelle que soit la manière d'obtention de cet état HS à basse température. Nous observons non seulement une diminution importante de  $T_{1/2}$  avec le dopage, mais également une légère augmentation du  $T(\text{LIESST})$  avec le dopage. Ce résultat contraste avec les autres dopages réalisés sur des composés à conversion de spin (cf partie II) où le  $T(\text{LIESST})$  évoluait très peu avec la dilution.

Sur les figures III.13b et III.13d, nous observons pour les composés **4** et **5** que les courbes de  $T(\text{LIESST})$  et  $T(\text{TIESST})$  rejoignent l'hystérèse thermique. Un examen attentif indique la présence d'un minimum à une température proche de celle de la branche de montée en température de l'hystérèse. De plus, si l'on compare les valeurs de  $T(\text{LIESST})$  et  $T(\text{TIESST})$  de ces deux composés (122 K et 123 K, respectivement) avec la température à laquelle la branche de chauffage de l'hystérèse présente une inflexion (124 K), nous relevons des températures identiques. Cette observation semble valider notre hypothèse du recouvrement entre l'état HS métastable et l'état HS stable.

La présence de ce recouvrement doit également se traduire par des effets cinétiques importants sur les courbes de  $T(\text{LIESST})$  ( $T(\text{TIESST})$ ) comme sur la forme de la transition de spin thermique. En effet, nous savons que la valeur du  $T(\text{LIESST})$  dépend de la vitesse de mesure [Létard, 2006], d'où la vitesse constante de 0,4 K/min choisie pour comparer les composés entre eux (partie I). A l'opposé, la transition de spin thermique associée à un équilibre thermodynamique doit être par définition beaucoup moins sensible aux effets de vitesse. L'observation dans notre cas d'une influence cinétique tant sur le  $T(\text{LIESST})$  que sur la transition thermique renforce l'idée que le recouvrement entre les états HS stable et métastable induit des effets subtils. Dès lors, nous avons effectué deux séries de mesures à différentes vitesses pour en étudier l'effet sur le  $T(\text{LIESST})$  et la branche de descente en température de l'hystérèse (figure III.14).

La figure III.14a présente l'évolution du  $T(\text{LIESST})$  en fonction de l'augmentation de la vitesse de balayage en température. On constate un accroissement de la valeur de  $T(\text{LIESST})$  de 120 K à 0,2 K/min à 143 K à 10 K/min. A cette dernière vitesse, la relaxation HS  $\rightarrow$  BS concerne moins de 10 % de molécules.

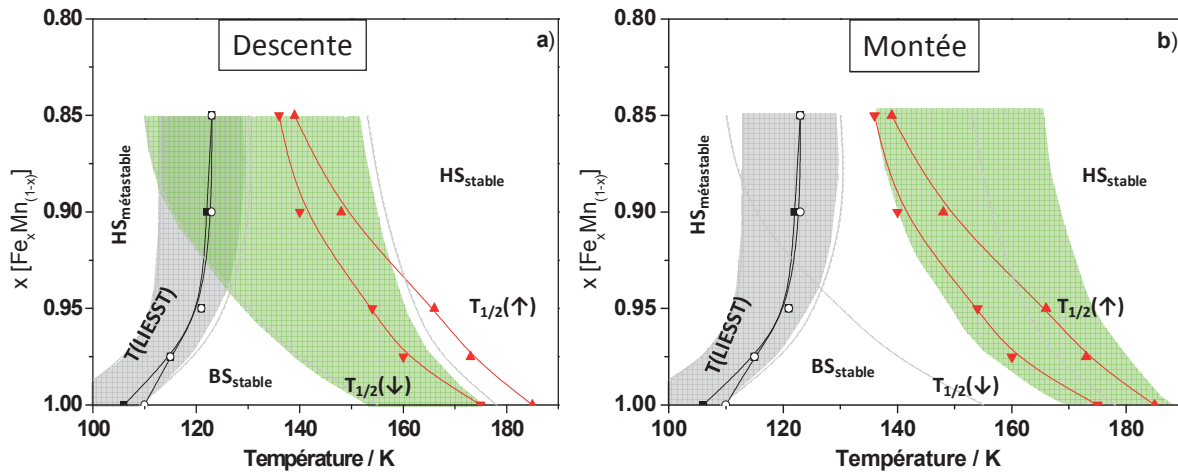


**Figure III.14 :** a) Effet de la vitesse de mesure sur la courbe du  $T(\text{TIESST})$  entre 0,2 et 10 K/min sur le matériau **4** ( $x = 0,9$ ); b) Effet de vitesse de mesure sur la transition de spin thermique expérimentale, entre une vitesse quasi-nulle et 10 K/min.

La figure III.14b rapporte l'évolution de la transition de spin thermique au cours du refroidissement en fonction de la vitesse de balayage. La courbe à vitesse quasi-nulle a été obtenue à l'aide du tracé de l'hystérèse quasi-statique présentée dans le paragraphe III.1.3b. La valeur  $(\chi_M T)_{Fe}$  du résidu atteinte avec une vitesse quasi-nulle est d'environ  $0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , alors qu'elle passe à  $3 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour une vitesse de  $10 \text{ K/mn}$ , avec une quasi disparition de transition de spin thermique. Cette branche de l'hystérèse subit donc une forte influence de la cinétique. Ces deux expériences confirment que le rapprochement des températures de transition conduit à des effets cinétiques importants que ce soit sur le T(LIESST) ou sur l'hystérèse thermique.

Les températures T(TIESST) et T(LIESST) des différents composés ont été reportées sur le diagramme de phase (figure III.15). Au sens strict, cette représentation n'est pas un diagramme de phase puisque des effets cinétiques rentrent en jeu pour la détermination des températures de transition, qui ne sont pas des températures critiques. Cependant, afin de limiter les aspects cinétiques, nous avons utilisé les mêmes vitesses de balayage pour l'ensemble des courbes de T(LIESST) des différents composés, à savoir  $0,4 \text{ K/min}$ . De plus, par souci de commodité, seules les températures de transition de l'hystérèse quasi-statique ont été rapportées sur ce diagramme, ces températures caractérisant la vraie largeur de l'hystérèse des différents matériaux.

Cette représentation permet de visualiser le rapprochement des températures de l'hystérèse thermique et du T(LIESST) (T(TIESST)) avec le dopage. Afin de compléter cette évolution, nous avons rapporté pour chacune des transitions les domaines de températures auxquelles 5 % et 95 % des sites changent d'état de spin. Nous avons donc tracé les zones de transitions du T(TIESST) (zone grise) (ou T(LIESST)), ces zones étant identiques quelque soit l'état métastable observé) et de transition thermique (zones verte), sur les figures III.15a et III.15b.



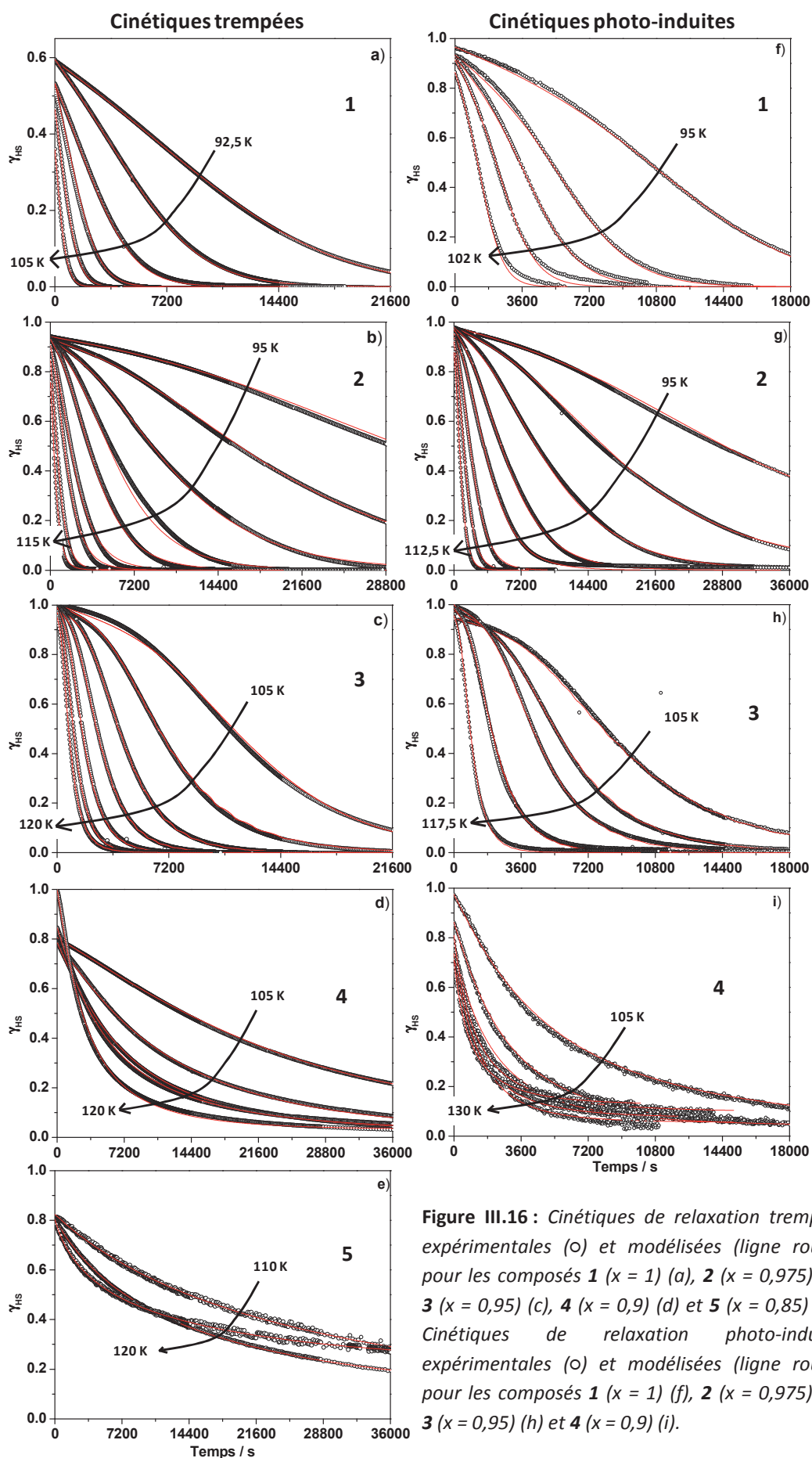
**Figure III.15 :** Diagrammes de phase et zones de transition du T(TIESST) (■) et T(LIESST) (○) (zone grise) et de la transition thermique en descente (zone verte) (a) et en montée (zone verte) (b) en fonction du taux de dopage  $x$ .

Nous remarquons sur la figure III.15a un recouvrement important entre les domaines de transition de l'état HS métastable (défini par le T(TIESST) ou le T(LIESST)) et la zone de transition de l'hystérèse thermique en descente en température. Le recouvrement observé entre les domaines de transition est visible en dessous de 94 % de fer(II) en accord avec les données expérimentales obtenues pour les dilutions à 90 % et 85 %. A l'opposé, le recouvrement n'est pas observé lorsque l'on prend en compte la zone de transition de  $T_{1/2}$  en montée (figure III.15b). Cette absence de recouvrement permet d'expliquer les effets cinétiques négligeables enregistrés sur la transition thermique au cours de la remontée en température (Figure III.11).

### III.1.4.b. Cinétiques de relaxation HS $\rightarrow$ BS

Des cinétiques de relaxation de l'état HS métastable vers l'état BS stable ont été enregistrées pour les différents matériaux selon les deux méthodes d'obtention de l'état HS métastable, à savoir par effet LIESST ou par refroidissement rapide. Les cinétiques de relaxation sont enregistrées à différentes températures après obtention de l'état HS métastable à 10 K. La température est alors élevée à la valeur voulue et l'évolution du moment magnétique est enregistrée en fonction du temps à température constante. La figure III.16 reporte les cinétiques obtenues pour les états HS thermiquement piégés et photo-induits. Pour tous les composés, la déviation au comportement simplement exponentiel observée indique l'influence des interactions coopératives au cours de la relaxation (cf. partie I). Pour décrire la forme sigmoïdale de ces courbes de relaxation, Hauser *et coll.* [Hauser, 1992] ont introduit un facteur d'auto-accélération,  $\alpha$ , permettant au cours de la relaxation de tenir compte d'une diminution de l'énergie d'activation avec l'accroissement de la fraction HS (cf. partie I.2.2).

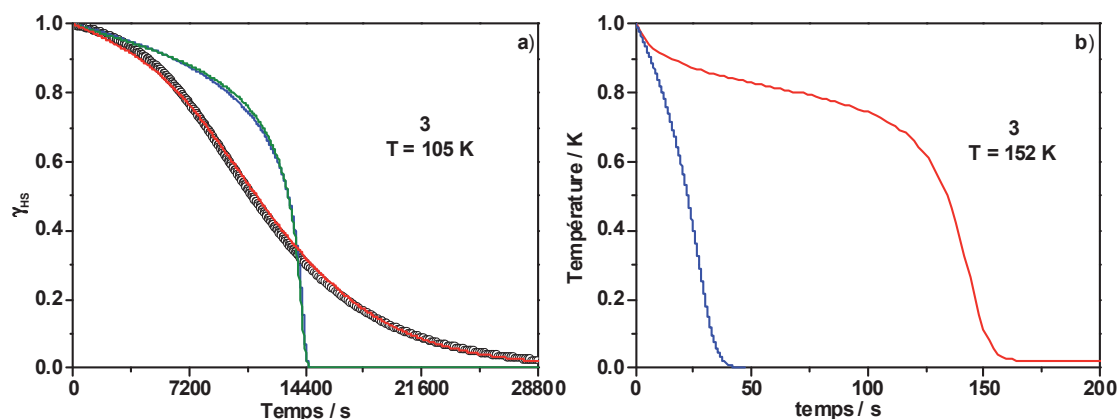
Un tel modèle décrit correctement les cinétiques du composé **1** ( $x = 1$ ). Cependant, dès l'introduction de manganèse, un écart à l'expérience est observé, révélant l'incapacité à modéliser correctement les courbes de relaxation avec cette simple approche. Si l'on considère à titre d'exemple le composé **3**, le modèle introduit par Hauser ne permet pas de rendre compte du comportement expérimental et ce quelques soient les paramètres introduits (figure III.17a, courbe bleue). La première hypothèse à cet écart peut être associée au recouvrement entre le T(LIESST) et la transition thermique qui impose de tenir compte de la population BS  $\rightarrow$  HS. Pour cela, nous avons utilisé l'équation maîtresse macroscopique décrite en partie I.2.7. Une forme sigmoïdale identique à la précédente est obtenue sans pour autant reproduire la cinétique expérimentale (Figure III.17a, courbe verte). L'allure générale de la courbe suggère une forme étirée. En effet, comme nous sommes dans un système dilué, il convient de prendre en considération la présence de défauts et donc d'une distribution d'énergie d'activation à l'identique du cas des exponentielles étirées (cf partie I.2.2). Cette paramétrisation à partir d'une distribution d'énergie d'activation  $\sigma$  nous a permis de rendre compte du comportement expérimental (Figure III.17a, courbe rouge).



**Figure III.16 :** Cinétiques de relaxation trempées expérimentales (o) et modélisées (ligne rouge) pour les composés **1** ( $x = 1$ ) (a), **2** ( $x = 0,975$ ) (b), **3** ( $x = 0,95$ ) (c), **4** ( $x = 0,9$ ) (d) et **5** ( $x = 0,85$ ) (e) ; Cinétiques de relaxation photo-induites expérimentales (o) et modélisées (ligne rouge) pour les composés **1** ( $x = 1$ ) (f), **2** ( $x = 0,975$ ) (g), **3** ( $x = 0,95$ ) (h) et **4** ( $x = 0,9$ ) (i).



L'utilisation de l'équation maîtresse macroscopique se justifie d'autant plus lorsque la température de mesure se rapproche de l'hystérèse thermique. En utilisant les mêmes paramètres thermodynamiques, l'écart entre le modèle de Hauser (Figure III.17b, courbe bleue) et l'équation maîtresse macroscopique (Figure III.17b, courbe rouge) augmente. Cette dernière, prenant en compte la population de l'état HS, est beaucoup plus lente que la modélisation sigmoïdale simple. De plus, notons l'apparition d'un léger résidu HS au temps long, synonyme d'une stabilité de cet état HS lors de la rencontre avec la courbe d'hystérèse. Afin de correspondre au mieux aux observations expérimentales du recouvrement, nous avons donc utilisé l'équation maîtresse macroscopique avec une distribution d'énergie d'activation.



**Figure III.17 :** a) Cinétique de relaxation trempée expérimentale à 105 K du composé **3** ( $x = 0,95$ ), et modélisations en utilisant le modèle d'auto-accélération proposé par Hauser (courbe bleue), l'équation maîtresse macroscopique (courbe verte) et l'équation maîtresse macroscopique avec distribution  $\sigma$  d'énergie d'activation (courbe rouge); b) Cinétiques théoriques à 152 K au pied de l'hystérèse thermique en utilisant le modèle d'auto-accélération proposé par Hauser (courbe bleue) et l'équation maîtresse macroscopique (courbe rouge).

Sur la base de ce modèle, nous avons analysé l'ensemble des cinétiques de relaxation (Figure III.16). L'accord avec les données expérimentales est très satisfaisant. La figure III.18 présente les tracés de  $\ln(k_{HL})$  en fonction de l'inverse de la température. Les paramètres thermodynamiques collectés sont rassemblés dans les tableaux III.3 et III.4.

**Tableau III.3 :** Paramètres thermodynamiques déterminés à partir des cinétiques de relaxation de l'état trempé pour les composés  $[Fe_xMn_{(1-x)}(bpp)_2](BF_4)_2$ .

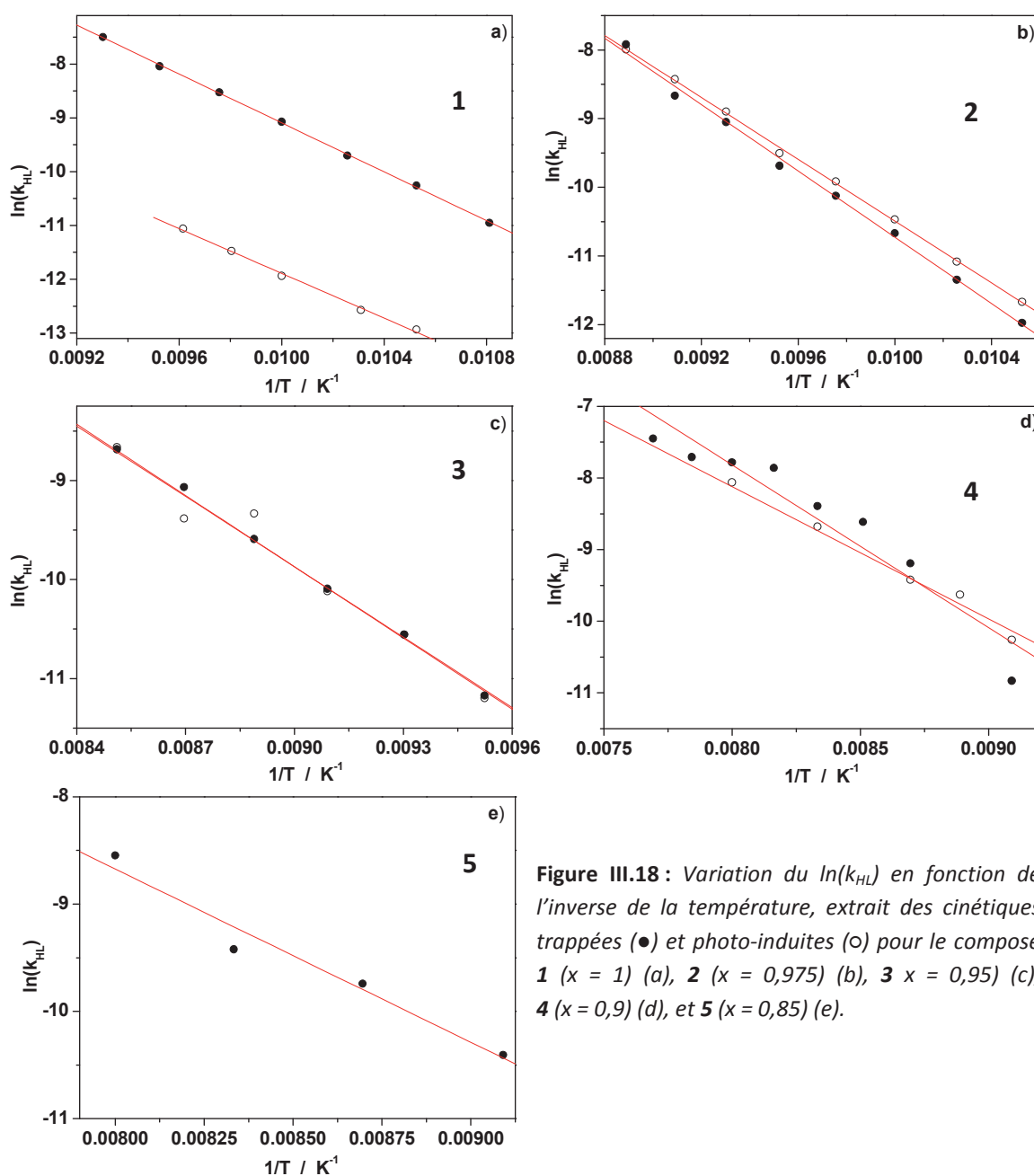
Composé	$x^1$	$E_a$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>2</sup>	$E_a^*$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>3</sup>	$k_\infty$ ( $\text{s}^{-1}$ ) <sup>4</sup>	$\sigma$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>5</sup>
<b>1</b>	1	1580	170	$8,3 \cdot 10^5$	0
<b>2</b>	0,975	1675	240	$6,7 \cdot 10^5$	35
<b>3</b>	0,95	1650	500	$9,3 \cdot 10^5$	40
<b>4</b>	0,9	1200	120	$2,4 \cdot 10^2$	70
<b>5</b>	0,85	1480	0	$6,6 \cdot 10^3$	100

<sup>1</sup>: taux de dopage; <sup>2</sup>: Energie d'activation; <sup>3</sup>: Terme de coopérativité; <sup>4</sup>: paramètre prè-exponentiel; <sup>5</sup>: distribution d'énergie d'activation  $E_a$ .

**Tableau III.4 :** Paramètres thermodynamiques déterminés à partir des cinétiques de relaxation de l'état photo-induit pour les composés  $[Fe_xMn_{(1-x)}(bpp)_2](BF_4)_2$ .

Composé	$X^1$	$E_a$ (cm <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	$E_a^*$ (cm <sup>-1</sup> ) <sup>3</sup>	$k_\infty$ (s <sup>-1</sup> ) <sup>4</sup>	$\sigma$ (cm <sup>-1</sup> ) <sup>5</sup>
1	1	1520	225	$2,2 \cdot 10^4$	20
2	0,975	1565	235	$1,6 \cdot 10^5$	30
3	0,95	1665	480	$1,2 \cdot 10^5$	40
4	0,9	1150	100	$2,0 \cdot 10^2$	70
5	0,85	-	-	-	-

<sup>1</sup>: taux de dopage ; <sup>2</sup>: Energie d'activation ; <sup>3</sup>: Terme de coopérativité ; <sup>4</sup>: paramètre prè-exponentiel ; <sup>5</sup>: distribution d'énergie d'activation  $E_a$ .



**Figure III.18 :** Variation du  $\ln(k_{HL})$  en fonction de l'inverse de la température, extrait des cinétiques trappées (●) et photo-induites (○) pour le composé 1 ( $x = 1$ ) (a), 2 ( $x = 0,975$ ) (b), 3 ( $x = 0,95$ ) (c), 4 ( $x = 0,9$ ) (d), et 5 ( $x = 0,85$ ) (e).

Les données rapportées dans les tableaux III.3 et III.4 montrent des paramètres similaires pour les phases photo-induite et trempée thermiquement. Cela conforte l'hypothèse que les états HS métastables sont très certainement identiques. Par ailleurs, nous pouvons remarquer que plus la dilution augmente :

- plus la distribution d'énergie d'activation est importante ;
- pour les dopages inférieurs à 10 %, l'énergie d'activation augmente ;
- Pour les dopages inférieurs à 5 %, le paramètre de coopérativité ( $E_a^*$ ) augmente.

L'augmentation de la distribution de l'énergie d'activation avec l'insertion croissante d'ions dopants peut être expliquée par l'insertion de défauts. En effet, ces défauts sont autant « d'impuretés » qui vont perturber les processus de propagation de la transition HS  $\rightarrow$  BS. Cela se traduit par une distribution d'énergie d'activation qui correspond à une distribution de  $T_{1/2}$ . Une telle distribution est cohérente avec le large domaine de température de transition de spin relevé dans le diagramme de phase (figure III.15).

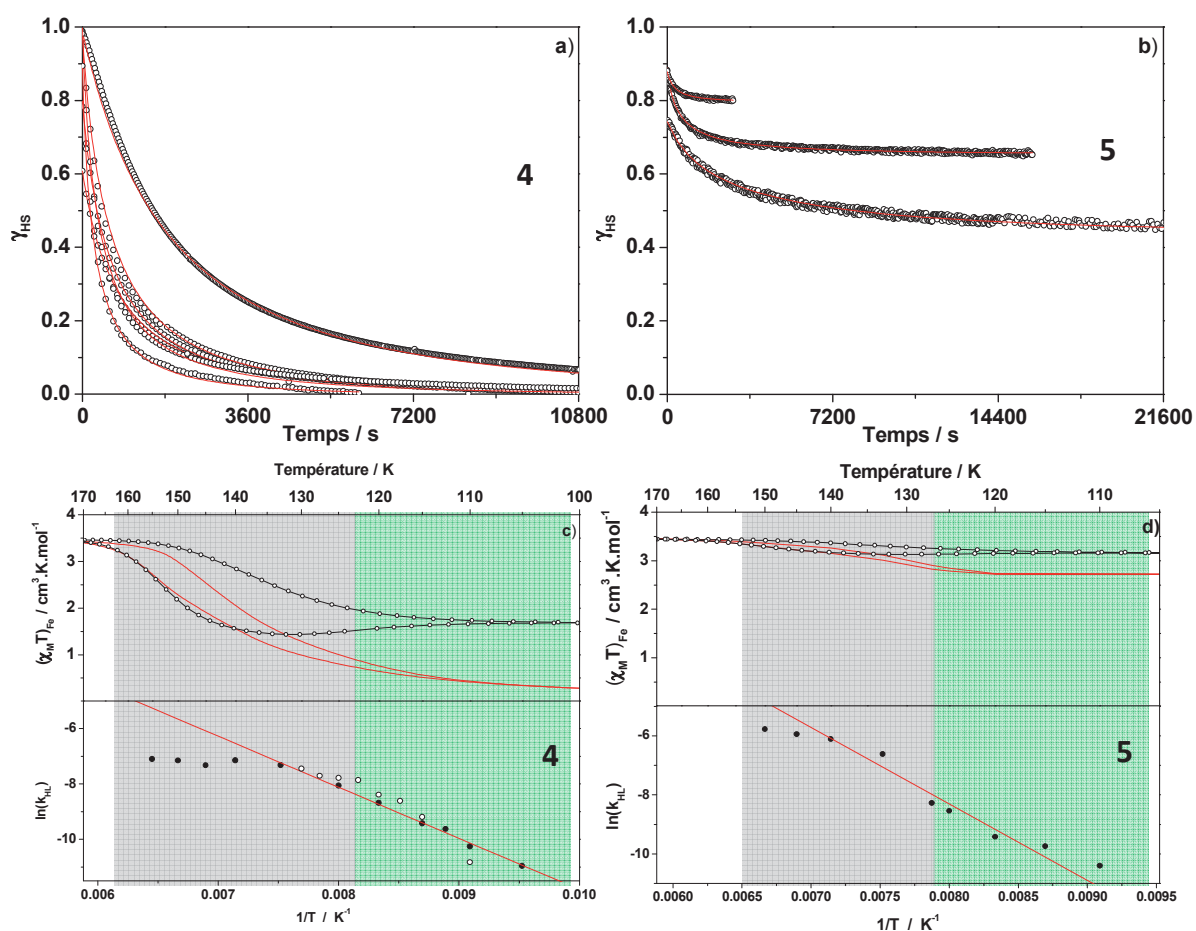
Concernant l'augmentation de l'énergie d'activation, elle pourrait être attribuée à la diminution de  $T_{1/2}$  au cours du dopage. En effet, comme la transition de spin se décale vers les basses températures,  $\Delta E_{HL}^\circ$  diminue et  $E_a$  augmente. Cette tendance est toutefois à nuancer. Pour le composé **4** (10 % de manganèse), nous observons une diminution brutale de l'énergie d'activation accompagnée d'une forte diminution du paramètre pré-exponentiel  $k_\infty$ , de sorte qu'au niveau du T(LIESST), la diminution d'énergie d'activation est compensée par la diminution du facteur pré-exponentiel. La seule évolution de  $E_a$  ne semble donc plus liée à la diminution de  $T_{1/2}$ . Cette singularité est peut-être la signature du recouvrement entre l'état HS métastable et l'état HS stable. La présence de plusieurs phénomènes en compétition peut conduire à observer l'absence d'augmentation continue de l'énergie d'activation.

Enfin, l'augmentation du facteur de coopérativité  $E_a^*$  pour les faibles dopages au manganèse (jusqu'à 5 %) est plutôt surprenante. En effet, le dopage avec un ion ne présentant pas de conversion de spin devrait diminuer les interactions entre les ions de fer (II), diminuant par la même occasion le facteur de coopérativité (Cf. partie I). Ce qui n'est pas le cas dans ces composés. Une hypothèse est que cet affaiblissement de la coopérativité est en compétition avec un autre phénomène dû au dopage. L'ion Mn(II) étant de gros volume, nous avons déjà souligné qu'il stabilisait l'état HS. Dès lors il y a antagonisme entre deux effets liés au dopage : l'effet qui rompt la coopérativité diminuant ainsi l'énergie d'activation additionnelle  $E_a^*$  et la pression interne qui stabilise l'état HS, et donc augmente l'énergie d'activation. Dans cette hypothèse, pour des faibles dopages au manganèse (< 5 %), l'effet de la pression interne serait prépondérant, masquant la diminution de la coopérativité inhérente à la dilution. Au-delà de 5 % de manganèse, l'affaiblissement de la coopérativité prend le dessus, expliquant la diminution par la suite observée sur  $E_a^*$ .

Concernant les composés **4** et **5**, la présence du recouvrement offre l'opportunité d'enregistrer et simuler les cinétiques de relaxation dans l'hystérèse thermique. Ces cinétiques avaient préalablement été utilisées pour dessiner l'enveloppe de l'hystérèse quasi-statique. Nous pouvons constater que les cinétiques des composés **4** et **5** (figures III.19a et b) présentent un caractère de plus en plus exponentiel étiré lors de la rentrée dans l'hystérèse. Cette allure suggère une diminution brutale de la coopérativité à l'entrée de l'hystérèse. Ce type de comportement de la coopérativité à l'entrée de l'hystérèse a été préalablement décrit par Degert *et coll.* [Degert, 2005]

pour le composé  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  dans sa phase I [Létard, 2003]. L'interprétation apportée par les auteurs est basée sur la notion de dilution. A ces températures, une fraction de molécules reste dans l'état HS puisque le matériau se trouve sur la courbe de transition. Dès lors, ces molécules HS agissent comme des ions dopants faisant chuter la coopérativité. Cela conduit à une allure de cinétique de plus en plus exponentielle avec disparition progressive du facteur d'auto-accelération  $E_a^*$ .

Comme cette valeur de  $E_a^*$  doit fortement changer en fonction de la température, de fait de cette seconde dilution, sa variation est difficilement quantifiable. Dès lors, nous avons préféré laisser ce paramètre constant et influencer sur  $\sigma$ . Ces cinétiques dans l'hystérèse thermique ont donc été simulées en augmentant grandement la valeur de la distribution d'énergie d'activation ( $125 \text{ cm}^{-1}$ ). Lorsque l'on reporte les valeurs de la constante de relaxation de l'état HS obtenues dans l'hystérèse en fonction de l'inverse de la température (figure III.19c), nous constatons un écart important à la linéarité pour le composé **4**. Pour le composé **5**, cette déviation à la linéarité est moins marquée (figure III.19d). Cet écart reflète la stabilisation de l'état HS à l'approche de  $T_{1/2}$ , en accord avec les travaux de Degert [Degert, 2005] sur un complexe coopératif, le  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  (Cf. partie 1).



**Figure III.19 :** Cinétiques de relaxation trempées expérimentales (o) et modélisées (ligne rouge) pour les composés **4** ( $x = 0,9$ ) (a) et **5** ( $x = 0,85$ ) (b) ; Variation du  $\ln(k_{HL})$  en fonction de l'inverse de la température, extrait des cinétiques trempées (●) et photo-induites (○) pour les composés **4** ( $x = 0,9$ ) (c) et **5** ( $x = 0,85$ ) (d), la zone verte correspondant aux cinétiques hors hystérèse, la zone grise aux cinétiques à l'intérieur de l'hystérèse.

### III.1.4.c. Étude de la transition sous irradiation constante (LITH)

Durant les différentes situations d'équilibre rencontrées et étudiées lors des expériences précédentes, nous avons vu que l'état HS était favorisé par des vitesses de balayage en température rapides. Une autre façon de favoriser la population de l'état HS est d'appliquer une irradiation lumineuse au cours du refroidissement. Les mesures de T(LIESST) sous irradiation ont donné lieu il y a quelques années à la mise en évidence de l'effet LITH [Létard, 1998 ; Désaix, 1998]. Cette irradiation conduit à l'ouverture de cycles d'hystérèse sous irradiation à basse température pour les composés coopératifs ainsi qu'à une légère augmentation de la valeur du T(LIESST) du fait de la population de l'état HS par effet LIESST.

Nous avons donc enregistré le recouvrement des composés **4** et **5** sous irradiation permanente et nous l'avons comparé avec la transition de spin enregistrée dans le noir et le T(LIESST), à des vitesses identiques. (Figure III.20).

Nous constatons que lors de la descente en température depuis 200 K, le résidu HS augmente sous irradiation. En effet, pour le composé **4** par exemple, une mesure dans le noir permet de descendre à un  $(\chi_M T)_{Fe}$  de  $1,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , alors qu'avec une irradiation constante, l'échantillon atteint la valeur d'environ  $2,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  (à 100 K). Dès 75 K, nous remarquons qu'il est possible de peupler l'état HS photo-induit par effet LIESST, avec une efficacité proche de 100 %. Lors de la remontée en température, la fraction HS décroît dans la même gamme de température que le T(LIESST). Nous constatons là encore la présence d'un minimum sur la courbe. Toutefois, la valeur de  $\chi_M T$  correspondante atteinte avec une irradiation est supérieure à celle sans irradiation. Le croisement avec la transition de spin s'effectue également à plus haute température. A titre d'exemple pour le composé **4**, la courbe du T(LIESST) rencontre l'hystérèse thermique à une température de 128 K alors qu'au cours de l'expérience LITH la rencontre est à 135 K. L'expérience de LITH permet donc de favoriser le recouvrement entre l'état HS métastable et l'état HS stable. Signalons également que sur cette expérience comme sur celle du T(LIESST), l'effet de vitesse sera important.

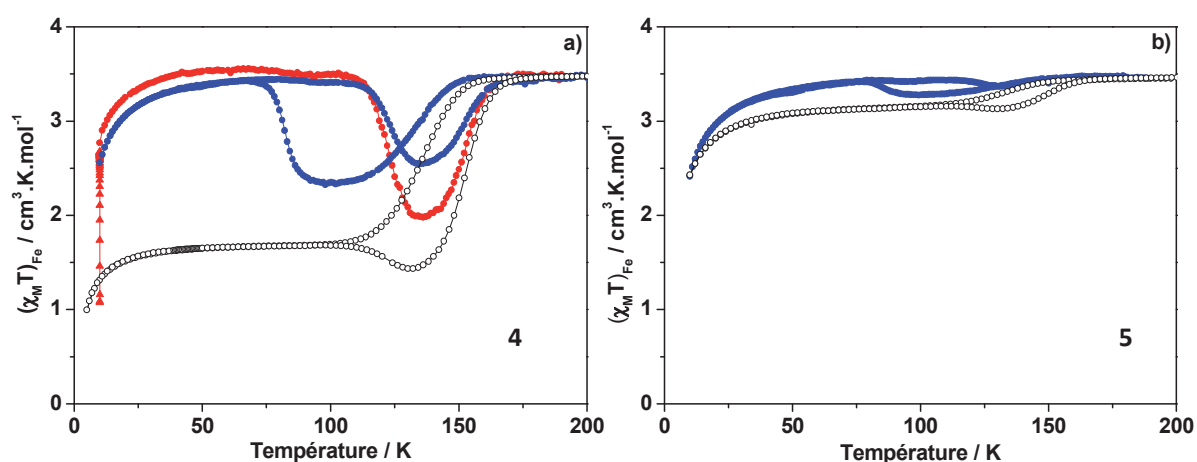
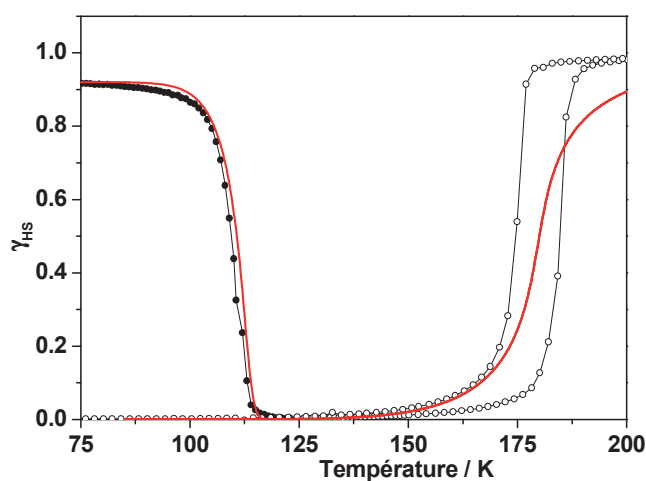


Figure III.20: a) Courbes du T(LIESST) (●), LITH (●) et transition thermique (○) pour le composé **4**  $[\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ ; b) Courbes LITH (●) et transition thermique (○) pour le composé **5**  $[\text{Fe}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ .

### III.1.5. Simulation

Au cours de l'étude précédente, nous avons déterminé les températures de transition ainsi que les paramètres gérant la durée de vie de l'état HS métastable en fonction du taux de dopage au Mn(II). A l'aide de ces paramètres et de l'équation maîtresse macroscopique, nous pouvons tenter de rendre compte du recouvrement entre le T(LIESST) et la transition thermique. La première étape de cette modélisation consiste à valider les paramètres obtenus pour le composé pur en fer (Figure III.21). Une modélisation correcte de la courbe de T(LIESST) est obtenue. Par contre, la simulation échoue à reproduire correctement l'hystérèse thermique. Cette constatation est logique puisque la condition d'ouverture d'un cycle d'hystérèse – à savoir quand  $E_a^*/k_B T_{eq} (= T/k_B T_{eq}) > 2$  – n'est ici pas respectée. Au regard de ce résultat, nous avons décidé d'introduire un second paramètre de coopérativité  $\Gamma$  afin de reproduire l'hystérèse expérimentale. Pour décrire l'hystérèse,  $\Gamma$  remplacera  $E_a^*$ . L'origine même de l'existence de deux coopérativités différentes pour la description des propriétés magnétiques est encore aujourd'hui inexplicée. En 2008, Mishra *et coll.* [Mishra, 2008] proposèrent comme hypothèse une dépendance d'un désordre des molécules de solvants en température, influençant grandement l'aspect des cinétiques. Ainsi, des cinétiques de forme exponentielle étirée ont été observées alors que la transition de spin thermique possède une petite hystérèse avec un caractère très abrupt. Les paramètres déduits des modélisations sont résumés dans le tableau III.5.

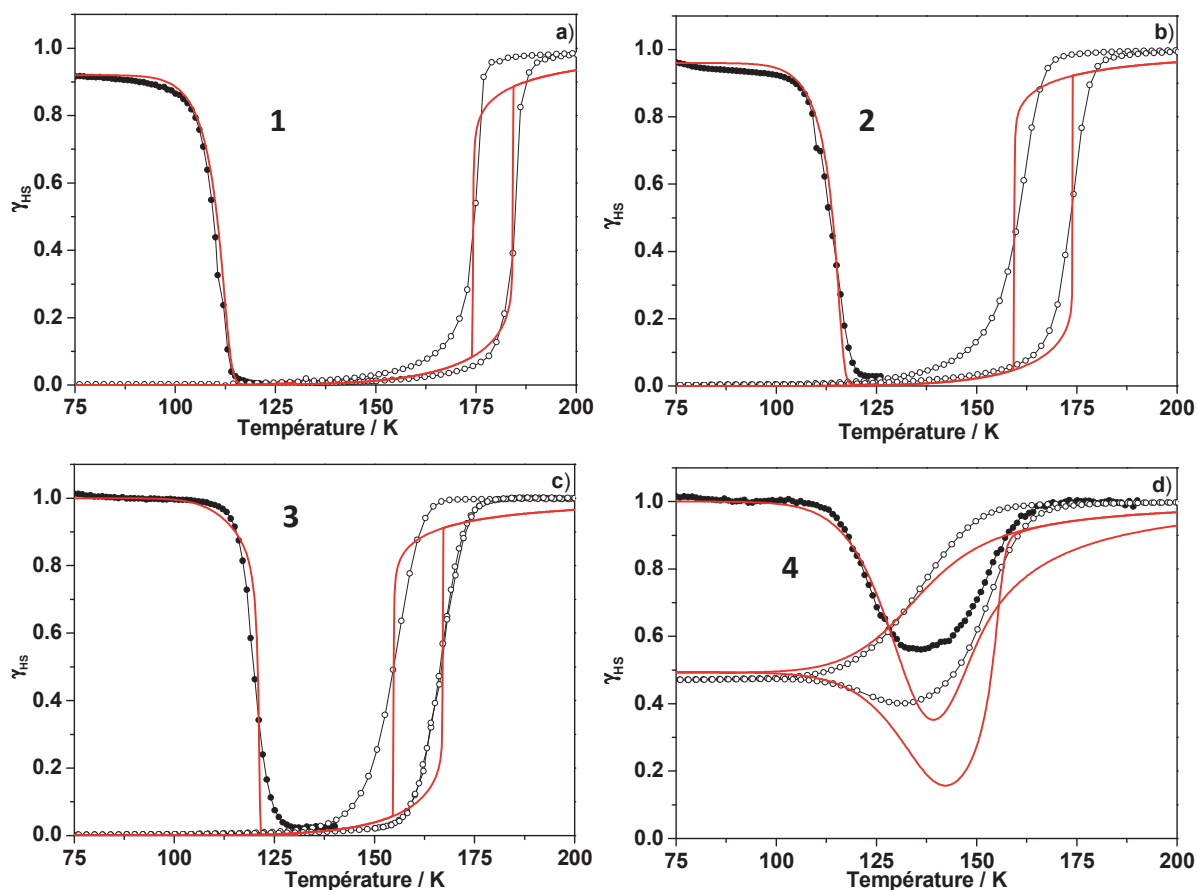


**Figure III.21 :** Courbe de T(LIESST) et TS expérimentale (●, ○) et simulée (courbe rouge) en utilisant les paramètres thermodynamiques tirés des cinétiques pour le composé 1  $[Fe(bpp)_2](BF_4)_2$ .

**Tableau III.5 :** Paramètres thermodynamiques utilisés pour les modélisations des courbes de T(LIESST) et de transition thermique des dopages  $[Fe_xMn_{(1-x)}(bpp)_2](BF_4)_2$ . Ces paramètres sont issus des cinétiques de relaxations excepté  $\Gamma$ .

Composé	x	$E_a$ (cm <sup>-1</sup> )	$E_a^*$ (cm <sup>-1</sup> )	$k_\infty$ (s <sup>-1</sup> )	$\Gamma$ (cm <sup>-1</sup> )	$T_{1/2}$ (K)
1	1	1550	200	$2,0 \cdot 10^4$	310	180
2	0,975	1600	240	$2,0 \cdot 10^5$	320	168
3	0,95	1650	500	$1,0 \cdot 10^5$	300	162
4	0,9	1200	105	$2,2 \cdot 10^2$	225	145
5	0,85	-	-	-	-	-

Au regard de la figure III.22a, nous observons que la modélisation des courbes de T(LIESST) et de l'hystérèse thermique se fait correctement pour le composé **1**, dès lors qu'un paramètre de coopérativité spécifique est pris en compte. Cette approche a également été appliquée pour les composés **2** et **3** (Figures III.22b et c). Les modélisations permettent également de reproduire de façon correcte les comportements expérimentaux. Cependant, nous remarquons que les transitions thermiques obtenues avec la modélisation possèdent un caractère beaucoup plus abrupt que les expériences. Ces différences peuvent avoir plusieurs origines. La première est une possible distribution de taille des domaines cohérents impliqués dans la transition de spin. Cela induit une distribution de  $T_{1/2}$  et donc un caractère graduel à la courbe. La seconde possibilité est que la présence d'ions dopants induit des défauts qui affectent la propagation de la transition de spin et donc la taille des domaines. Dès lors, une diffusion supplémentaire des températures de transition est présente. C'est notamment cette diffusion que nous avons pris en compte *via* le paramètre  $\sigma$  de distribution d'énergie d'activation pour simuler les cinétiques de relaxation. Ces différentes distributions n'ont pas été prises en compte lors des simulations du T(LIESST) et de l'hystérèse thermique car l'équation maîtresse macroscopique est basée sur une approche champ moyen qui consiste à considérer une taille moyenne de domaines.



**Figure III.22 :** Courbes de T(LIESST) et de TS expérimentales ( $\bullet$ ,  $\circ$ ) et simulées (courbe rouge) pour les composés **1**  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  (a), **2**  $[\text{Fe}_{0.975}\text{Mn}_{0.025}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  (b), **3**  $[\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  (c) et **4**  $[\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  (d).

Concernant le composé **4**, (Figure III.22d), nous remarquons que la simulation de la rentrée du T(LIESST) dans l'hystérèse thermique est correcte. De même, la forme particulière de l'hystérèse avec un résidu HS à basse température et une décroissance de la fraction HS lors de la remontée en température est bien reproduite. Cette simulation confirme notre hypothèse que cette forme atypique est la signature du rapprochement des deux transitions (HS métastable/HS stable). Ceci permet également de valider l'ensemble des paramètres thermodynamiques déduits des cinétiques de relaxation.

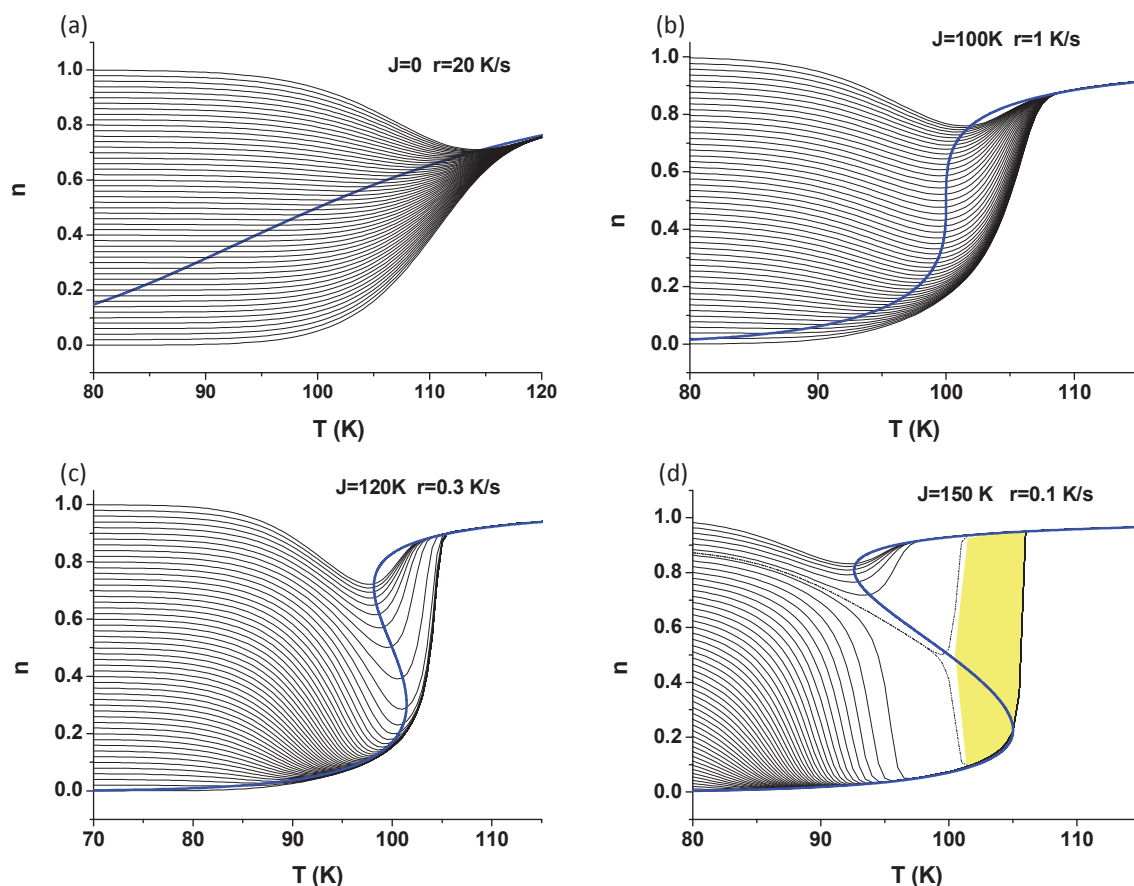
### III.1.6. Bilan

En réalisant des dopages au manganèse, nous avons obtenu une série de matériaux isostructuraux de formule  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ ,  $x$  étant compris entre 0 et 15 %. Cela nous a conduit à démontrer l'existence d'un recouvrement entre l'état HS métastable (défini par le T(LIESST) ou le T(TIESST)) et la transition de spin thermique au-delà de 5 % de manganèse. Nous avons mis en évidence la présence d'une forme particulière d'hystérèse, à savoir un résidu HS non nul à basse température, et une décroissance de la fraction HS lors de la remontée en température, juste avant l'hystérèse thermique. Ce résidu HS à basse température observé pour ces dopages provient non seulement d'effets de pression interne mais également d'effets cinétiques dus au recouvrement. Du fait de ces effets cinétiques, nous avons mis en évidence une forte influence de la vitesse de mesure sur la courbe du T(TIESST) et l'hystérèse thermique. A l'aide d'une analyse détaillée des cinétiques de relaxation de l'état HS métastable nous avons extrait les paramètres dynamiques régissant la durée de vie de cet état pour ensuite simuler le recouvrement en température entre le T(LIESST) et l'hystérèse thermique.

Les simulations réalisées à l'aide de l'équation maîtresse macroscopique ont été étendues à différentes valeurs de coopérativité (figure III.23) [Varret, 2013]. Ces simulations ont consisté à faire varier la fraction HS initiale du T(TIESST) et d'étudier la rencontre avec la transition thermique à différente fraction HS. Cet aspect peut être comparé à une variation de vitesse de mesure. Pour des valeurs de coopérativité faibles, nous avons observé que la courbe du T(TIESST) rencontre la transition thermique. Lorsque la coopérativité augmente, avec l'ouverture d'un cycle d'hystérèse, la courbe de T(TIESST) continue de rentrer dans l'hystérèse thermique et rencontre la branche de remontée de la transition. Nous avons également constaté qu'à partir d'une valeur critique de coopérativité, l'apparition d'une « zone interdite » est observée. Cette zone interdite, représentée en jaune sur la figure III.23d, est une zone de l'hystérèse non accessible théoriquement pour l'état HS métastable par la courbe de T(TIESST).

Expérimentalement, divers études ont été réalisées en modifiant la vitesse de mesure du T(TIESST) pour le composé **4**. Il n'a pas été possible de mettre en évidence expérimentalement la présence de cette zone interdite (figure III.14a). En effet, quelque soit la vitesse de mesure, la courbe du T(TIESST) rencontre la courbe de remontée de l'hystérèse. L'une des explications possibles est que le composé **4** n'est pas assez coopératif pour observer cette zone interdite. Une autre hypothèse est que la présence de la distribution de température de transition responsable du caractère graduel de l'hystérèse engendre une disparition de cette zone. Pour étudier cette dernière hypothèse, il doit être envisagé de réaliser des simulations plus poussées prenant en compte les distributions.





**Figure III.23 :** Influence de la fraction HS initiale du T(LIESST) et rencontre de la transition thermique pour différentes valeurs de coopérativité ( $J$ ) à vitesse constante ( $r$ ) a) pour composé non coopératif ; b) composé coopératif ; c) composé fortement coopératif ; d) composé très fortement coopératif. [Varret, 2013]

En conclusion, au cours de cette étude du composé  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ , nous avons utilisé plusieurs approches pour générer le recouvrement entre le T(LIESST) et l'hystérèse thermique :

- le dopage métallique, lorsque les mesures sont réalisées à vitesse constante,
- l'effet de vitesse sur le T(LIESST), conduisant à une entrée dans l'hystérèse plus importante,
- l'irradiation qui permet d'augmenter l'efficacité du recouvrement.

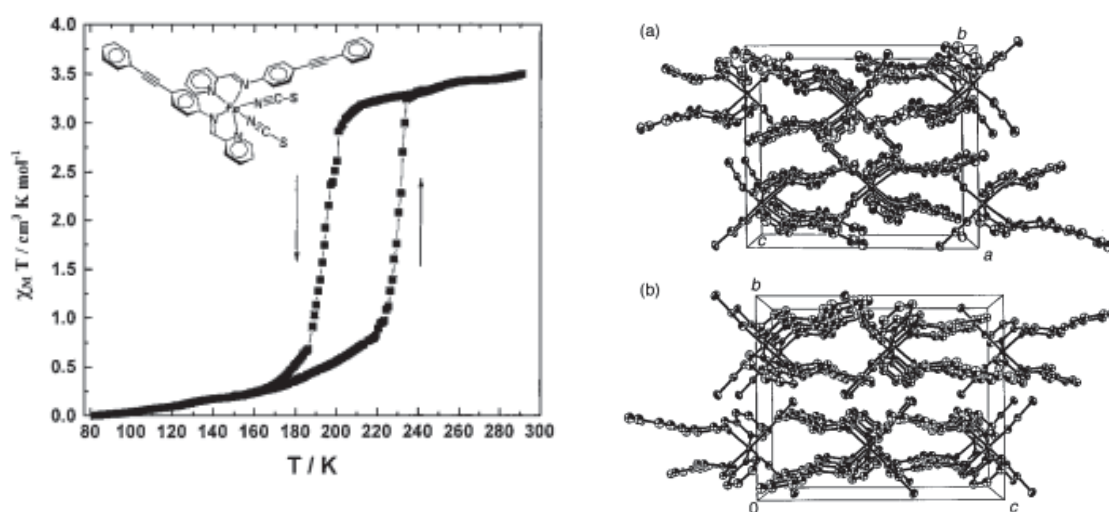
Nous avons observé par ailleurs une diminution de la coopérativité en augmentant le taux de dopage au manganèse. Cette diminution de la coopérativité est illustrée par la largeur de l'hystérèse quasi-statique plus faible et plus graduelle que le produit pur  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ . L'objectif du chapitre III.2 est de sélectionner un complexe caractérisé par une hystérèse plus large afin de conserver une certaine coopérativité au cours des dopages au manganèse, et notamment lorsque le T(LIESST) et la transition thermique vont se rencontrer. Nous avons pour cela sélectionné le composé  $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ .

## Chapitre III.2 : Dopages

### $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$

#### III.2.1. Etat de l'art sur le complexe $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$

Le complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$  (avec PM-PEA = N-(2'-pyridylmethylène)-4-(phényléthynyl)aniline) a été synthétisé pour la première fois en 1997 [Létard, 1997]. Il appartient à la famille des composés  $[\text{Fe}(\text{PM-L})_2(\text{NCX})_2]$ , avec X = S ou Se, et L est un ligand bidenté à base de Schiff. Ce complexe présente une transition de spin avec une largeur d'hystérèse d'environ 40 K, avec  $T_{1/2}(\downarrow) = 194$  K et  $T_{1/2}(\uparrow) = 231$  K (Figure III.24a). Cette hystérèse est accompagnée d'une transition de phase structurale du matériau qui passe d'un arrangement cristallin monoclinique avec un groupe d'espace  $P2_1/c$  pour l'état HS à une structure orthorhombique avec un groupe d'espace Pccn pour l'état BS [Létard, 1997; Guionneau, 1999] (Figure III.24b). Les paramètres de maille de ces deux structures sont décrits dans le tableau III.6. En 2007, l'étude structurale comparative des cristaux et de la poudre a montré la présence de différences structurales significatives [Guionneau, 2007] permettant d'interpréter l'élargissement observé pour l'hystérèse thermique (poudre :  $T_{1/2}(\uparrow) = 190$  K,  $T_{1/2}(\downarrow) = 232$  K ; monocristal :  $T_{1/2}(\uparrow) = 215$  K,  $T_{1/2}(\downarrow) = 234$  K).

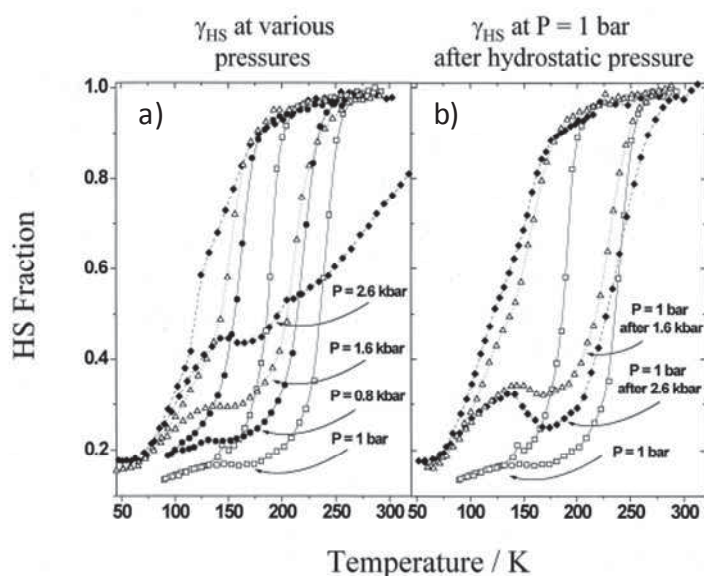


**Figure III.24 :** a) Transition de spin thermique du complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$  [Létard, 1997]; b) Arrangements cristallins des états HS et BS du complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$  [Létard, 1997; Guionneau, 1999].

**Tableau III.6 :** Paramètres structuraux du complexe  $[Fe(PM-PEA)_2(NCS)_2]$  dans les états HS et BS. [Létard, 1997 ; Guionneau, 1999].

Température / K	300 (HS)	140 (BS)
Système cristallin	Monoclinique	Orthorhombique
Groupe d'espace	$P2_1/a$	Pccn
a / Å	16,821	14,357
b / Å	14,566	14,291
c / Å	15,637	17,448
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	92,95	90
$\gamma / ^\circ$	90	90
Z	4	4

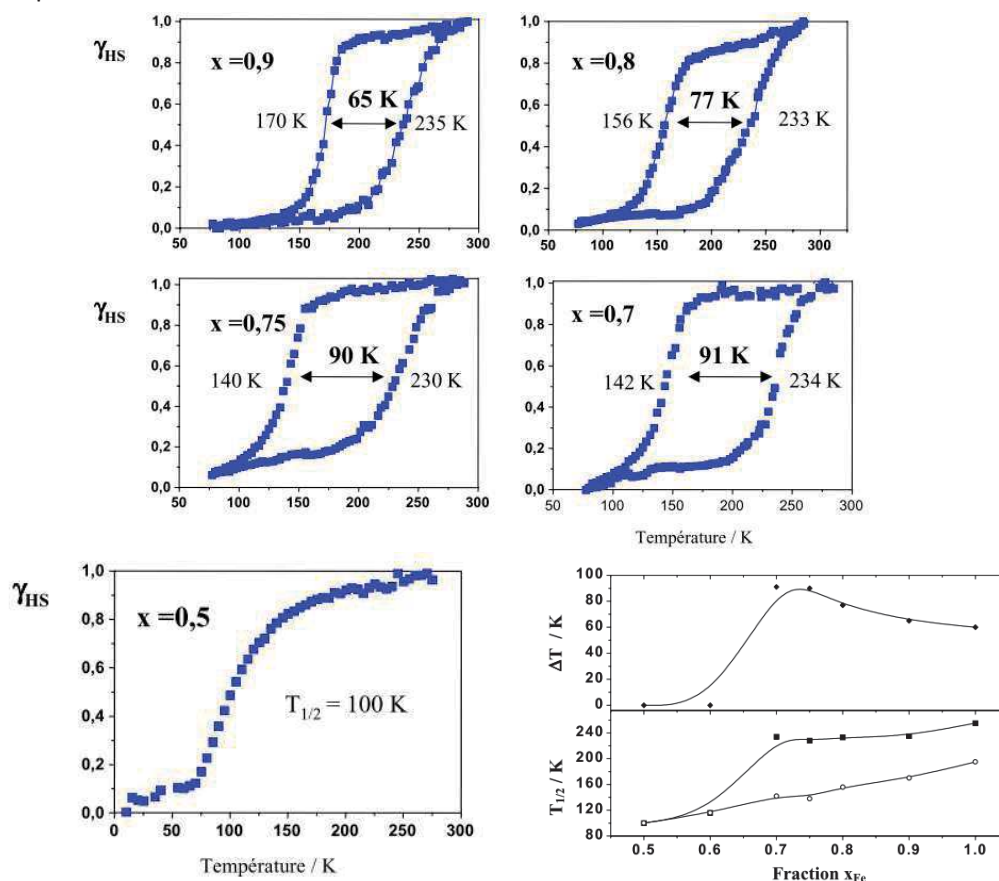
Une étude sous pression externe hydrostatique réalisée en 1998 [Ksenofontov, 1998] a révélé un comportement atypique. Il est ainsi observé une diminution de la température de transition avec l'application d'une pression, à savoir un comportement contraire à ce qui est généralement attendu (cf. partie I). Ce comportement atypique a été attribué à la formation d'une nouvelle phase suite à l'application d'une pression. En effet, une bosse dans la courbe remontante de l'hystérèse thermique est enregistrée sous pression, mais également après retour à pression ambiante de l'échantillon (Figure III.25). Sur ce composé, l'effet de la pression est donc en partie irréversible.



**Figure III.25 :** Transitions de spin thermiques du complexe  $[Fe(PM-PEA)_2(NCS)_2]$  à différentes pressions appliquées (a) et après retour à pression ambiante suite à l'application de différentes pressions (b) [Ksenofontov, 1998].

Afin d'identifier plus précisément les états impliqués dans les différentes phases structurales, la structure de l'état HS trempé a été enregistrée sur le complexe pur en fer à 30 K [Guionneau, 2007]. Cette structure présente un caractère isostructural à la structure HS à température ambiante, et la seule différence est liée à la contraction thermique de la maille. Concernant la caractérisation par diffraction de rayon X de l'état photo-induit, elle n'a pas été réalisée à ce jour car le taux de photo-conversion du complexe est très faible.

Capes *et coll.* ont étudié différents dopages au zinc [Capes, 2000]. Un abaissement des températures de transition a été rapporté. Il a été constaté également que la substitution jusqu'à 30 % de fer(II) par du zinc(II) induisait une augmentation de la largeur d'hystérèse (Figure III.26). A ce jour, aucune explication n'a été proposée. L'étude cristallographique de l'analogue  $[\text{Zn}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$  conduite en 2008 [Le Gac, 2008] a révélé la présence de plusieurs polymorphes dont certains présentant une inclusion de solvant.



**Figure III.26 :** Transitions de spin thermiques des dopages  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{(1-x)}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$  et évolution des températures de transition et de la largeur d'hystérèse en fonction du taux de dopage sur la famille  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{(1-x)}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$  [Capes, 2000].

L'étude photomagnétique des composés dilués  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{(1-x)}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$  [Capes, 2000] a montré que l'insertion d'un « dopant » permettait d'améliorer l'efficacité de la photo-excitation (Figure III.27). Ainsi, à 25 % de zinc(II), la photo-commutation BS  $\rightarrow$  HS est complète alors qu'elle n'est que de 5 % pour le complexe pur. Concernant les valeurs de  $T(\text{LIESST})$ , il a été rapporté que le taux de dopage n'avait aucune influence (70 K quelque soit le taux de dopage).

Notons sur la figure III.27c, que pour un dopage de 50 % en zinc, un début de recouvrement est observé. En effet, le  $T(\text{LIESST})$  arrive au pied de la conversion de spin thermique. Une première idée pourrait être d'augmenter le taux de dopage au zinc pour rapprocher les deux transitions. Nous n'avons pas retenu cette approche, car le taux de zinc est tellement important que toute coopérativité est déjà perdue à 50 %. Notre idée est en conséquence d'utiliser les dopages au manganèse. En effet, nous avons rappelé (partie I.1.4b) que l'effet de pression interne exercé par l'ion  $\text{Mn}(\text{II})$  de plus gros volume que l'ion  $\text{Fe}(\text{II})$  HS permettant de faire décroître  $T_{1/2}$  plus rapidement. Cela nous permettrait de perdre moins de coopérativité avant d'observer une rencontre entre l'hystérèse thermique et le  $T(\text{LIESST})$ .

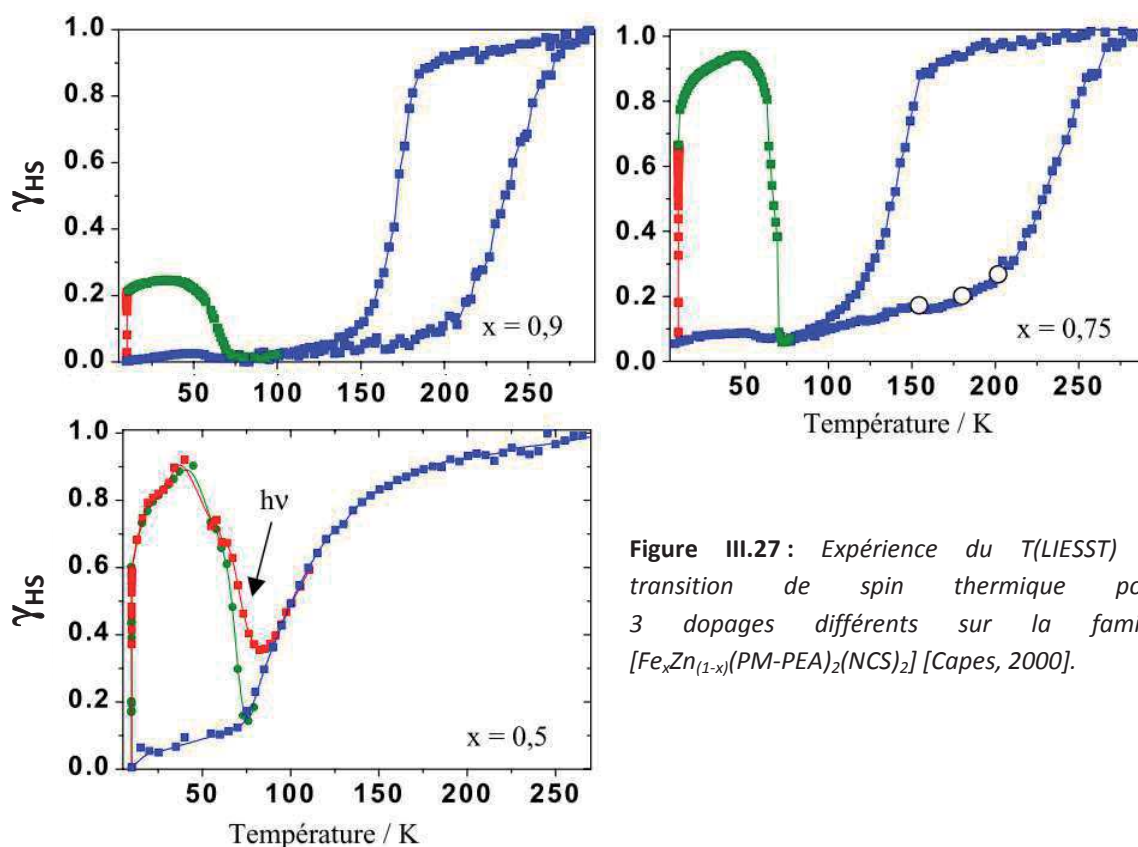


Figure III.27 : Expérience du T(LIESST) et transition de spin thermique pour 3 dopages différents sur la famille  $[Fe_xZn_{(1-x)}(PM-PEA)_2(NCS)_2]$  [Capes, 2000].

## III.2.2. Synthèses

### III.2.2.a. Synthèse du ligand PM-PEA

La synthèse du ligand est réalisée en deux étapes selon la méthode décrite par Létard *et coll.* [Létard, 1997].

La première consiste en la synthèse de la 4-aminodiphénylacétylène (Schéma III.3). Une quantité équimolaire de phénylacétylène (50 mmol, 6,00 g) et de 4-iodoaniline (50 mmol, 13,14 g) avec 0,3 mmol de chlorure de palladium bis-triphénylphosphore ( $PdCl_2(PPh_3)_2$ ) et 0,3 mmol de iode de cuivre (CuI) sont mélangés dans 20 mL de dichlorométhane. Le milieu réactionnel est mis au reflux durant 20h, à l'abri de la lumière. Le produit obtenu est séparé des réactifs encore présents par une colonne chromatographique sur silice avec un mélange de dichlorométhane et d'éther de pétrole (rapport 90 % / 10 % des solvants) comme éluant.

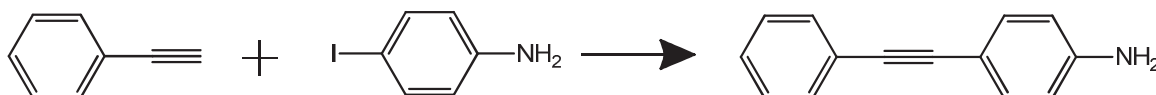
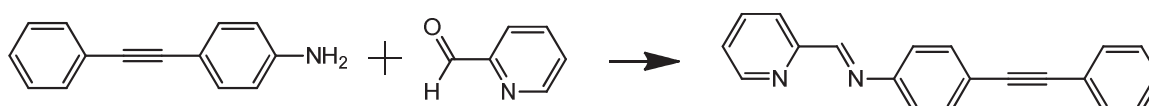


Schéma III.3 : Schéma réactionnel de la 4-aminodiphénylacétylène.

La seconde étape (Schéma III.4) consiste en un mélange équimolaire de la 4-aminodiphénylacétylène (1,436 g, 31 mmol) et de la 2-pyridine carboxaldéhyde (3,32 g, 31 mmol) dans 100 mL de benzène. La présence d'acide acétique (deux gouttes) est utilisée pour initier la condensation entre la fonction amine de la aminodiphénylacétylène avec la carboxaldéhyde. Le milieu réactionnel est porté au reflux pendant 4 h avec un montage Dean-Stark permettant de piéger l'eau produite et donc de déplacer l'équilibre de la réaction. Après refroidissement, une pointe de spatule de  $K_2CO_3$  est introduite dans le ballon. Après filtration, le filtrat est évaporé. Le précipité obtenu est ensuite recristallisé dans un mélange dichlorométhane/éther de pétrole. Le précipité jaune est filtré et lavé trois fois à l'éther de pétrole. Rendement : 68 %. Analyses centésimales : Calculées (%) : C 85,08 ; H 5,00 ; N 9,92 ; trouvées (%) : C 84,15 ; H 4,81 ; N 9,62.



**Schéma III.4 :** Schéma réactionnel de la N-(2'-pyridylméthylène)-4-(phényléthynyl)aniline (PM-PEA).

### III.2.2.b. Synthèse des complexes $[Fe_xMn_{(1-x)}(PM-PEA)_2(NCS)_2]$

L'ensemble des synthèses des différents dopages est réalisé sous atmosphère inerte. Les sels de sulfate de fer heptahydraté ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ), de chlorure de manganèse ( $MnCl_2$ ) et deux équivalents de thiocyanate de potassium (KNCS) sont mélangés en proportion souhaitée avec un peu d'acide ascorbique dans 5 mL de méthanol préalablement distillé. Le précipité blanc apparu est filtré et seul le filtrat est gardé.

Le ligand PM-PEA préalablement synthétisé est dissous dans 8 mL de méthanol tiède (40 °C) préalablement distillé. La solution de «  $Fe_xMn_{(1-x)}(NCS)_2$  » est ajoutée goutte à goutte à la solution de ligand. Le précipité vert foncé obtenu est filtré et lavé trois fois à l'éther di-éthylique. Ce précipité est par la suite conservé au réfrigérateur à l'abri de la lumière.

Les analyses centésimales des différents dopages sont résumées dans le tableau III.7. Nous pouvons constater des écarts pour le taux de carbone entre les valeurs théoriques et expérimentales. Son origine peut être une oxydation partielle de la triple liaison du ligand, diminuant ainsi ce taux de carbone. Notons par ailleurs que les analyses élémentaires du fer et du manganèse par ICP (annexe VI.1) n'ont pas été réalisées en raison de l'absence de dissolution totale des différents composés. Pour palier cette difficulté, le taux de dopage a été déterminé par analyses microsondes.

Tableau III.7 : Analyses centésimales des différentes dilutions obtenues.

Composé	Calculé (% massique)				Expérimental (% massique)			
	C	H	N	S	C	H	N	S
<b>8</b> : [Fe(PM-PEA) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]	68,48	3,83	11,41	8,71	67,07	3,79	11,19	8,78
<b>9</b> : [Fe <sub>0,9</sub> Mn <sub>0,1</sub> (PM-PEA) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] <sup>1</sup>	68,48	3,83	11,41	8,71	66,82	3,84	11,19	8,87
<b>10</b> : [Fe <sub>0,8</sub> Mn <sub>0,2</sub> (PM-PEA) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] <sup>1</sup>	68,49	3,83	11,41	8,71	67,60	3,81	11,10	8,72
<b>11</b> : [Fe <sub>0,7</sub> Mn <sub>0,3</sub> (PM-PEA) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] <sup>1</sup>	68,50	3,83	11,41	8,71	67,12	3,79	11,17	8,81
<b>12</b> : [Fe <sub>0,67</sub> Mn <sub>0,33</sub> (PM-PEA) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] <sup>1</sup>	68,51	3,83	11,41	8,71	66,90	3,86	11,12	7,15
<b>13</b> : [Fe <sub>0,6</sub> Mn <sub>0,4</sub> (PM-PEA) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] <sup>1</sup>	68,51	3,83	11,41	8,71	66,85	3,78	11,03	8,76
<b>14</b> : [Fe <sub>0,5</sub> Mn <sub>0,5</sub> (PM-PEA) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] <sup>1</sup>	68,52	3,83	11,41	8,71	66,56	3,75	11,00	8,70
<b>15</b> : [Fe <sub>0,4</sub> Mn <sub>0,6</sub> (PM-PEA) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] <sup>1</sup>	68,54	3,84	11,42	8,71	66,82	3,52	10,92	7,89
<b>16</b> : [Fe <sub>0,3</sub> Mn <sub>0,7</sub> (PM-PEA) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] <sup>1</sup>	68,54	3,84	11,42	8,71	66,91	3,55	10,91	7,45
<b>17</b> : [Mn(PM-PEA) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] <sup>1</sup>	68,56	3,84	11,42	8,72	67,22	3,78	11,23	8,98

<sup>1</sup> : taux de dilution théorique souhaité.

### III.2.3. Caractérisation structurale et microsonde

#### III.2.3.a. Caractérisation par microsonde

Les études de microsonde ont été faites en collaboration avec Michel LAHAYE au Centre de Caractérisation des Matériaux Avancés (CeCaMA) à l'ICMCB. Deux types de mesures ont été effectués.

Dans un premier temps, nous avons déterminé le pourcentage précis des éléments fer et manganèse afin de connaître le vrai taux de dilution. Ce taux de dilution est reporté dans le tableau III.8. Nous constatons que la différence entre le taux souhaité et celui réellement obtenu est faible.

Tableau III.8 : Taux de dilution  $x$  [Fe<sub>x</sub>Mn<sub>(1-x)</sub>] souhaité et réellement obtenus pour les différents matériaux.

Composé	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>
$x$ [Fe <sub>x</sub> Mn <sub>(1-x)</sub> ] souhaité	1	0,9	0,8	0,7	0,67	0,6	0,5	0,4	0,3	0
$x$ [Fe <sub>x</sub> Mn <sub>(1-x)</sub> ] réel	1	0,902	0,848	0,788	0,733	0,684	0,563	0,476	0,363	0

Dans un second temps, nous avons vérifié l'homogénéité de la composition sur une surface de 250 μm<sup>2</sup> de l'échantillon. Les cartographies du fer et du manganèse sont présentées sur la figure III.28 pour le composé **13**. Clairement, nous voyons une répartition homogène de ces deux éléments. Il n'y a donc pas de ségrégation et cette homogénéité a été vérifiée sur les différents composés.

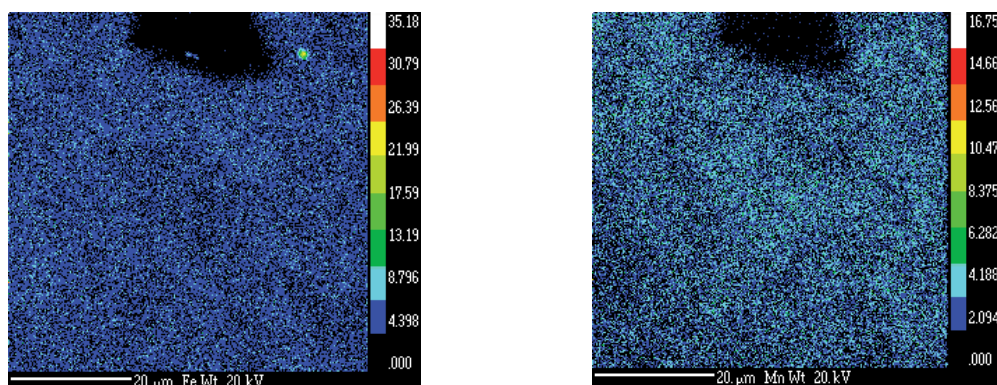


Figure III.28 : a) Répartition en fer sur le composé **13** ; b) Répartition en manganèse sur le composé **13**.

### III.2.3.b. Diffraction des rayons X sur poudre

La structure du matériau pur en fer étant connue à température ambiante, nous avons pu réaliser sur les différents dopages des analyses de diffraction de rayon X sur poudre que nous avons affinées en utilisant la méthode Le Bail [*Le Bail, 2005 ; Gravereau, 2012*]. La bonne cristallinité des poudres nous a permis de réaliser ces affinements sur la base des données structurales connues sur monocristaux (Cf. Tableau III.6). Nous avons ainsi vérifié le caractère isostructural des poudres avec les structures sur monocristaux connus, mais aussi d'extraire et d'affiner les paramètres de mailles.

La figure III.29 nous présente l'affinement obtenu sur le matériau **8**. Le très bon accord entre les diffractogrammes expérimentaux et calculés démontre l'isostructuralité du composé avec la structure décrite dans la littérature [*Létard, 1997 ; Guionneau, 1999*].

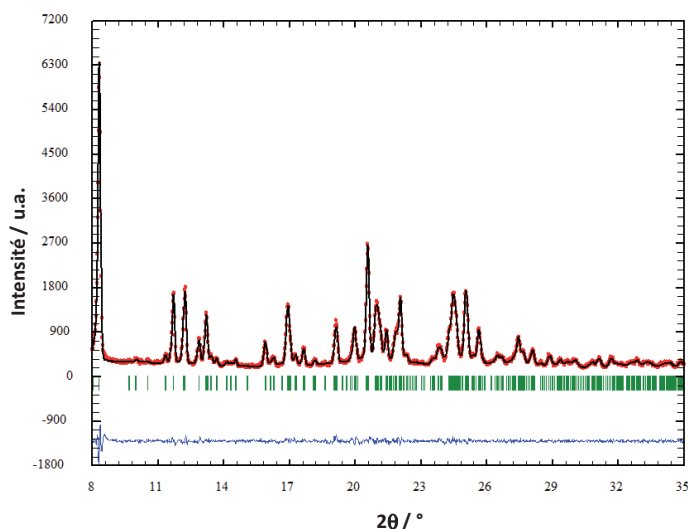


Figure III.29 : Affinement type Le Bail sur le composé **8** [ $Fe(PM-PEA)_2(NCS)_2$ ].

L'analyse du diffractogramme du matériau **17** (pur en manganèse) (Figure III.30) présente des paramètres de maille identiques à ceux du composé pur en fer (**8**). Ainsi, ces deux matériaux purs sont isostructuraux. Cette isostructuralité a également été vérifiée sur les différents dopages (figure III.30) en effectuant le même type d'affinement sur les matériaux **9-16**. Les paramètres de maille extraits sont présentés dans le tableau III.9. Avec la substitution croissante d'ions Fe(II) par du Mn(II), nous ne constatons pas de variations significatives de ces paramètres.



Tableau III.9 : Paramètres de maille des différents dopages tirés des affinements Le Bail.

Composé <sup>1</sup>	$\chi^2$	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)
<b>8</b> : [Fe(PM-PEA) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]	1,65	16,829	14,559	15,648	93,007
<b>9</b> : [Fe <sub>0,9</sub> Mn <sub>0,1</sub> (PM-PEA) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]	1,74	16,812	14,550	15,652	92,974
<b>10</b> : [Fe <sub>0,8</sub> Mn <sub>0,2</sub> (PM-PEA) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]	1,773	16,832	14,579	15,645	92,911
<b>11</b> : [Fe <sub>0,7</sub> Mn <sub>0,3</sub> (PM-PEA) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]	1,98	16,822	14,561	15,634	93,025
<b>12</b> : [Fe <sub>0,67</sub> Mn <sub>0,33</sub> (PM-PEA) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]	1,95	16,845	14,571	15,643	93,032
<b>13</b> : [Fe <sub>0,6</sub> Mn <sub>0,4</sub> (PM-PEA) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]	1,89	16,856	14,574	15,654	93,005
<b>14</b> : [Fe <sub>0,5</sub> Mn <sub>0,5</sub> (PM-PEA) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]	1,548	16,849	14,573	15,648	93,044
<b>15</b> : [Fe <sub>0,4</sub> Mn <sub>0,6</sub> (PM-PEA) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]	1,597	16,855	14,560	15,633	93,067
<b>16</b> : [Fe <sub>0,3</sub> Mn <sub>0,7</sub> (PM-PEA) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]	1,651	16,897	14,571	15,569	93,080
<b>17</b> : [Mn(PM-PEA) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]	1,876	16,937	14,579	15,646	93,127

<sup>1</sup> : taux de dilution théorique souhaité.

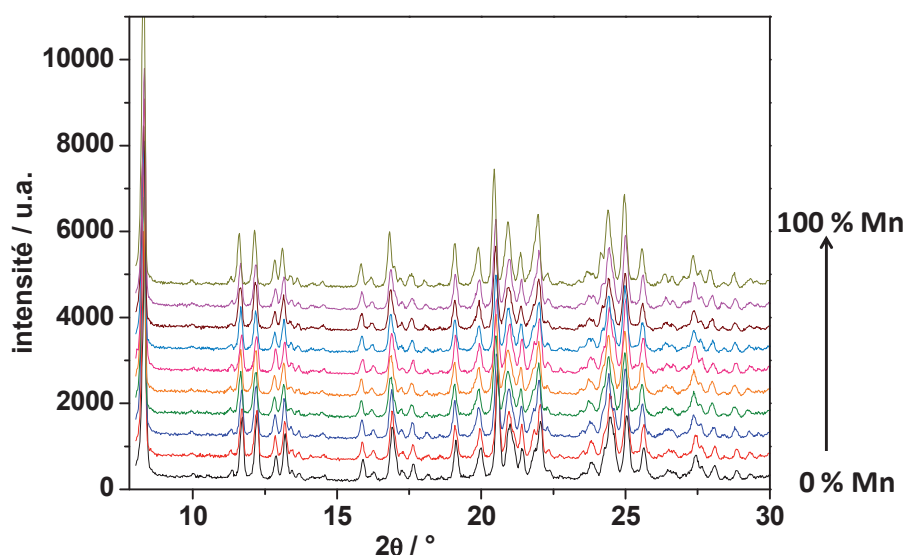


Figure III.30 : Diffractogrammes sur poudre des dopages [Fe<sub>x</sub>Mn<sub>(1-x)</sub>(PM-PEA)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>].

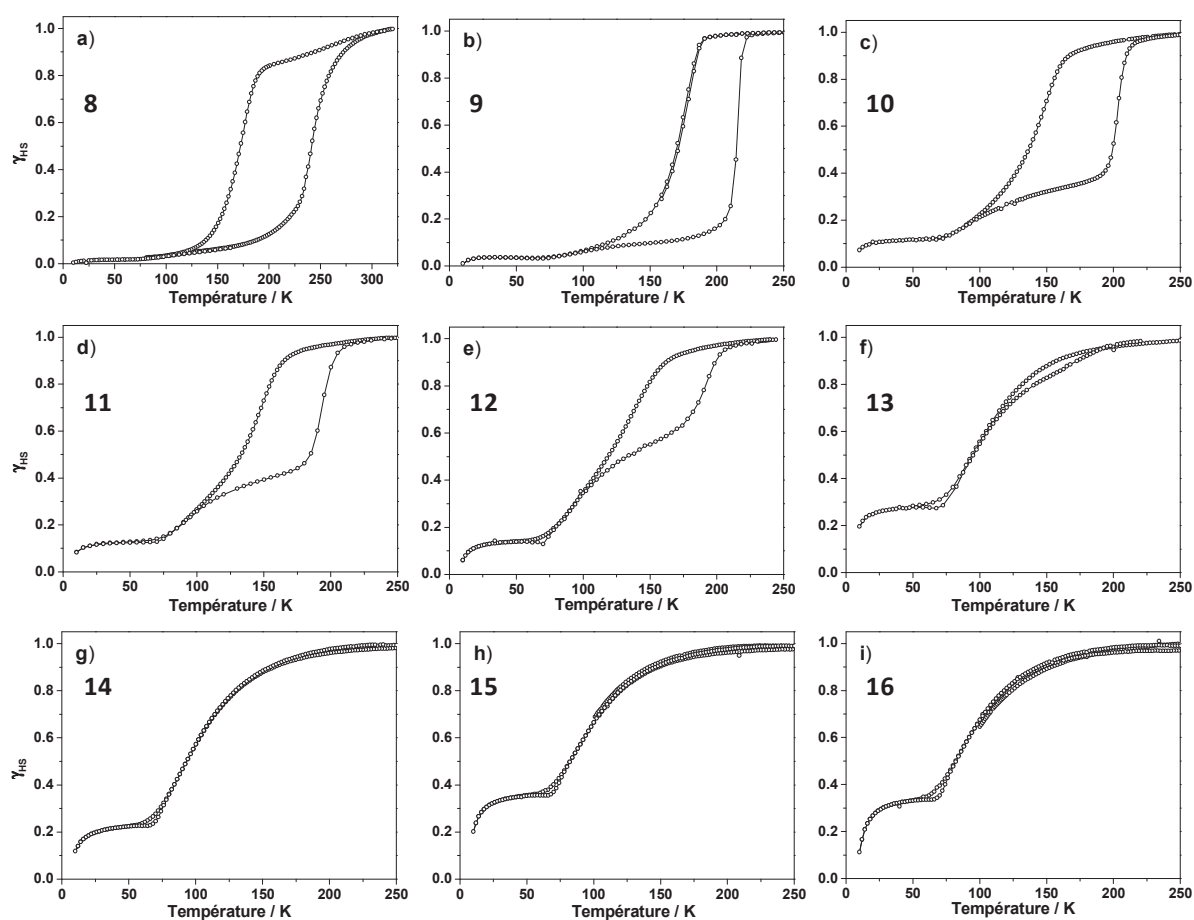
Nous avons donc obtenu 10 dopages différents, compris entre 0 et 100 % de manganèse, tous isostructuraux et homogènes en fer et manganèse. Nous allons maintenant décrire leurs propriétés magnétiques et photomagnétiques.

### III.2.4. Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des différents matériaux ont été étudiées sur poudre à l'aide d'un magnétomètre SQUID entre 10 K et la température ambiante, sous un champ magnétique de 10 kOe. La vitesse de balayage en température a été conservée constante en montée et descente, et égale à 0,8 K/min<sup>e</sup> pour tous les matériaux. Nous avons pu recalculer à l'aide des équations III.1 à III.3 la fraction HS,  $\gamma_{HS}$ , en fonction de la température pour les différents matériaux (Figure III.31).

<sup>e</sup> : vitesse moyenne observée pour des mesures réalisées en settle. (Cf. Annexes VI.1)

Les tendances principales de la dilution observées sur cette famille de composés sont (i) une diminution des températures de transition  $T_{1/2}$  avec la diminution de  $x$  en accord avec la pression interne exercée par l'ion manganèse, (ii) une diminution de la largeur d'hystérèse jusqu'à sa disparition comme conséquence de la rupture des interactions coopératives et enfin, (iii) l'apparition d'un résidu HS à basse température qui augmente avec la dilution du fait de la pression interne présente dans les matériaux dilués mais provenant aussi probablement d'effets cinétiques comme nous les avons décrits sur la famille  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ . Ces effets cinétiques seraient la signature d'un recouvrement entre la transition de spin thermo-induite et l'état HS métastable et c'est ce que nous cherchons à générer. Cependant, notons que la fraction HS non nulle à basse température apparaît principalement pour les composés possédant une conversion de spin graduelle. Cette constatation pourrait signifier que le recouvrement devient efficace dans le cas des dopages à faibles coopérativités.

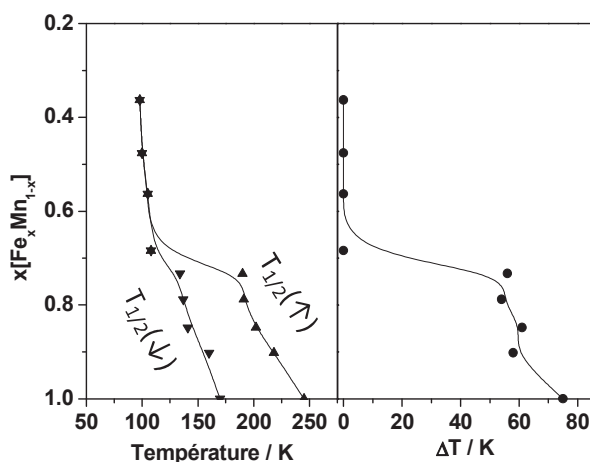


**Figure III.31 :** Transition de spin thermique des différents dopages  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$  des composés **8** ( $x = 1$ ) (a), **9** ( $x = 0,902$ ) (b), **10** ( $x = 0,848$ ) (c), **11** ( $x = 0,788$ ) (d), **12** ( $x = 0,733$ ) (e), **13** ( $x = 0,684$ ) (f), **14** ( $x = 0,563$ ) (g), **15** ( $x = 0,476$ ) (h), **16** ( $x = 0,363$ ) (i).

Parallèlement à ces divers points, la forme de la transition est relativement inhabituelle. Nous constatons avec l'augmentation du taux de dopage l'apparition d'une transition en deux étapes lors de la remontée en température, à l'exemple des composés **11** et **12**. La première étape est graduelle, puis une stabilisation de la fraction HS conduisant à l'apparition d'un plateau intermédiaire qui ouvre une hystérèse, avant d'observer la remontée de cette fraction HS. L'hypothèse que l'on peut avancer est que seule une partie du matériau est donc concernée par la transition structurale,

conduisant à la présence de l'hystérèse. Un certain pourcentage ne possède alors plus cette transition structurale. Puis, lorsque le taux de dopage augmente au-delà de 30 %, cette transition structurale disparaît, laissant la place à une conversion de spin graduelle. Ainsi, jusqu'à 30 % de manganèse, bien que la largeur de l'hystérèse reste quasi-inchangée c'est la fraction HS qui est concernée par cette hystérèse qui diminue avec le dopage. Cette hypothèse peut être causée par une répartition inhomogène locale (non visible en microsonde) des éléments fer/manganèse, ou bien la présence à certains endroits de la structure de solvants insérés comme il a été montré pour le dérivé au Zn [Le Gac, 2008].

A partir de ces mesures, nous pouvons tracer sur le diagramme de phase les températures de transition en fonction du taux de dopage  $x$  (Figure III.32). Ce résultat confirme tout d'abord le décalage vers les basses températures de la transition de spin avec le taux de dopage. On constate que c'est la branche de montée en température qui est principalement affectée par la dilution. En effet,  $T_{1/2}(\uparrow)$  bouge de 155 K entre  $x = 1$  et  $x = 0,36$  alors que  $T_{1/2}(\downarrow)$  ne change que de 75 K. Le second point que nous pouvons souligner de ce diagramme de phase est la disparition de l'hystérèse pour des dopages supérieurs à 30 % de manganèse. Enfin, pour des dopages inférieurs à 30 % de Mn(II) le décalage de l'hystérèse vers les basses températures s'effectue à largeur d'hystérèse quasi-constante. Ce comportement est à mettre en parallèle avec les dopages déjà réalisés au zinc [Capes, 2000] pour lesquels il a été observé une légère augmentation de cette largeur d'hystérèse jusqu'à 30 % de zinc avant d'observer une disparition brutale de celle-ci. Hormis l'augmentation de la largeur de l'hystérèse, le même comportement est mis en évidence sur les dopages au manganèse.

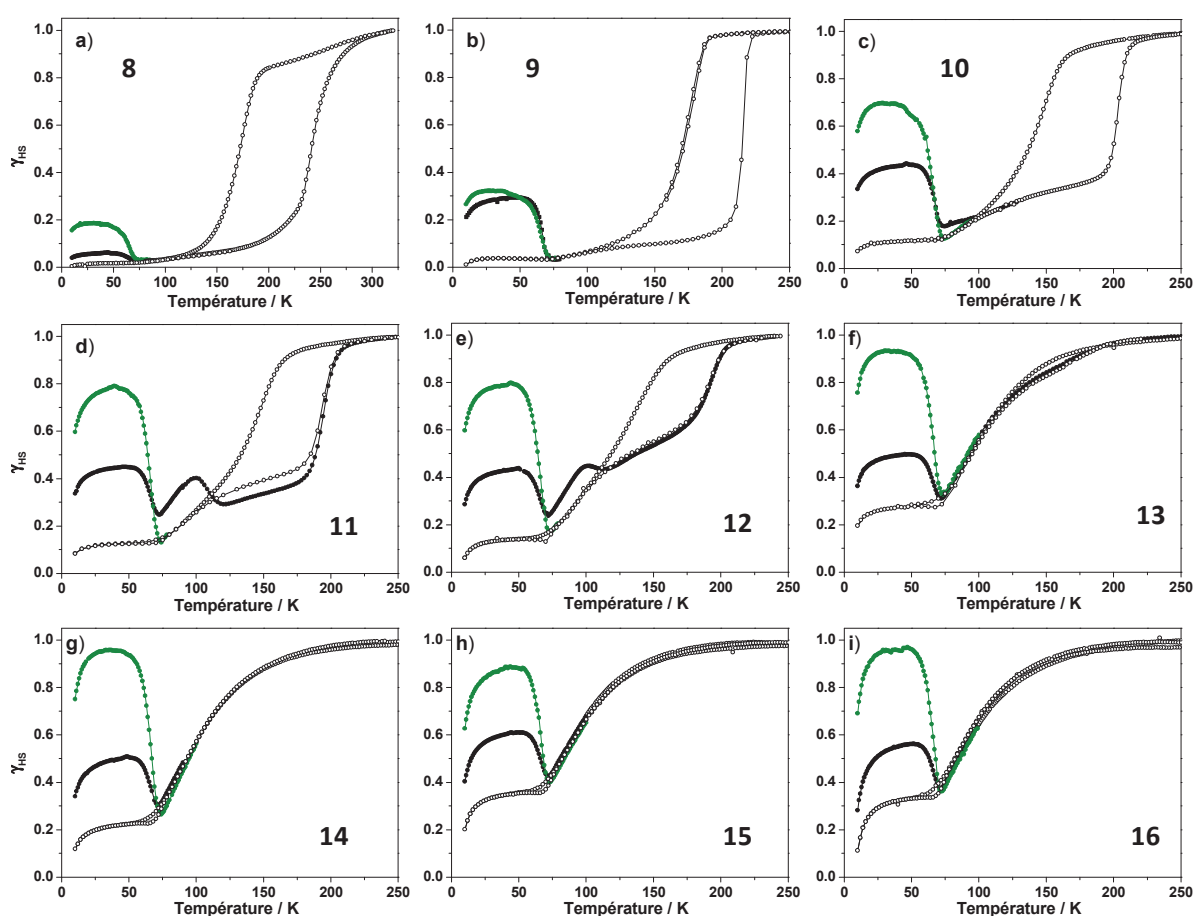


**Figure III.32 :** Diagramme de phase des dopages  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$  avec  $T_{1/2}(\downarrow)$  ( $\blacktriangledown$ ) et  $T_{1/2}(\uparrow)$  ( $\blacktriangle$ ) ; Evolution de largeur de l'hystérèse  $\Delta T$  en fonction du taux de dopage  $x$ .

Afin de vérifier si la fraction HS non nulle qui apparaît à basse température a une origine cinétique, liée au recouvrement entre le T(LIESST) et la transition thermique, nous allons étudier l'état HS métastable généré par traitement thermique et/ou optique.

### III.2.5. Etude de l'état HS métastable : T(LIESST) et T(TIESST)

L'état HS refroidi rapidement a été obtenu en plongeant l'échantillon dans l'état HS à température ambiante dans la cavité du squid directement à 10 K. Le T(TIESST) a ensuite été enregistré à la vitesse de 0,4 K/min<sup>f</sup>. Rappelons que les études structurales des états HS à température ambiante et trempé ont révélé des structures similaires pour le matériau pur en fer. L'état HS métastable photo-induit a été obtenu en irradiant l'échantillon initialement dans son état BS à 10 K avec une longueur d'onde de 830 nm durant 1h. La courbe du T(LIESST) est ensuite enregistrée. Rappelons que la structure de l'état BS avant photo-excitation est différente de celle de l'état HS à température ambiante. Quant à la structure HS sous irradiation, elle est inconnue pour le moment. L'ensemble des courbes T(LIESST) et T(TIESST) en fonction des taux de dopage est présenté en figure III.33.



**Figure III.33 :** Etude de l'état HS métastable par le T(TIESST) (●), le T(LIESST) (●) et transition de spin thermique (○) des différents dopages  $[Fe_xMn_{(1-x)}(PM-PEA)_2(NCS)_2]$  des composés **8** ( $x = 1$ ) (a), **9** ( $x = 0,902$ ) (b), **10** ( $x = 0,848$ ) (c), **11** ( $x = 0,788$ ) (d), **12** ( $x = 0,733$ ) (e), **13** ( $x = 0,684$ ) (f), **14** ( $x = 0,563$ ) (g), **15** ( $x = 0,476$ ) (h), **16** ( $x = 0,363$ ) (i).

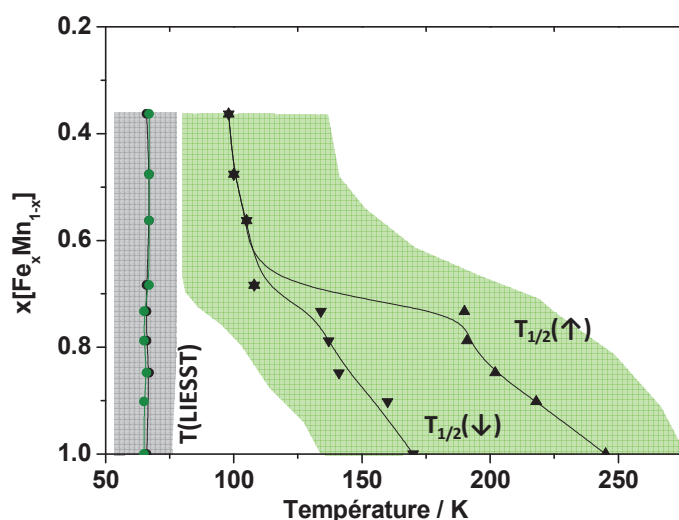
<sup>f</sup> Mesure réalisée en Settle (annexe VI.1)

L'étude de l'état HS refroidi rapidement nous montre l'impossibilité de piéger totalement l'état HS. En effet, même pour des taux de dopage élevés, la fraction HS piégée n'est que de 50 % environ. En ce qui concerne l'échantillon pur en fer, l'efficacité de la trempe thermique est très faible. Cette efficacité augmente avec le taux de dopage, mais reste égale à environ 30 % des molécules qui transitent, quelque soit le taux de dopage. Ceci peut provenir d'un écart trop grand entre le  $T(\text{LIESST})$  et les températures  $T_{1/2}$ , à savoir une trop grande plage de température, où le processus de relaxation est efficace. Pour augmenter l'efficacité du refroidissement, il serait nécessaire d'utiliser un système permettant d'effectuer une réelle trempe thermique des composés plus rapidement, tel que utilisé lors de l'étude cristallographique [Guionneau, 2007]. En effet, le refroidissement rapide que nous effectuons dans le magnétomètre à SQUID nécessite plusieurs secondes et ne correspond pas à une immersion instantanée dans un flux d'hélium liquide à 4,2 K.

Concernant l'état HS métastable photo-induit, l'efficacité de la photo-commutation augmente avec le taux de dopage. Nous passons en effet d'une fraction HS de 20 % pour le matériau pur en fer à une photo-commutation proche de 100 % dès 30 % de manganèse. Cette constatation confirme les observations faites sur les dopages au zinc [Capes, 2000].

En traçant les températures de transition sur le diagramme de phase (Figure III.34) nous remarquons que les valeurs de  $T(\text{TIESST})$  et  $T(\text{LIESST})$  sont identiques et égales à 65 K et indépendantes du taux de dopage. De plus, malgré un rapprochement entre l'hystérèse et le  $T(\text{LIESST})$  pour des faibles taux de dopage, il n'est pas suffisant pour générer un recouvrement. Comme nous l'avons souligné, la température  $T_{1/2}(\downarrow)$  est très peu affectée par la dilution et les deux courbes de  $T(\text{LIESST})$  et  $T_{1/2}(\downarrow)$  semblent évoluer parallèlement l'une à l'autre pour des dopages supérieurs à 30 % de Mn(II).

Si maintenant nous reportons sur la figure III.34 les zones de transition, à savoir la zone définie entre 5 % et 95 % de transition pour chaque température  $T(\text{LIESST})$  et  $T_{1/2}$ , nous remarquons un rapprochement de ces zones jusqu'à 30 % de manganèse. Au-delà, ces deux zones semblent accolées, suggérant la présence d'un recouvrement à partir de 30 % de manganèse, à savoir lorsque la perte de l'hystérèse est observée.



**Figure III.34 :** Diagramme de phases des dopages  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$  avec  $T_{1/2\downarrow}$  (▼) et  $T_{1/2\uparrow}$  (▲),  $T(\text{TIESST})$  (●) et  $T(\text{LIESST})$  (○).

Notons enfin une allure très singulière de la courbe du T(TIESST) pour les composés **11** ( $x = 0,788$ ) et **12** ( $x = 0,733$ ). En effet, lors de la montée en température après refroidissement rapide, nous observons une première décroissance de la fraction HS jusqu'à atteindre un minimum à 72 K associé à la courbe T(TIESST) (65 K), puis, phénomène atypique, une augmentation de la fraction HS, avec un décalage par rapport à la transition de spin thermique. Il est intéressant par ailleurs de constater que la pente de cette remontée correspond à la pente de la transition de spin thermique. Enfin, à partir de 95 K, la fraction HS décroît jusqu'à croiser la transition de spin et suivre le même chemin que la transition de spin thermique. En fait, le point de croisement s'effectue au début de l'entrée dans l'hystérèse thermique. Diverse expériences ont été réalisées pour confirmer que ce comportement atypique n'est pas associé à une erreur expérimentale.

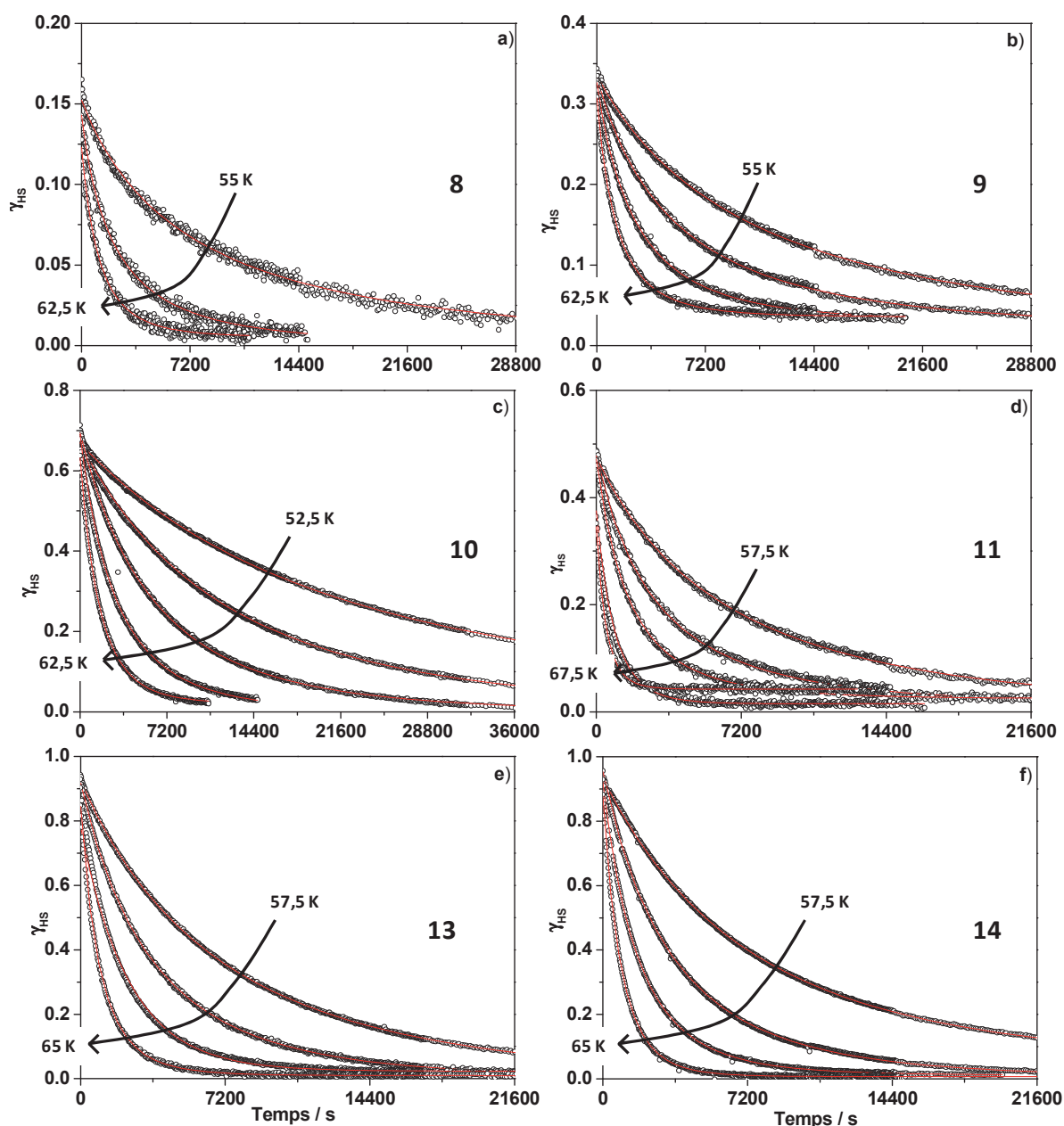
De façon curieuse, ce phénomène n'est pas observé sur la courbe du T(LIESST). L'une des explications possibles est une différence structurale entre l'état HS métastable photo-induit et refroidi rapidement. En effet, à ce jour, même si les valeurs de T(LIESST) et T(TIESST) sont similaires, nous n'avons pas de certitude que les deux phases soient identiques. Nous savons juste que les phases HS à température ambiante et trempée sont identiques alors que la phase BS est différente. Enfin, il est intéressant de constater que le comportement atypique observé par effet de trempe ressemble à celui rapporté lors de l'étude sous pression (Figure III.25) qui reste malheureusement encore inexplicé.

Avant d'étudier en détail ce comportement atypique des composés **11** et **12**, nous avons étudié la durée de vie l'état HS métastable photo-induit des composés **8** à **14** par des cinétiques de relaxation HS  $\rightarrow$  BS. Compte tenu de la faible efficacité du refroidissement rapide (environ 30 % de molécules qui transitent), nous avons préféré nous focaliser sur les cinétiques photo-induites.

### III.2.6. Cinétiques photo-induites HS $\rightarrow$ BS

L'état HS métastable photo-induit est ainsi obtenu avec une diode infra-rouge (830 nm) puis la température est augmentée jusqu'à la température de mesure de la cinétique et l'irradiation est coupée. La cinétique de relaxation est par la suite enregistrée. Les cinétiques obtenues sur les différents matériaux sont présentées en figure III.35. Sur les deux matériaux présentant le comportement atypique observé sur la courbe du T(TIESST) (**11** et **12**), seul le matériau **11** a fait l'objet de cette étude cinétique afin de le comparer au autres composés.

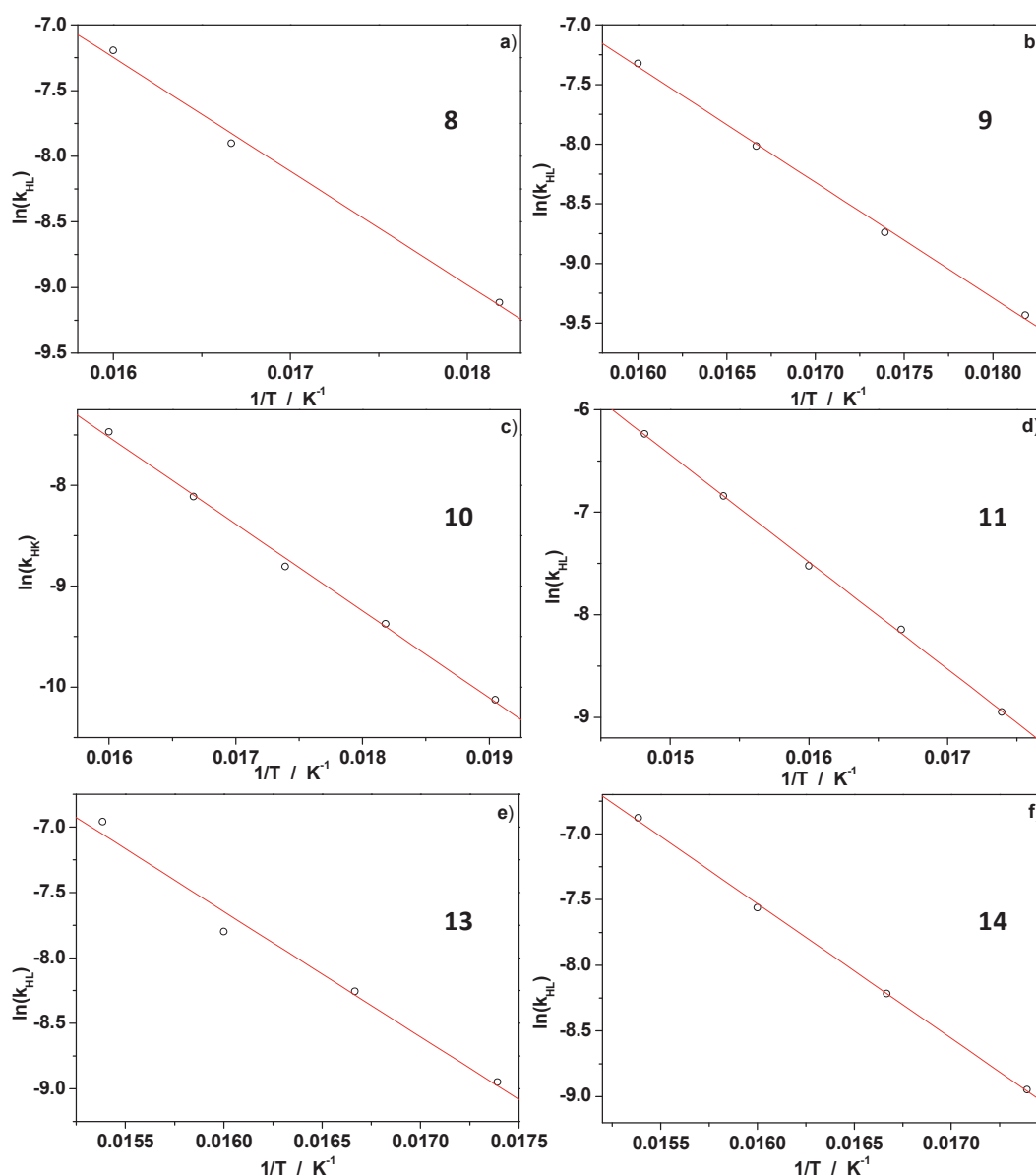
L'ensemble de ces cinétiques présente une allure exponentielle étirée. Ce type de comportement reflète une absence de coopérativité pour l'état HS métastable. Afin de modéliser ces courbes, nous avons utilisé un modèle exponentiel avec une distribution  $\sigma$  d'énergie d'activation  $E_a$ . La modélisation donne un très bon accord avec l'expérience permettant de tracer le logarithme de  $k_{HL}$  en fonction de l'inverse de la température (figure III.36). Pour tous les composés, nous obtenons des relations linéaires. Les paramètres thermodynamiques régissant ces relaxations déduits de la régression linéaire sont résumés dans le tableau III.10.



**Figure III.35 :** Cinétiques de relaxation photo-induites HS  $\rightarrow$  BS (o) et modélisation (courbe rouge) des différents dopages  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$  : a) composé **8** ( $x = 1$ ) ; b) composé **9** ( $x = 0,902$ ) ; c) composé **10** ( $x = 0,848$ ) ; d) composé **11** ( $x = 0,788$ ) ; e) composé **13** ( $x = 0,684$ ) ; f) composé **14** ( $x = 0,563$ ).

**Tableau III.10 :** Paramètres thermodynamiques déterminés par les cinétiques photo-induites pour les dopages  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ .

Composé	x	$E_a$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$k_\infty$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\sigma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>8</b>	1	602	$7,4 \cdot 10^2$	32
<b>9</b>	0,902	673	$3,5 \cdot 10^3$	30
<b>10</b>	0,848	599	$5,3 \cdot 10^2$	21
<b>11</b>	0,788	725	$1,0 \cdot 10^4$	23
<b>13</b>	0,684	665	$2,2 \cdot 10^3$	20
<b>14</b>	0,563	712	$7,2 \cdot 10^3$	21



**Figure III.36 :** a) Variation du  $\ln(k_{HL})$  en fonction de l'inverse de la température, extrait des cinétiques photo-induites (o) pour les composés **8** ( $x = 1$ ), **9** ( $x = 0,902$ ) (b), **10** ( $x = 0,848$ ) (c), **11** ( $x = 0,788$ ) (d), **13** ( $x = 0,684$ ) (e), et **14** ( $x = 0,563$ ) (f).

Au regard de ces paramètres, nous remarquons que l'énergie d'activation et la distribution  $\sigma$  restent du même ordre de grandeur quelque soit le taux de dopage. Ce comportement est en bon accord avec les observations déjà faites dans la littérature, puisque Hauser a démontré la non influence du dopage sur ces paramètres (Cf. Partie I.2.6) [Hauser, 2006]. Par contre, cela diffère des résultats obtenus pour la famille  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ .

La forme de ces cinétiques est plutôt surprenante au regard de la largeur d'hystérèse. En effet, un matériau possédant une forte largeur d'hystérèse devrait présenter un comportement sigmoïdale lors des cinétiques. Cette particularité peut être expliquée par le fait que pour les faibles dopages (où une certaine coopérativité est attendue) la fraction HS initiale est inférieure à 1, présentant ainsi des inhomogénéités de répartition des espèces HS/BS, ces inhomogénéités pouvant conduire à masquer le caractère sigmoïdale.



Une autre explication, évoquée dans la littérature en 2008 [Mishra, 2008], peut être liée à la distribution d'énergie d'activation. Ainsi, cette distribution aurait pour conséquence de masquer la forme sigmoïdale synonyme de coopérativité.

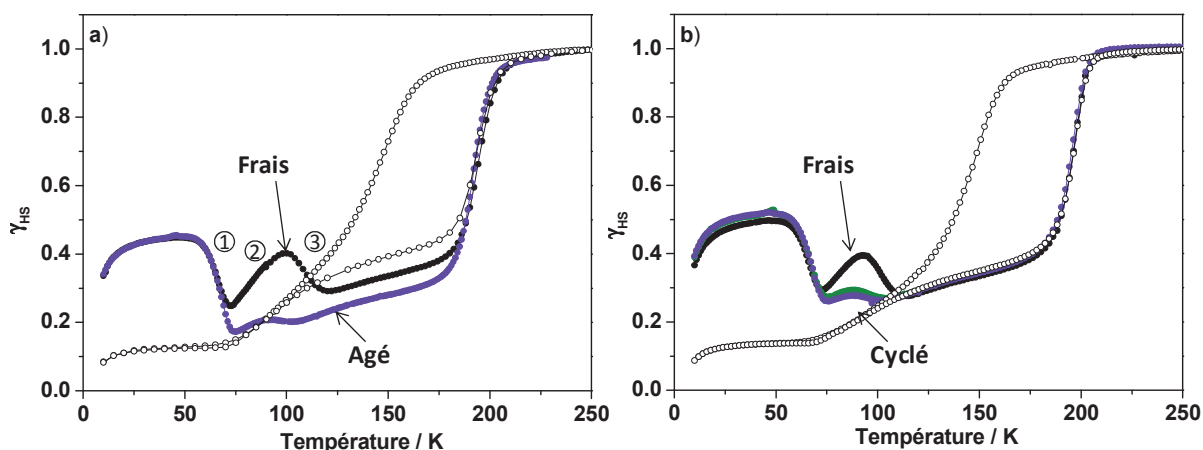
Enfin, signalons que malgré l'étude attentive des cinétiques et des lignes de base, nous n'avons pas observé d'évolution en fonction du temps du résidu HS comme dans les exemples présentés dans la partie II. Ceci peut indiquer que ce résidu provient uniquement d'effets de pression interne exercée par les ions Mn(II) qui favorise l'état HS. Une origine alternative serait que nous retrouvons dans la situation où le  $T_{1/2}$  est suffisamment bas et la coopérativité suffisamment faible pour que le puits de potentiel thermodynamique associé au système se retrouve gelé. Nous avons déjà évoqué cette situation dans la partie II qui induirait un gel d'une certaine fraction HS dans un puits thermodynamique à très longue durée de vie.

### **III.2.7. Etude du comportement atypique des matériaux 11 et 12**

Nous nous sommes par la suite intéressés aux comportements atypiques associés au T(TIESST) pour les matériaux **11** et **12**. Pour rappel, lors de la mesure du T(TIESST), qui consiste à étudier l'état HS trempé, une partie de la fraction HS diminue à la température T(TIESST) de 65 K comme attendu (figure III.37a, courbe noire, 1) jusqu'à atteindre un minimum à 72 K, puis, juste après cette diminution, une augmentation de la fraction HS est observée jusqu'à environ 90 K (Figure III.37a, 2), puis cette fraction HS re-diminue (3). Ce comportement atypique n'a pas été observé sur la courbe de T(LIESST) associée à la photo-commutation. De façon à approfondir la compréhension de ce comportement atypique, l'étude détaillée a été conduite sur le composé **11**.

Dans un premier temps, nous avons réalisé une étude de reproductibilité du comportement. La figure III.37a présente deux expériences de T(TIESST) réalisées sur le même matériau à 2 mois d'intervalle. La première mesure (en noir sur la figure) correspond à un échantillon frais, après la synthèse, la seconde mesure (en violet) est celle 2 mois après, à partir du même matériau, mais issue d'un nouvel échantillon. Nous observons la quasi-disparition de la bosse trouvée initialement. Cet aspect montre une évolution du matériau avec le temps. Diverses hypothèses peuvent être avancées comme un changement de solvation, une dégradation du matériau (comme une oxydation de la triple liaison), et/ou une réorganisation structurale locale minime (non visible en diffraction des rayons X sur poudre). En effet, la structure initiale obtenue lors de la synthèse peut contenir certains défauts qui peuvent conduire à ce type de comportement. Ces défauts pouvant posséder un caractère métastable, une légère réorganisation peut avoir lieu lors du vieillissement du matériau.

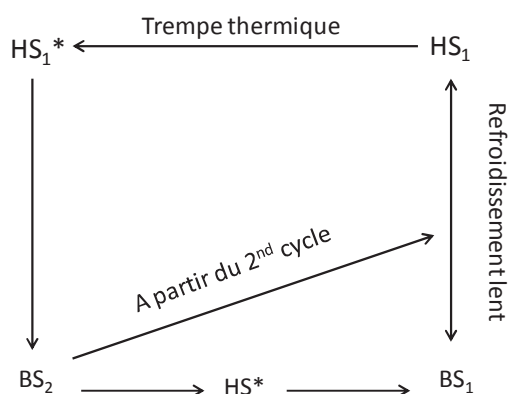
Par la suite, nous avons réalisé sur un nouveau matériau frais, des essais de cyclage des courbes de T(TIESST). Pour cela, nous avons réalisé trois mesures de T(TIESST) successives avec le même échantillon (figure III.37b). Lors de la première mesure, la courbe de T(TIESST) montre le comportement atypique. Par contre, dès le second cycle, la bosse diminue en intensité. Une courbe identique à la seconde est obtenue pour le troisième cycle. Ce résultat démontre une modification associée au premier cycle de refroidissement/chauffage. Par la suite, l'évolution est très minime.



**Figure III.37 :** a) Courbe de  $T(\text{TIESST})$  (●) sur le composé **11** frais, courbe de  $T(\text{TIESST})$  (●) 2 mois après la synthèse et courbe de transition de spin thermique (○) ; b) Courbe de  $T(\text{TIESST})$  sur le même échantillon (frais) 1<sup>er</sup>  $T(\text{TIESST})$  (●), 2<sup>nd</sup>  $T(\text{TIESST})$  (●), 3<sup>ème</sup>  $T(\text{TIESST})$  (●), transition de spin thermique (○).

Une étude structurale en température serait nécessaire afin de comprendre l'évolution structurale du matériau. Des essais ont été faits à l'ICMCB sur les échantillons poudre. Cependant, ces mesures étant faites sous vide secondaire, elles n'ont pas permis de mesurer la transition thermique du composé et seul l'état HS a été obtenu quelque soit la température. Il serait donc opportun de réaliser ce type de mesure à pression atmosphérique en fonction de la température.

Sur la base des divers résultats, nous pouvons présenter un potentiel diagramme de phase permettant de situer les différentes phases (figure III.38). Ainsi, à haute température, le matériau se trouve dans sa phase  $\text{HS}_1$  de structure monoclinique [Létard, 1997]. Le refroidissement lent permet de faire transiter le matériau dans son état  $\text{BS}_1$ , de symétrie orthorhombique [Létard, 1997] et la réchauffe du matériau le fait passer dans son état  $\text{HS}_1$ . Le refroidissement rapide (ou trempe thermique) maintient le matériau dans sa phase  $\text{HS}_1$  métastable (notée  $\text{HS}_1^*$ ). Le réchauffement lent (0,4 K/min) de cette phase conduit au passage à un état noté  $\text{BS}_2$ , puis vers un nouvel état métastable  $\text{HS}^*$ . En réchauffant au-delà de 90 °C, ce nouvel état relaxe vers l'état  $\text{BS}_1$  avant de transiter vers l'état  $\text{HS}_1$ . Lors du second cycle, un nouveau chemin de relaxation est accessible au matériau. Ce chemin peut être représenté sur la figure III.38 par une flèche rejoignant la transition thermique. La phase  $\text{HS}^*$  est donc légèrement masquée lors de ce second chemin de relaxation.

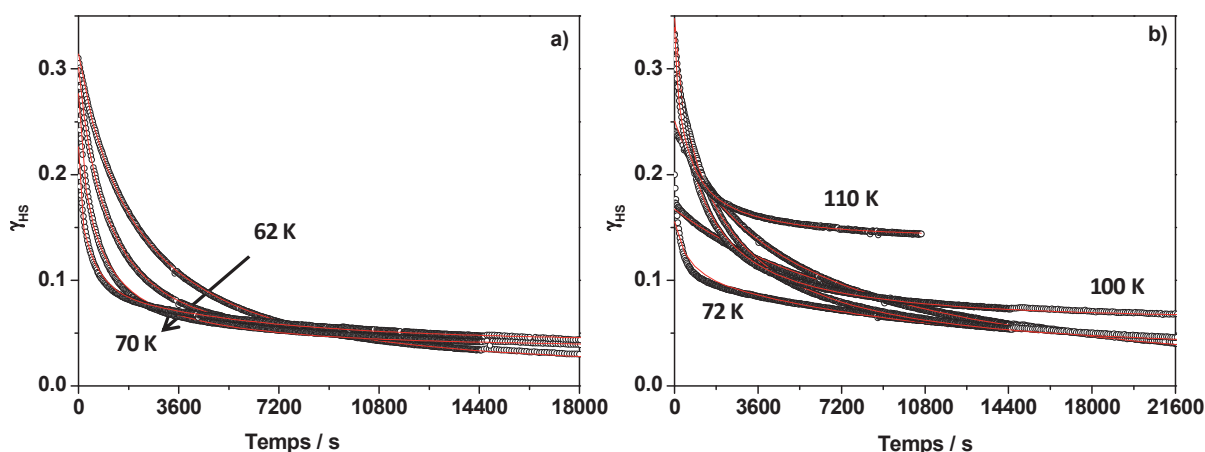


**Figure III.38 :** Evolution des différentes phases accessibles sur le composé **11**. Les phases  $\text{HS}_1$  et  $\text{BS}_1$  sont décrites dans la littérature [Létard, 1997; Guionneau, 1999].

Malgré cette mauvaise cyclabilité, nous avons étudié les durées de vie de l'état HS métastable refroidi rapidement.

### III.2.7.a. Etude cinétique de l'état refroidi rapidement

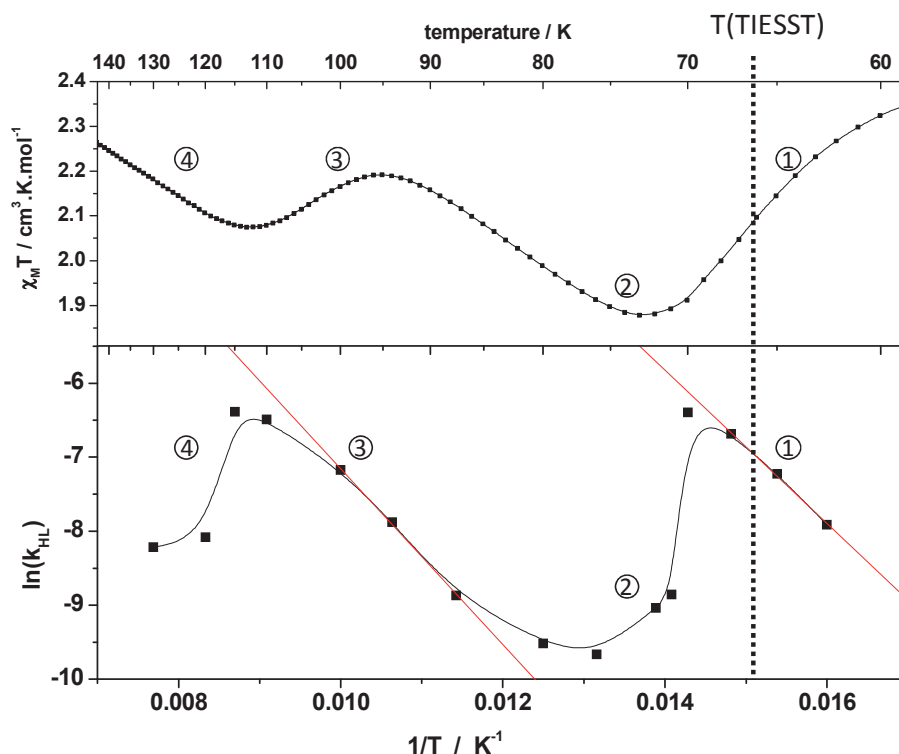
Nous avons réalisé des cinétiques de relaxation HS  $\rightarrow$  BS de l'état HS généré par effet de trempe thermique à partir d'un lot fraîchement préparé du matériau **11** entre 62,5 K et 130 K. Notons qu'un seul échantillon a été utilisé pour effectuer l'ensemble des cinétiques. Cependant, malgré une différence de comportement suite au premier cycle, les propriétés restent inchangées lors des cycles suivants, validant les résultats obtenus. L'ensemble des cinétiques réalisées est présenté en figure III.39. Notons également que la faible efficacité de la trempe thermique implique que nous allons regarder le comportement d'environ 30 % des molécules. Cela rend délicat l'interprétation des valeurs des paramètres thermodynamiques extraits des cinétiques mais n'enlève rien aux tendances que nous pourrions observer.



**Figure III.39 :** Cinétiques de relaxation de l'état HS trempées a) du composé **11** ( $x = 1$ ) entre 62,5 K et 71 K ; b) du composé **11** ( $x = 1$ ) entre 72 K et 110 K.

L'allure exponentielle étirée observée pour ces différentes cinétiques révèle l'absence de coopérativité lors de la relaxation HS  $\rightarrow$  BS. Les diverses cinétiques ont été modélisées à l'aide d'une distribution  $\sigma$  d'énergie d'activation. La figure III.40 présente l'évolution du logarithme de  $k_{HL}(T)$  en fonction de l'inverse de la température. Nous observons un comportement atypique, à savoir après une première augmentation des constantes de relaxation lors de la relaxation du T(TIESST) jusqu'à 71 K (1, figure III.40), une diminution brutale est observée, révélant une stabilisation de l'état HS (2, figure II.40). Puis, la constante de relaxation ré-augmente linéairement avec l'inverse de la température (3, figure III.40). Enfin, à l'approche de l'hystérèse thermique, une seconde diminution des constantes de relaxation est observée (4, figure III.40). Cette dernière diminution est compréhensible au regard des travaux décrits dans la littérature démontrant une stabilisation de l'état HS à l'approche de l'hystérèse [Degert, 2005].

A partir des deux zones linéaires du diagramme  $\ln(k_{HL})$  en fonction de  $1/T$ , les paramètres thermodynamiques ont été extraits (Tableau III.11). Les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur que celles issues de l'étude photo-induite, en particulier pour l'énergie d'activation  $E_a$ . Par contre, la modélisation des courbes de T(TIESST) à partir de ces paramètres ne permet pas d'expliquer la présence de la « bosse ». C'est pourquoi l'hypothèse d'un passage vers un état HS\* métastable est tout à fait envisageable.



**Figure III.40 :** Evolution de la courbe du T(TIESST) du composé **11** ( $x = 0,788$ ) en fonction de  $1/T$  en haut ; Evolution du logarithme de  $k_{HL}(T)$  en fonction de  $1/T$ .

**Tableau III.11 :** Paramètres thermodynamiques obtenus par les cinétiques de l'état HS refroidi rapidement du composé **11** ( $x = 0,788$ ).

Gamme de température	65 K – 71 K	80 K – 120 K
$E_a$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	623	613
$k_{\infty}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	3,8	4,3
$\sigma_{\text{moyen}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	63	88

### III.2.7.b. Etude photo-induite

Nous avons poursuivi notre étude par l'expérience du T(LIESST) du composé **11** (figure III.41a courbe violette). Comme nous avons pu le voir précédemment, la courbe du T(LIESST), obtenue suite à la photo commutation de l'état  $BS_1$ , ne présente pas le comportement atypique vu auparavant.

Sur un échantillon frais, nous avons étudié la photo-commutation une fois la phase  $BS_2$  atteinte au pied du T(TIESST), juste avant la bosse. Pour cela, nous avons trempé l'échantillon à 10 K dans la cavité du SQUID, puis nous avons augmenté progressivement la température à une vitesse de 0,4 K/min jusqu'à 71 K (correspondant au minimum atteint lors de la courbe de T(TIESST)), et nous avons diminué rapidement la température jusqu'à 10 K. Arrivé à cette température, l'échantillon est par la suite irradié avec une longueur d'onde dans l'infra-rouge. Une fois l'état photo-stationnaire atteint, l'irradiation est coupée et la température est augmentée progressivement à une vitesse de 0,4 K/min (figure III.41a, courbe verte). Nous constatons une première diminution de la fraction HS qui suit la ligne de base. Puis à 90 K, on observe une diminution significative de la fraction HS, permettant de retrouver la bosse après le T(TIESST).

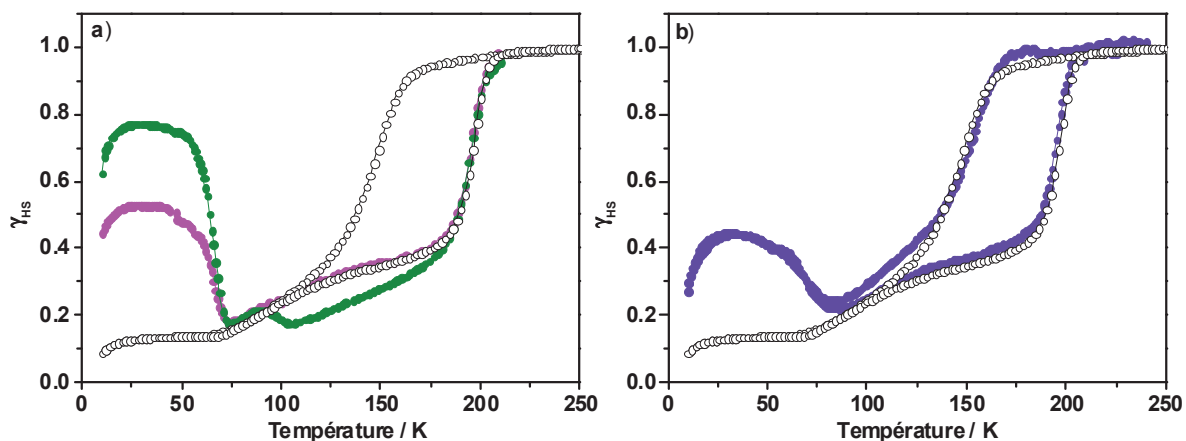


Figure III.41 : a) Courbe de T(LIESST) (●) sur le composé **11**, courbe de T(LIESST) (●) après photo excitation de la phase  $BS_1$  et courbe de transition de spin thermique (○); b) Courbe de LITH (●), courbe de transition de spin thermique (○).

La figure III.41b rapporte l'étude de l'état HS métastable sous irradiation continue dans l'infrarouge (830 nm) par l'intermédiaire d'une mesure de LITH (courbe violette). Cette dernière expérience, réalisée avec une vitesse de 0,4 K/min montre d'une part que le comportement atypique n'est pas obtenu, et, par ailleurs, l'absence de cycle de LITH. Ce dernier élément est en bon accord avec la faible coopérativité dans la phase HS photo-induite et l'étude des cinétiques.

La vitesse de refroidissement de l'état  $HS_1$  s'avère donc primordiale dans l'observation du comportement atypique. Le piégeage de l'état HS trempé permet donc d'atteindre une phase autrement inaccessible. En effet, si nous réalisons un refroidissement lent du composé, que ce soit sous irradiation continue (Figure III.41b, courbe violette) ou dans l'obscurité et que nous irradiions par la suite l'échantillon (Figure III.41a, courbe violette), la bosse n'est pas retrouvée lors de la remontée en température. Seul un refroidissement rapide, permettant de piéger l'état  $HS_1^*$  métastable à basse température, permet d'atteindre la phase cachée qui va suivre un autre chemin de relaxation. Cependant, au-delà d'une certaine température, cette phase cachée devient métastable et relaxe pour rejoindre la transition thermique.

### III.2.8. Discussion

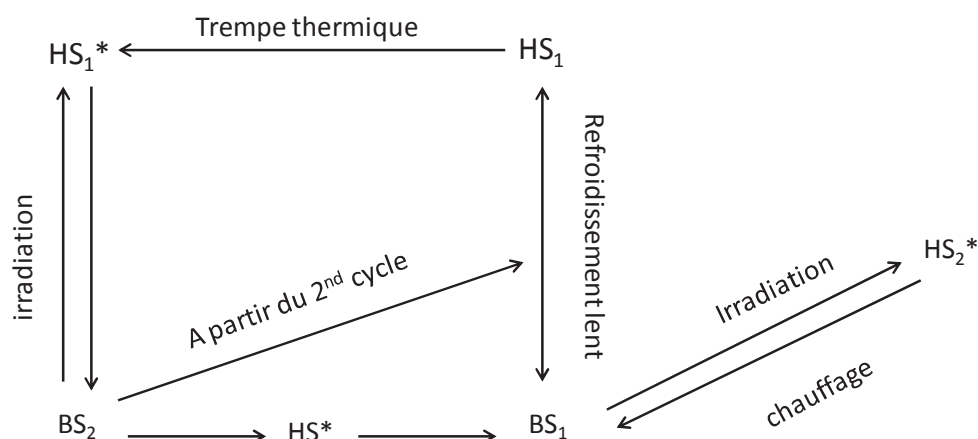
Nous avons réalisé des dopages au manganèse sur la famille  $[Fe_xMn_{(1-x)}(PM-PEA)_2(NCS)_2]$ . Dix matériaux, tous isostructuraux, ont été obtenus, avec des taux de dopage compris entre 0 et 100 % de Mn(II). Les transitions de spin thermiques ont été étudiées, et une hystérèse a été observée jusqu'à 30 % de Mn(II). Au-delà, seule une conversion graduelle est obtenue.

L'étude des états HS métastables photo-induit et trempé a montré que le recouvrement devenait efficace au-delà d'un taux de dopage de 30 % en Mn(II). Le T(LIESST) a été observé identique quelque soit le taux de dopage. Seule la photo-commutation est devenue de plus en plus efficace avec le taux de dopage. Ces observations démontrent que le T(LIESST) est un facteur gouverné principalement par un aspect moléculaire comme cela avait été avancé par Baldé *et coll.* [Baldé, 2008].

Les cinétiques de relaxation photo-induites ont démontré la présence de faible coopérativité au sein de la phase HS photo-induite, ainsi qu'une très faible influence du dopage sur les paramètres thermodynamiques expliquant ainsi un T(LIESST) identique quel que soit le taux de dopage.

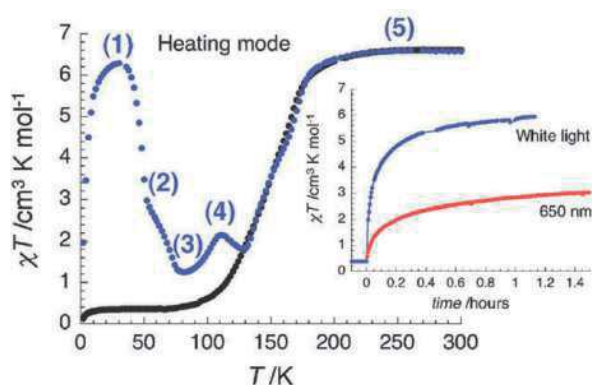
L'étude de l'état HS métastable par l'expérience du T(LIESST) a révélé la présence de comportements atypiques pour des dopages compris entre 20 et 30 % de manganèse, ces comportements n'étant pas obtenus par l'état HS photo-induit.

L'étude approfondie de ce phénomène nous a permis d'introduire un diagramme de phase que nous pouvons compléter à l'aide des expériences sur l'état HS photo-induit (Figure III.42). La photo commutation à partir de la phase  $BS_1$  conduit à une phase  $HS_2^*$ . Cette phase photo-induite par la suite relaxe directement vers la phase  $BS_1$  (sans impliquer l'état  $HS^*$ ). L'autre chemin du schéma est le refroidissement rapide de l'état  $HS_1$  qui conduit à l'état métastable  $HS_1^*$  puis à la phase  $BS_2$ . L'irradiation de l'échantillon par la lumière permet de repeupler l'état  $HS_1^*$ . Il est bien évident que des études cristallographiques complémentaires sont à mener pour valider ou compléter ce diagramme. Cela nécessite en outre la cristallisation de composés dopés, qui n'a pas été possible.



**Figure III.42 :** Evolution des différentes phases accessibles sur le composé **11**. Les phases  $HS_1$  et  $BS_1$  sont connues et décrites dans la littérature [Létard, 1997 ; Guionneau, 1999].

Ce comportement n'est que très peu rencontré dans la littérature. Seul un exemple datant de 2009 présente ce type d'allure sur un complexe dinucléaire lors de la mesure du T(LIESST) (Figure III.43) [Pelleteret, 2009]. Ce complexe étant un complexe dinucléaire, il peut se trouver sous forme de trois états différents : HS-HS, HS-BS et BS-BS. Les auteurs expliquent ce phénomène comme une compétition entre le passage de l'état HS-HS vers l'état BS-BS et l'état BS-HS, conduisant ainsi à ce type de comportement.



**Figure III.43 :** Evolution de  $\chi_M T$  en fonction de la température d'un complexe dinucléaire suite à une irradiation lumineuse dans le blanc, permettant de photo-induire complètement l'échantillon dans son état HS [Pelleteret, 2009].

## Bilan

Dans cette partie, deux familles de dopages différents ont été synthétisées dans un objectif d'induire la rencontre entre la transition de spin thermique et photo-induite dans des composés coopératifs : une première famille,  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  a permis de réaliser un recouvrement presque total entre le T(LIESST) et la transition thermique, conduisant à une disparition presque totale de transition, tout en conservant une certaine coopérativité. Ce recouvrement conduit à des comportements originaux, à avoir des transitions thermiques avec hystérèses dynamiques en forme de « banane ». Cependant, le dopage engendrant une coupure des interactions intermoléculaires, l'hystérèse quasi-statique obtenue par traitement cinétique est très étroite et possède un caractère fortement graduel. Ainsi, la présence théorique d'une zone interdite au sein de l'hystérèse n'est pas retrouvée dans cette famille de dilution métallique.

C'est pourquoi nous nous sommes tournés vers une autre famille de dopage,  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ . Le complexe pur en fer possède une transition thermique avec une large hystérèse, accompagnée d'un changement cristallographique. Cependant, le recouvrement entre le T(LIESST) et la transition thermique arrive pour des taux de dopages élevés, conduisant à une disparition totale d'hystérèse. De plus, des comportements exotiques encore mal expliqués ont été mis en évidence du fait d'une possible synergie entre transition de spin et transition cristallographique. Une première étude de ces comportements ont permis la description d'un diagramme de phase potentiel, qui reste à compléter par une étude structurale en température.

Nous avons donc sélectionné un autre complexe possédant une forte largeur d'hystérèse. Ce complexe, le  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$ , possède une hystérèse large de 40 K et un T(LIESST) très proche de l'hystérèse.

## Bibliographie

- Baldé C., Desplanches C., Gütlich P., Freysz E., Létard J.-F., *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, 361, 3529
- Buchen T., Gütlich P., Goodwin H.A., *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 4573
- Capes L., *thèse de doctorat, Université Bordeaux 1*, **2000**
- Costa J.S., Guionneau P., Létard J.-F., *J. Phys. Conf. Ser.*, **2006**, 21, 67
- Degert J., Lascoux N., Montant S., Létard S., Freysz E., Chastanet G., Létard J.-F., *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 415, 206
- Desaix A., Roubeau O., Jestic J., Haasnoot J.G., Boukheddaden K., Codjovi E., Linarès J., Noguès M., Varret F., *Eur. Phys. J. B*, **1998**, 6, 183
- Ganguli P., Gütlich P., Müller E.W., *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 3429
- Goodwin H.A., Sugiyarto K.H., *Chem. Phys. Lett.*, **1987**, 139, 470
- Gravereau P., *Introduction à la pratique par la diffraction des rayons X par les poudres*, ICMCB-CNRS, **2012**
- Guionneau P., Létard J.-F., Yufit D.S., Chasseau D., Bravic G., Goeta A.E., Howard J.A.K., Kahn O., *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 985
- Guionneau P., Le Gac F., Lakhoufi S., Chasseau D., Létard J.-F., Mondieig D., Howard J.A.K., Léger J.-M., *J. Phys. Condens. Matter.*, **2007**, 19, 326211
- Guionneau P., Lakhloufi S., Lemée-Cailleau M.-H., Chastanet G., Rosa P., Mauriac C., Létard J.-F., *Chem. Phys. Lett.*, **2012**, 542, 52
- Hauser A., *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, 192, 65
- Hauser A., Enachescu C., Daku M.L., Vargas A., Amstutz N., *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 1642
- Ichivanagi K., Hebert J., Toupet L., Cailleau H., Guionneau P., Létard J.-F., Collet E., *Phys. Rev. B*, **2006**, 73, 060408
- Ksenofontov V., Levchenko G., Spiering H., Gütlich P., Létard J.-F., Bouhedja Y., Kahn O., *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 294, 545
- Kusz J., Zubko M., Neder R.B., Gütlich P., *Acta Cryst. B*, **2012**, 68, 40
- Le Bail A., *Powder Diffr.*, **2005**, 20, 316
- Le Gac F., Guionneau P., Létard J.-F., Rosa P., *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, 361, 3519
- Létard J.-F., Guionneau P., Codjovi E., Lavastre O., Bravic G., Chasseau D., Kahn O., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 10861
- Létard J.-F., Guionneau P., Rabardel L., Howard J.A.K., Goeta A.E., Chasseau D., Kahn O., *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 4432
- Létard J.-F., Chastanet G., Nguyen O., Marcén S., Marchivie M., Guionneau P., Chasseau D., Gütlich P., *Monatsh. Chem.*, **2003**, 134, 165
- Létard J.F., *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 2550
- Lin Y., Lang S.A., *Heterocycl. Chem.*, **1977**, 14, 345
- Marchivie M., Guionneau P., Létard J.-F., Chasseau D., Howard J.A.K., *J. Phys. Chem. Solids*, **2004**, 65, 17
- Marcén S., Lecren L., Capes L., Goodwin H.A., Létard J.-F., *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, 358, 87
- Mishra H., Mukherjee R., Linarès J., Baldé C., Desplanches C., Létard J.-F., Collet E., Toupet L., Castro M., Varret F., *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 7577
- Pelleteret D., Clérac R., Mathonière C., Harté E., Schmitt W., Kruger P.E., *Chem. Commun.*, **2009**, 221
- Pleier A.-K., Glas H., Grosche M., Sirsch P., Thiel W. R., *Synthesis*, **2001**, 1, 55
- Shannon R. D., *Acta Cryst. A*, **1976**, 32, 751
- Sugiyarto K.H., Goodwin H.A., *Aust. J. Chem.*, **1988**, 41, 1645
- Sugiyarto K.H., Craig D.C., Rae A.D., Goodwin H.A., *Aust. J. Chem.*, **1994**, 47, 869
- Sugiyarto K.H., Weitzner K., Craig D.C., Goodwin H.A., *Aust. J. Chem.*, **1997**, 50, 869
- Sugiyarto K.H., Scudder M.L., Craig D.C., Goodwin H.A., *Aust. J. Chem.*, **2000**, 53, 755
- Varret F., Boukheddaden K., Chastanet G., Paradis N., Létard J.-F., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 763





## **Partie IV : Rentrée du T(LIESST) dans l'hystérèse thermique**

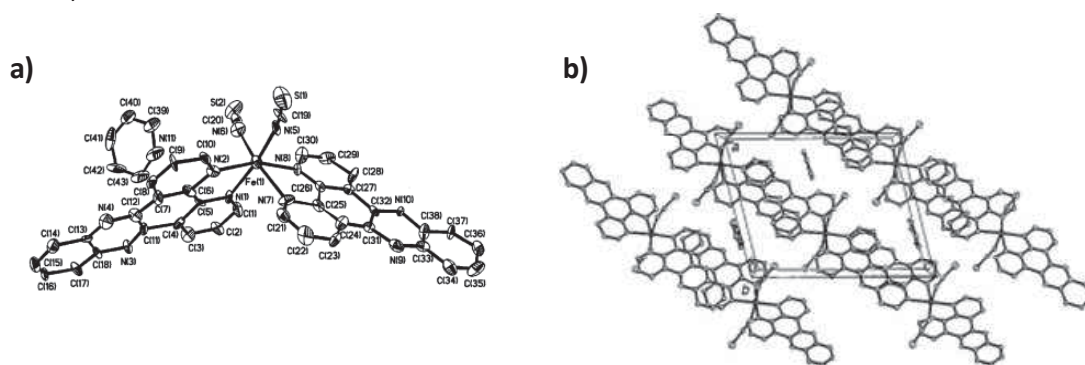


## Chapitre IV.1 : Etat de l'art du composé

### $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$

Nous avons mis en évidence dans les parties précédentes la possibilité d'effectuer un rapprochement et un recouvrement de façon raisonnée entre le T(LIESST) et la transition thermique grâce au dopage métallique. Dans l'objectif d'étudier le recouvrement pour des systèmes coopératifs, nous avons étudié l'effet de dopage à partir du composé  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ . Malheureusement, nous avons observé que lorsque le recouvrement devient efficace, le caractère coopératif est quasi-nul, en raison très certainement d'un taux de dopage trop important. Dès lors, nous avons cherché à sélectionner un nouveau matériau caractérisé par une hystérèse plus large et avec un T(LIESST) très proche de la transition thermique. Par ailleurs, nous avons rajouté le critère de l'absence de transition structurale au cours de la transition de spin car nous soupçonnons, tel que cela a été observé pour la série  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ , des complications additionnelles dans l'interprétation finale. Nous nous sommes donc tournés vers le complexe  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$  (avec dpp = dipyrido[3,2-a:2',3'-o]phenazine).

Le complexe  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$  a été décrit pour la première fois dans la littérature en 1998 [Zhong, 1998]. L'analyse structurale du composé a révélé à température ambiante un groupe d'espace monoclinique Pn (Figure IV.1). Les molécules y présentent un arrangement en forme de « papillon » avec une conformation *cis* des groupements NCS<sup>-</sup>. Au sein du matériau, ces complexes présentent un fort recouvrement aromatique entre les plateaux phénazines. Cela induit une structuration en « chaîne » de ces molécules, séparées par l'insertion de molécules de pyridine (Figure IV1).



**Figure IV.1:** a) Représentation du complexe  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$ ; b) Arrangement cristallin du complexe  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$ .

Les mesures magnétiques ont mis en évidence l'existence d'une transition thermique avec une hystérèse large d'environ 40 K ( $T_{1/2}(\downarrow) = 123$  K et  $T_{1/2}(\uparrow) = 163$  K) (Figure IV.2). L'année suivante, Yu *et coll.* [Yu, 1999] ont rapporté l'étude de l'état HS métastable de ce composé par trempe thermique. Une expérience proche du T(LIESST) a alors été conduite à la vitesse de 7 K/min, à savoir une vitesse légèrement supérieur au 0,4 K/min usuellement utilisée. Ces auteurs ont ainsi rapporté, très certainement en raison de l'utilisation d'une vitesse de mesure élevée, un recouvrement partiel entre l'état HS métastable, défini par le T(LIESST) et la transition thermique (Figure IV.2).

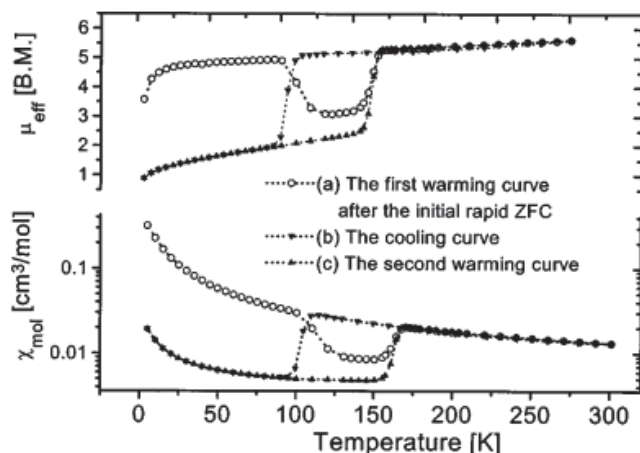


Figure IV.2 : Transition de spin thermique ( $\blacktriangle$ ,  $\blacktriangledown$ ) et étude de l'état HS métastable ( $\circ$ ) du complexe  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$  [Yu, 1999].

Plus récemment, une étude cristallographique en température sur monocristal et sur poudre a été réalisée sur ce matériau [Kusz, 2011]. Sa structure à température ambiante a été réévaluée, montrant une différence avec celle déterminée en 1998 [Zhong, 1998]. Les auteurs ont démontré l'existence d'un axe d'ordre 2, modifiant ainsi le groupe d'espace en P2/n. Les paramètres de maille des phases HS et BS sont présentés dans le Tableau IV.1. Cette étude cristallographique en température a révélé que la transition de spin de ce matériau possédait un caractère isostructural, sans changement de groupe d'espace.

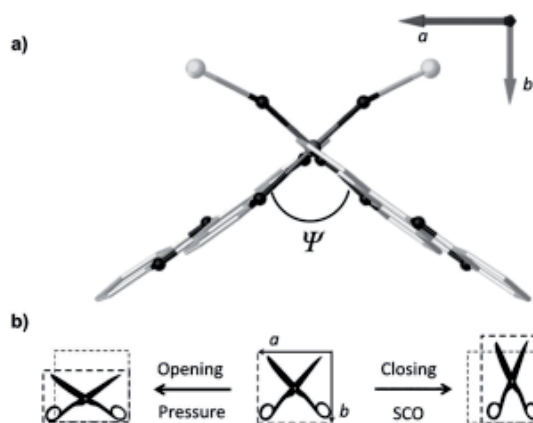
Tableau IV.1 : Paramètres structuraux du complexe  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$  [Kusz, 2011].

Température / K	275	100
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	P2/n	P2/n
a / Å	13,392	12,445
b / Å	8,654	9,654
c / Å	16,300	15,678
$\alpha$ / °	90	90
$\beta$ / °	104,10	108,79
$\gamma$ / °	90	90
Z	2	2

Durant la thèse de T. Palamarciuc [Palamarciuc, 2012] en 2012, l'état HS métastable a été étudié de deux manières différentes par l'intermédiaire des expériences du T(LIESST) et du T(TIESST), en utilisant la vitesse de mesure conventionnelle de 0,4 K/min. Il a ainsi été déterminé un T(LIESST) et un T(TIESST) d'environ 92 K, à savoir légèrement plus faibles que la valeur obtenue par Yu *et coll.* en 1999 [Yu, 1999] du fait de la différence de vitesse de mesure. De plus, une étude cristallographique poussée a permis de déterminer les structures métastables HS à basse température, obtenues par photo-commutation ou par refroidissement rapide. Cette étude a mis en évidence une isostructuralité des structures HS métastables et de la structure HS stable à haute température, avec comme seule différence la contraction thermique de la maille.

Notons enfin l'existence d'une étude cristallographique sous pression sur ce composé [Shepherd, 2012] qui a révélé des effets antagonistes de la pression et de la température. Alors qu'en température une expansion thermique négative (NTE = Negative Thermal Expansion) large pour un composé moléculaire a été observée, la pression induit une compressibilité linéaire négative. Ceci provient d'effets opposés sur la configuration de la molécule. Le complexe  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$  peut

être assimilé à un « ciseau » (Figure IV.3). La transition de spin induit une fermeture de l'angle  $\psi$ , tandis que la pression appliquée induit l'ouverture de cet angle. Le comportement sous pression est donc un équilibre entre l'ouverture de l'angle liée à la pression et la fermeture de cet angle liée à la transition HS  $\rightarrow$  BS. Ceci conduit à une augmentation de pression nécessaire pour faire totalement transiter le matériau dans son état BS à température ambiante (24,8 kbar), par rapport aux pressions habituellement utilisées (10 kbar) [Granier, 1993].



**Figure IV.3 :** Illustration du comportement sous pression et en température du complexe  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$  [Shepherd, 2012].

Ce complexe se présente donc comme un candidat idéal pour étudier le rapprochement entre le T(LIESST) et la transition thermique dans le cas de composés coopératifs, l'écart entre la large hystérèse thermique (40 K) et le T(LIESST) étant de seulement 30 K. De plus, la présence d'une transition thermique isostructurale nous affranchira de comportements atypiques non expliqués comme ceux observés sur les dopages  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{PEA})_2(\text{NCS})_2]$  (Cf. Chapitre III.2). Nous avons donc effectué une série de dilution au manganèse  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$ . Nous avons également étendu notre étude à des dilutions avec le zinc qui devrait exercer une pression interne plus grande (rayon ionique plus petit) que le manganèse. Cela nous permettra non seulement de comparer les dilutions au Mn et au Zn, mais également de confirmer ou infirmer les tendances de faibles dopages sur les paramètres thermodynamiques de plusieurs composés, tel que par exemple l'augmentation du paramètre  $E_a^*$ , que nous avons observé sur les composés  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  (chapitre III.1).

## Chapitre IV.2 : Synthèses et caractérisations

### IV.2.1. Synthèse des matériaux

#### IV.1.2.a. Synthèse du ligand dpp (dpp = dipyrido[3,2-a:2',3'-o]phenazine)

La synthèse du ligand dpp a été décrite pour la première fois dans la littérature en 1970 par Dickeson et Summers [Dickeson, 1970]. Elle consiste à mélanger la 1,10-phénanthroline-5,6-dione avec la 1,2-phénylènediamine en proportion équimolaire (Schéma IV.1) dans une solution d'éthanol chaud (60 °C) durant 1 heure. Après refroidissement du milieu réactionnel, le précipité formé est recristallisé dans de l'éthanol et la poudre blanche légèrement marron est récupérée.

Plus récemment, une autre méthode a été mise au point afin de synthétiser le ligand dpp par voie hydrothermale [Che, 2006]. La synthèse consiste à mélanger la 1,10-phénanthroline-5,6-dione (0,5 g,  $2,4 \cdot 10^{-3}$  mol) avec la 1,2-phénylènediamine en léger excès (0,324 g,  $3 \cdot 10^{-3}$  mol) dans un mélange de 60 mL d'eau et de 10 mL d'éthanol. Le milieu réactionnel est placé dans un réacteur fermé hermétiquement, puis ce dernier est chauffé à 180 °C durant une nuit. La pression atteinte à l'intérieur du réacteur lors de cette synthèse est d'environ 11 bars. Après refroidissement du milieu réactionnel, la poudre marron claire obtenue est filtrée puis recristallisée dans un minimum de méthanol à chaud. Une poudre blanchâtre est finalement récupérée.

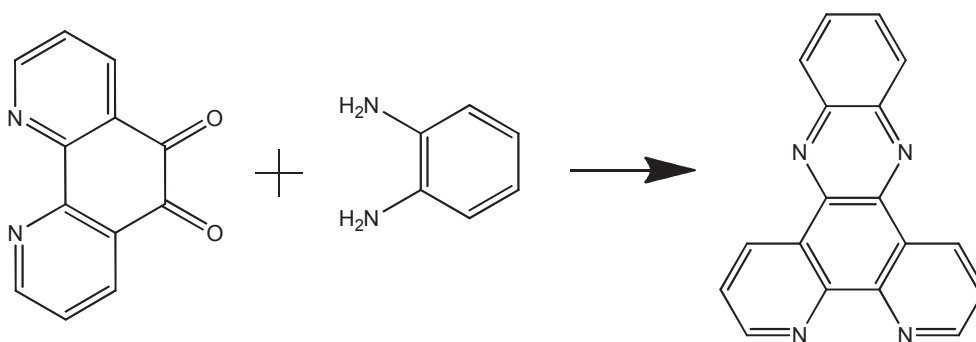


Schéma IV.1 : Schéma de synthèse de la dipyrido[3,2-a:2'3'-o]phenazine (dpp).

Durant sa thèse, T. Palamarciuc [Palamarciuc, 2012] a montré que la synthèse par voie hydrothermale permet d'obtenir des rendements meilleurs et constants au cours des synthèses. Ce constat nous a donc conduits à réaliser les synthèses du ligand suivant cette méthode. Rendement : 78 %. Analyses centésimales : calculées (%) C 76,48 ; H 3,57 ; N 19,85 ; trouvées (%) C 71,29 ; H 4,08 ; N 18,60.

L'écart constaté entre les analyses centésimales calculées et expérimentales peut être expliqué par la présence de réactif phénylènediamine utilisé en léger excès. En effet, malgré l'étape de purification effectuée, il est difficile de purifier le produit final et des traces de réactifs initiaux restent présentes. Cependant, lors de l'étape de complexation, ces impuretés ne seront pas impliquées dans la coordination du métal.

### IV.1.2.b. Synthèse des matériaux $[\text{Fe}_x\text{M}_{(1-x)}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$ avec $\text{M} = \text{Mn}$ et $\text{Zn}$

La synthèse des différents dopages s'effectue sous atmosphère d'azote et consiste à mélanger en proportion souhaitée du chlorure de manganèse ou du chlorure de zinc et du sulfate de fer heptahydraté avec deux équivalents molaires de thiocyanate de potassium (KNCS, 68,7mg,  $7,0 \cdot 10^{-4}$  mol) dans 5 mL de méthanol préalablement distillé. Le précipité blanc formé est filtré, et seul le filtrat est gardé. 1 mL de pyridine est par la suite ajouté au milieu réactionnel. Un précipité jaune de  $[\text{Fe}_x\text{M}_{(1-x)}(\text{py})_4(\text{NCS})_2]$  apparaît instantanément. Le solvant restant est par la suite totalement évaporé. La poudre de  $[\text{Fe}_x\text{M}_{(1-x)}(\text{py})_4(\text{NCS})_2]$  est ensuite dissoute dans 5 mL de pyridine à chaud (85 °C). Deux équivalents molaires de ligand dpp (0,200 g,  $7,0 \cdot 10^{-4}$  mol) dissous dans 6 mL de pyridine à chaud (85 °C) sont ajoutés goutte à goutte dans la solution de complexe métallique. Un précipité violet foncé apparaît instantanément. Après refroidissement du milieu réactionnel, le précipité obtenu est filtré et lavé avec un peu de pyridine froide.

Les différents dopages  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$  (matériaux **1** à **8**) et  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{(1-x)}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$  (matériaux **9** à **11**) ont tous été préparés selon cette même méthode. La détermination de la composition précise des matériaux a été obtenue par analyses centésimales (CHNS). Notons toutefois l'absence d'analyse ICP, cette dernière nécessitant la dissolution totale de l'échantillon avant analyse, ce qui n'a pas pu être réalisée sur nos matériaux. L'ensemble des analyses centésimales est résumé dans les tableaux IV.2 et IV.3 pour les dopages au manganèse et au zinc respectivement.

**Tableau IV.2 :** Analyses centésimales des différentes dilutions  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$  obtenues.

Composé	Calculé (% massique)				Expérimental (% massique)			
	C	H	N	S	C	H	N	S
<b>1</b> : $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$	63,32	3,09	18,89	7,86	63,12	3,11	18,77	8,27
<b>2</b> : $[\text{Fe}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}^1$	63,32	3,09	18,89	7,86	62,82	3,10	18,66	8,27
<b>3</b> : $[\text{Fe}_{0,93}\text{Mn}_{0,07}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}^1$	63,32	3,09	18,89	7,86	62,78	3,13	18,58	8,31
<b>4</b> : $[\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}^1$	63,32	3,09	18,89	7,86	62,57	3,09	18,85	7,81
<b>5</b> : $[\text{Fe}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}^1$	63,32	3,09	18,89	7,86	62,16	2,94	19,16	4,67
<b>6</b> : $[\text{Fe}_{0,82}\text{Mn}_{0,18}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}^1$	63,32	3,09	18,89	7,86	61,58	3,03	18,26	7,96
<b>7</b> : $[\text{Fe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}^1$	63,33	3,09	18,89	7,86	60,41	3,01	17,83	7,71
<b>8</b> : $[\text{Mn}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}^1$	63,39	3,09	18,91	7,87	57,19	2,86	16,65	7,66

<sup>1</sup> : taux de dilution théorique souhaité.

**Tableau IV.3 :** Analyses centésimales des différentes dilutions  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{(1-x)}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$  obtenues.

Composé	Calculé (% massique)				Expérimental (% massique)			
	C	H	N	S	C	H	N	S
<b>9</b> : $[\text{Fe}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}^1$	63,28	3,09	18,88	7,86	63,01	3,06	18,53	7,41
<b>10</b> : $[\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}^1$	63,24	3,09	18,87	7,85	62,92	3,11	18,43	7,76
<b>11</b> : $[\text{Zn}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}^1$	62,58	3,05	18,67	7,92	60,51	2,91	17,86	7,61

<sup>1</sup> : taux de dilution théorique souhaité.



L'ensemble de ces résultats montre un écart, parfois important, entre les analyses élémentaires calculées et les analyses élémentaires expérimentales. Ces écarts peuvent avoir plusieurs origines, comme (i) des problèmes de miscibilité du manganèse dans la phase 100% fer, conduisant à une séparation de phase, (ii) ou encore la présence d'impuretés co-précipitées avec le composé. Afin de répondre à ces questions, des caractérisations microsondes et de diffraction de rayon X sur poudre ont été entreprises.

## IV.2.2. Caractérisation microsonde

Ces caractérisations microsondes ont été effectuées sur l'ensemble des composés au Centre de Caractérisations des Matériaux Avancés (CeCaMA), à l'ICMCB, en collaboration avec Michel LAHAYE. Deux types de mesures ont été enregistrés :

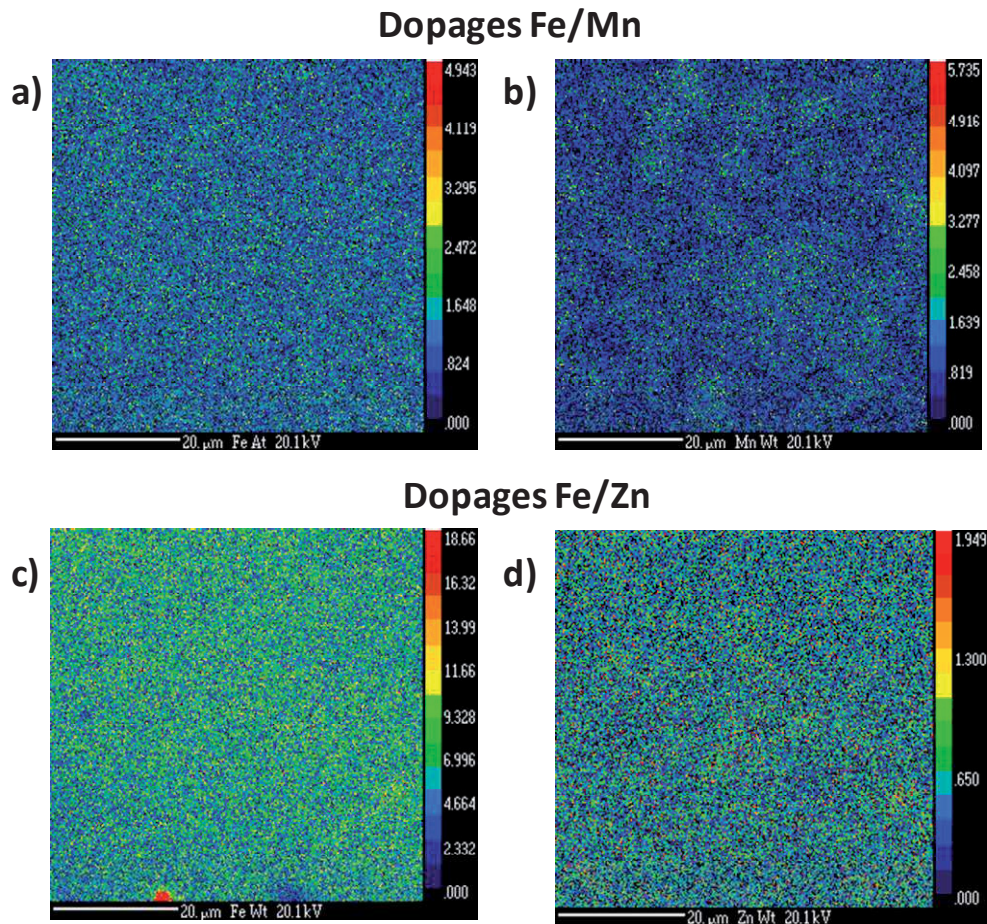
- des cartographies en éléments, afin de vérifier l'homogénéité des différents dopages ainsi que la présence éventuelle d'impuretés,
- des mesures précises de pourcentages massiques des éléments fer et manganèse à différents endroits du matériau, afin de connaître le plus précisément possible la composition.

A titre d'exemple, la figure IV.4 présente des cartographies en Fe, Mn et Zn pour les matériaux **7** et **10**. La répartition en éléments Fe/Mn (a, b) et Fe/Zn (c, d) est homogène sur environ 3000  $\mu\text{m}^2$  pour tous les composés. Cependant, dans certaines zones de l'échantillon, des agrégats fortement concentrés en KCl sont observés (Figure IV.5). Ces zones démontrent la précipitation conjointe de KCl dans le matériau. Plus le taux de dopage augmente, plus la formation de KCl augmente, expliquant ainsi les différences observées dans les analyses élémentaires.

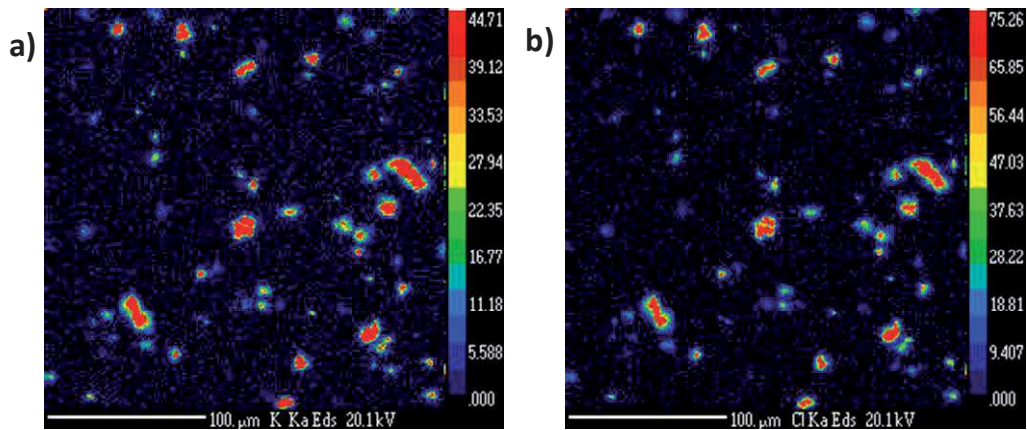
Malgré la présence de ces impuretés, la répartition en métaux Fe, Mn ou Zn est homogène. Ceci nous permet de recalculer le vrai taux de dopage  $x$  des différents matériaux obtenus à l'aide des pourcentages massiques mesurés. Ces résultats sont résumés dans le tableau IV.4 pour les dopages au manganèse (**1-8**) et au zinc (**9-11**). L'écart entre le taux de dilution attendu et le taux de dilution réel obtenu est très léger. La raison de cette différence est très certainement corrélée à des problèmes d'hydratation des sels de fer et manganèse initiaux.

**Tableau IV.4 :** taux de dilution  $x$  [ $\text{Fe}_x\text{M}_{(1-x)}$ ] (avec  $M = \text{Mn}$  ou  $\text{Zn}$ ) souhaités et réellement obtenus pour les différents matériaux.

Composé	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$x$ [ $\text{Fe}_x\text{M}_{(1-x)}$ ] souhaité	1	0,96	0,93	0,9	0,85	0,82	0,8	0	0,95	0,9	0
$x$ [ $\text{Fe}_x\text{M}_{(1-x)}$ ] réel	1	0,98	0,96	0,93	0,9	0,88	0,85	0	0,965	0,92	0



**Figure IV.4** : Répartition du composé **7** des éléments fer (a) et manganèse (b) ; répartition du composé **10** des éléments fer (c) et zinc (d).



**Figure IV.5** : Répartition du composé **7**, des éléments potassium (a) et chlore (b).

Par la suite, nous avons vérifié le caractère isostructural ou non de ces matériaux par diffraction de rayon X sur poudre.

### IV.2.3. Analyse par diffraction de rayon X sur poudre

Nous nous sommes intéressés aux diffractogrammes de rayon X sur poudre afin de vérifier l'isostructuralité entre les différents dopages. Dans un premier temps, nous avons comparé les trois composés purs en fer (**1**), manganèse (**8**) et zinc (**11**).

La structure du composé 100 % fer étant connue, nous avons réalisé des affinements de type Le Bail [*Le Bail, 2005 ; Graveriau, 2012*], afin de vérifier l'isostructuralité entre les cristaux obtenus précédemment [*Kusz, 2011 ; Palamarciuc, 2012 ; Shepherd, 2012*] et les poudres obtenues dans le cadre de ce travail (Figure IV.6). Ce type d'affinement permet également de déterminer les paramètres de maille des différents composés. Le diffractogramme de poudre expérimental s'avère être parfaitement reproduit (Figure IV.6) avec des paramètres de maille (Tableau IV.5) très proches de ceux obtenus sur monocristaux [*Kusz, 2011*] (Tableau IV.1).

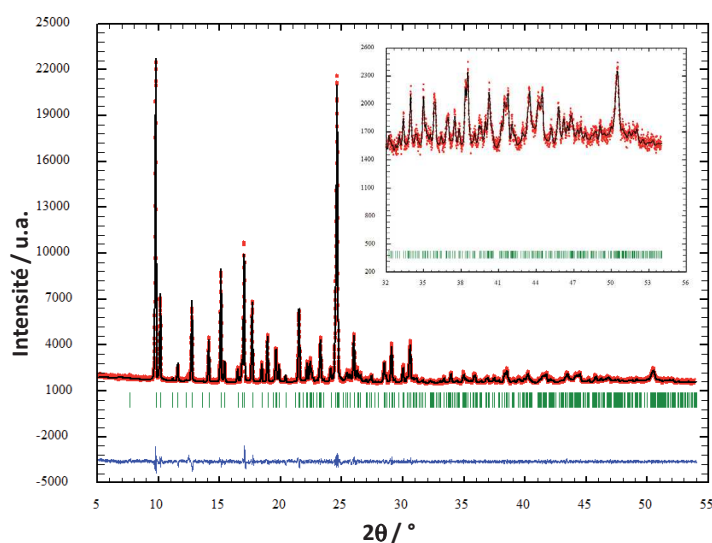


Figure IV.6 : Affinement type Le Bail sur le matériau **1** [ $Fe(dpp)_2(NCS)_2$ ].py

La comparaison des diffractogrammes des matériaux purs en fer (**1**) et en manganèse (**8**) révèle de légères différences (Figure IV.7), à savoir certains pics légèrement décalés vers les bas angles, alors que d'autres sont décalés vers les angles plus importants. L'essai d'affinement du diffractogramme du matériau **8** s'est révélé infructueux, démontrant des différences de structure entre les composés **1** et **8**. Ainsi, une limite de miscibilité du manganèse dans le matériau pur en fer peut être attendue.

Concernant le complexe **11**, 100 % zinc, le diffractogramme est similaire à celui du composé pur en fer (**1**). Un affinement type Le Bail a été réalisé sur ce matériau **11**, donnant des paramètres de maille similaires au composé **1** (Tableau IV.5), démontrant un caractère isostructural entre les matériaux **1** ( $x = 100\%$  fer) et **11** (100 % Zn).

A l'issue de cette étude, nous avons enregistré les diffractogrammes des matériaux dilués. Pour l'ensemble des matériaux dopés respectivement avec du manganèse et du zinc, nous avons observé des diffractogrammes similaires (Figures IV.8a et 8b pour les dopages au manganèse et au zinc respectivement). Ces diffractogrammes ont été affinés et l'ensemble des paramètres est résumé dans le tableau IV.5. Pour l'ensemble des affinements, un bon accord a été obtenu entre les paramètres de maille des matériaux dopés et l'analogue du fer pur. Ceci implique que tous ces matériaux sont isostructuraux.

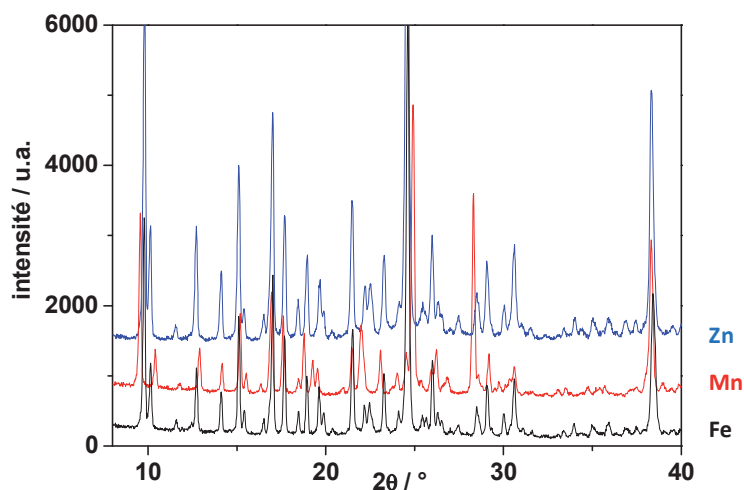


Figure IV.7 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre des matériaux purs en fer (1), en manganèse (8) et en zinc (11).

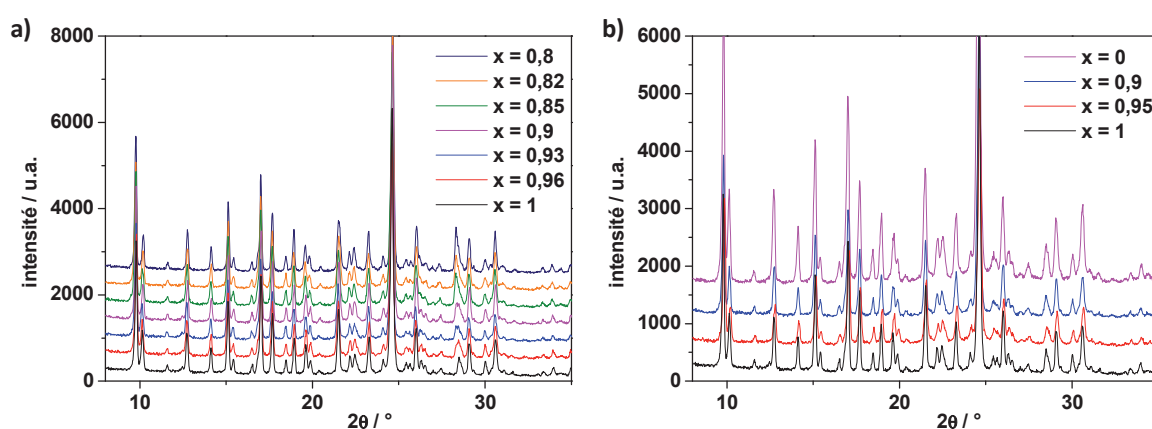


Figure IV.8 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre : a) des dopages  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}^1$  (matériaux 1 à 7) et b) des dopages  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{(1-x)}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}^1$  (matériaux 1, 9, 10 et 11).

Tableau IV.5 : Paramètres de maille des différents dopages Fe/Mn et Fe/Zn déterminés à partir des affinements de type Le Bail.

Composé	$\chi^2$	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)
1 : $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}^1$	2,181	13,396	8,695	16,327	104,09
2 : $[\text{Fe}_{0,98}\text{Mn}_{0,02}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}^1$	2,306	13,381	8,712	16,327	104,09
3 : $[\text{Fe}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}^1$	2,295	13,395	8,709	16,336	104,09
4 : $[\text{Fe}_{0,93}\text{Mn}_{0,07}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}^1$	5,864	13,419	8,701	16,377	104,12
5 : $[\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}^1$	4,49	13,447	8,702	16,394	104,16
6 : $[\text{Fe}_{0,88}\text{Mn}_{0,12}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}^1$	4,43	13,463	8,689	16,399	104,12
7 : $[\text{Fe}_{0,85}\text{Mn}_{0,15}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}^1$	5,511	13,466	8,684	16,398	104,11
8 : $[\text{Mn}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}^1$	-	-	-	-	-
9 : $[\text{Fe}_{0,965}\text{Zn}_{0,035}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}^1$	1,661	13,374	8,710	16,322	104,15
10 : $[\text{Fe}_{0,92}\text{Zn}_{0,08}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}^1$	2,185	13,389	8,712	16,336	104,08
11 : $[\text{Zn}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}^1$	1,925	13,379	8,709	16,297	104,21

Nous avons donc obtenu 6 dopages au manganèse différents (matériaux 2 à 7), et 2 dopages au zinc différents (matériaux 9 et 10), tous isostructuraux avec le matériau pur en fer et homogène en éléments Fe et M (avec M = Mn ou Zn). Ce sont ces matériaux dont nous allons maintenant étudier les propriétés magnétiques et photomagnétiques.

## Chapitre IV.3 : Propriétés magnétiques et photomagnétiques des complexes

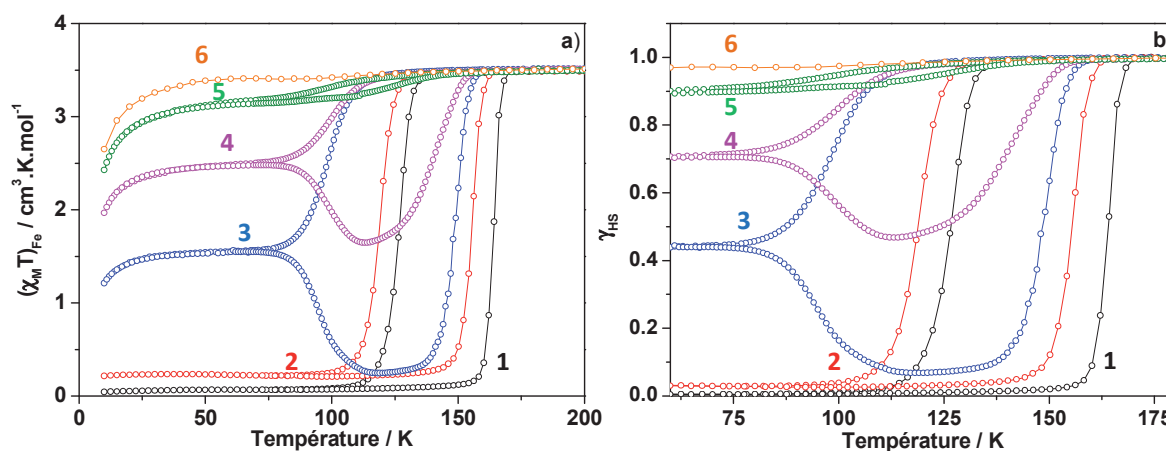
### $[\text{Fe}_x\text{M}_{(1-x)}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$ avec $\text{M} = \text{Mn}$ et $\text{Zn}$

#### IV.3.1. Transition de spin thermique

L'étude des transitions de spin thermiques est réalisée entre 10 K et 200 K à l'aide d'un magnétomètre SQUID, sous un champ magnétique de 10 kOe. La vitesse de mesure est maintenue constante pour chaque composé et égale à 0,4 K/min<sup>7</sup>. Tout comme sur la famille  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  vue dans le chapitre III.1, nous pouvons recalculer  $(\chi_M T)_{\text{Fe}}$  à l'aide de l'équation III.2, ainsi que la fraction HS à l'aide de l'équation III.3.

##### IV.3.1.a. Dopages $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$

La dépendance en température du produit  $(\chi_M T)_{\text{Fe}}$  et  $\gamma_{\text{HS}}$  de la famille  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$  est reportée sur la figure IV.9.



**Figure IV.9 :** a) Evolution du produit  $(\chi_M T)_{\text{Fe}}$  des différents matériaux obtenus en fonction de la température ; b) Evolution de la fraction HS,  $\gamma_{\text{HS}}$ , en fonction de la température, calculée à l'aide de l'équation III.3.

Pour le composé **1** ( $x = 1$ ), la transition thermique rapportée dans la littérature [Yu, 1999 ; Kusz, 2011 ; Palamarciuc, 2012] est retrouvée, à savoir une hystérèse large d'environ 40 K, avec  $T_{1/2}(\downarrow) = 123$  K et  $T_{1/2}(\uparrow) = 163$  K.

<sup>7</sup> Vitesse moyenne obtenue pour une mesure en Settle (Cf. annexe VI.1).

Concernant les matériaux dilués, nous observons un comportement similaire à celui de la famille  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ , à savoir :

- Un décalage des températures de transition et de l'hystérèse thermique vers les basses températures dû à des pressions internes négatives exercées par l'ion dopant de plus gros volume que le fer dans son état HS ;
- Une fraction HS non nulle à basse température à partir de 4 % de manganèse provenant soit d'effets de pression interne soit d'effets cinétiques, conséquence d'un recouvrement effectif entre l'état HS métastable et l'état HS stable.

Cette dernière hypothèse est tout à fait envisageable malgré le faible taux de dopage obtenu au sein de ces matériaux. Ceci est lié en réalité au faible écart de température initiale entre le T(LIESST) et la transition thermique pour le composé pur, d'où dès l'insertion d'une faible proportion de Mn, on constate un recouvrement entre les deux états HS.

De plus, nous retrouvons dans cette étude la forme caractéristique de l'hystérèse associée au recouvrement sur les dopages  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  (chapitre III.1) – à savoir une fraction HS non nulle à basse température et une diminution de cette fraction HS lors de la remontée en température. Cette forme caractéristique est en faveur du recouvrement entre l'état HS métastable et l'état HS stable.

Enfin, on observe sur la figure IV.9a, pour les composés **3** ( $x = 0,96$ ), **4** ( $x = 0,93$ ), **5** ( $x = 0,9$ ) et **6** ( $x = 0,88$ ) une diminution de la valeur  $(\chi_{\text{M}}T)_{\text{Fe}}$  à basse température (inférieure à 50 K). Cette diminution observée à très basse température ne peut être attribuée à un changement d'état de spin du matériau. Elle traduit en réalité l'éclatement en champ nul de l'état fondamental.

#### IV.3.1.b. Dopages $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{(1-x)}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2].\text{py}$

Tout comme pour les dopages au manganèse, il est possible de calculer  $(\chi_{\text{M}}T)_{\text{Fe}}$  à l'aide de l'équation III.2. L'unique différence est la contribution du Zn(II) diamagnétique ( $(\chi_{\text{M}}T)_{\text{Zn}} = 0 \text{ cm}^3.\text{K}.\text{mol}^{-1}$ ). Dans ce cas, seule la contribution du fer est mesurée. La fraction HS est obtenue à partir de l'équation III.3 et présentée sur la Figure IV.10.

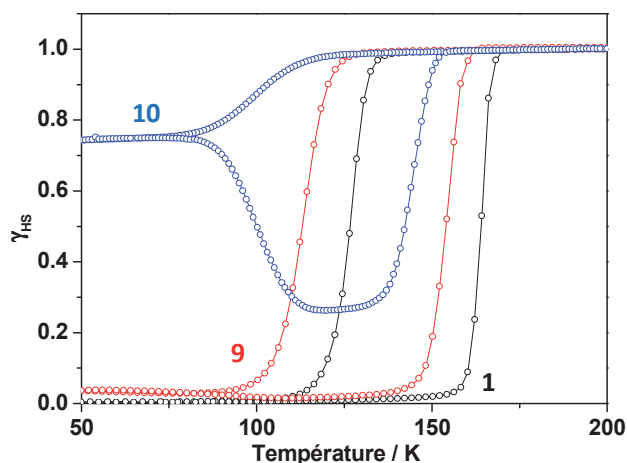


Figure IV.10 : Transition de spin thermique des dopages  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{(1-x)}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2].\text{py}$  pour les matériaux **1** ( $\circ$ ) ( $x = 1$ ), **9** ( $\circ$ ) ( $x = 0,965$ ) et **10** ( $\circ$ ) ( $x = 0,92$ ).

On peut noter, à l'identique des dopages au manganèse, une diminution des températures de transition avec l'augmentation du dopage, et l'apparition d'un résidu HS à basse température. Le composé **9** (3,5 % de zinc) présente une transition de spin complète tandis que le composé **3** (4 % de Mn) qui a un niveau de dilution au manganèse très proche du **9**, présente un fort résidu. En conclusion, en accord avec le fait que le zinc qui a un rayon ionique moindre que celui du manganèse, l'effet de pression interne est amoindri et l'état HS moins favorisé.

Différentes expériences ont par la suite été réalisées sur les composés dilués en zinc et manganèse afin de caractériser le recouvrement. Les études cinétiques de l'hystérèse thermique et de l'état HS métastable ont été approfondies par rapport aux études précédentes.

### **IV.3.2. Etude de l'hystérèse thermique des dopages** **[Fe<sub>x</sub>Mn<sub>(1-x)</sub>(dpp)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>].py**

Pour des raisons de temps de mesure, seuls les dopages au manganèse ont fait l'objet d'une étude cinétique au sein de l'hystérèse thermique.

#### **IV.3.2.a. Effet de vitesse sur la transition thermique**

La présence d'effets cinétiques sur l'hystérèse thermique a tout d'abord été explorée en faisant varier la vitesse de mesure, à savoir vitesse de balayage en température variant entre 0,4 K/min et 10 K/min<sup>8</sup>. Les composés étudiés sont les analogues **3** (x = 0,96) et **4** (x = 0,93) (Figure IV.11) pour lesquels la forme particulière d'hystérèse a été décrite.

Nous constatons sur la figure IV.11 que l'hystérèse obtenue avec la vitesse de balayage en température de 0,4 K/min est semblable à celle obtenue avec un protocole de mesure en settle, c'est-à-dire où la température est fixée pour prendre la mesure. En effet, la forme de l'hystérèse est identique, avec une fraction HS non nulle à basse température (mais légèrement plus grande en mode balayage), et une diminution de cette fraction HS lors de la remontée en température.

Concernant les différentes vitesses de balayage utilisées, nous remarquons leur forte influence sur l'allure de l'hystérèse. En effet, la fraction HS piégée à basse température lors de la descente en température augmente avec la vitesse de mesure. De même, le minimum de la courbe de remontée en température se positionne à des valeurs de fraction HS de plus en plus grandes. Cette constatation confirme le rapprochement entre les deux états HS stable et métastable. Plus le balayage est rapide, plus l'équilibre de population des états HS et BS est en faveur de l'état HS. En augmentant la vitesse de mesure à 10 K/min, il est même possible de faire disparaître totalement la transition thermique sur les deux composés étudiés.

---

<sup>8</sup> : Vitesses obtenues pour des mesures faites en sweep (Cf. Annexes VI.1)

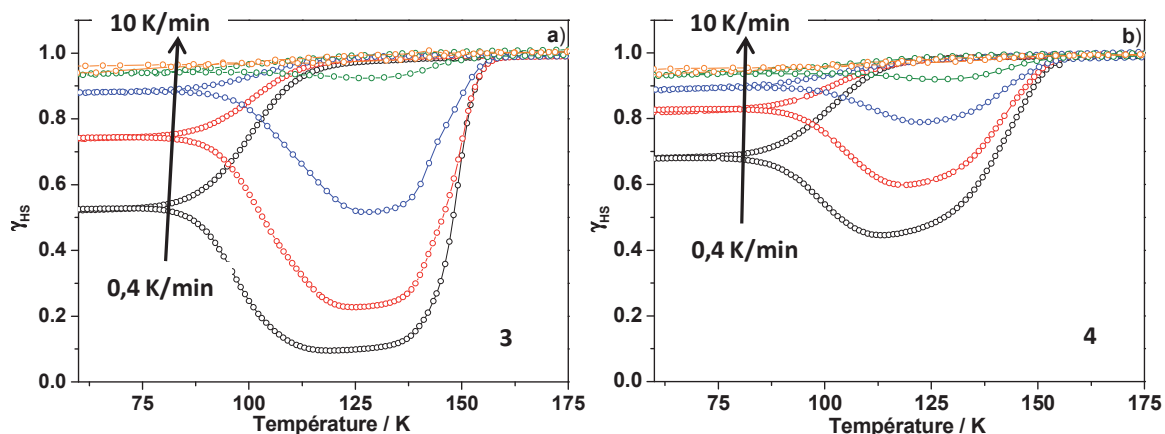


Figure IV.11 : a) Effet de vitesse réalisé sur la transition thermique du composé **3** ( $x = 0,96$ ), à 0,4 K/min ( $\circ$ ), 1 K/min ( $\circ$ ), 2 K/min ( $\circ$ ), 5 K/min ( $\circ$ ) et 10 K/min ( $\circ$ ); b) Effet de vitesse réalisé sur la transition thermique du composé **4** ( $x = 0,93$ ), à 0,4 K/min ( $\circ$ ), 1 K/min ( $\circ$ ), 2 K/min ( $\circ$ ), 5 K/min ( $\circ$ ) et 10 K/min ( $\circ$ ).

#### IV.3.2.b. Mise en évidence de l'hystérèse quasi-statique

L'hystérèse quasi-statique peut être enregistrée par le suivi des propriétés à une vitesse extrêmement lente. Nous avons choisi des mesures de cinétiques de relaxation à différentes températures dans la gamme de la transition thermique. Puis, à partir des états stationnaires atteints de chaque cinétique, nous avons reconstitué la forme de l'hystérèse quasi-statique. A titre d'exemple, la figure IV.12 montre une cinétique à 100 K. L'échantillon est refroidi rapidement de 200 K à 100 K, température à laquelle la cinétique est enregistrée. La courbe de cinétique passe en dessous de la courbe de l'hystérèse thermique dynamique jusqu'à relaxer totalement. En renouvelant cette opération à différentes températures, il est possible d'atteindre un point d'équilibre, à savoir un point pour lequel la fraction HS ne varie plus au cours du temps (Figure IV.12). A l'aide de ces points stationnaires atteints à différentes températures, nous retraçons l'hystérèse quasi-statique des composés **3** ( $x = 0,96$ ), **4** ( $x = 0,93$ ) et **5** ( $x = 0,9$ ) (Figure IV.13). Cette hystérèse quasi-statique est plus étroite que l'hystérèse obtenue avec une mesure à une vitesse de 0,4 K/min. De plus, nous remarquons que cette nouvelle hystérèse quasi-statique possède un caractère de plus en plus graduel et dissymétrique lorsque  $x$  diminue. Ce caractère de plus en plus graduel provient probablement de la présence de défauts associés aux dopages comme nous l'avons déjà souligné pour les composés  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  dans le chapitre III.1. Nous constatons par ailleurs la présence d'un résidu HS à basse température pour les composés **4** et **5**, qui est totalement effacé dans le composé **3**, et cela même si le temps de mesure est très long. L'ensemble de ces expériences démontre que le résidu naturellement enregistré à basse température au cours d'un traitement « classique » à 0,4 K/min à deux origines. La première est un aspect cinétique, dont on peut s'affranchir avec des temps de mesure très longs. L'autre provient sûrement de l'effet de pression interne de l'ion Mn qui stabilise une maille de plus grand volume et donc d'état HS.



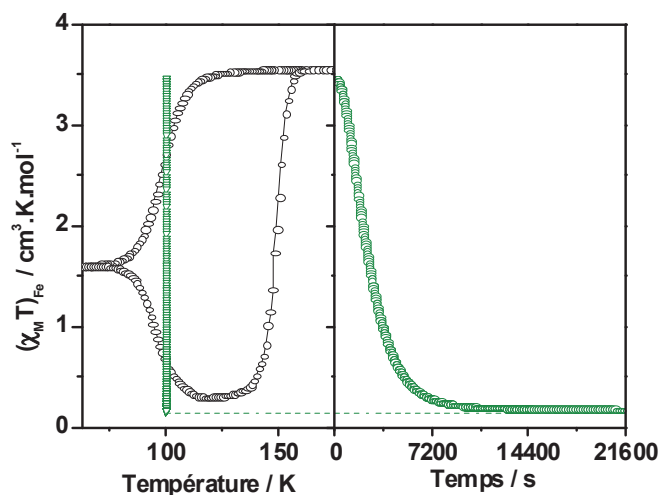


Figure IV.12 : Cinétique de relaxation à 100 K de l'état HS métastable du composé **3** ( $x = 0,96$ ).

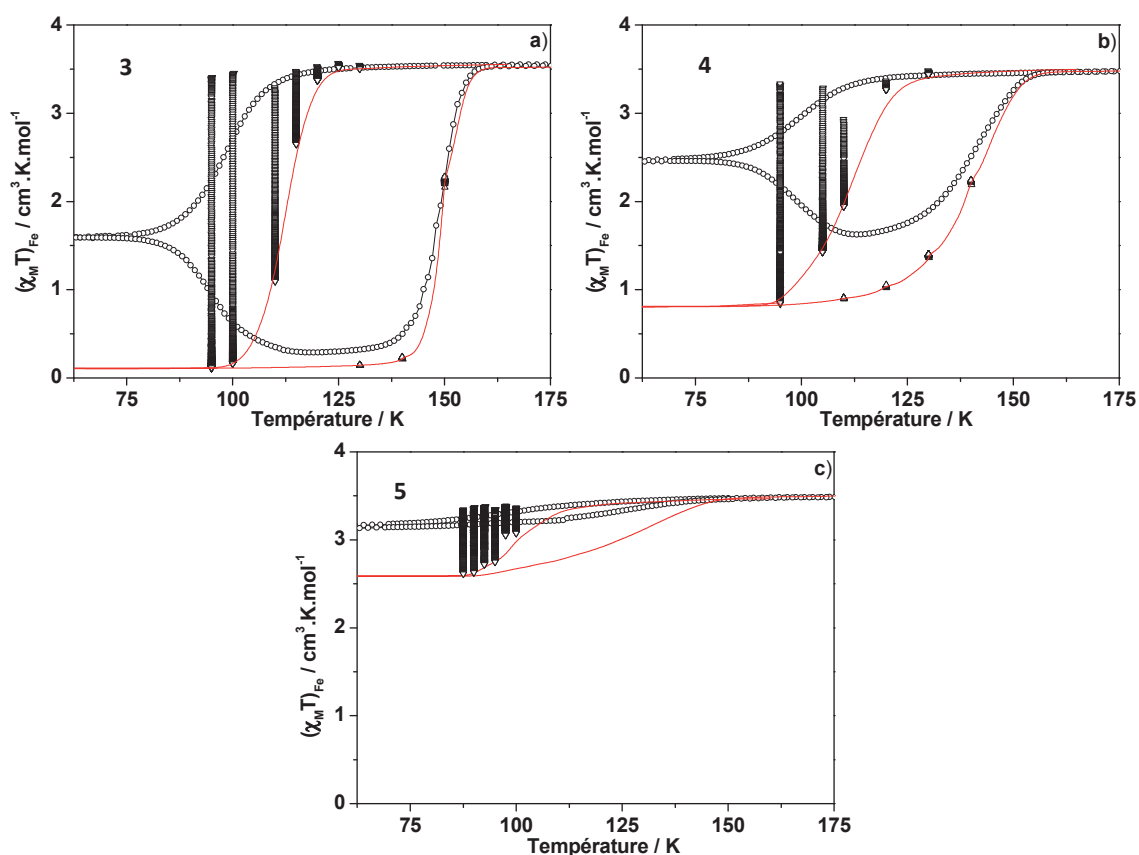
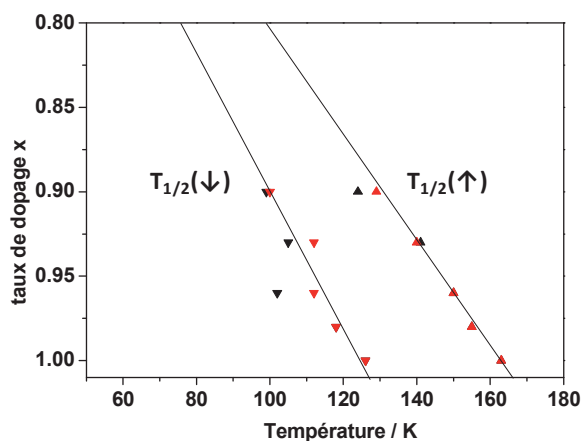


Figure IV.13 : Hystérèses quasi-statiques des composés **3** ( $x = 0,96$ ) (a), **4** ( $x = 0,93$ ) (b) et **5** ( $x = 0,9$ ) (c).

Il est intéressant de constater une dissymétrie croissante de l'hystérèse quasi-statique avec le taux de dopage. La branche de remontée est par ailleurs plus graduelle que la branche de descente. On constate également que  $T_{1/2}(\uparrow)$  reste quasiment inchangée entre les hystérèses dynamiques et quasi-statiques alors que  $T_{1/2}(\downarrow)$  est fortement affectée par la cinétique. La figure IV.14 rapporte les températures de transition sur le diagramme de phase. Nous constatons une diminution des températures de transition avec l'augmentation du taux de dopage. Ce résultat est en accord avec l'influence de la pression interne rapportée dans la littérature qui stabilise l'état de plus gros volume. De plus, la largeur de l'hystérèse quasi-statique diminue elle aussi en accord avec la rupture des interactions coopératives provoquée par la dilution.



**Figure IV.14 :** Températures de transition en fonction du taux de dopage  $x$  (Hystérèse apparente à 0,4 K/min  $\blacktriangle$  :  $T_{1/2}(\uparrow)$ ,  $\blacktriangledown$  :  $T_{1/2}(\downarrow)$ ; Hystérèse quasi statique :  $\blacktriangle$  :  $T_{1/2}(\uparrow)$ ,  $\blacktriangledown$  :  $T_{1/2}(\downarrow)$ ). Les lignes noires représentent la prolongation des températures de transition en fonction du taux de dopage.

La présence d'hystérèses dynamique et quasi-statique fortement influencées par la vitesse de mesure nous indique que le recouvrement entre l'état HS métastable à basse température et l'état HS métastable de l'hystérèse est effectif. De plus, ce recouvrement a été étendu par rapport à la famille  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  (chapitre III.1) puisque les composés **6** et **7** ne présentent pas de transition de spin. Ce qui est remarquable également sur ces deux composés HS, c'est que quelque soit la température à laquelle on se positionne, il n'y a aucun effet cinétique sur cet état HS. Ceci est vraiment en faveur d'une rencontre entre la zone HS métastable de l'hystérèse et celle à basse température. Afin de mettre en évidence ce recouvrement, nous avons étudié l'état HS métastable par l'intermédiaire de l'expérience du T(TIESST) et du T(LIESST).

### IV.3.3. Etude de l'état HS métastable

L'étude de l'état HS photo-induit a été réalisée uniquement sur les dopages au manganèse. Les dopages au zinc ont fait l'objet d'une étude de l'état HS trempé thermiquement.

#### IV.3.3.a. Expériences du T(LIESST) et du T(TIESST)

##### i) Dopages $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2].\text{py}$

L'état HS métastable a dans un premier temps été étudié par l'intermédiaire des expériences du T(TIESST) et du T(LIESST) (figure IV.15).

Sur la figure IV.15a, nous retrouvons les courbes de T(TIESST) et de T(LIESST) du composé à 100 % fer, en bon accord avec les résultats décrits dans la littérature pour le composé pur [Palamarciuc, 2012]. Pour les composés dilués, nous remarquons le rapprochement entre l'hystérèse thermique et la courbe de T(TIESST)/T(LIESST), et un début de recouvrement à partir de 4 % de manganèse (matériau **3**). Ce recouvrement devient de plus en plus efficace lorsque le taux de dilution augmente.

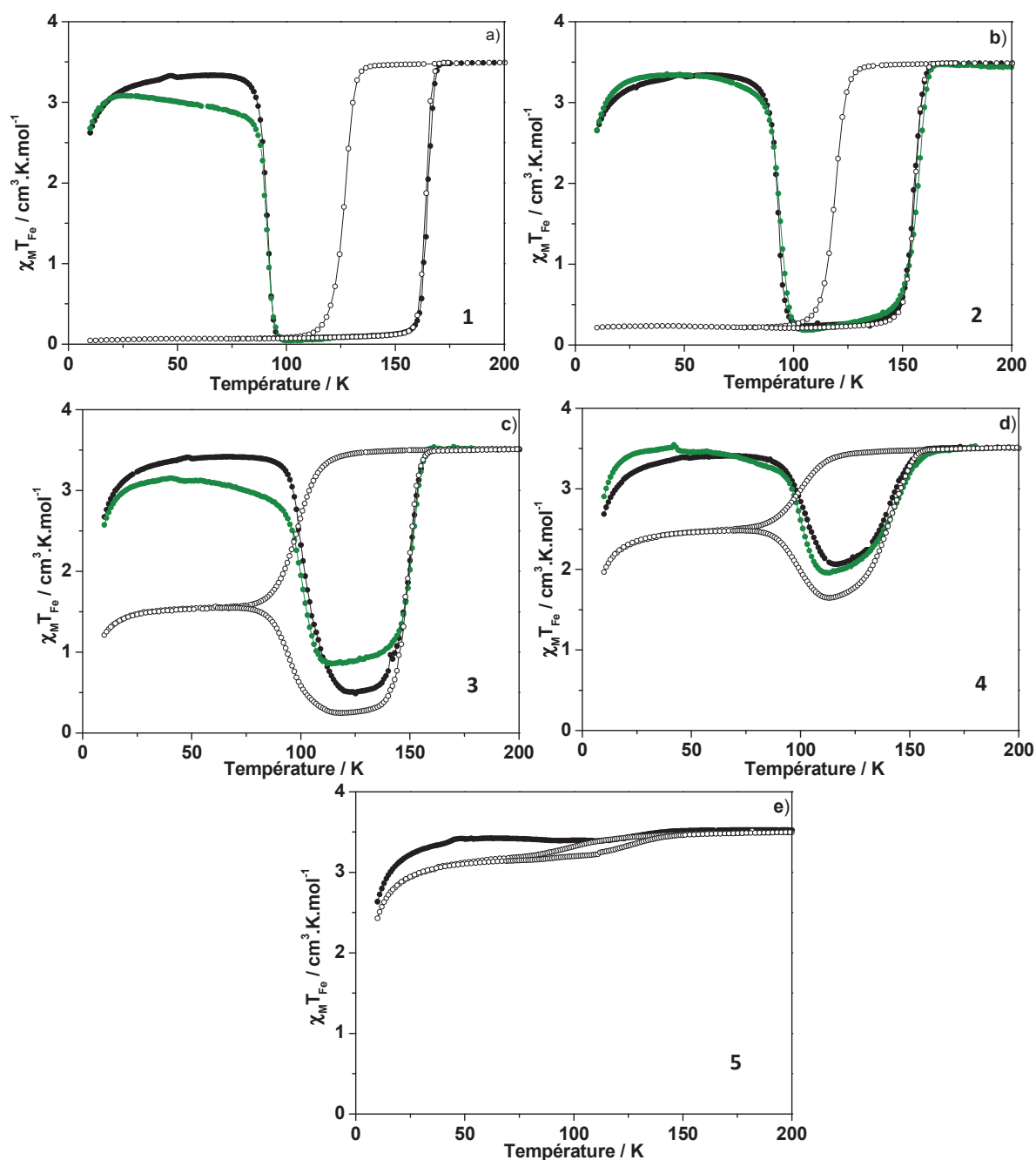
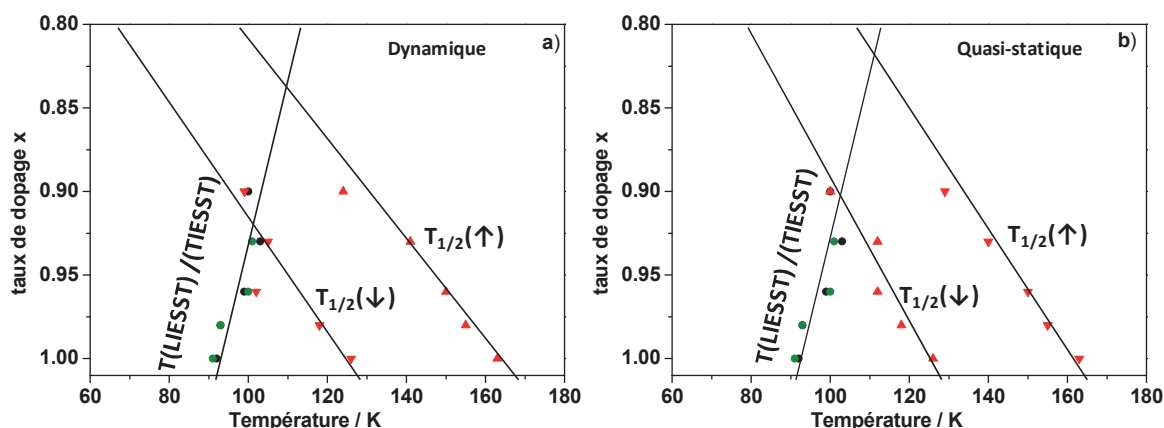


Figure IV.15 : Courbe de  $T(\text{TIESST})$  (●),  $T(\text{LIESST})$  (●) et transition thermique (○) des composés **1** ( $x = 1$ ) (a), **2** ( $x = 0,98$ ) (b), **3** ( $x = 0,96$ ) (c), **4** ( $x = 0,93$ ) (d), et **5** ( $x = 0,9$ ) (e).

Les différentes températures  $T(\text{TIESST})$  et  $T(\text{LIESST})$  sont reportées sur le diagramme de phase (Figure IV.16). Ces températures sont obtenues à partir du minimum de la dérivé  $\partial(\chi_M T)/\partial T$ . Dans un objectif de comparaison rigoureuse, nous avons décidé de présenter les différentes températures enregistrées à la même vitesse de mesure de 0,4 K/min que se soit pour la mesure du  $T(\text{LIESST})$  ou pour celle des transitions thermiques (Figure IV.16a). Le décalage de l'hystérèse thermique vers les basses températures ainsi que l'augmentation des  $T(\text{LIESST})$  et  $T(\text{TIESST})$  lorsque la dilution augmente apparaissent clairement sur ce diagramme. Dans les conditions de mesure précisées plus haut, nous remarquons que le  $T(\text{LIESST})$  croise la branche de descente de l'hystérèse thermique pour un taux de dilution de 8 % de manganèse.

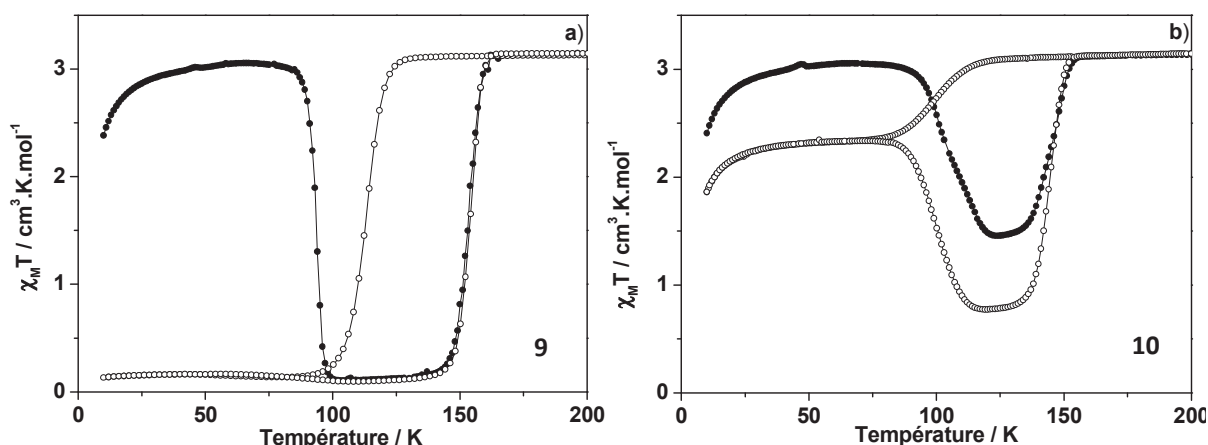


**Figure IV.16 :** Températures de transition obtenues à une vitesse de mesure de 0,4 K/min en fonction du taux de dopage  $x$ , a) ● : température de T(TIESST) ; ● : température de T(LIESST); transition thermique : ▲ :  $T_{1/2}(\uparrow)$ , ▼ :  $T_{1/2}(\downarrow)$ ; b) ● : Température de T(TIESST) et ● : température de T(LIESST); hystérèse quasi-statique : ▲ :  $T_{1/2}(\uparrow)$ , ▼ :  $T_{1/2}(\downarrow)$ . Les lignes noires représentent la prolongation des températures de transition en fonction du taux de dopage.

La figure IV.16b représente le même graphe avec les températures de transition des hystérèses quasi-statiques. Le croisement apparaît dans ce cas au-delà de 10 % de manganèse. Cette constatation est en bon accord avec les mesures réalisées sur les matériaux **6** (12 %) et **7** (15 %). En effet, l'état HS de ces deux matériaux est observé sur tout l'intervalle de température. Cette parfaite adéquation démontre que l'absence de transition est donc bien liée à un recouvrement entre les températures T(TIESST) et la transition thermique. Par ailleurs, on constate que l'utilisation des températures de l'hystérèse quasi-statique permet une meilleure description de la réalité.

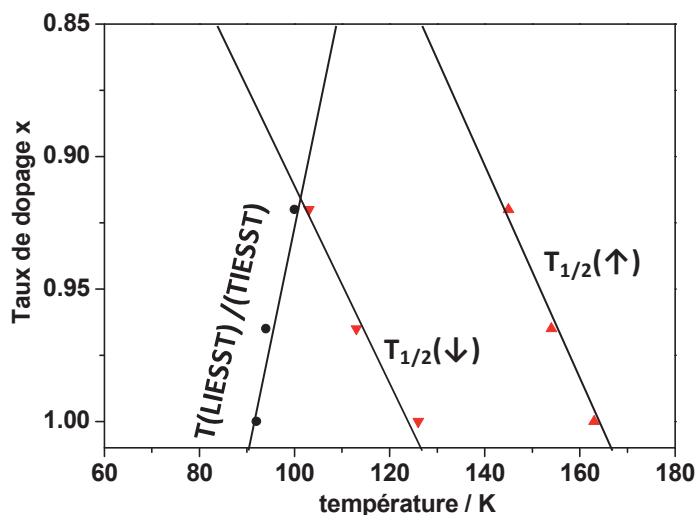
### ii) Dopages $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{(1-x)}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$

Les courbes T(TIESST) des dopages au zinc sont présentées en figure IV.17. Notons un effet similaire au dopage au manganèse, à savoir un rapprochement du T(TIESST) et de l'hystérèse thermique avec l'augmentation du taux de dopage ainsi qu'un début de recouvrement pour le matériau à **10** (8 % de zinc).



**Figure IV.17 :** Courbes de T(TIESST) (●) et transition thermique (○) du composé **9** ( $x = 0,965$ ) (a) et du composé **10** ( $x = 0,92$ ) (b).

En traçant l'évolution des températures de transition, ainsi que des températures de T(TIESST) obtenues pour ces trois matériaux sur un diagramme de phase (Figure IV.18), nous retrouvons le rapprochement  $T(\text{TIESST}) / T_{1/2}$  avec un recouvrement prédit à partir d'environ 8/9 % de zinc. Bien entendu, ceci ne représente qu'une approche qualitative car seule l'étude des hystérèses quasi-statiques permet d'accéder à une réelle description.



**Figure IV.18 :** Températures de transition en fonction du taux de dopage  $x$  (● : Température de T(TIESST); transition thermique : ▲ :  $T_{1/2}(\uparrow)$ , ▼ :  $T_{1/2}(\downarrow)$  pour une vitesse de 0,4 K/min). Les lignes noires représentent la prolongation des températures de transition en fonction du taux de dopage.

#### IV.3.3.b. Effet de vitesse sur le T(TIESST)

Nous savons que les mesures du T(LIESST) et du T(TIESST) sont affectées par la cinétique de mesure (cf partie I) [Létard, 2006] puisqu'elles rendent compte de la durée de vie de l'état HS métastable. Nous avons également démontré dans la famille du  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  que la vitesse de mesure du T(TIESST) permet d'affecter la température de rencontre avec l'hystérèse thermique (cf partie III). Nous avons également mené cette étude sur les composés  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{dpp})_2](\text{NCS})_2 \cdot \text{py}$  en fonction du taux de dilution. La figure IV.19 présente les mesures du T(TIESST) des composés **1** à **4** à différentes vitesses.

Nous pouvons remarquer sur la figure IV.19a, l'influence de la vitesse de mesure entre 0,4 et 10 K/min<sup>9</sup> sur le T(TIESST) du composé pur. Une variation de 92 K à 116 K du T(TIESST) est observée. De plus, à 10K/min, la relaxation de l'état métastable HS s'effectue en partie dans le cycle d'hystérèse thermique statique. La remontée en température jusqu'à 175 K suit la branche montante de l'hystérèse. Concernant les matériaux dilués, dès 2 % de manganèse, un recouvrement entre la courbe du T(TIESST) et l'hystérèse thermique est mis en évidence au-delà d'une vitesse de 2 K/min. Ce recouvrement affecte l'allure de la courbe du T(TIESST) qui présente un minimum correspondant à l'équilibre HS  $\leftrightarrow$  BS à la vitesse donnée de plus en plus élevée. Ainsi, plus le balayage en température est rapide, plus le nombre de molécules qui restent bloquées dans l'état HS augmente. Pour les composés **3** et **4** cela implique que dès la vitesse de 5 K/min, la transition de spin n'est plus observée et seul l'état HS est enregistré. De plus, nous constatons que dès lors qu'une rencontre entre le T(TIESST) et l'hystérèse est effective, la courbe du T(TIESST) ne suit plus la branche de remontée en température de l'hystérèse.

<sup>9</sup> Vitesses obtenues pour des mesures faites en sweep (Cf. Annexes VI.1)

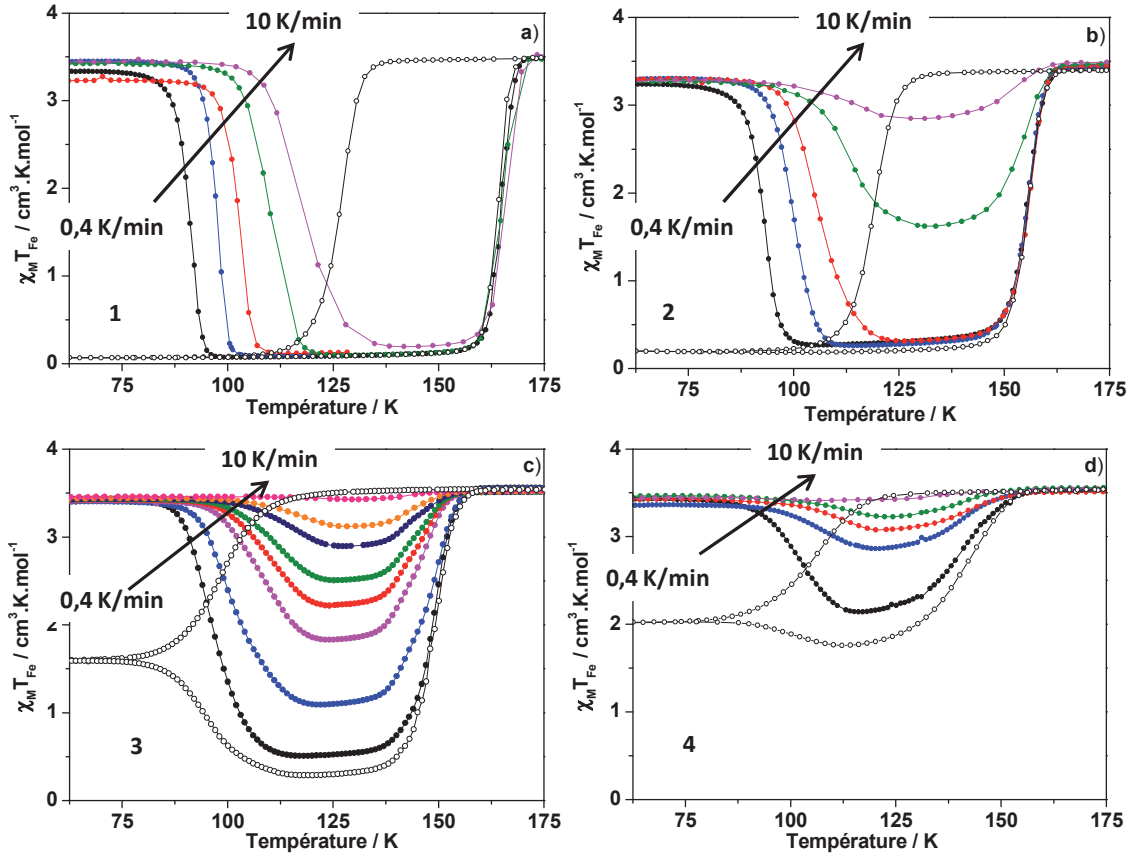


Figure IV.19 : effet de la vitesse de mesure sur la courbe du T(LIESST) des composés 1 (a) (● : 0,4 K/min ; ● : 1 K/min ; ● : 2 K/min ; ● : 5 K/min ; ● : 10 K/min), 2 (b) (● : 0,4 K/min ; ● : 1 K/min ; ● : 2 K/min ; ● : 5 K/min ; ● : 10 K/min), 3 (c) (● : 0,2 K/min ; ● : 0,4 K/min ; ● : 0,6 K/min ; ● : 0,8 K/min ; ● : 1 K/min ; ● : 1,5 K/min ; ● : 2 K/min ; ● : 5 K/min), et 4 (d) (● : 0,4 K/min ; ● : 1 K/min ; ● : 1,5 K/min ; ● : 2 K/min ; ● : 5 K/min)

Finalement, si l'on trace la valeur du T(LIESST) en fonction de la vitesse de mesure pour les différents composés (Figure IV.20), nous constatons une évolution linéaire en fonction du logarithme de la vitesse. La pente de cette relation linéaire est similaire pour l'ensemble des composés et égale à 8 K. De plus, globalement, pour une vitesse donnée, le T(LIESST) augmente avec la dilution, quelque soit la vitesse. L'ensemble des résultats est en accord avec le diagramme de phase (Figure IV.16).

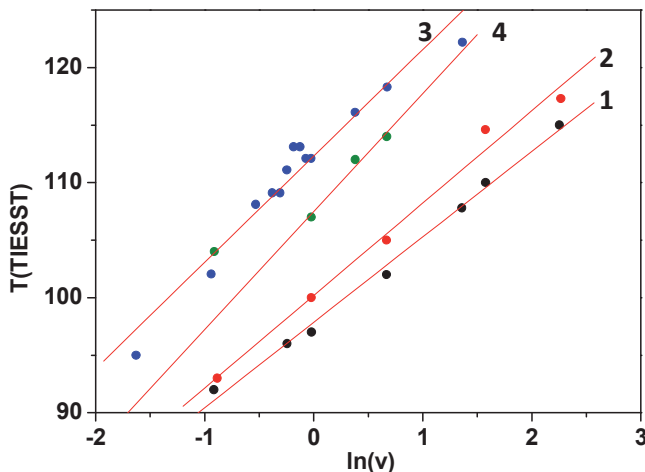


Figure IV.20 : Evolution des températures T(LIESST) en fonction du logarithme de la vitesse de mesure pour les composés 1 (●), 2 (●), 3 (●), et 4 (●).

### IV.3.3.c. Cinétiques de relaxation HS → BS

#### i) Dopages $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2].\text{py}$

Nous avons comparé les cinétiques de l'état photo-induit avec celles de l'état HS trempé. Ces cinétiques sont reportées sur la figure IV.21. Nous constatons que le comportement expérimental dévie d'une loi simplement exponentielle.

Cependant, tout comme les cinétiques obtenues sur les dopages  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  décrits dans la partie précédente, nous ne pouvons pas utiliser le modèle de relaxation sigmoïdale classique [Hauser, 1992]. Nous avons donc utilisé l'équation maîtresse macroscopique décrite en partie I.2.3 en introduisant une distribution  $\sigma$  d'énergie d'activation pour rendre compte de la présence de défauts liés au dopage au manganèse. La justification d'utilisation de ce modèle ayant déjà été décrite dans le chapitre III.1, nous n'allons pas la redétailler ici. L'ensemble des simulations des cinétiques de relaxation trempées et photo-induites est présenté en figure IV.21. Un bon accord entre les modélisations et les courbes expérimentales est observé sur les composés **1** à **3**. Un décalage aux temps longs peut être noté sur les modélisations des cinétiques du composé **4**. Cependant, du fait de la bonne adéquation de ces simulations aux temps courts, ces dernières nous ont permis de retirer les différents paramètres thermodynamiques.

Les tracés de  $\ln(k_{\text{HL}})$  en fonction de l'inverse de la température sont présentés en figure IV.22. Les paramètres thermodynamiques déduits sont rassemblés dans les tableaux IV.6 et IV.7 pour les cinétiques trempées et photo-induites respectivement.

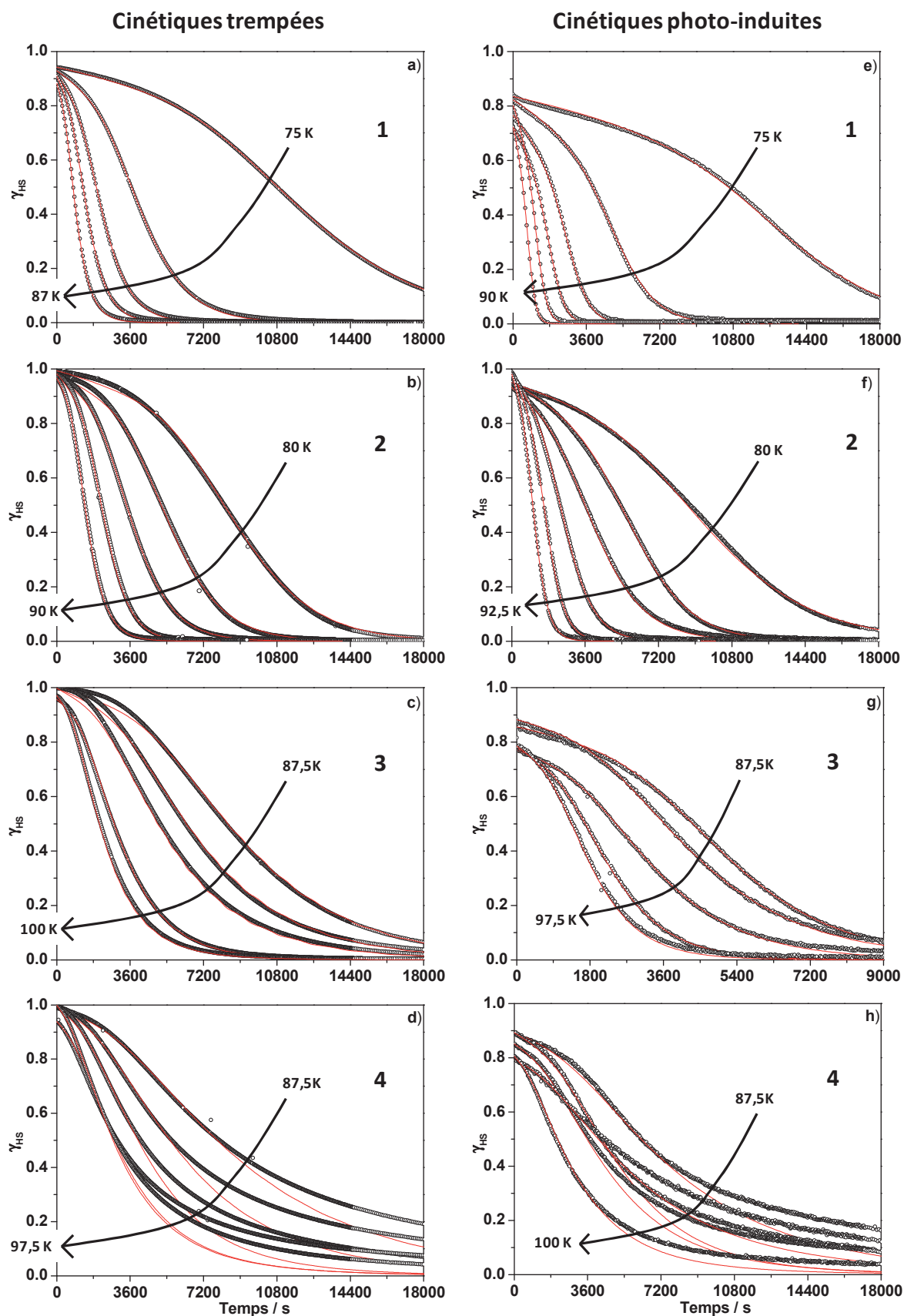
**Tableau IV.6 :** Paramètres thermodynamiques déterminés à partir des cinétiques de l'état HS refroidi rapidement pour les dopages  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2].\text{py}$ .

Composé	x	$E_a$ (cm <sup>-1</sup> )	$E_a^*$ (cm <sup>-1</sup> )	$k_\infty$ (s <sup>-1</sup> )	$\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )
<b>1</b>	1	935	290	723	22
<b>2</b>	0,98	885	350	152	29
<b>3</b>	0,96	745	380	4,07	46
<b>4</b>	0,93	710	300	3,07	57
<b>5</b>	0,9	-	-	-	-

**Tableau IV.7 :** Paramètres thermodynamiques déterminés à partir des cinétiques photo-induites pour les dopages  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2].\text{py}$ .

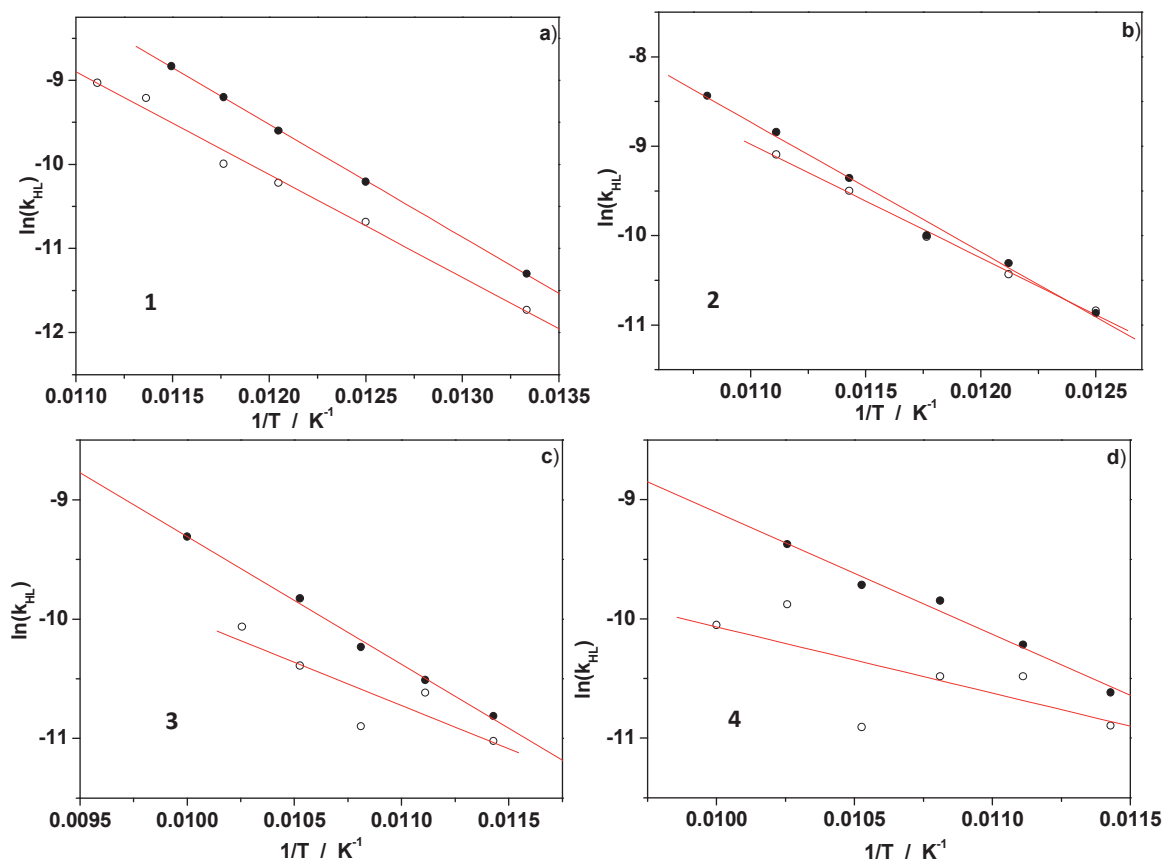
Composé	x	$E_a$ (cm <sup>-1</sup> )	$E_a^*$ (cm <sup>-1</sup> )	$k_\infty$ (s <sup>-1</sup> )	$\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )
<b>1</b>	1	880	290	160	18
<b>2</b>	0,98	910	330	213	27
<b>3</b>	0,96	480	375	0,04	38
<b>4</b>	0,93	280	310	0,001	55
<b>5</b>	0,9	-	-	-	-

Les tableaux IV.6 et IV.7 montrent une évolution des différents paramètres thermodynamiques en fonction du taux de dopage similaire pour la phase photo-induite et la phase refroidie rapidement. Cependant, comme l'illustre la figure IV.22, la détermination de ces paramètres est beaucoup plus sujette à l'incertitude avec les données expérimentales issues des cinétiques photo-induites (distribution de points plus grande) que de l'état trempé. Quoi qu'il en est, ceci peut expliquer certaines différences de paramètres entre les tableaux IV.6 et IV.7, mais n'enlève en rien les tendances observées.



**Figure IV.21 :** Cinétiques de relaxation trempées expérimentales (o) et modélisées (ligne rouge) pour les composés **1** ( $x = 1$ ) (a), **2** ( $x = 0,98$ ) (b), **3** ( $x = 0,96$ ) (c), et **4** ( $x = 0,93$ ) (d); Cinétiques de relaxation photo-induites expérimentales (o) et modélisées (ligne rouge) pour les composés **1** ( $x = 1$ ) (e), **2** ( $x = 0,98$ ) (e), **3** ( $x = 0,96$ ) (g), et **4** ( $x = 0,93$ ) (h).





**Figure IV.22 :** Variation du  $\ln(k_{HL})$  en fonction de l'inverse de la température, extrait des cinétiques trempées (●) et photo-induites (○) pour les composés **1** ( $x = 1$ ) (a), **2** ( $x = 0,98$ ) (b), **3** ( $x = 0,96$ ) (c), et **4** ( $x = 0,93$ ) (d).

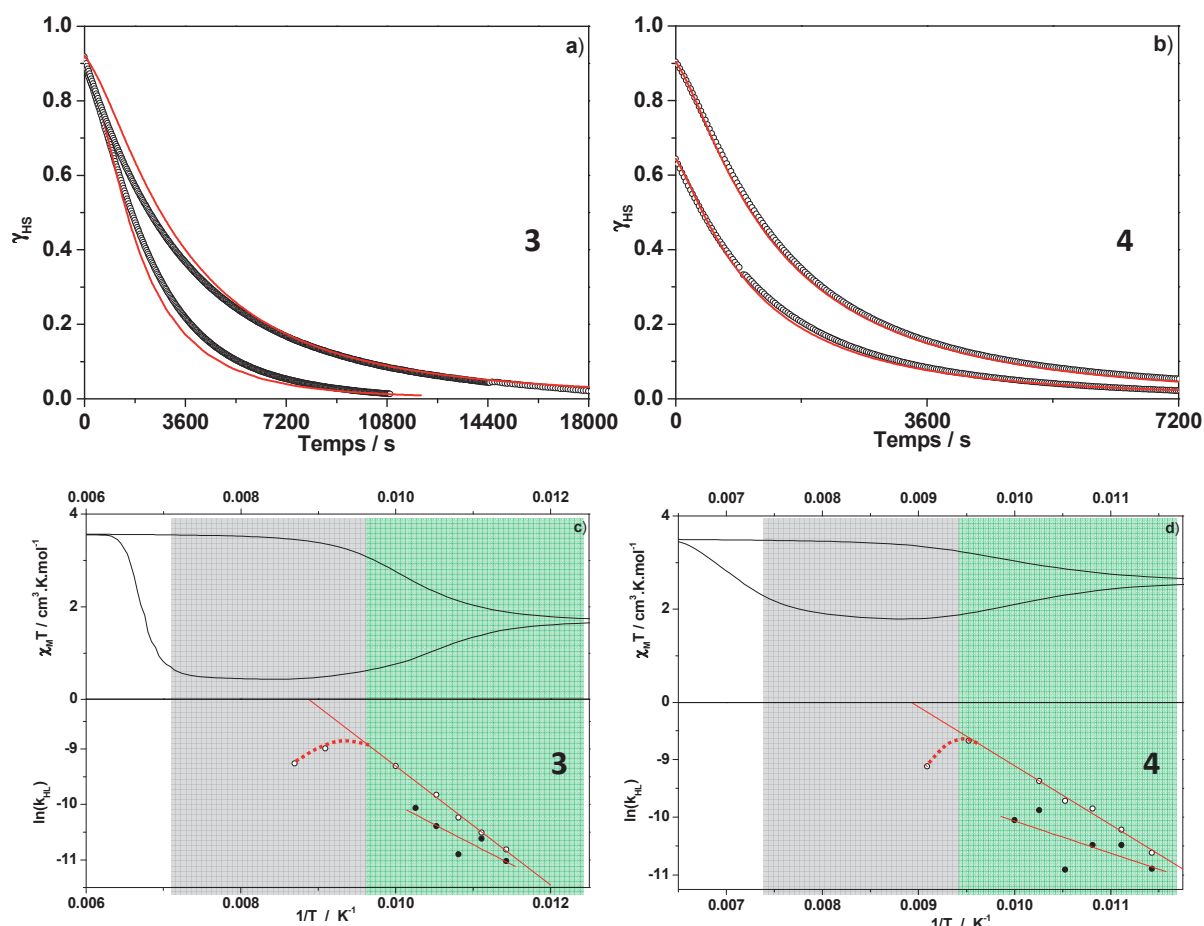
Nous retrouvons tout d'abord les évolutions observées pour les dopages  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  (chapitre III.1), à savoir (i) une première augmentation du paramètre de coopérativité  $E_a^*$  pour des faibles taux de dopages (jusqu'à 4 % de manganèse) avant d'observer une diminution de ce dernier paramètre, (ii) une augmentation de la distribution d'énergie d'activation avec l'augmentation du taux de dopage.

Cependant, nous observons une diminution continue de l'énergie d'activation  $E_a$  avec l'augmentation du taux de dopage. Cette diminution d'énergie d'activation est plutôt surprenante puisque l'effet de dopage, par influence de pression interne, devrait stabiliser l'état HS, et donc augmenter  $E_a$ . Nous constatons par ailleurs que cette diminution de l'énergie d'activation est accompagnée d'une diminution du facteur pré-exponentiel  $k_\infty$ .

Concernant les composés **3** et **4**, nous avons étudié les cinétiques de relaxation dans la zone de recouvrement avec l'hystérèse thermique, à l'identique des travaux sur les dopages  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ . L'étude de ces cinétiques permet à partir des points stationnaires atteints après relaxation de retracer l'hystérèse quasi-statique de ces deux matériaux. Concernant les cinétiques des composés **3** et **4** (Figures IV.23a et IV.23b), elles possèdent une allure de plus en plus exponentielle étirée lors de la rentrée dans l'hystérèse. Cette allure reflète une diminution brutale de la coopérativité à l'entrée de l'hystérèse. Ce résultat a également été observé en 2005 par Degert *et coll.* [Degert, 2005] sur le composé  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  dans sa phase I [Létard, 2003].

L'interprétation apportée par les auteurs est basée sur la notion d'inhomogénéité. En effet, certains centres de Fe(II) ne transitent pas vers leur état BS car à ces températures, le point d'équilibre se situe sur l'hystérèse quasi-statique. Dès lors, il y a un comportement similaire à un dopage. Dans le cas des matériaux **3** et **4**, en plus des ions Mn(II), les ions Fe(II) HS ne transitent pas induisent une dilution supplémentaire. L'effet immédiat est donc une diminution de la coopérativité. Cette diminution de coopérativité conduit à une allure de cinétique de plus en plus exponentielle avec une diminution/disparition du facteur d'auto-accelération  $E_a^*$ .

Cette diminution de  $E_a^*$  reste extrêmement délicate à estimer. Nous avons donc choisi de l'introduire *via* une augmentation de la distribution d'énergie d'activation  $\sigma$  pour rendre compte de l'augmentation des inhomogénéités. Les figures IV.23a et 23b présentent l'évolution de la constante de relaxation de l'état HS obtenue dans l'hystérèse en fonction de l'inverse de la température. Nous constatons un écart à la linéarité pour le composé **3** et un écart moins prononcé sur le matériau **4**. Cet écart traduit une stabilisation de l'état HS à l'approche de l'hystérèse confirmant ainsi les résultats obtenus sur les dopages  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  (Cf. Chapitre III.1).



**Figure IV.23 :** Cinétiques de relaxation trempées expérimentales et modélisées à l'approche de l'hystérèse quasi-statique pour le composé **3** ( $x = 0,96$ ) (a) et **4** ( $x = 0,93$ ) (b); Variation du  $\ln(k_{\text{HL}})$  en fonction de l'inverse de la température, extrait des cinétiques trempées (o) et photo-induites (●), la zone verte correspondant aux cinétiques hors hystérèse, la zone grise aux cinétiques à l'intérieur de l'hystérèse pour les composés **3** ( $x = 0,96$ ) (c) et **4** ( $x = 0,93$ ) (d). Les lignes en pointillés symbolisent la déviation à la linéarité de la constante de relaxation.

## ii) Dopages $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{(1-x)}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$

L'étude des cinétiques des matériaux  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{(1-x)}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$  a été uniquement réalisée à partir de l'état HS généré par trempe thermique. Les figures IV.24a et IV.24b rapportent les cinétiques des composés **9** ( $x = 0,965$ ) et **10** ( $x = 0,92$ ). Le comportement sigmoïdal démontre la présence de coopérativité. Ces cinétiques ont fait l'objet de modélisation à l'aide de l'équation maîtresse macroscopique en introduisant une distribution  $\sigma$  d'énergie d'activation. Notons que la modélisation du composé **10** ( $x = 0,92$ ), équivalant au taux de dopage du composé **4** ( $x = 0,93$ ), est de meilleure qualité.

Les tracés de  $\ln(k_{\text{HL}})$  en fonction de l'inverse de la température sont présentés en figure IV.25. Les paramètres thermodynamiques déterminés sont rassemblés dans le tableau IV.8.

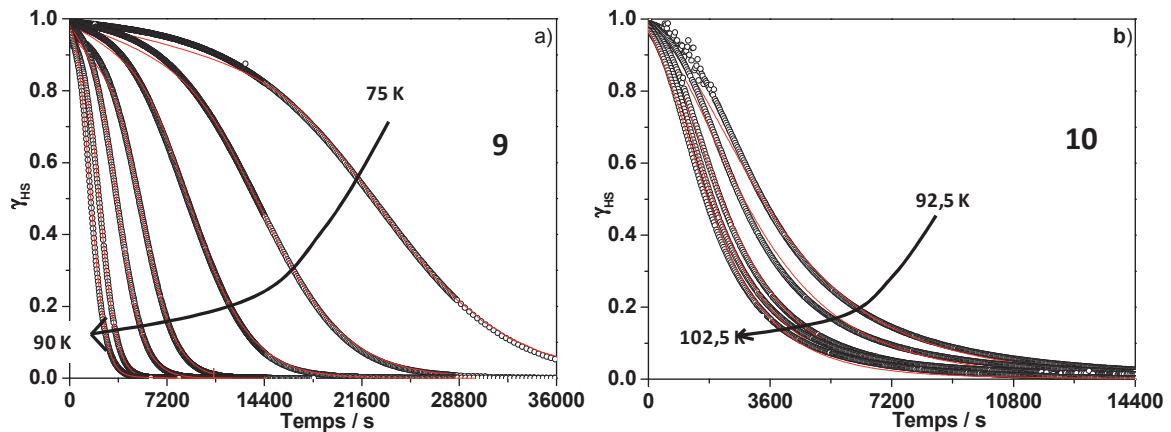


Figure IV.24 : cinétiques de relaxation trempées HS  $\rightarrow$  BS expérimentales (o) et modélisées (ligne rouge) du composé **9** ( $x = 0,965$ ) (a) et **10** ( $x = 0,92$ ) (b).

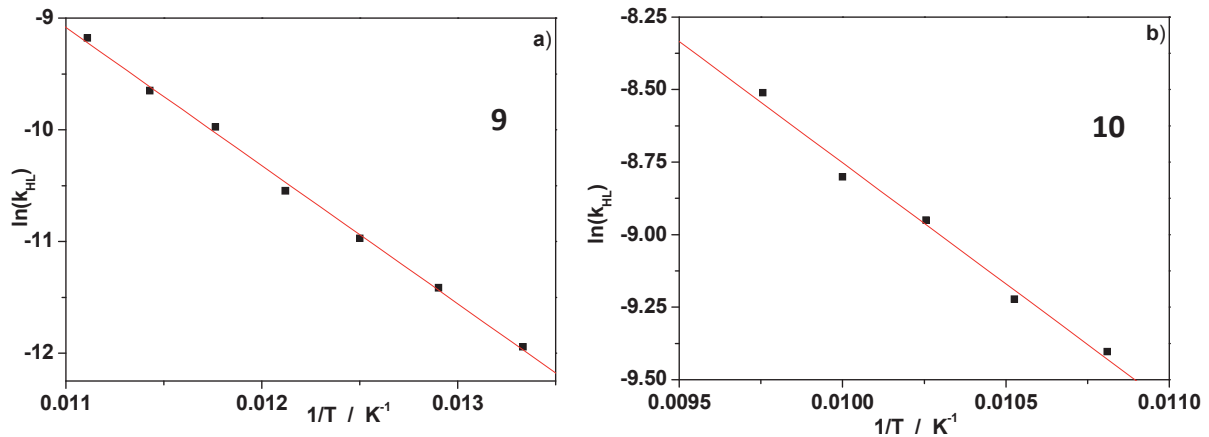


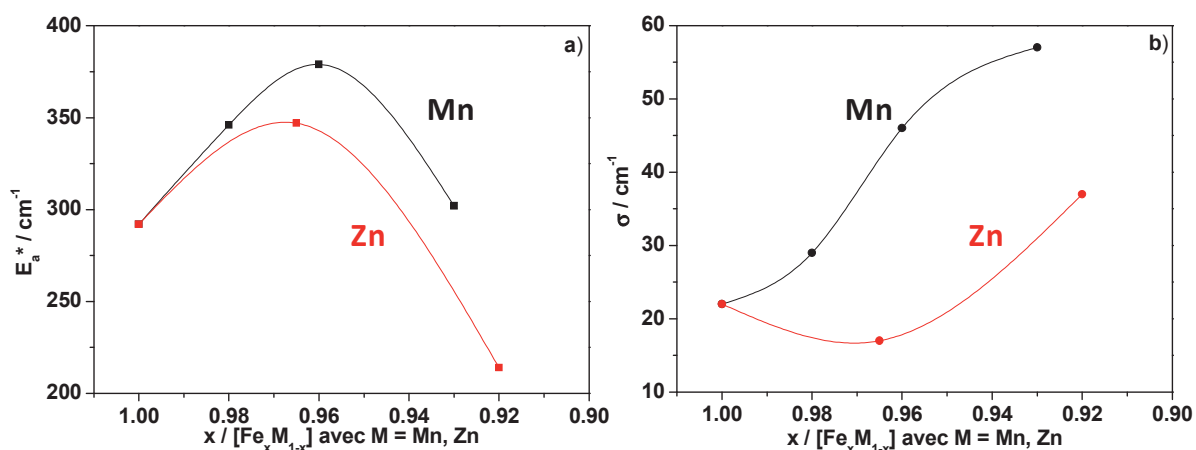
Figure IV.25 : Variation du  $\ln(k_{\text{HL}})$  en fonction de l'inverse de la température, extrait des cinétiques trempées (●) pour le composé **9** ( $x = 0,965$ ) (a), **10** ( $x = 0,92$ ) (b).

Tableau IV.8 : Paramètres thermodynamiques obtenus par les cinétiques trempées pour les dopages  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{(1-x)}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$ .

Composé	x	$E_a$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$E_a^*$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$k_\infty$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\sigma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>1</b>	1	935	290	723	22
<b>9</b>	0,965	860	350	93	17
<b>10</b>	0,92	580	215	0.668	37

Globalement, l'ensemble de ces résultats est similaire aux dopages au manganèse. Tout d'abord l'énergie d'activation  $E_a$  diminue au cours de la dilution. Ensuite, le comportement singulier pour  $E_a^*$  se retrouve dans les deux séries de dilution. La figure IV.26a compare la variation de  $E_a^*$  en fonction du taux de dopages pour les dopages au manganèse et au zinc. On constate aux faibles taux de dopage une augmentation de la coopérativité  $E_a^*$  de façon plus significative pour le manganèse que pour le zinc. Cette différence est probablement associée à la différence de taille entre l'ion dopant et l'ion fer(II) dans son état HS. Le manganèse de rayon ionique supérieur à celui du fer va d'avantage favoriser l'état HS que le zinc qui possède un rayon ionique intermédiaire entre le fer HS et le fer BS. En conclusion, aux faibles taux de dopage une seconde énergie de stabilisation de l'état HS s'ajoute à la coopérativité.

Cette étude a également révélé une augmentation de la distribution d'énergie d'activation  $\sigma$  avec le taux de zinc, en accord avec les résultats obtenus sur les deux familles  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  (Cf. chapitre III.1) et  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$ . Par contre, la figure IV.26b indique que cette augmentation de la distribution  $\sigma$  d'énergie d'activation est inférieure dans le cas de dopage au zinc par rapport au cas de dopage au manganèse. Par définition, la présence de cette distribution  $\sigma$  est associée à une inhomogénéité de constitution. En regardant les rayons ioniques du zinc par rapport à ceux du fer dans ses états HS et BS, ainsi que celui du manganèse, en coordinence 6, nous savons que le zinc possède un rayon ionique intermédiaire entre celui du fer HS et du fer BS. Or, à la transition, la distorsion de l'octaèdre change beaucoup [Marchivie, 2005]. Un ion de volume intermédiaire entre le fer BS et HS engendre moins de contrainte qu'un ion de gros volume. Dès lors une déformation moins importante de la structure locale a lieu, entraînant une distribution d'énergie d'activation moins importante. Dans le cas du zinc, cette déformation structurale locale sera plus faible, entraînant donc une distribution d'énergie d'activation inférieure.



**Figure IV.26 :** a) Variation du paramètre de coopérativité  $E_a^*$  en fonction du taux de dopage  $x$  pour les dopages au manganèse (●) et pour les dopages au zinc (●); b) Variation de la distribution  $\sigma$  d'énergie d'activation en fonction du taux de dopage pour les dopages au manganèse (●) et pour les dopages au zinc (●).

### IV.3.4. Expérience de LITH sur les dopages Fe/Mn

Durant l'étude des dopages  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  (chapitre III.1) nous avons vu qu'une des méthodes de population de l'état HS et d'augmentation de l'efficacité du recouvrement était d'appliquer une irradiation lumineuse constante durant toute la mesure en température (LITH [Létard, 1998 ; Désaix, 1998]).

Nous avons donc réalisé une mesure de LITH sur les composés **1** à **4** à l'aide d'une lumière blanche (Figure IV.27). Pour chacun des composés, nous observons l'ouverture d'un cycle LITH sous irradiation lumineuse constante à basse température, confirmant ainsi la présence de coopérativité au sein des matériaux. Sur la figure IV.27c, une augmentation de la fraction HS atteinte lors de la remontée en température sous irradiation lumineuse par rapport à une mesure dans le noir peut être notée. En effet, lors de la mesure de T(LIESST), la valeur minimale obtenue en  $\chi_{\text{M}}T$  est de  $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , alors que lors d'une mesure sous irradiation, la valeur minimale obtenue est d'environ  $3 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . La rentrée de la courbe de remontée dans l'hystérèse se fait donc à une fraction HS beaucoup plus haute. Ainsi, la température de rencontre avec l'hystérèse thermique augmente sous irradiation, passant ainsi de 97 K dans le noir à 105 K sous irradiation. La même observation peut être faite sur le composé **4** (figure IV.27d).

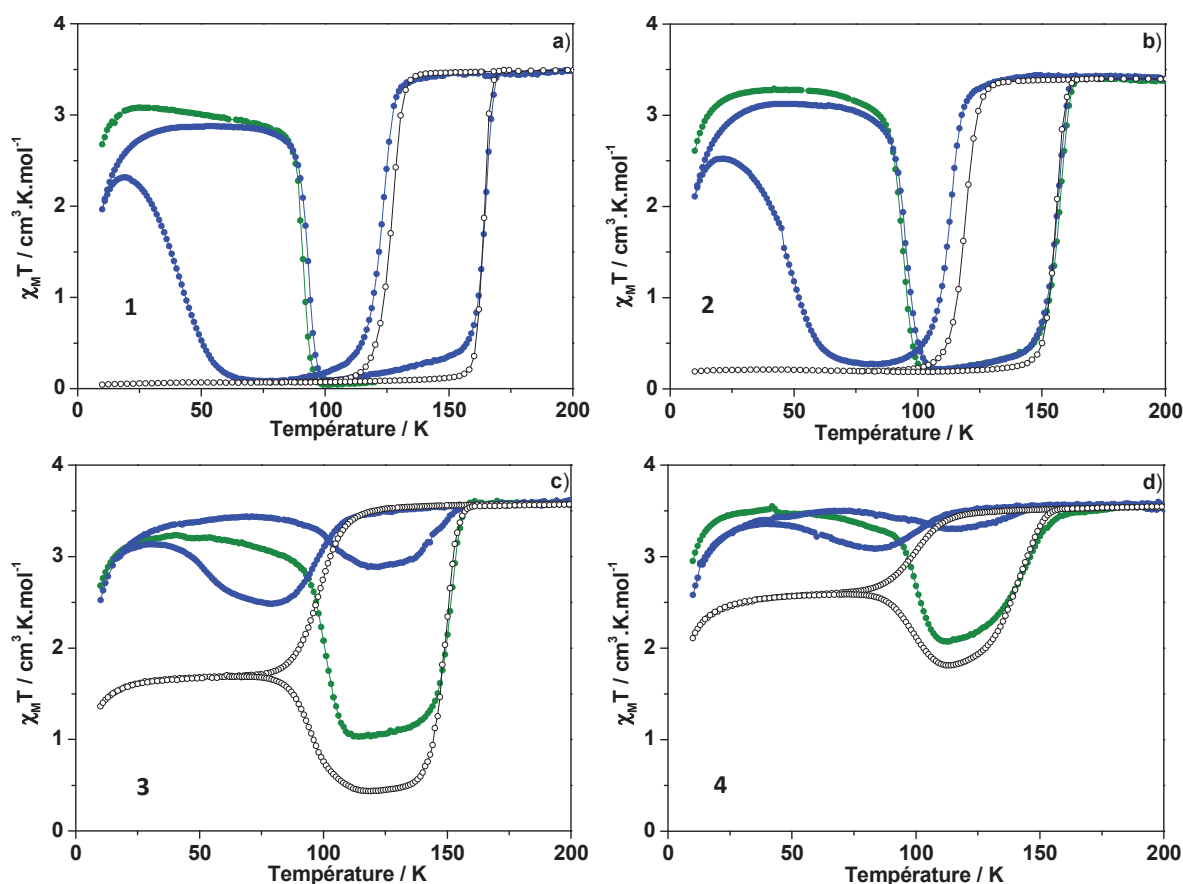


Figure IV.27 : Courbe de T(LIESST) (●), LITH (●) et transition de spin thermique (○) des composés **1** ( $x = 1$ ) (a), **2** ( $x = 0,98$ ) (b), **3** ( $x = 0,96$ ) (c) et **4** ( $x = 0,93$ ) (d).

Tout cela démontre qu'en présence d'une irradiation lumineuse constante, l'efficacité du recouvrement entre T(LIESST) et  $T_{1/2}$  est augmentée.

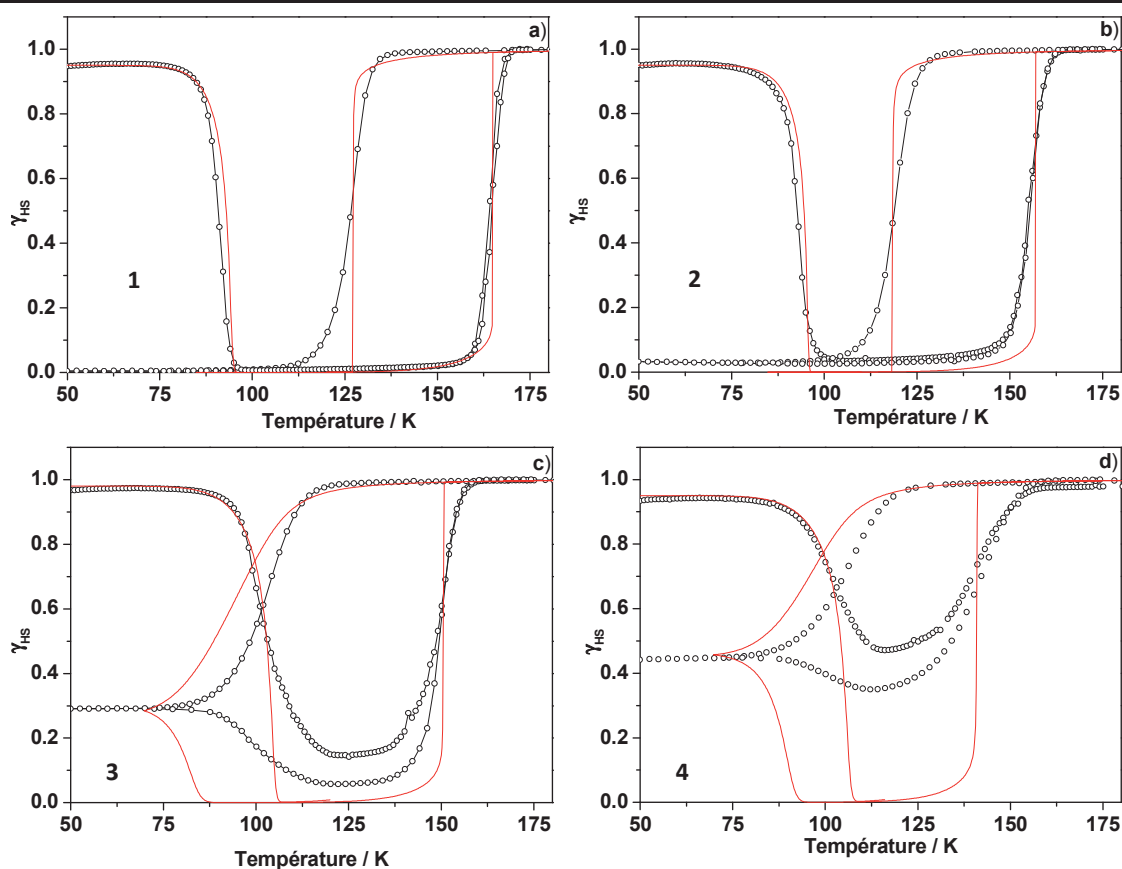
### IV.3.5. Simulations des transitions thermiques

#### IV.3.5.a. Dopages $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2].\text{py}$

Afin de vérifier la validité des paramètres thermodynamiques déterminés à l'aide des cinétiques de relaxation, nous avons réalisé des modélisations des courbes de T(LIESST) et de transition thermique. Pour cela, nous avons utilisé l'équation maîtresse macroscopique présentée en partie I.2.3. Les vitesses de mesure utilisées expérimentalement sont conservées lors des simulations, à savoir qu'une vitesse de 0,4 K/min a été utilisée. De plus, tout comme sur les dopages  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2].(\text{BF}_4)_2$ , il a été nécessaire d'introduire une énergie de coopérativité additionnelle  $\Gamma$  pour modéliser correctement la largeur d'hystérèse. Cette coopérativité additionnelle est supérieure à  $E_a^*$  qui est utilisée pour simuler la courbe du T(LIESST). Ces modélisations sont présentées en figure IV.28 et les paramètres thermodynamiques utilisés sont résumés dans le tableau IV.9.

**Tableau IV.9 :** Paramètres thermodynamiques utilisés pour les modélisations des courbes de T(LIESST) et de transition thermique des dopages  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2].\text{py}$ .

Composé	x	$E_a$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$E_a^*$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$k_\infty$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\Gamma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$T_{1/2}$ (K)
1	1	850	290	1200	430	150
2	0,98	850	350	1200	415	142
3	0,96	700	375	30	400	135
4	0,93	700	300	29	355	128
5	0,9	-	-	-	-	-

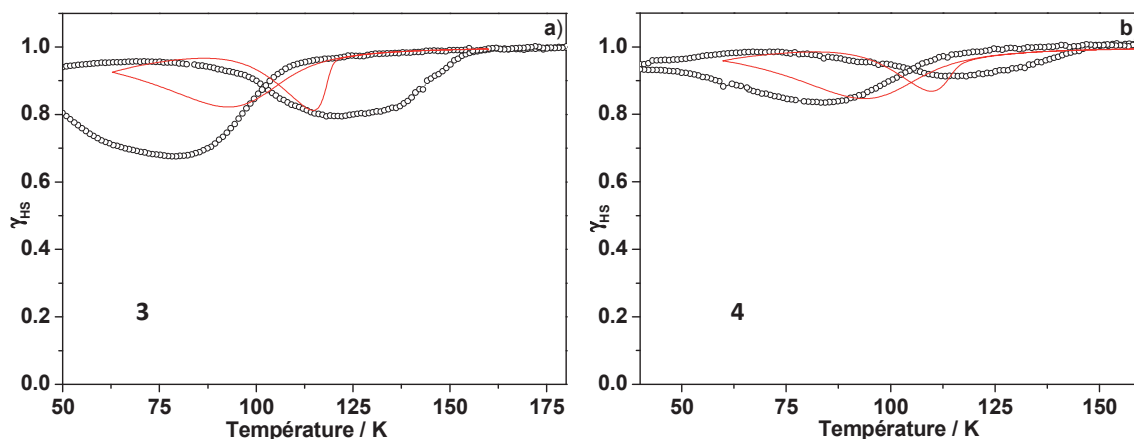


**Figure IV.28 :** Courbes de T(LIESST) et hystérèses thermiques expérimentales (o) et modélisées (ligne rouge) pour les composés 1 ( $x = 1$ ) (a), 2 ( $x = 0,98$ ) (b), 3 ( $x = 0,96$ ) (c), et 4 ( $x = 0,93$ ) (d).

Pour les composés **1** et **2** (Figures IV.28a et b), nous voyons que les températures de transition ainsi que l'allure du T(LIESST) sont convenablement reproduites. Cependant, nous commençons à entrevoir la même déviation entre théorie et expérience que pour les composés  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  c'est-à-dire une hystérèse simulée beaucoup plus abrupte que l'expérience. Cette déviation s'accroît dans les composés **3** et **4**. Dans ces composés, le caractère abrupt et « critique » des transitions est renforcé. Cette déviation peut provenir du fait que nos modélisations s'effectuent sans distribution d'énergie d'activation. En effet, nous avons souligné dans la partie III que l'équation maîtresse macroscopique ne considère pas de distribution de  $T_{1/2}$  (et donc de  $E_a$ ). Une telle distribution peut provenir de défaut dus au dopage mais également à une inhomogénéité de taille de domaine.

Malgré les limites du modèle, les graphes IV.28c et d montrent clairement que le recouvrement entre l'état HS métastable, défini par le T(TIESST), et l'hystérèse thermique est correctement simulé. On constate toutefois une valeur beaucoup plus élevée du facteur pré-exponentiel  $k_\infty$  par rapport à celui issu des cinétiques. Cette erreur peut être associée à une difficulté expérimentale pour évaluer  $k_\infty$ . Quoiqu'il en est afin d'obtenir la simulation correcte du recouvrement, ainsi que la bonne fraction HS non nulle atteinte à basse température, il a été nécessaire d'augmenter cette valeur pour la modélisation.

A partir des paramètres utilisés ci-dessus, nous avons également modélisé les courbes de LITH pour les composés **3** ( $x = 0,96$ ) et **4** ( $x = 0,93$ ). Pour cela, une constante de photo-excitation est introduite dans la simulation, simulant ainsi la photo-excitation de l'état BS vers l'état HS par effet LIESST. La constante introduite est égale à  $4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (Figure IV.29).



**Figure IV.29 :** Courbes de LITH expérimentales (o) et modélisées (ligne rouge) à l'aide de l'équation maîtresse macroscopique pour les composés **3** ( $x = 0,96$ ) (a) et **4** ( $x = 0,93$ ) (b).

En résumé, compte tenu de l'approche champ moyen sans distribution de  $T_{1/2}$ , nous arrivons à reproduire de façon assez satisfaisante les courbes de LITH. Une amélioration pourrait aussi être apportée par la prise en compte du « bleaching » (cf. partie I.2.1) et une constante de population différente entre le chauffage et le refroidissement.

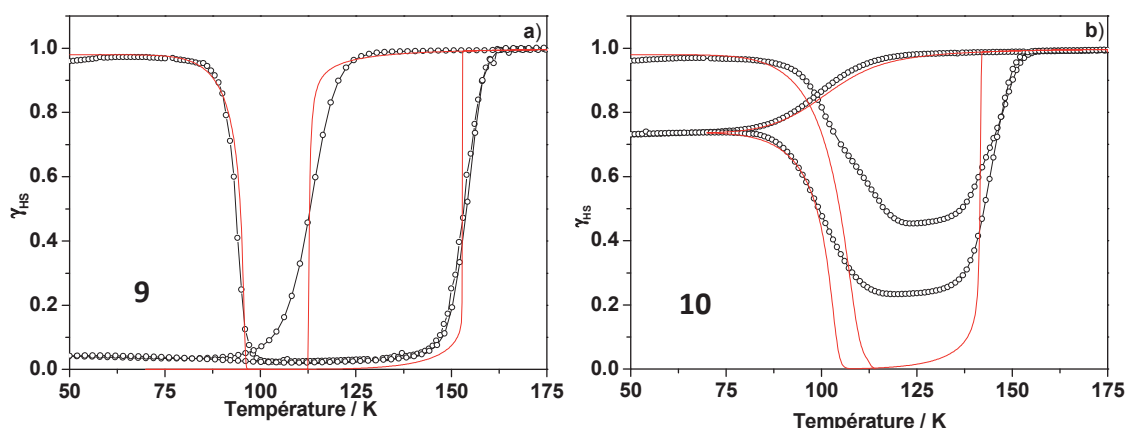
### IV.3.5.b. Dopages $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{(1-x)}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$

Les courbes de T(LIESST) et de transition de spin thermique des dopages au zinc ont fait l'objet de simulations à l'aide des paramètres thermodynamiques obtenus lors des cinétiques trempées. Là aussi, il a été nécessaire d'introduire une énergie de coopérativité additionnelle  $\Gamma$  pour modéliser correctement la largeur d'hystérèse. Cette coopérativité additionnelle est supérieure à  $E_a^*$  permettant de décrire courbe de T(LIESST). Les paramètres ainsi utilisés sont résumés dans le Tableau IV.10.

**Tableau IV.10 :** Paramètres thermodynamiques utilisés pour les modélisations des courbes de T(LIESST) et de transition thermique des dopages  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{(1-x)}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$ .

Composé	x	$E_a$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$E_a^*$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$k_\infty$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\Gamma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$T_{1/2}$ (K)
9	0,965	800	350	150	405	138
10	0,92	590	210	3,4	347	128

Les modélisations (Figure IV.30) présentent les mêmes caractéristiques que pour les dopages au manganèse, à savoir une bonne modélisation des différentes températures de transition ainsi que de la fraction HS à basse température, avec cependant des courbes modélisées possédant un aspect plus abrupt que l'expérience. Notons toutefois que cette dernière observation est moins prononcée pour les dopages au zinc que pour ceux au manganèse.



**Figure IV.30 :** Courbes de T(LIESST) et hystérèses thermiques expérimentales (o) et modélisées (ligne rouge) pour les composés **9** ( $x = 0,965$ ) (a) et **10** ( $x = 0,92$ ) (d).

### IV.3.6. Bilan des dopages $[\text{Fe}_x\text{M}_{(1-x)}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$

L'étude de cette famille a permis de progresser dans l'exploration du recouvrement entre le T(LIESST) et une large hystérèse thermique par rapport aux dopages  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ .

Nous avons dans un premier temps étudié les transitions de spin thermiques ainsi que l'état HS métastable défini par le T(LIESST) / T(TIESST). Une forme particulière d'hystérèse a été mise en évidence lorsque le T(LIESST) et l'hystérèse thermique se rencontrent. Cette forme d'hystérèse dynamique possède un caractère fortement dépendant de la cinétique, et il est possible par

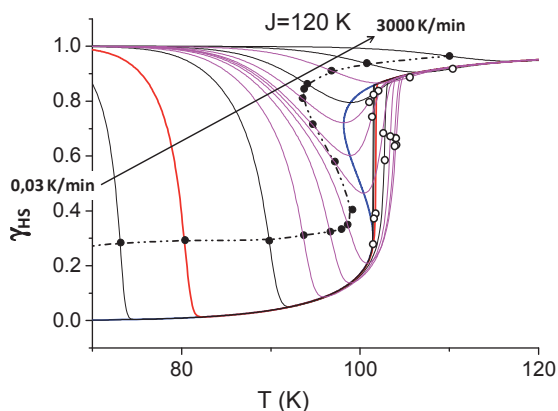


traitement cinétique de redessiner l'enveloppe de l'hystérèse quasi-statique. Les différentes mesures réalisées ont également montré la présence d'un recouvrement total entre l'hystérèse quasi-statique et le T(LIESST) à l'aide du dopage métallique. A un certain dopage (12 % de manganèse), on a constaté la disparition de transition de spin et ce quelque soit la vitesse de mesure.

Par la suite, nous avons étudié les relaxations HS  $\rightarrow$  BS à température fixe en enregistrant des cinétiques de relaxation. Nous avons retrouvé un comportement identique pour les dérivés manganèse et zinc qui est similaire à celui observé lors des dopages au manganèse de la famille  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ . Plus spécifiquement, l'évolution atypique du paramètre de coopérativité avec la dilution a été retrouvé, à savoir une première augmentation de l'énergie d'activation additionnelle  $E_a^*$ , jusqu'à 4 % de manganèse ou de zinc, avant une diminution importante de cette dernière.

A l'aide des paramètres thermodynamiques issus des cinétiques de relaxation, nous avons modélisé le recouvrement entre le T(LIESST) et l'hystérèse thermique. Malgré un caractère plus abrupt des simulations par rapport aux expériences, ce recouvrement est bien reproduit. Cette différence dans le caractère abrupt de la transition de spin provient sûrement du fait que nous n'avons considéré aucune distribution (taille de grains, de domaines, présence de défauts...) dans la modélisation.

Malgré tout, ces modélisations sont suffisamment satisfaisantes pour valider le modèle issu de l'équation maîtresse macroscopique. Il reste des améliorations à apporter pour tenir compte de certaines divergences entre expérience et simulation. En effet, lors de l'étude cinétique du T(LIESST), nous avons observé plusieurs points. Tout d'abord, expérimentalement, le T(LIESST) évolue quasi-linéairement en fonction du  $\ln(v)$  (Figure IV.20), avec ou sans recouvrement. Ce n'est pas le cas des courbes théoriques calculées lors de l'étude menée avec François Varret [Varret, 2013], qui montrait une évolution discontinue du T(LIESST) en fonction de la vitesse, dès lors que la coopérativité était suffisante pour engendrer des transitions de spin (Figure IV.31).

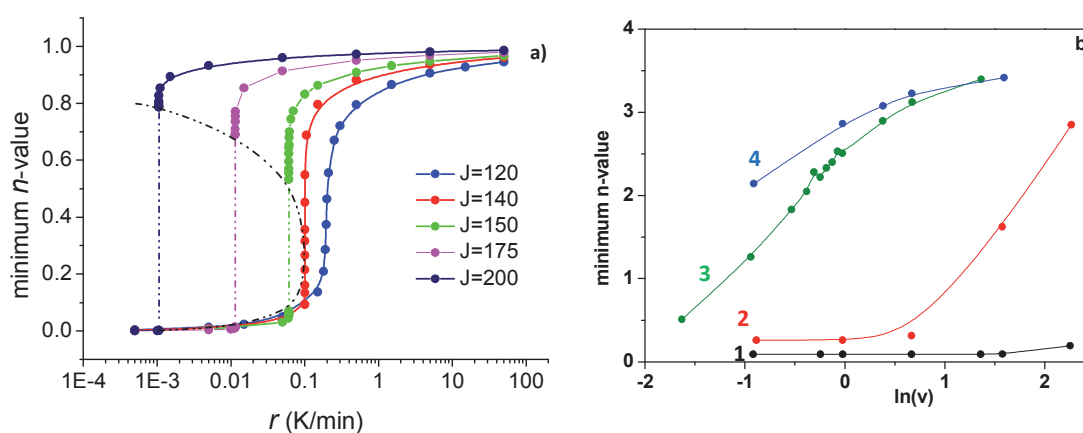


**Figure IV.31 :** Evolution des courbes T(LIESST) à différentes vitesses pour un matériau coopératif. Les points noirs représentent la position du T(LIESST) à une vitesse donnée.

Ensuite, lorsque le recouvrement devient effectif avec la vitesse, le minimum de la courbe de T(LIESST) augmente en fraction HS. Cela provient de l'équilibre HS  $\leftrightarrow$  BS qui devient de plus en plus en faveur de l'état HS lorsque l'on balaye rapidement la température. La figure IV.32 rapporte les variations théoriques et expérimentales de ce minimum. D'un point de vue théorique, l'allure de la courbe dépend fortement de la coopérativité. Ainsi, pour une faible coopérativité, une augmentation continue de la valeur minimum est observée théoriquement avec l'augmentation de la vitesse de mesure. Au-delà d'une certaine valeur critique de coopérativité, une rupture apparaît et un saut brutal est observé. Expérimentalement, nous remarquons sur la figure IV.32b une évolution continue

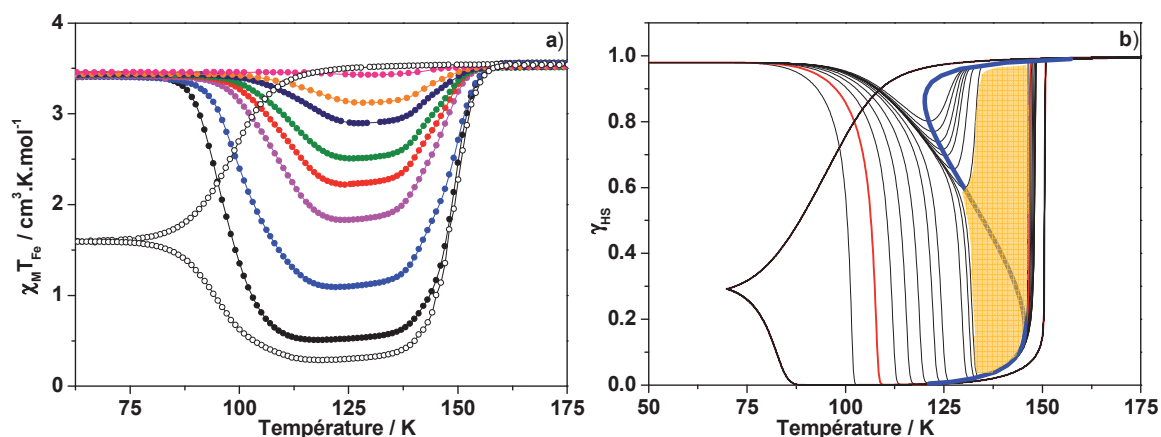
en fonction de la vitesse quelque soit le taux de dopage du matériau. Pour le composé **1**  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$ , notons une influence quasi nulle sur cette valeur minimum. Pour ce composé, nous n'avons pas atteint une vitesse suffisante pour observer une rentrée du T(LIESST) au sein de l'hystérèse. Ainsi, la totalité du matériau a eu le temps de transiter quelque soit la vitesse de mesure utilisée. C'est pourquoi la valeur minimale atteinte est égale à 0 quelque soit la vitesse de mesure.

Sur les autres composés, expérimentalement, une influence de plus en plus importante de la vitesse est observée avec la diminution de  $x$ . En effet, du fait du rapprochement du T(LIESST) et de l'hystérèse thermique avec le dopage, l'influence de la vitesse de mesure sur la valeur minimum de la courbe devient prépondérante pour les composés à fort taux de dopage. Cependant, la rupture observée théoriquement (figure IV.32a) n'est pas vérifiée avec l'expérience malgré la présence d'hystérèses quasi-statiques plutôt larges, traduisant une forte coopérativité.



**Figure IV.32 :** a) Evolution théorique de la valeur minimum atteinte avec le T(LIESST) en fonction du logarithme de la vitesse, lors de la rentrée dans l'hystérèse à différentes coopérativités ; b) Evolution expérimentale de la valeur minimum atteinte avec le T(LIESST) en fonction du logarithme de la vitesse de mesure pour les composés **1** (●), **2** (●), **3** (●), et **4** (●).

Enfin, la figure IV.19c, reproduite dans la figure IV.33a, présente le T(LIESST) du composé **3** à différentes vitesses de mesure. Nous constatons clairement que ces courbes de T(LIESST) présentent toutes la même forme avec le minimum qui augmente comme nous l'avons commenté, mais également la remontée vers l'état HS après ce minimum. Plus la vitesse augmente plus cette remontée s'écarte de la branche remontante de l'hystérèse thermique. Si l'on compare ce comportement avec des simulations conduites à l'aide de l'équation maîtresse macroscopique (Figure IV.33b), en se basant sur les paramètres thermodynamiques du composé **3**, nous observons une nette différence. Nous remarquons la présence théorique d'une zone interdite au sein de l'hystérèse (zone orangée), à savoir une zone non accessible pour l'état HS métastable quelque soit la vitesse de mesure. La présence de cette zone interdite est liée à la rencontre avec la courbe d'équilibre (en forme de « S ») au sein de l'hystérèse thermique. Expérimentalement (Figure IV.33a), cette zone n'a pas été retrouvée, malgré une forte largeur d'hystérèse thermique.



**Figure IV.33 :** a) variation de vitesse de mesure expérimentale du T(TIESST) pour le composé **3**  $[\text{Fe}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$ ; b) Modélisation de la courbe de T(TIESST) à différentes vitesses pour le composé **3**  $[\text{Fe}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$ .

Ces trois principales divergences entre expériences et modélisations peuvent provenir principalement de l'approche champ moyen de l'équation maîtresse macroscopique (une seule taille moyenne de domaine au sein du matériau). Or, lors de la synthèse du matériau, différentes tailles de domaines peuvent être obtenues sans avoir de contrôle réel lors de la synthèse. De plus, les dopages introduisent des défauts. Ces défauts ont été intégrés à la simulation des cinétiques de relaxation *via* le paramètre  $\sigma$ , mais pas dans les simulations globales du T(TIESST) et de l'hystérèse. Ces deux aspects engendrent des distributions de température de transition  $T_{1/2}$  et donc annulent l'aspect critique et abrupt des transitions modélisées. Ainsi, ces distributions de  $T_{1/2}$  et d'énergie d'activation peuvent masquer la zone interdite rencontrée théoriquement.

L'étude poussée de la famille  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$  confirme les conclusions avancées sur la famille  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  (chapitre III.1). Nous allons maintenant discuter les différents types de recouvrements et leurs implications.

## Chapitre IV.4 : Discussion

### IV.4.1. Les différents recouvrements entre T(LIESST) et la conversion de spin thermique

Notre objectif était de générer un recouvrement partiel ou total entre l'état HS métastable (lié aux mesures de T(LIESST) et T(TIESST)) et la conversion de spin thermique à différentes coopérativités. Pour étudier le recouvrement nous avons utilisé trois méthodes :

- la première est la dilution chimique, à savoir utiliser l'impact de la dilution sur la pression interne et son influence sur la diminution de la température de transition. Nous avons ainsi synthétisé trois nouvelles familles de matériaux :

- La première série  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  a conduit à un recouvrement avec une transition relativement coopérative. Cependant, l'hystérèse obtenue lorsque le recouvrement s'est avéré efficace était trop étroite et le caractère de transition de spin trop graduel. Par ailleurs, une limite de miscibilité du manganèse dans le matériau n'a pas permis d'obtenir de recouvrement total entre l'état HS métastable et l'hystérèse thermique (Cf. chapitre III.1) ;

- La seconde famille  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{PEA})_2(\text{NCS})_2]$  a permis un recouvrement efficace, avec toutefois une perte de la coopérativité et une conversion thermique graduelle. Par ailleurs, la présence d'une transition structurale accompagnant la transition thermique est très certainement à l'origine de comportements exotiques découverts pour des dopages compris entre 20 et 30 % de manganèse (Cf. chapitre III.2) ;

- La troisième famille  $[\text{Fe}_x\text{M}_{(1-x)}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2].\text{py}$  (avec  $\text{M} = \text{Mn}$  ou  $\text{Zn}$ ) qui a permis de générer un recouvrement avec des matériaux très coopératifs mais également une disparition totale de la transition. Cette absence de transition a été attribuée à la rentrée du T(TIESST) à l'intérieur de l'hystérèse thermique, bloquant ainsi les centres de fer (II) dans leur état HS.

- Une seconde méthode pour favoriser un recouvrement est l'effet de vitesse. Dans le chapitre IV.3, nous avons démontré que plus nous enregistrons la courbe du T(TIESST) rapidement, plus le recouvrement avec l'hystérèse est favorisé. Cela démontre l'importance des aspects cinétiques lors du recouvrement et impose à l'expérimentateur d'être particulièrement vigilant sur les protocoles expérimentaux.

- Enfin la troisième approche confortant un recouvrement est l'utilisation d'une excitation lumineuse permanente. En enregistrant les courbes de LITH, nous favorisons la population de l'état HS et donc son observation sur une plus grande plage de température.

Toutes ces approches expérimentales ont été simulées et confrontées au modèle basé sur l'équation maîtresse macroscopique. Ce modèle décrit aussi bien l'évolution temporelle de l'état HS à une température donnée que l'évolution en température de cette fraction HS. L'avantage d'un tel modèle est qu'il permet la prise en compte de la relaxation HS → BS, mais également la population de l'état HS. Du fait du recouvrement, il est effectivement nécessaire de prendre en compte les deux types de transition et non uniquement la relaxation HS → BS. Cependant, quelques facteurs restent à améliorer, comme :

- la présence d'une zone interdite théorique lors de la rentrée du T(LIESST) au sein de l'hystérèse thermique, qui n'a pas été retrouvée expérimentalement ;
- la modélisation de transition thermique avec un caractère très abrupt.

Il serait donc nécessaire d'introduire un nouveau facteur dans la description en température. Ce nouveau facteur pourrait être la distribution d'énergie d'activation  $\sigma$  qui n'a pas été prise en compte jusque là. Cette distribution est équivalente à une distribution de  $T_{1/2}$ . En effet, cette équation étant basée sur un modèle dit « champ moyen », elle considère une taille de domaines identique. Or, les défauts introduits par le dopage ainsi que la chimie de synthèse ne garantissent pas une taille unique de grain et de domaine. Une variation de cette taille induirait une distribution de  $T_{1/2}$ .

Cependant, les tendances dégagées par l'utilisation de ce modèle nous semblent suffisamment pertinentes pour baser une partie de la discussion sur elles. Nous discuterons principalement deux points.

La première tendance issue de l'utilisation de l'équation maîtresse concerne les paramètres thermodynamiques gérant les durées de vie de l'état HS métastable. Nous avons déjà souligné pour les familles  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  (Cf. Chapitre III.1) et  $[\text{Fe}_x\text{M}_{(1-x)}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$  que le facteur de coopérativité  $E_a^*$  présentait un comportement inattendu en fonction de la dilution. La figure IV.34 rappelle ce comportement pour les trois familles de dopages  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$ ,  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$  et  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{(1-x)}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$ . Clairement, pour des taux de dilution inférieur à 5 %,  $E_a^*$  augmente avant de rediminuer pour des dilutions plus grandes. Notre hypothèse est que ce comportement résulte de la compétition entre deux effets. Le premier est la rupture des interactions intermoléculaires liée au dopage. Ceci conduit à une diminution de la coopérativité du matériau et donc de  $E_a^*$  avec une déstabilisation apparente de l'état HS. Le second est la stabilisation de l'état HS lié au dopage. Nous avons longuement discuté l'effet de pression interne engendré pour de tels dopages au manganèse et au zinc qui stabilise l'état HS et diminue les températures de transition thermique. Cette stabilisation se traduirait, au niveau des cinétiques, par une augmentation artificielle de la coopérativité et donc de  $E_a^*$ . Les variations de coopérativité observées avec le taux de dopage seraient la conséquence d'une compétition entre ces deux phénomènes. Pour un faible taux de dopage (entre 0 et 5 % d'ion dopant), l'effet de pression interne l'emporte, conduisant donc à une augmentation de  $E_a^*$ .

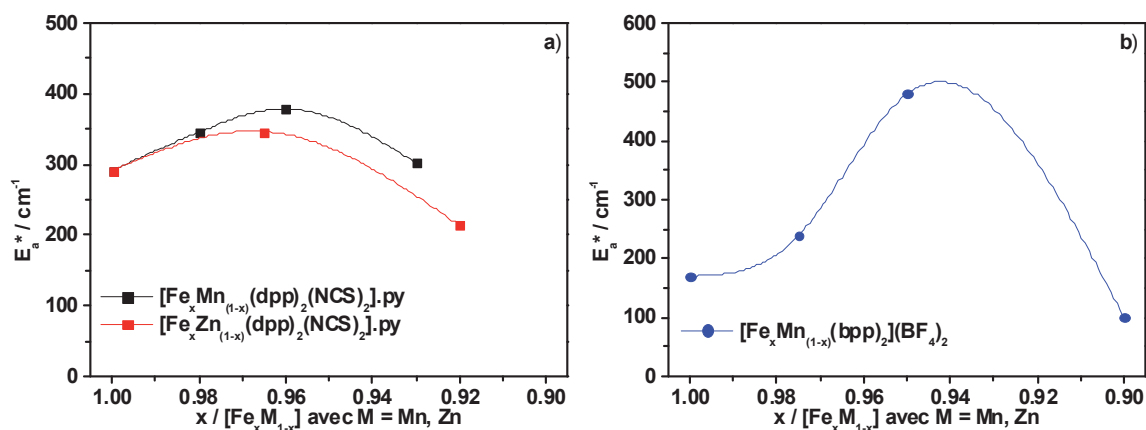
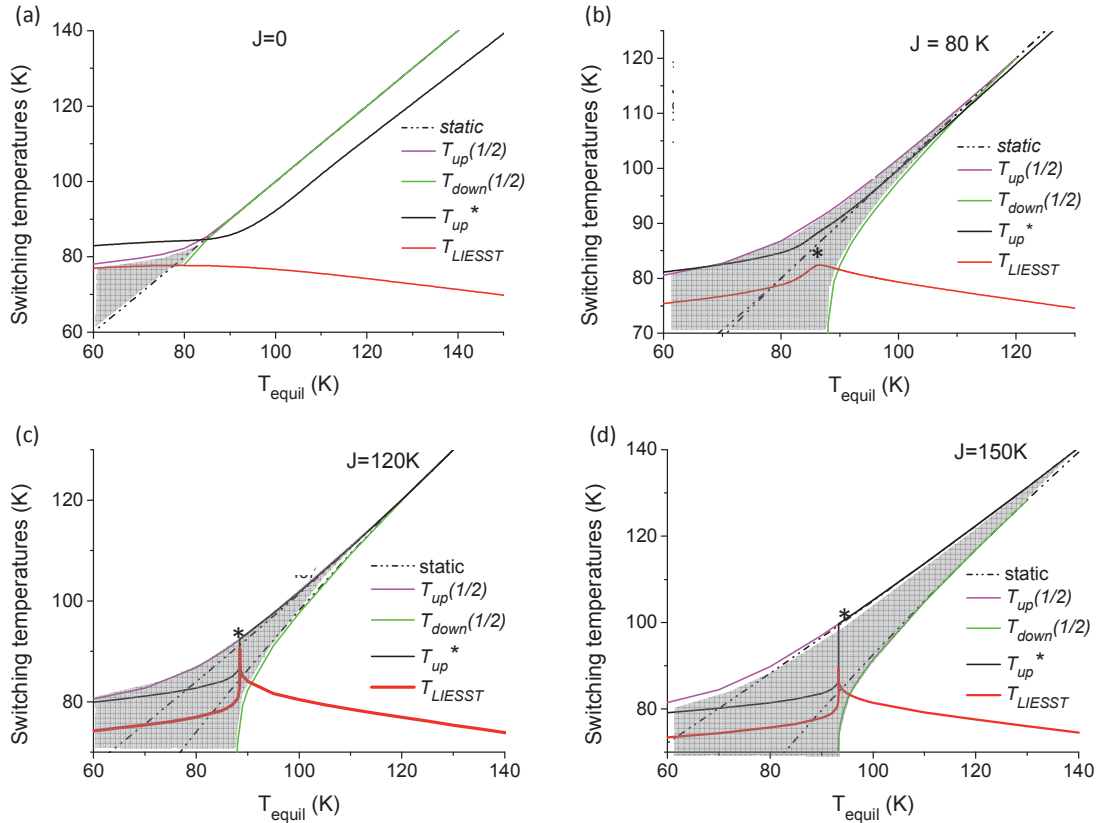


Figure IV.34 : Evolution du paramètre de coopérativité en fonction du taux de dopage pour les dopages  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2].\text{py}$  (●),  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2].\text{py}$  (●) (a) et  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_x(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  (●) (b).

La seconde tendance concerne l'évolution du T(LIESST) en fonction de  $T_{1/2}$  pour différents dopages. Dans la partie II, nous avons vu que le T(LIESST) bougeait peu avec la dilution sur la famille  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  alors que les parties III et IV ont montré, au contraire, un accroissement du T(LIESST). Cette augmentation du T(LIESST) peut provenir de la stabilisation de l'état HS à l'approche de la transition de spin comme nous l'avons rappelé sur le  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  (Cf Partie I). Notons également que la coopérativité semble influencer cette tendance. Pour en avoir une idée plus précise, nous avons reproduit théoriquement le diagramme  $T(\text{LIESST}) = f(T_{1/2})$  [Varret, 2013]. A l'aide de l'équation maîtresse macroscopique, nous pouvons déterminer les températures T(LIESST),  $T_{1/2}(\downarrow)$  et  $T_{1/2}(\uparrow)$  qui sont les points d'inflexion des courbes T(LIESST) et de l'hystérèse. Ces températures sont ensuite reportées dans un diagramme en fonction de  $T_{1/2}(\text{eq}) (= \Delta / k_B \ln g)$ . Ces températures de transition ont été calculées pour différentes valeurs de coopérativité (J) (Figure IV.35).

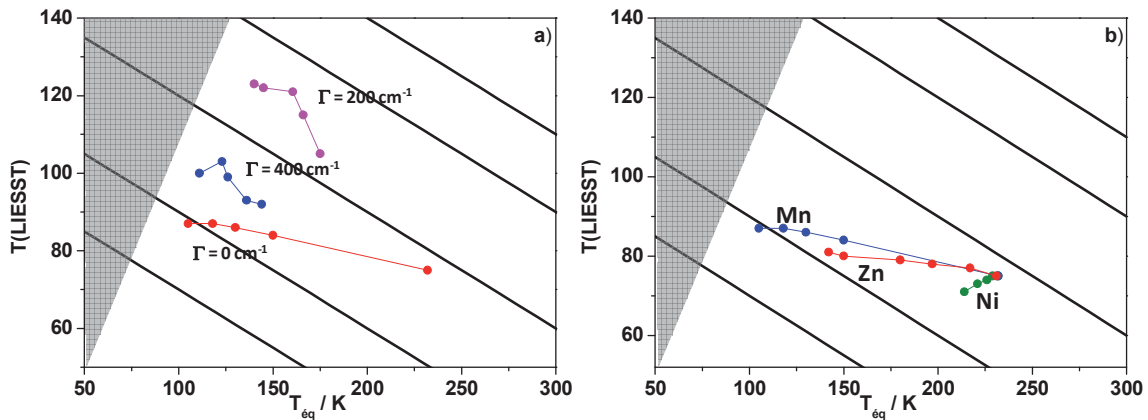
Tout d'abord, tracer  $T_{1/2}(\text{eq})$  en fonction de  $T_{1/2}(\text{eq})$  revient à tracer une droite de pente 1. Lorsque la coopérativité est faible, cela revient à décrire la courbe d'équilibre statique  $T_{1/2}(\downarrow) = T_{1/2}(\uparrow) = T_{1/2}(\text{eq})$  (Figure IV.35a, ligne verte). Par contre, lorsque la coopérativité est suffisante pour ouvrir un cycle d'hystérèse, apparaissent les branches statiques de montée ( $T_{1/2}(\text{up})$ ) et de descente ( $T_{1/2}(\text{down})$ ) en température. On peut ainsi observer la zone d'ouverture d'hystérèse (Figure IV.35, zones grises).

Ensuite, on peut tracer le T(LIESST) (courbe rouge) en fonction de  $T_{1/2}$ . Lorsque le T(LIESST) s'approche d'une branche statique de  $T_{1/2}$ , celle-ci s'en trouve affectée.  $T_{1/2}(\text{up})$  et  $T_{1/2}(\text{down})$  s'écartent des valeurs statiques (vert et violet). Cela traduit l'élargissement du cycle d'hystérèse lorsque le T(LIESST) devient proche de la transition de spin. Nous constatons que même pour une coopérativité nulle (Figure IV.35a), il y a apparition d'une petite hystérèse dynamique comme nous l'avons décrit dans la partie II. Si l'on considère maintenant plus globalement l'effet de la rencontre du T(LIESST) et de la conversion de spin en fonction de la coopérativité, on observe tout d'abord un élargissement du cycle d'hystérèse en accord avec les données expérimentales. Ensuite, regardons l'évolution du T(LIESST). Pour des matériaux faiblement coopératifs, celui-ci augmente très légèrement lorsque  $T_{1/2}$  diminue (taux de dopage augmentant) et se stabilise à l'approche de la conversion de spin. Par contre, lorsque la coopérativité augmente, le T(LIESST) augmente clairement à l'approche de la transition de spin, et passe par un maximum (\*, figure IV.35) de plus en plus prononcé.



**Figure IV.35 :** Evolution des différentes températures de transition ( $T(\text{LIESST})$ ,  $T_{1/2}(\downarrow)$ ,  $T_{1/2}(\uparrow)$ ) en fonction de  $T_{\text{eq}}$  avec des paramètres de coopérativité ( $J$ ) croissant, en utilisant l'équation maîtresse macroscopique.

Ces modélisations peuvent être comparées aux données expérimentales issues des trois familles de dopage différentes  $[\text{Fe}_x\text{M}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  (avec  $\text{M} = \text{Ni}$  [Baldé, 2008(b)],  $\text{Zn}$  [Baldé, 2008(a) ; Baldé, 2009 ; Baldé, 2008(b) ; Capes, 2001 ; Létard, 1999], et  $\text{Mn}$  [Baldé, 2008(c)]) ainsi que les dopages réalisés dans ce manuscrit. Les dopages issus de la famille  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$  ont été omis de cette discussion, ces derniers étant soupçonnés de présenter des transitions structurales. Pour réaliser cette comparaison, nous avons reporté les températures  $T(\text{LIESST})$  en fonction de  $T_{1/2}$  de chacune de ces familles (Figure IV.36). Nous voyons clairement sur cette figure la diminution de  $T_{1/2}$  avec l'augmentation de la dilution, quelque soit la famille étudiée.



**Figure IV.36 :** a) Evolution du  $T(\text{LIESST})$  en fonction de  $T_{\text{eq}}$  pour les différents dopages au manganèse :  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  ( $\bullet$ ),  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2].\text{py}$  ( $\bullet$ ),  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  ( $\bullet$ );  $\Gamma$  représente la coopérativité du système lors de la rencontre entre  $T(\text{LIESST})$  – hystérèse thermique ; b) Evolution du  $T(\text{LIESST})$  en fonction de  $T_{\text{eq}}$  pour les dopages  $[\text{Fe}_x\text{M}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  avec  $\text{M} = \text{Zn}$  ( $\bullet$ ),  $\text{Mn}$  ( $\bullet$ ) et  $\text{Ni}$  ( $\bullet$ ).

Concernant l'évolution du T(LIESST), plusieurs phénomènes peuvent être mis en évidence selon le type de dopage utilisé (Figure IV.36). Pour les dopages au manganèse (Figure IV.36a), du fait de la taille du rayon ionique du manganèse supérieure à celle du fer HS, ces derniers auront comme tendance générale une légère augmentation de la valeur du T(LIESST) accompagnant la diminution de  $T_{eq}$ . Cette tendance sera affectée par la coopérativité du système lors de la rencontre entre l'hystérèse thermique et le T(LIESST) :

- Pour les dopages  $[Fe_xMn_{(1-x)}(bpp)_2](NCSe)_2$  rappelés dans la partie II, nous avons décrit un recouvrement avec une conversion de spin graduelle. Nous observons une légère augmentation de la valeur du T(LIESST) avec la diminution de  $T_{1/2}$ , puis une stabilisation de cette valeur lors de la rencontre entre le T(LIESST) et la transition thermique, sans discontinuité apparente.
- Pour les dopages  $[Fe_xMn_{(1-x)}(bpp)_2](BF_4)_2$  et  $[Fe_xMn_{(1-x)}(dpp)_2](NCS)_2$ .py pour lesquels le recouvrement s'effectue avec une forte coopérativité, une discontinuité est observée sur l'évolution du T(LIESST). Cette discontinuité est d'autant plus marquée sur la famille  $[Fe_xMn_{(1-x)}(dpp)_2](NCS)_2$ .py qui est plus coopérative que celle du  $[Fe_xMn_{(1-x)}(bpp)_2](BF_4)_2$ .

En comparant ces trois familles, nous retrouvons les prévisions apportées par la modélisation. Nous avons alors cherché à comparer un composé dilué par trois ions différents  $[Fe_xM_{(1-x)}(bpp)_2](NCSe)_2$  (avec  $M = Mn, Zn$  et  $Ni$ ) (Figure IV.36b). Ainsi, les dopages au manganèse présentent une légère augmentation du T(LIESST) avec l'augmentation du taux de dopage, cette augmentation du T(LIESST) étant plus faible avec les dopages au zinc. Enfin, un comportement différent est observé pour les dopages au nickel, à savoir une diminution du T(LIESST) avec l'augmentation du taux de dopage. Ainsi, la taille de l'ion dopant influence les propriétés photomagnétiques (Figure IV.37) d'autant plus lorsqu'il y a recouvrement. Le manganèse, possédant un rayon ionique supérieur à celui du fer dans son état HS, stabilise l'état HS par pression interne « négative », augmentant d'autant la valeur du T(LIESST). Le zinc, ayant un rayon ionique compris entre le fer BS et le fer HS mais plus proche de l'état HS, stabilisera un peu moins l'état HS, décalant moins facilement le T(LIESST). Enfin, le nickel possédant un rayon ionique intermédiaire légèrement en faveur de l'état BS, aura donc tendance à une stabilisation de l'état de plus petit volume, à savoir l'état BS. Cette conséquence engendre donc une légère diminution du T(LIESST) avec l'augmentation du taux de dopage.

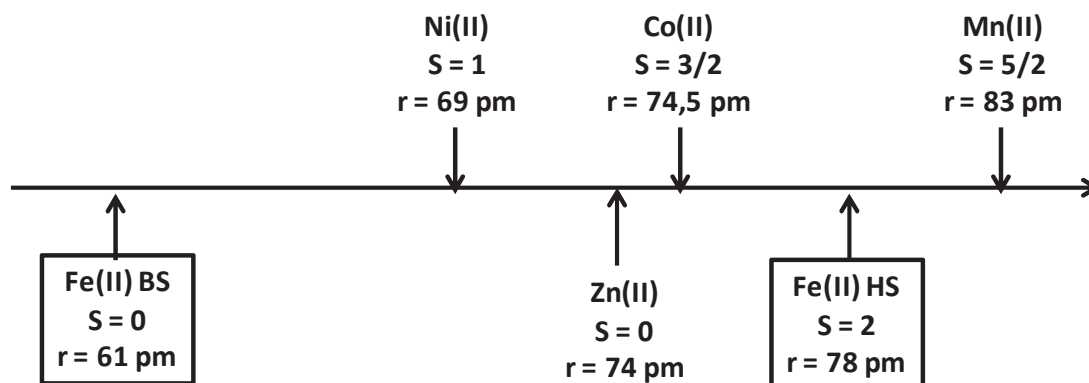
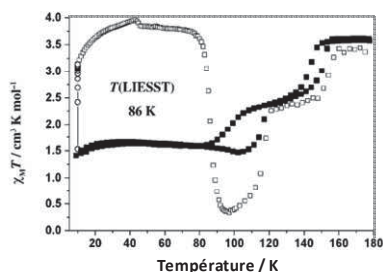


Figure IV.37 : Evolution des rayons ioniques en coordinence VI du Zn(II), du Ni (II), du Mn (II) dans son état HS, du Fe(II) dans son état HS et BS [Shannon, 1976].

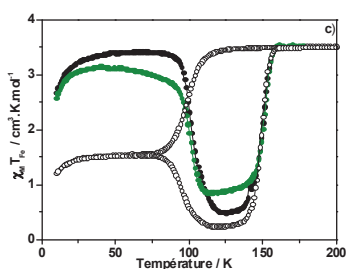


## IV.4.2. Une première classification

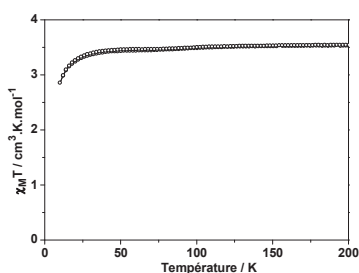
A partir de ces comparaisons, nous pouvons tenter une classification des différents types d'effets apparaissant lors du rapprochement et du recouvrement entre le T(LIESST) et la transition thermique.



**Proximité.** Lorsque les deux zones sont éloignées, comme sur le complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  présenté en partie I (Cf paragraphe I.2.3) [Létard, 2003 ; Degert, 2005], l'état HS se stabilise à l'approche de l'hystérèse. L'échelle de temps à laquelle les propriétés sont regardées est alors prépondérante. Un autre cas particulier concerne le complexe  $[\text{Fe}(\text{L}_2)](\text{BF}_4)_2$  présenté en partie II (Cf. paragraphe II.2.2) [Money, 2007]. En effet, le T(LIESST) ne rencontre pas directement l'hystérèse thermique mais se trouve juste à proximité de la transition thermique. Cette proximité conduit à des effets cinétiques importants et bloque ainsi une partie des centres de Fe(II) dans leur état HS lors de la transition thermique.



**Rencontre.** Lorsque les deux zones se rapprochent et commencent à se rencontrer, une fraction HS non nulle apparaît à basse température quelque soit la coopérativité du système. C'est par exemple le cas de la famille  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  présentée en partie II pour laquelle le T(LIESST) rencontre des conversions de spin graduelles. La présence de coopérativité conduit à un phénomène légèrement différent, avec des effets cinétiques importants sur la transition thermique et sur le T(LIESST). Ainsi, les familles  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  (Cf. Chapitre III.1) et  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$  présentent des hystérèses thermiques particulières, à savoir une fraction HS non nulle à basse température et une diminution de cette fraction HS lors de la remontée.



**Recouvrement.** Enfin, lorsque l'état HS métastable du T(LIESST) rencontre l'état HS métastable de l'hystérèse thermique, une disparition de transition de spin apparaît. Dans ce cas, quelque soit la coopérativité, seul l'état HS est observé, même à des échelles de temps longues. Nous allons maintenant décrire ce cas particulier rencontré dans cette partie sur les matériaux **6** (12 % de Mn) et **7** (15 % de Mn).

## IV.4.3. Etude du recouvrement : vers la découverte de phases cachées

Nous avons vu qu'il a été possible d'obtenir la rencontre entre le T(LIESST) et l'hystérèse thermique pour les composés **6** ( $x = 0,88$ ) et **7** ( $x = 0,85$ ), masquant ainsi la transition thermique. Ceci ouvre la possibilité d'étudier des phases cachées. En effet, pour ces deux matériaux, les états HS métastables du T(LIESST) et de l'hystérèse thermique se rencontrent et coïncident dans la même

gamme de température (Figure IV.38). Or, l'état HS métastable de l'hystérèse possède une durée de vie extrêmement longue. L'état HS piégé à basse température voit sa stabilité fortement augmenter. Et lorsque la zone de relaxation HS  $\rightarrow$  BS activée thermiquement rentre dans cette partie de l'hystérèse, le système est confronté à des durées de vie particulièrement longues entre la relaxation par effet tunnel et l'hystérèse thermique. Cela explique que même en quelques heures, cet état HS ne relaxe pas, ou trop peu pour être observé.

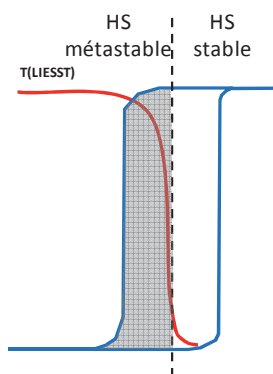


Figure IV.38 : Représentation schématique des zones de stabilité et de métastabilité de l'hystérèse thermique.

La présence de phases cachées dans des systèmes moléculaires a déjà été mise en évidence dans la littérature sur un composé alliant transfert de charge et transition de spin dérivé de la famille des bleus de Prusse [Tokoro, 2008]. Ainsi, le matériau de formule  $\text{Rb}_{0,43}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,81}$  ne présente aucune transition de phase en température. Les auteurs ont montré la possibilité, dans une certaine gamme de température, d'induire le passage vers l'état basse température (BT) à l'aide d'une irradiation lumineuse (Figure IV.39). L'interprétation apportée par les auteurs est que l'absence de transition de phase provient du fait que l'état haute température (HT) est toujours observable sur toute la gamme de température. En effet, sur la base des calculs de l'énergie libre du système à différentes températures (Figure IV.39b), les auteurs ont observé que l'état HT était toujours observable à 80 K. La population de cet état reste donc gelée sur toute la gamme de température. Par contre, par irradiation dans la bande de transfert de charge, la phase stable BT peut être obtenue. Cependant, ce mécanisme n'explique pas pourquoi cette phase cachée n'est observable qu'entre 90 K et 160 K environ.

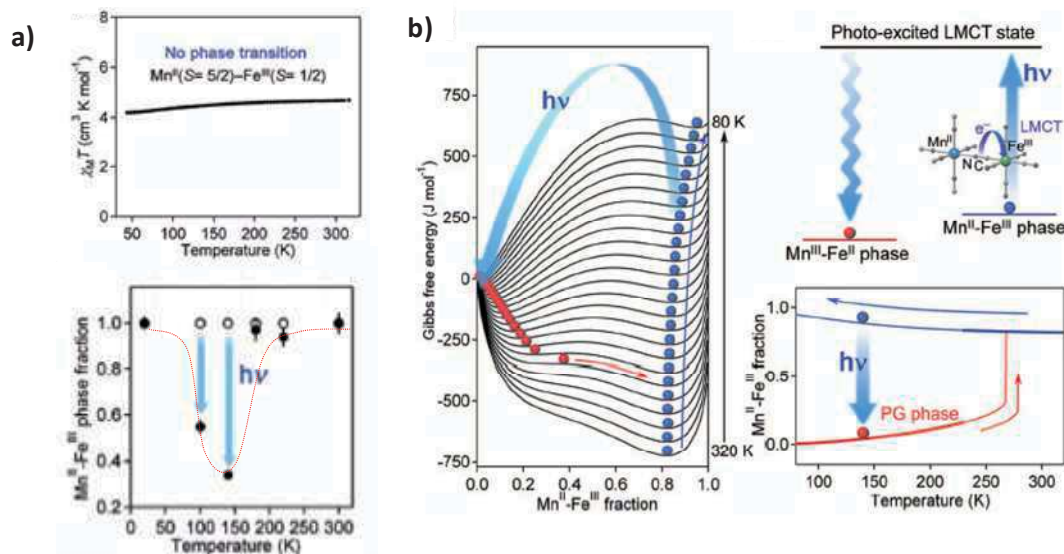


Figure IV.39 : Découverte de phases cachées sur le matériau  $\text{Rb}_{0,43}\text{Mn}(\text{Fe}(\text{CN})_6)_{0,81}$  [Tokoro, 2008] ; b) Calcul de  $G$  à différentes températures et illustration du phénomène mis en jeu lors de l'irradiation [Tokoro, 2008].

Pour nous, ce phénomène provient d'un recouvrement entre la transition thermique et l'état haute température métastable défini par le T(LIESST). En effet, dans le cadre d'une collaboration avec H. Tokoro (Japon, Tokyo), une série de composés analogues  $Rb_xMn[Fe(CN)_6]_y \cdot z H_2O$  a été étudiée dans laquelle le taux de Rb(I) variait [Ohkoshi, 2005 ; Tokoro, 2007]. Cette variation permet de moduler la ration Mn/Fe au sein de la structure. La figure IV.40 rapporte les transitions thermiques ainsi que les courbes de T(LIESST) mesurées sur ces différents matériaux. A haute température, le système est dans une configuration dite HT Mn(II) (HS) – Fe(III) (BS) paramagnétique. Une transition de phase apparaît lorsque la température diminue et la configuration à basse température résulte à la fois d'un transfert de charge métal-métal et d'une transition de spin. Sa configuration BT est donc Mn(III)(BS) – Fe(II) (BS). Cette transition de phase est réversible et présente une hystérèse large d'environ 60 K. A basse température, des interactions ferromagnétiques sont présentes et induisent une augmentation du produit  $\chi_M T$  en refroidissant. Par irradiation lumineuse, la configuration BT peut être convertie en celle HT. Une mesure équivalente au T(LIESST) peut alors être effectuée. La valeur du T(LIESST) est autour de 120 K. Sur la figure IV.40, nous pouvons voir que moins il y a de Rb(II), plus l'hystérèse est décalée vers les BT en même temps que le T(LIESST) augmente.

En reportant les températures de transition, il est possible de construire un diagramme de phase en fonction du taux de Rb(I) (Figure IV.41). Nous remarquons le rapprochement du T(LIESST) et de la transition thermique. En prolongeant les températures de transition en fonction du taux de Rb, nous pouvons noter la rencontre entre le T(LIESST) et l'hystérèse thermique pour une quantité de Rb de 0,65. Ainsi, trois zones principales sont mises en évidence : à haute température, l'état HT est stable ; à basse température, l'état BT devient stable ; enfin, en dessous de la valeur du T(LIESST), l'état HT est métastable, permettant ainsi l'observation de cet état dans cette gamme de température. Le complexe  $Rb_{0,43}Mn[Fe(CN)_6]_{0,81}$  présenté plus haut est reporté sur ce graphe par les pointillés. Ainsi, si nous reportons la zone d'observation de la phase cachée (entre 90 K et 160 K environ), cette dernière correspond à la zone de rencontre entre l'hystérèse thermique et le T(LIESST) attendus pour ce composé.

Plus précisément, entre 90 K et 160 K, le composé se trouve dans la zone où il est dans un état métastable, à très longue durée de vie car dans l'hystérèse. En dessous de 90 K, se trouve la zone de relaxation très lente gouvernée par l'effet tunnel. Au dessus de 160 K, l'état HS est stable. Or, nous savons que dans la partie métastable de l'hystérèse, une irradiation peut induire la dépopulation de l'état HS [Bonhommeau, 2005]. Ce n'est pas le cas dans le régime tunnel, excepté par effet reverse-LIESST, qui n'est pas observé dans cette famille.

Nous pensons donc que l'observation de cette phase cachée, dans cette gamme de température, est dûe au recouvrement total entre le T(LIESST) et l'hystérèse thermique de ces composés.

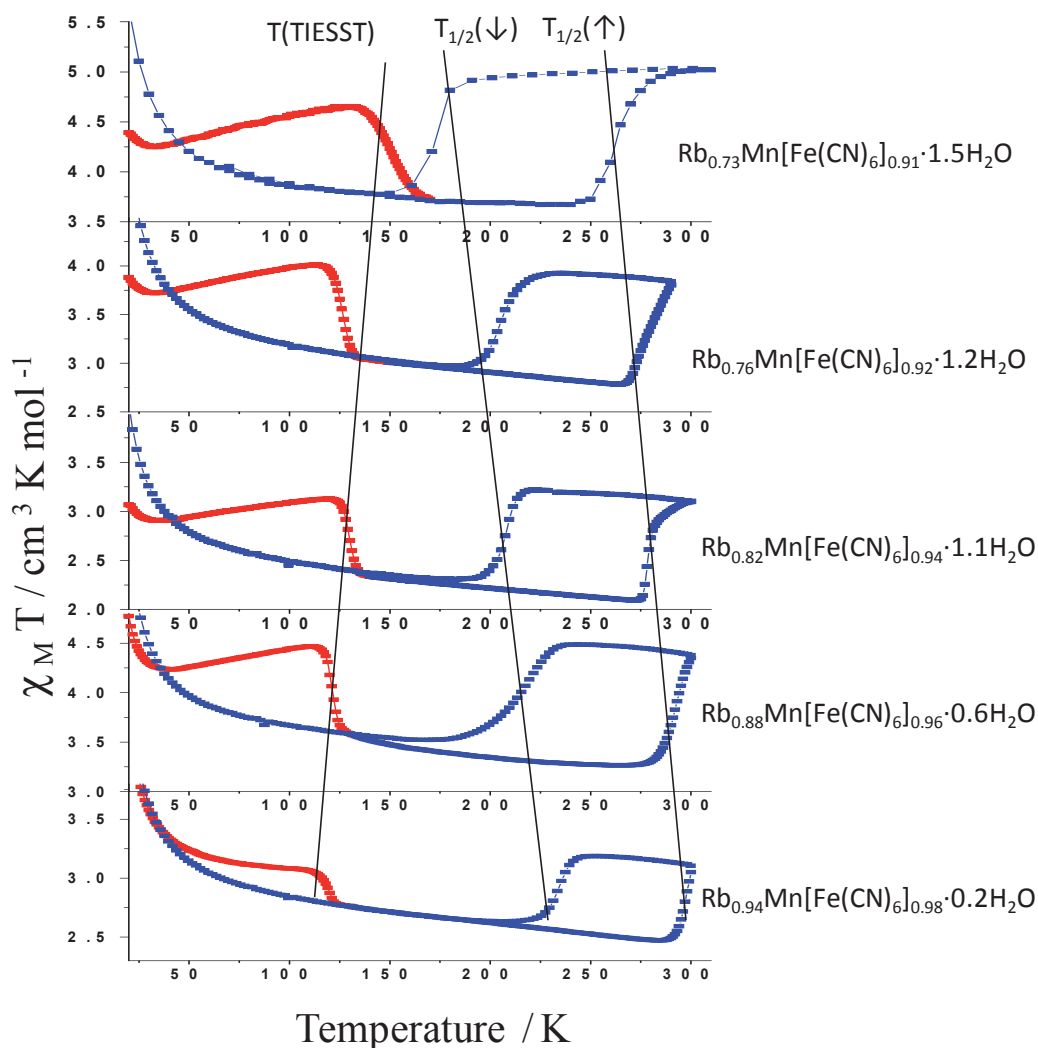


Figure IV.40 : Courbes de transition thermique et de  $T(\text{LIESST})$  des composés  $\text{Rb}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y \cdot z \text{H}_2\text{O}$ , [Ohkoshi, 2005 ; Tokoro, 2007].

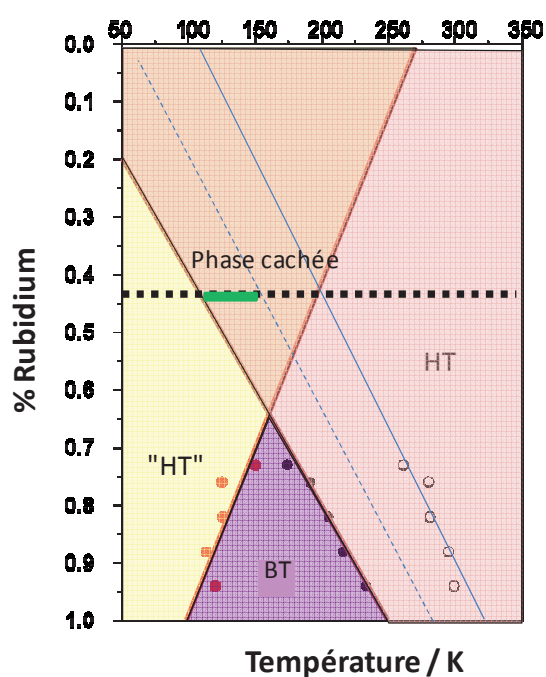
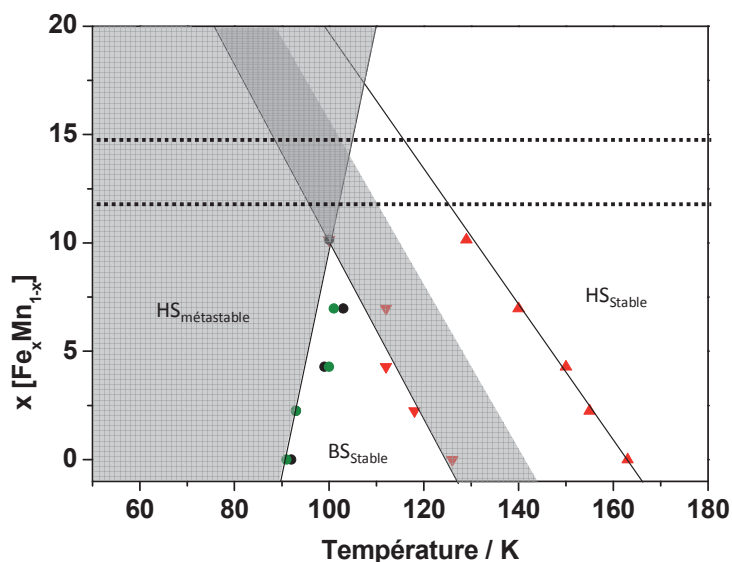


Figure IV.41 : Diagramme de phase des matériaux  $\text{Rb}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y \cdot z \text{H}_2\text{O}$ ; La droite en pointillé correspond au matériau  $\text{Rb}_{0.43}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.81}$ .

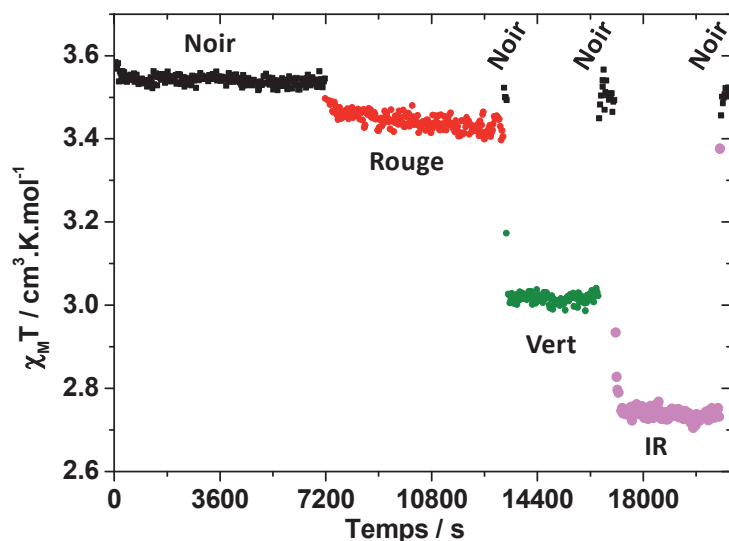
Si l'on revient maintenant à la famille  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$ , l'objectif est de découvrir des phases cachées sur les matériaux **6** ( $x = 0,88$ ) et **7** ( $x = 0,85$ ) en irradiant l'échantillon à différentes longueurs d'onde. En effet, au regard du diagramme de phase, nous pouvons remarquer le recouvrement entre les zones métastables définies par le T(LIESST) et celle dans l'hystérèse, pour les températures inférieures à  $T_{\text{eq}}$  (Figure IV.42), comprises entre 95 K et 110 K pour le matériau **6** et 90 K et 105 K pour le matériau **7**.



**6** **Figure IV.42 :** Diagramme de phases de la famille  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$  et représentation des zones de métastabilité de l'hystérèse thermique et du T(LIESST).

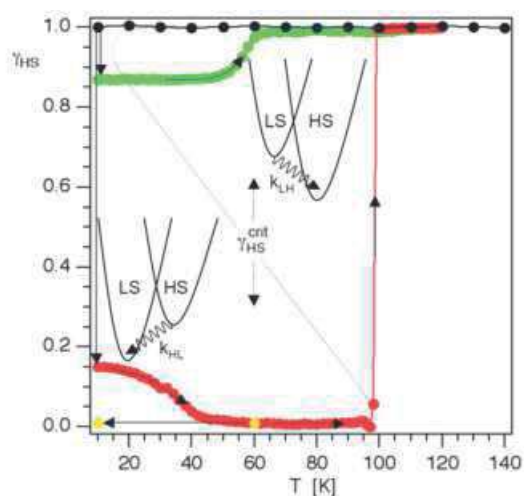
Pour cela, nous commençons par réaliser une cinétique de relaxation dans le noir du composé à étudier afin de vérifier la stabilité dans le temps de l'état HS. Comme nous pouvons le voir sur la figure IV.43, l'état HS reste constant en fonction du temps. Puis, nous sélectionnons différentes longueurs d'ondes. Les longueurs d'ondes utilisées sont 647 nm, 514 nm et 830 nm. Nous observons, pour chaque longueur d'onde, une diminution brutale de la valeur  $\chi_{\text{M}}T$ . Cette diminution peut être attribuée à un effet de chauffe du matériau lié à l'irradiation.

Après 2 h d'irradiation à forte intensité, cette dernière est coupée puis quelques points dans le noir sont mesurés. Notons que durant l'irradiation lumineuse, aucune variation (après la première diminution brutale) de  $\chi_{\text{M}}T$  n'est observée. De plus, une fois l'irradiation coupée, la valeur  $\chi_{\text{M}}T$  revient à la valeur initiale dans le noir. Cette expérience a été réalisée à différentes températures, entre 85 K et 120 K. Les mêmes comportements ont été mis en évidence, quel que soit la température de mesure. Avec les longueurs d'ondes et les intensités utilisées, nous n'avons donc pas observé de phases cachées dans les matériaux **6** ( $x = 0,88$ ) et **7** ( $x = 0,85$ ). Cependant, nous envisageons d'essayer avec d'autres montages expérimentaux afin d'accéder à d'autres longueurs d'onde et de plus fortes intensités. Une autre possibilité serait d'augmenter légèrement le taux de dopage afin que le T(LIESST) théorique coïncide avec la température  $T_{1/2}(\uparrow)$  comme c'est le cas du complexe décrit par Tokoro *et coll.* [Tokoro, 2008].



**Figure IV.43 :** Cinétiques à 90 K du composé **6**  $[Fe_{0,88}Mn_{0,12}(dpp)_2(NCS)_2]$  : Dans le noir (●), sous irradiation rouge ( $\lambda = 647 \text{ nm}$ ) (●), sous irradiation verte ( $\lambda = 514 \text{ nm}$ ) (●) et sous irradiation infra rouge ( $\lambda = 830 \text{ nm}$ ) (●).

Une dernière possibilité d'accéder à des phases cachées serait d'utiliser un composé présentant un effet reverse LIESST afin d'aller peupler l'état BS par irradiation dans la bande d-d du fer HS. Cet effet a été mis en évidence récemment sur le composé  $\{[Fe(bbtr)_3](BF_4)_2\}_\infty$  [Chakraborty, 2012]. Ce complexe ne présente pas de transition thermique lors de la mesure en température. Suite à une irradiation lumineuse à 830 nm, il a été possible de convertir le matériau dans son état BS, cet état étant inaccessible autrement (Figure IV.44).



**Figure IV.44 :** Comportement en température avant et après irradiation lumineuse à 830 nm du composé  $\{[Fe(bbtr)_3](BF_4)_2\}_\infty$  [Chakraborty, 2012].

Au regard de cette expérience, il est donc nécessaire de faire extrêmement attention quand à la notion de stabilité. En effet, un complexe ne présentant pas de transition thermique apparente, restant en continu dans son état HS, ne signifiera pas que cet état HS est stable sur toute la gamme de température.

## Conclusion

Nous avons pu voir la possibilité de créer un recouvrement entre l'état HS métastable défini par le T(LIESST) et l'hystérèse thermique par l'intermédiaire de différents moyens :

- Un moyen chimique, à l'aide du dopage métallique, induisant à l'aide de pression interne négative une diminution des températures de transition thermique qui rencontre alors le T(LIESST) ;
- Un moyen physique, en augmentant la vitesse de mesure, permettant la rentrée du T(LIESST) dans l'hystérèse à une température et à une fraction HS supérieure ;
- Un autre moyen physique, en utilisant une irradiation lumineuse constante, conduisant à une diminution de transition vers l'état BS.

Ces différents moyens de recouvrement ont pu être étudiés et modélisés à l'aide de l'équation maîtresse macroscopique. Nous avons ainsi discuté des différents types de recouvrement générés en les confrontant à la modélisation et en proposant une première classification en fonction de la coopérativité. Cela nous a conduits à aborder la notion de phase cachée qui reste à explorer en détail. Cette discussion a aussi mis en avant l'importance des domaines et le contrôle de ces tailles semble primordial dans la description des expériences.

Cette notion de domaine, et de taille de domaine semblant importante, nous avons entamé une étude sur le contrôle chimique de la taille des grains *via* la synthèse de nanoparticules photo-commutables que nous allons décrire dans la partie V.

## Bibliographie

- Baldé C., Desplanches C., Wattiaux A., Guionneau P., Gütllich P., Létard J.-F., *Dalton. Trans.*, **2008**, 2702 (a)  
Baldé C., *thèse de doctorat, Université Bordeaux 1*, **2008** (b)  
Baldé C., Desplanches C., Gütllich P., Freysz E., Létard J.-F., *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, 361, 3529 (c)  
Baldé C., Desplanches C., Nguyen O., Létard J.-F., *J. Phys. Conf. Series*, **2009**, 148, 012026  
Bonhommeau S., Molnár G., Galet A., Zwich A., Real J.-A., McGarvey J.J., Bousseksou A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 4069  
Capes L., *Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1*, **2001**  
Chakraborty P., Bronisz R., Besnard C., Guénée L., Pattison P., Hauser A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 4049  
Degert J., Lascoux N., Montant S., Létard S., Freysz E., Chastanet G., Létard J.-F., *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 415, 206  
Désaix A., Roubeau O., Jetic J., Haasnoot J.G., Boukheddaden K., Codjovi E., Linarès J., Moguès M., Varret F., *Eur. Phys. J. B*, **1998**, 6, 183  
Dickeson J.E., Summers L.A., *Aust. J. Chem.*, **1970**, 23, 1023  
Che G., Li W., Kong Z., Su Z., Chu B., Li B., Zhang Z., Hu Z., Chi H., *Synthetic Communications*, **2006**, 36, 2519  
Granier T., Gallois B., Gaultier J., J.A. Real, Zarembowitch J., *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 5305  
Gravereau P., *Introduction à la pratique par la diffraction des rayons X par les poudres*, ICMCB-CNRS, **2012**  
Hauser A., *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, 192, 65  
Kusz J., Zubko M., Fitch A., Gütllich P., *Z. Kristallogr.*, **2011**, 226, 576  
Le Bail A., *Powder Diffr.*, **2005**, 20, 316  
Létard J.-F., Guionneau P., Rabardel L., Howard J.A.K., Goeta A.E., Chasseau D., Kahn O., *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 4432  
Létard J.-F., Capes L., Chastanet G., Moliner N., Létard S., Real J.-A., Kahn O., *Chem Phys. Lett.*, **1999**, 313, 115  
Létard J.-F., Chastanet G., Nguyen O., Marcén S., Marchivie M., Guionneau P., Chasseau D., Gütllich P., *Monatsh. Chem.*, **2003**, 134, 165  
Létard J.-F., Guionneau P., Nguyen O., Sánchez Costa J., Marcén S., Chastanet G., Marchivie M., Goux-Capes L., *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 4582  
Létard J.-F., *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 2550  
Marchivie M., Guionneau P., Létard J.-F., Chasseau D., *Acta Cryst. B*, **2005**, 61, 25  
Money V.A., Carbonera C., Elhaïk J., Halcrow M.A., Howard J.A.K., Létard J.-F., *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 5503  
Ohkoshi S.-I., Matsuda T., Tokoro H., Hashimoto K., *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 81  
Palamarciuc T., *Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1*, **2012**  
Shannon R.D., *Acta. Cryst. A*, **1976**, 32, 751  
Shepherd H.J., Palamarciuc T., Rosa P., Guionneau P., Molnár G., Létard J.-F., Bousseksou A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 3910  
Tokoro H., Hashimoto K., Ohkoshi S.-I., *J. Mag. Mag. Mat.*, **2007**, 310, 1422  
Tokoro H., Ohkoshi S.-I., *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, 93, 021906  
Varret F., Boukheddaden K., Chastanet G., Paradis N., Létard J.-F., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 763  
Yu Z., Liu K., Tao J.-Q., Zhong Z.J., You X.-Z., Siu G.G., *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 74, 4029  
Zhong Z.J., Tao J.-Q., Yu Z., Dun C.-Y., Liu Y.-J., You X.-Z., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, 327





**Partie V : Vers l'élaboration de nanoparticules  
photomagnétiques**



## Chapitre V.1 : Etat de l'art des systèmes nanométriques et systèmes de référence étudiés

De nombreuses études, théoriques ou expérimentales, portant sur la réduction de taille des matériaux à transition de spin ont été réalisées. Historiquement, la question posée par la réduction de taille est : « à partir de combien d'ion Fe(II) à transition de spin en interaction observe-t-on un cycle d'hystérèse ? » En effet, l'hystérèse étant dépendante de la coopérativité, il était intéressant de connaître le nombre nécessaire de molécules au sein d'une particule pour y stocker une information. Une première approche théorique a donné des éléments de réponse qui ont été plus tard confrontés aux premiers éléments expérimentaux. L'objet de notre étude est de contrôler la taille de nanoparticules photo-commutables. Mais avant tout, nous allons dans un premier temps rapporter brièvement les études théoriques de l'influence de la réduction de taille sur la transition de spin, puis nous ferons un point sur les observations expérimentales de la transition de spin thermique et photo-induite.

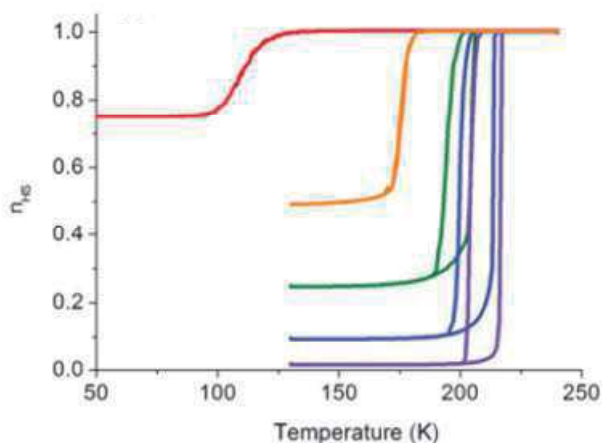
Nous terminerons ce chapitre par la description des matériaux de référence utilisés dans le cadre des synthèses effectuées dans ce projet de thèse, à savoir les matériaux  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2$  et  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ .

### V.1.1. Aspect théorique de la réduction de taille des matériaux à transition de spin

Les premiers travaux théoriques s'étant intéressés au calcul du nombre de centres Fe(II) bistables nécessaires à la conservation d'une coopérativité suffisante pour ouvrir un cycle d'hystérèse remontent à 1974. Ainsi, en 1974, Sorai *et coll.* [Sorai, 1974] calculèrent qu'un cluster de 70 à 100 molécules en interaction permet l'observation de transition de spin. En 1993, Bolvin a poursuivi ce travail et a démontré qu'une nanoparticule de 1000 centres de Fe(II) en interactions pouvait présenter un cycle d'hystérèse [Bolvin, 1993]. La taille de cette nanoparticule a été estimée à un cube de 4 nm de côté en 1998 [Kahn, 1998] ou à un cube de 7 nm de côté dans le cadre d'un composé de la famille du 1,2,4-triazole [Létard, 2004].

Des travaux sur le complexe  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)_2$  ont démontré que la taille d'un domaine de 11 molécules permettrait l'obtention d'une hystérèse large de 40 K [Cantin, 1999]. En 2005, des simulations Monte Carlo ont établi la possibilité d'obtenir une hystérèse avec des nanoparticules cubiques de 6 molécules de côté [Kawamoto, 2005]. Il a été établi que la largeur d'hystérèse ne dépend pas uniquement de la taille des particules, mais aussi de la forme de cette dernière.

Enfin, en 2011, Boukheddaden [Muraoka, 2011] a utilisé un modèle semblable en prenant en compte les effets de surface. Les résultats obtenus ont montré (Figure V.1) (i) un rétrécissement et une disparition de la largeur d'hystérèse accompagnant la réduction de taille, (ii) une fraction HS non nulle et croissante à basse température lorsque la taille diminue et (iii) un abaissement des températures de transition  $T_{1/2}$ .



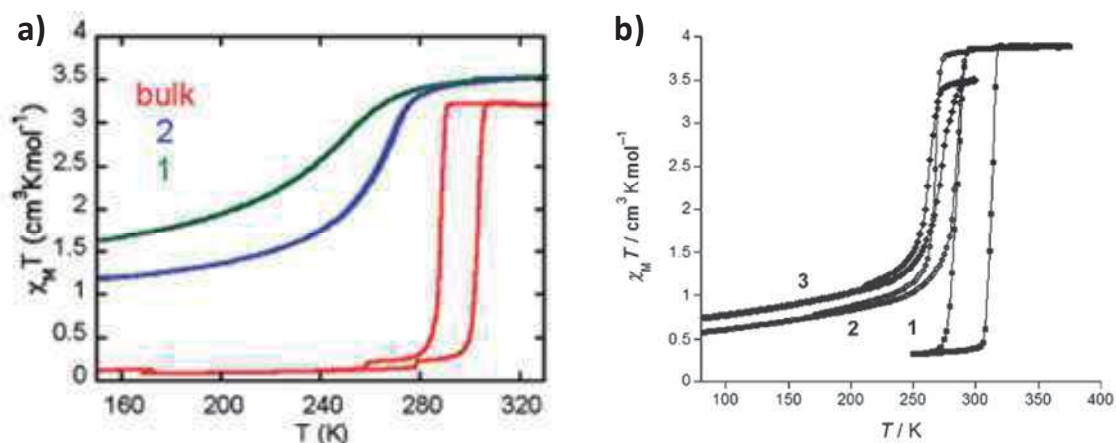
**Figure V.1 :** Evolution théorique de la transition de spin thermique pour des particules cubiques de différentes tailles, avec  $L = 4, 7, 10, 40, 200$  (avec  $L =$  nombre de molécules) [Muraoka, 2011].

Ces observations théoriques sont très proches des résultats expérimentaux sur la dilution, mais qu'en est-il sur les nanoparticules elles-mêmes ? La réponse a nécessité de nombreuses études expérimentales dont nous allons résumer les grandes lignes.

### V.1.2. Approche expérimentale des systèmes nanométriques

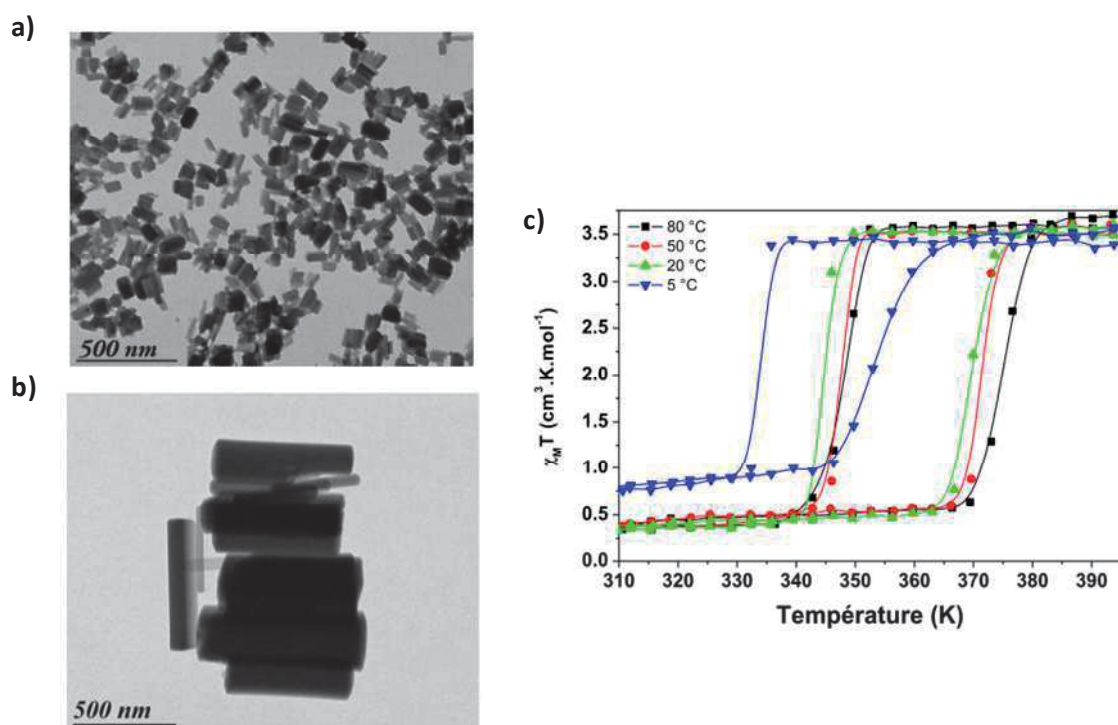
De nombreuses méthodes d'obtention de nanoparticules à transition de spin ont été utilisées, comme par exemple la synthèse supramoléculaire, consistant en un assemblage étape par étape de plusieurs centres de Fe(II) interagissant entre eux [Duriska, 2009], ou encore des méthodes combinant un procédé de dépôt en couche mince et une technique de lithographie [Molnar, 2007]. Cependant, la synthèse par micelle inverse reste la méthode la plus utilisée pour la synthèse de tels objets dans le domaine de la transition de spin. L'idée n'est pas de réaliser un rappel exhaustif sur l'obtention de nanoparticules à transition de spin, mais de voir l'influence expérimentale de la réduction de taille sur la transition de spin thermique.

Les premières utilisations du milieu micellaire pour la synthèse de nanoparticules d'analogues de bleu de Prusse remontent aux années 2000 avec les travaux de Mann *et coll.* [Vaucher, 2000]. Par la suite, ce type de synthèse a été utilisé pour le contrôle de taille de nanoparticules à conversion de spin en 2004 par Letard *et coll.* [Létard, 2004 ; Létard, 2005]. Ainsi, la voie micellaire a permis l'obtention de nombreuses particules avec un très bon contrôle de la taille et de la forme. En 2008, Real *et coll.* [Volatron, 2008 ; Boldog, 2008] ont synthétisé des nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{pz})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ . Les auteurs ont rapporté un abaissement des températures de transition vers les basses températures ainsi qu'une disparition de l'hystérèse thermique accompagnant la réduction de taille, comme attendu théoriquement (Figure V.2).



**Figure V.2 :** a) Transition de spin thermique des particules du complexe  $[\text{Fe}(\text{pz})\text{Pt}(\text{CN})_4]$  1 : 7 nm ; 2 : 14 nm ; Bulk : Matériau massif [Volatron, 2008] ; b) Transition de spin thermique des particules sur le même composé : 1 : Matériau massif ; 2 : Nanoparticules de 230x230x55 nm ; 3 : nanoparticules de 61x61x21 nm [Boldog, 2008].

Dans le groupe des sciences moléculaires à l'ICMCB, des nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  ont été synthétisées à l'aide de la méthode de micelle inverse durant la thèse d'Etrillard [Etrillard, 2011]. De nombreux paramètres de synthèse ont été étudiés afin d'optimiser le contrôle de taille des nanoparticules, comme la température, le temps d'agitation, la quantité de surfactant... En jouant sur la température, une évolution de taille a été obtenue, avec des tailles de l'ordre de 90x35 nm pour une synthèse à 5 °C à 700x185 nm pour une synthèse à 80 °C. Le décalage de l'hystérèse thermique vers les basses températures a également été retrouvé sur ces composés (Figure V.3).



**Figure V.3 :** Nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  obtenues par micelle inverse à 5 °C (a) et à 80 °C (b) ; c) Evolution des transitions de spin thermiques en fonction de la taille des particules [Etrillard, 2011].

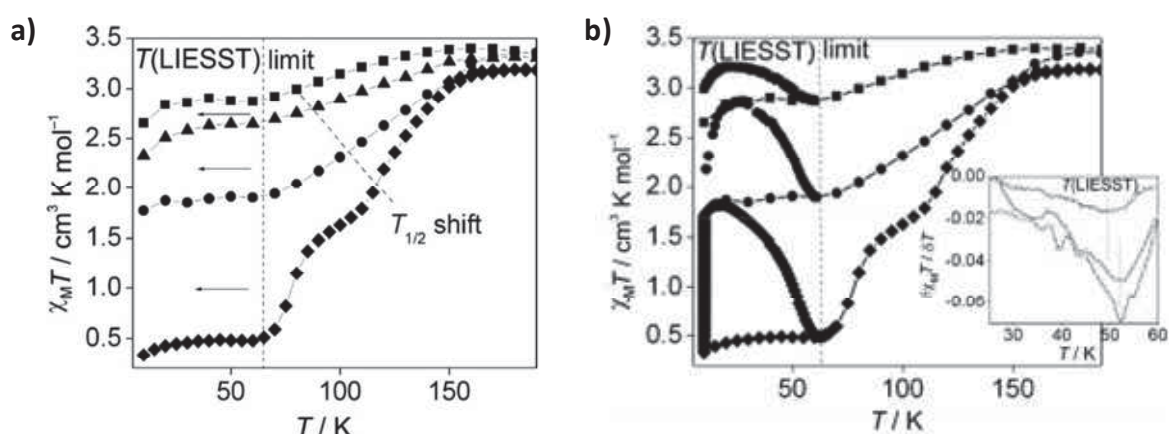
Ces nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  ont également été étudiées par Coronado *et coll.* [Coronado, 2007 ; Galán-Mascarós, 2010], où les auteurs ont obtenu des tailles variant de 6 nm à 36 nm, avec une réduction de l'hystérèse thermique pour les plus petites tailles.

Cette famille des triazoles reste très étudiée actuellement. Signalons en effet les travaux de Bousseksou *et coll.* [Thibault, 2010 ; Tokarev, 2010 ; Salmon, 2010] sur les nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{tosylate})_2$  (avec  $\text{NH}_2\text{trz} = 4\text{-amino-1,2,4-triazole}$ ).

### V.1.3. Transition de spin photo-induite de nanoparticules

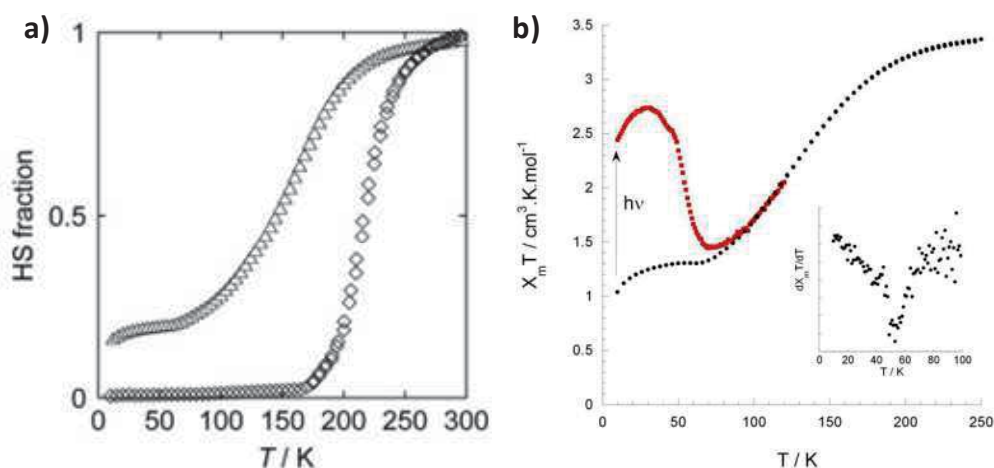
Très peu d'études couvrant l'aspect nanométrique et la photo-commutation par effet LIESST ont vu le jour. A ce jour, seules deux études ont été rapportées.

La première est publiée en 2010 par Neville *et coll.* [Neville, 2010] sur la synthèse de nanoparticules de complexe polymérique  $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bpe})_2]$ . A l'aide de la méthode de micelle inverse, des particules de tailles allant de 20 nm à 4  $\mu\text{m}$  ont été obtenues, et leur transition de spin a été étudiée (Figure V.4a). La diminution des températures de transition avec la diminution de la taille a été confirmée durant cette étude. Les auteurs ont par la suite caractérisé l'état HS photo-induit à l'aide de l'expérience du T(LIESST) (Figure V.4b). Un T(LIESST) identique pour les différentes particules et le matériau massif a été observé, confirmant l'hypothèse selon laquelle le T(LIESST) est un processus principalement moléculaire, avec une influence faible du réseau cristallin.



**Figure V.4 :** a) Transition de spin thermique des particules de  $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bpe})_2]$  obtenues à l'aide de la méthode micelle inverse :  $\blacklozenge$  Matériau massif,  $\bullet$  particules de 1 à 3  $\mu\text{m}$ ,  $\blacktriangle$  particules de 0,5 à 1,5  $\mu\text{m}$ ,  $\blacksquare$  nanoparticules de 30 à 80 nm ; b) Expérience du T(LIESST) sur les nanoparticules  $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bpe})_2]$  :  $\blacklozenge$  Matériau massif,  $\bullet$  particules de 1 à 3  $\mu\text{m}$ ,  $\blacksquare$  nanoparticules de 30 à 80 nm [Neville, 2010].

La même année, l'équipe de Boillot *et coll.* [Tissot, 2010] a synthétisé des nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{mepy})_3(\text{tren})](\text{PF}_6)_2$  (avec  $(\text{mepy})_3\text{tren} = \text{tris}[4-[(6\text{-Me})\text{-2-pyridil}]\text{-3-aza-3-butényl}]\text{amine}$ ) en utilisant une méthode de précipitation rapide : le complexe est dissous dans un solvant, puis cette solution est ajoutée dans un non-solvant sous agitation. Cet ajout conduit à la précipitation et à la formation de particules. Il a été révélé un décalage de la transition thermique vers les basses températures, ainsi qu'une apparition d'une fraction HS non nulle à basse température (Figure V.5a). L'expérience du T(LIESST) sur ces nanoparticules a révélé un T(LIESST) identique entre ces particules et le matériau massif. Ces nanoparticules ont également fait l'objet tout récemment d'étude cinétique de l'état photo-induit [Chakraborty, 2013].



**Figure V.5 :** a) transitions de spin thermique des particules de  $[Fe(mepy)_3(tren)](PF_6)_2$  :  $\diamond$  Matériau massif,  $\Delta$  nanoparticules obtenues à l'aide de la méthode de précipitation ; b) Expérience du T(LIESST) sur les nanoparticules de  $[Fe(mepy)_3(tren)](PF_6)_2$  précipitées [Tissot, 2010].

Ces deux études sur le T(LIESST) montrent un effet similaire de la réduction de taille au dopage sur l'état HS métastable. Cependant, de nombreuses expériences restent encore à approfondir afin d'obtenir une réelle vue d'ensemble sur la photo-commutation de nanoparticules à transition de spin.

#### V.1.4. Premier bilan sur les systèmes nanométriques

Nous retiendrons de cette partie sur les systèmes nanométriques que la réduction de taille a en général les influences suivantes sur la transition de spin : (i) une transition de plus en plus graduelle avec une perte d'hystérèse lorsque la taille est suffisamment petite, (ii) un décalage des températures  $T_{1/2}$  vers les basses températures, et (iii) une influence plutôt faible sur l'évolution de l'état HS métastable.

Nous voyons clairement que les effets de la réduction de taille sur la transition de spin sont similaires à ceux de la dilution. Cette approche recèle donc des potentialités identiques pour générer un recouvrement entre le T(LIESST) et la transition de spin. Nous avons donc cherché à explorer cette voie pour (i) réaliser le rapprochement entre le T(LIESST) et la transition thermique à l'échelle nanométrique, (ii) poursuivre l'étude de l'état HS métastable photo-induit sur les systèmes nanométriques et (iii) réaliser des synthèses de nanoparticules à transition de spin sur des complexes mononucléaires.

Le cahier des charges pour réaliser cette étude est un peu plus contraignant que celui pour les dilutions. Nous souhaitons toujours avoir des composés mononucléaires ayant un T(LIESST) et une transition thermique plutôt proches mais de plus, la synthèse de ces matériaux doit être compatible avec la méthode pour obtenir des nanoparticules. A ce propos, les stratégies utilisées pour obtenir des nanoparticules imposent diverses contraintes. La méthode de précipitation rapide oblige que le matériau à transition de spin soit soluble dans un solvant. L'approche par micelles inverses nécessite d'utiliser des solvants aqueux et par ailleurs impliqués dans le diagramme binaire et/ou ternaire d'une micelle.



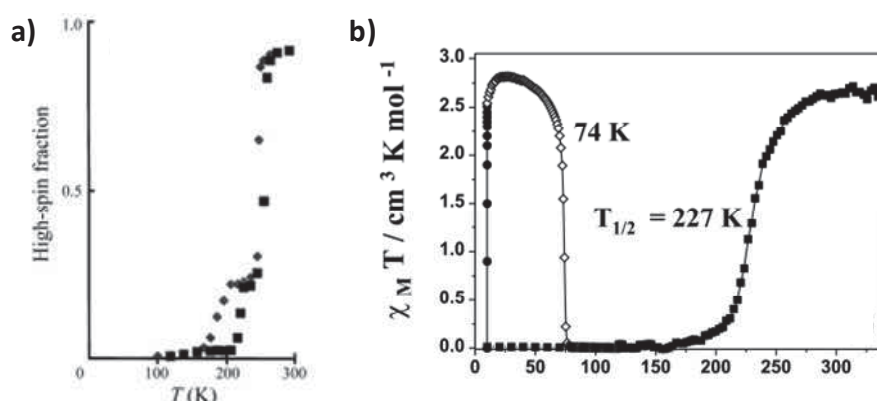
Si l'on reprend les composés  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  et  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$ , nous sommes confronté à plusieurs difficultés :

- Pour le premier matériau, la déshydratation (nécessaire pour l'obtention des propriétés souhaitées) entraîne une rupture des cristaux. Il est donc très difficile dans ce cas là de contrôler la taille des nanoparticules et la polydispersité risque d'être grande.
- Pour le second système, la synthèse du matériau nécessite l'utilisation de plusieurs solvants différents comme la pyridine. De plus, le produit final présente une très faible solubilité dans les solvants classiques. Ce matériau n'est donc pas approprié pour la synthèse de nanoparticules.

Ainsi, deux autres complexes ont été sélectionnés : le  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  et le  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2$ . Ces deux complexes présentent l'avantage de ne présenter qu'un seul solvant lors de la synthèse, permettant ainsi l'utilisation de ce type de systèmes. Le premier complexe,  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  obtenu pour la première fois en 2000 par l'équipe de Goodwin *et coll.* [Sugiyarto, 2000], se présente directement lors de la synthèse sous une forme déshydratée, et présente une transition de spin abrupte avec hystérèse large de 2 K ( $T_{1/2}(\downarrow) = 230$  K et  $T_{1/2}(\uparrow) = 232$  K). L'étude de l'état HS photo-induit par Létard *et coll.* [Marcén, 2002] révèle un T(LIESST) de 75 K. De plus, des dilutions ont été effectuées sur ce système (cf. partie II) ce qui permettrait une comparaison directe entre nanoparticules et dilution sur un même matériau initial.

Le second complexe  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2$  fut synthétisé pour la première fois par Goodwin *et coll.* en 2000 [Sugiyarto, 2000] sous sa forme di-hydratée. Le matériau ainsi obtenu sous cette forme présente une transition de spin en deux étapes (Figure V.6a). L'étude réalisée par Marcén *et coll.* [Marcén, 2002] démontre que le complexe peut présenter une transition de spin en une étape avec  $T_{1/2} = 227$  K, sans hystérèse thermique apparente (Figure V.6b). L'état HS photo-induit a été étudié et un T(LIESST) de 74 K a été déterminé pour ce complexe.

Nous avons donc dans un premier temps réalisé une étude des composés  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  et  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2$  à l'échelle macroscopique puis à l'échelle nanométrique.



**Figure V.6:** a) Transition de spin thermique du matériau  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [Sugiyarto, 2000]; b) Expérience du T(LIESST) et transition de spin du matériau  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [Marcén, 2002].

## V.1.5. Matériaux $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{X})_2$ avec $\text{X} = \text{NCS}$ et $\text{NCSe}$

### V.1.5.a. Synthèse des matériaux $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{X})_2$

La synthèse traditionnelle du matériau massif consiste en la dissolution de  $1 \cdot 10^{-3}$  mol de chlorure de fer ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 0,199 g) dans 5 ml d'eau dégazée. Dans un ballon de 250 ml,  $2 \cdot 10^{-3}$  mol de ligand bpp (0,422 g) sont dispersées dans 10 ml d'eau dégazée à chaud (60 °C). La solution de fer est par la suite ajoutée goutte à goutte à la dispersion de ligand. Une coloration marron rouge foncée apparaît. Après 30 min d'agitation,  $4 \cdot 10^{-3}$  mol de thiocyanate de potassium (KNCS, 0,400 g) ou de sélénocyanate de potassium (KNCSe, 0,845 g) dissous dans 5 ml d'eau dégazée, sont ajoutés rapidement au milieu réactionnel. Un précipité jaune/orangé apparaît instantanément. Après refroidissement, ce précipité est filtré et lavé 3 fois à l'éther di-éthylique.

L'étude par microscopie électronique en transmission, réalisée au centre d'imagerie de Bordeaux, à l'Université Bordeaux 2 (BIC, Bordeaux Imaging Center), révèle des grains de formes rectangulaires, possédant des tailles de l'ordre de 5 à 10  $\mu\text{m}$  pour les complexes  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2$  (Figure V.7) et  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  (figure V.8).

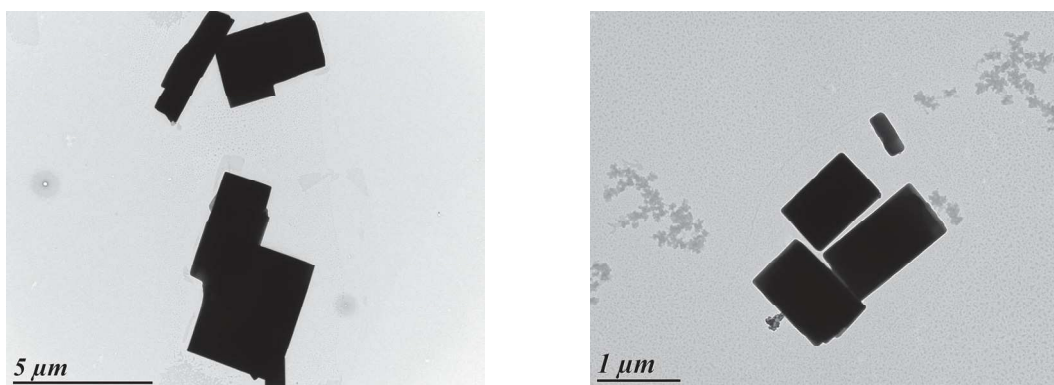


Figure V.7 : Images de microscopie électronique en transmission (MET) du matériau massif **1**  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2$ .

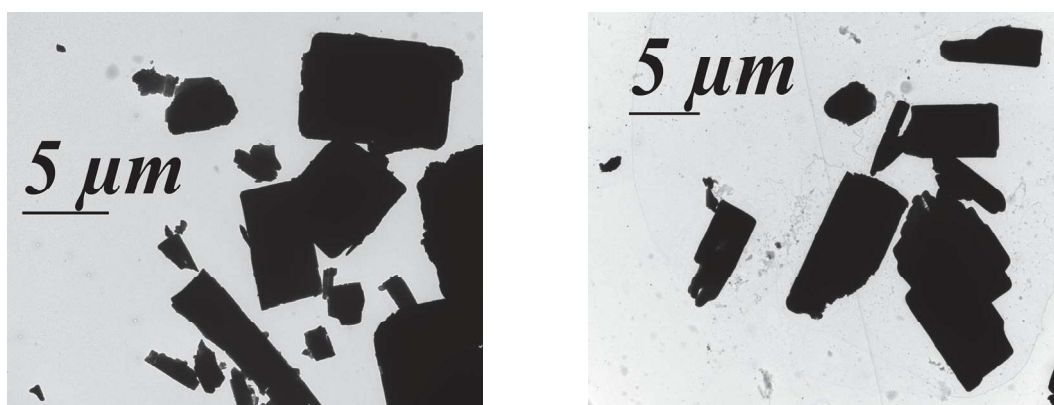


Figure V.8 : Images de microscopie électronique en transmission (MET) du matériau massif **2**  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ .

Les analyses centésimales, présentées dans le tableau V.1, révèlent la présence de deux molécules d'eau dans la structure pour le matériau **1** comme obtenu dans la littérature. Pour le complexe **2**, les analyses centésimales démontrent l'obtention du complexe sous sa forme déshydratée, en accord là encore avec la littérature.

**Tableau V.1 :** Analyses centésimales des composés massifs **1**  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et **2**  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ 

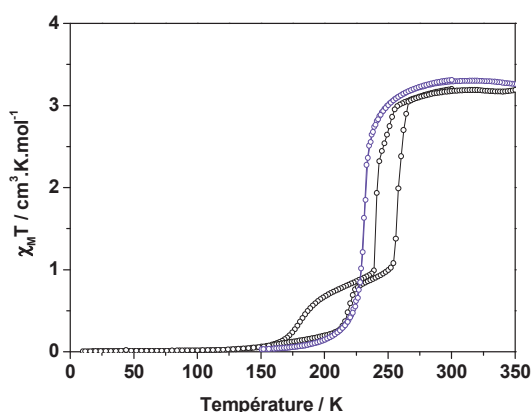
		C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
<b>1</b> : $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .	Calculé	45,72	3,52	26,66	10,17
	Trouvé	45,16	3,27	26,47	10,49
<b>2</b> : $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$	Calculé	41,88	2,64	24,42	0
	Trouvé	41,88	2,76	24,19	0

### V.1.5.b. Propriétés magnétiques et photomagnétiques du matériau 1 $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

#### i) Propriétés magnétiques

L'étude de la transition de spin thermique est réalisée entre 10 K et 300 K à l'aide d'un magnétomètre SQUID avec une vitesse de 0,8 K/min et un champ de 10 kOe (Figure V.9). Une transition en deux étapes avec hystérèse est ainsi observée ( $T_{1/2}(\uparrow) = 257$  K et  $T_{1/2}(\downarrow) = 240$  K pour la première étape ;  $T_{1/2}(\uparrow) = 217$  K et  $T_{1/2}(\downarrow) = 180$  K pour la seconde étape).

En chauffant l'échantillon dans le SQUID à 380 K, la nouvelle mesure nous montre une transition thermique en une étape sans hystérèse avec  $T_{1/2} = 227$  K (Figure V.9, courbe violette) en bon accord avec les observations réalisées par Marcén *et coll.* [Marcén, 2002]. Cette évolution de propriété peut avoir comme origine soit une réorganisation structurale sans changement de la composition chimique, soit une déshydratation du matériau, conduisant ainsi à la disparition des deux étapes. Cette modification de propriétés magnétiques a déjà été observée dans la littérature sur le même complexe [Bhattacharjee, 2003]. Les auteurs décrivent ce phénomène soit suite à un chauffage de l'échantillon, soit à un effet de cyclage.



**Figure V.9 :** Mesure de susceptibilité magnétique en fonction de la température du composé **1**  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2$  massif : Courbe noire : matériau frais, sortant de la synthèse ; courbe violette : matériau chauffé à 380 K.

Nous avons donc chauffé une partie de la poudre du matériau **1** à 110 °C sous flux d'azote durant 4 heures, puis une nouvelle mesure a été réalisée. La transition thermique abrupte sans hystérèse à 230 K est retrouvée pour ce nouveau composé. Les analyses élémentaires présentées dans le tableau V.2 révèlent l'absence de molécule d'eau, confirmant ainsi l'hypothèse d'une déshydratation du matériau.

**Tableau V.2 :** Analyses élémentaires du composé **1b** après 4h à 110 °C.

		C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
<b>1b</b> : $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2$ .	Calculé	48,49	3,05	28,27	10,79
	Trouvé	47,75	3,28	27,79	11,18

Nous nous sommes intéressés à l'influence de cette déshydratation du matériau sur la taille des particules. En effet, comme nous avons pu le voir dans le chapitre III.1, la déshydratation du complexe  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  conduit à une rupture des cristaux. Pour répondre à cette question, nous avons étudié le composé  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2$  déshydraté par microscopie électronique en transmission (MET). Les tailles ainsi obtenues (Figure V.10), de l'ordre de 5 à 10  $\mu\text{m}$ , ainsi que les formes des particules, sont du même ordre de grandeur que celles observées sur le complexe frais.

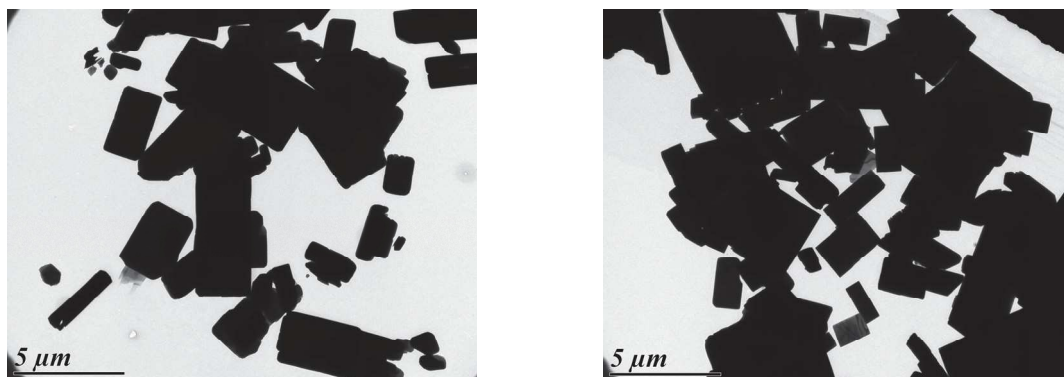


Figure V.10 : Images de microscopie électronique en transmission (MET) du matériau **1b** massif  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2$  après une déshydratation de 4 heures à 110 °C.

La comparaison des diffractogrammes de rayons X sur poudre entre les phases hydratée et déshydratée révèle des diffractogrammes semblables (Figure V.11) (les seules différences étant sur les intensités, pouvant provenir d'une orientation différente des cristaux lors de la préparation de l'échantillon).

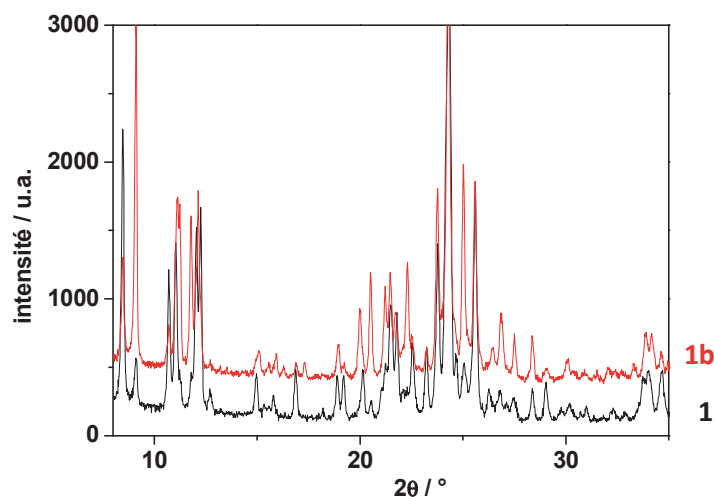


Figure V.11 : Diffractogramme de rayon X sur poudre du matériau massif  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2$  sous sa forme hydratée (**1**) et déshydratée (**1b**).

La déshydratation du complexe  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2$  a donc une influence importante sur les propriétés magnétiques mais n'influence pas la taille des grains ainsi que la structure globale du matériau. Cette dernière constatation est primordiale dans la suite de notre étude. En effet, si la déshydratation conduisait à une rupture des cristaux, il serait très difficile de conclure quant à l'importance de la taille des particules.

## ii) Propriétés photomagnétiques

L'état HS métastable a été étudié en irradiant l'échantillon à 10 K avec une lumière blanche durant 45 min, puis un T(LIESST) est enregistré. L'expérience du T(LIESST) sur le composé **1** frais présente une relaxation en deux étapes, correspondant aux deux étapes de la transition thermique, avec les températures de relaxation qui sont de 57 K et 73 K (Figure V.12). Une fois le matériau chauffé, ces deux étapes observées sur le T(LIESST) tendent à disparaître au profit d'une seule relaxation, avec un T(LIESST) égal à 73 K comme obtenu dans la littérature [Marcén, 2002], avec une proportion plus faible de l'étape à 57 K.

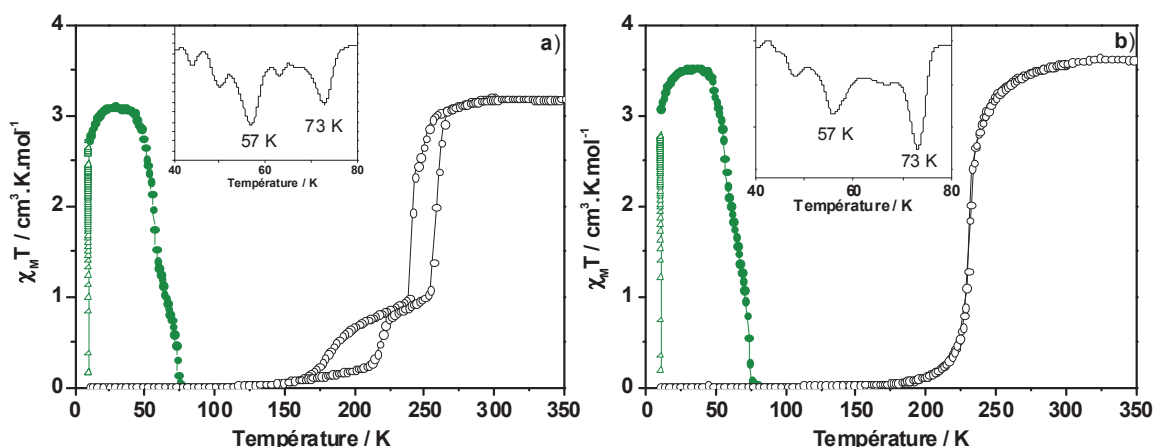


Figure V.12 : a) Mesure du T(LIESST) sur le composé **1** frais ; b) Mesure du T(LIESST) du composé **1** après chauffage à 110 °C.

### V.1.5.c. Propriétés magnétiques et photomagnétiques du matériau **2** $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$

#### i) Propriétés magnétiques

L'étude de la transition de spin thermique est réalisée entre 10 K et 300 K à l'aide d'un magnétomètre SQUID avec une vitesse de 0,8 K/min et un champ de 10 kOe (Figure V.13). Une transition abrupte avec hystérèse large de 2 K centrée à 234 K est obtenue, comme attendu dans la littérature. De plus, le chauffage à 380 K n'entraîne aucun changement de propriété, démontrant ainsi l'aspect déshydraté du complexe initial.

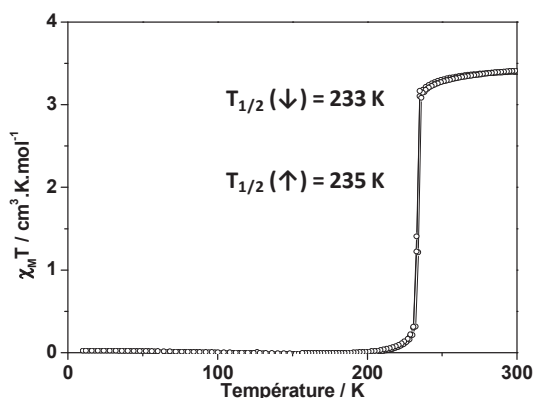
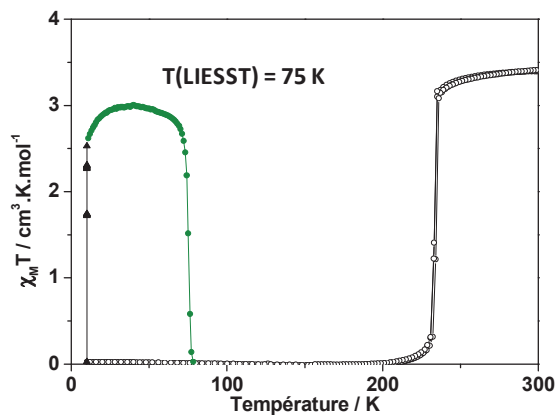


Figure V.13 : Mesure de susceptibilité magnétique en fonction de la température du composé **2**  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  massif.

## ii) Propriétés photomagnétiques

L'état HS métastable a été étudié par l'expérience du T(LIESST) (Figure V.14) après photo-commutation à 10 K par une lumière blanche durant 45 min environ. Un T(LIESST) de 75 K en une étape a été obtenu, en bonne adéquation avec les résultats préalablement publiés [Marcén, 2002].



**Figure V.14 :** Mesure du T(LIESST) (●) et de transition thermique (○) du composé 2  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  massif.

Ainsi, ces deux matériaux sont donc deux bons candidats pour la synthèse de nanoparticules à conversion de spin photo-commutables. Le premier matériau présente l'avantage de ne pas subir de cassure des cristaux suite à la déshydratation. Le second complexe présente l'avantage de ne contenir aucun solvant. Dans le chapitre suivant, nous allons présenter les travaux effectués en utilisant trois méthodes de synthèse, à savoir (i) la synthèse par précipitation rapide, (ii) la synthèse par micelles inverses et (iii) la synthèse par spray drying.

## Chapitre V.2 : Synthèse des nanoparticules

### V.2.1. Synthèses par précipitation rapide

Ce mode de synthèse est très utilisé dans l'industrie, comme par exemple la précipitation de nanoparticules de médicament, tel que des antibiotiques [Reverchon, 1999] ou encore d'ibuprofène [Mansouri, 2011]. Cette méthode est par exemple utilisée pour la synthèse de nanoparticules à base de composés organiques luminescents [Tachikawa, 2006], ou encore des composés photochromes tels que les spiropyranes [Liu, 2007] ou les diaryléthènes [Tagawa, 2010(a); Tagawa, 2010(b)]. Dans le domaine de la conversion de spin, très peu d'études présentant ce type de synthèse ont été publiées. A notre connaissance, seul Tissot *et coll.* [Tissot, 2010; Tissot 2011] ont obtenu des nanoparticules de  $[\text{Fe}((\text{mepy})_3\text{tren})](\text{BF}_4)_2$  synthétisées par précipitation rapide (avec  $(\text{mepy})_3\text{tren} = \text{tris}(4-[(6\text{-Me})\text{-}2\text{-pyridil}]\text{-}3\text{-aza-}3\text{-butényl})\text{amine}$ ).

Cette méthode consiste à dissoudre dans un solvant le matériau dont on souhaite réduire la taille. Puis, la solution est ajoutée à une vitesse donnée dans un autre solvant dans lequel le complexe est insoluble. Ainsi, la sursaturation de la solution est rapidement atteinte, entraînant la formation d'un grand nombre de germes qui vont ensuite croître pour former des nanoparticules. Ces nanoparticules sont par la suite récupérées par centrifugation de la solution.

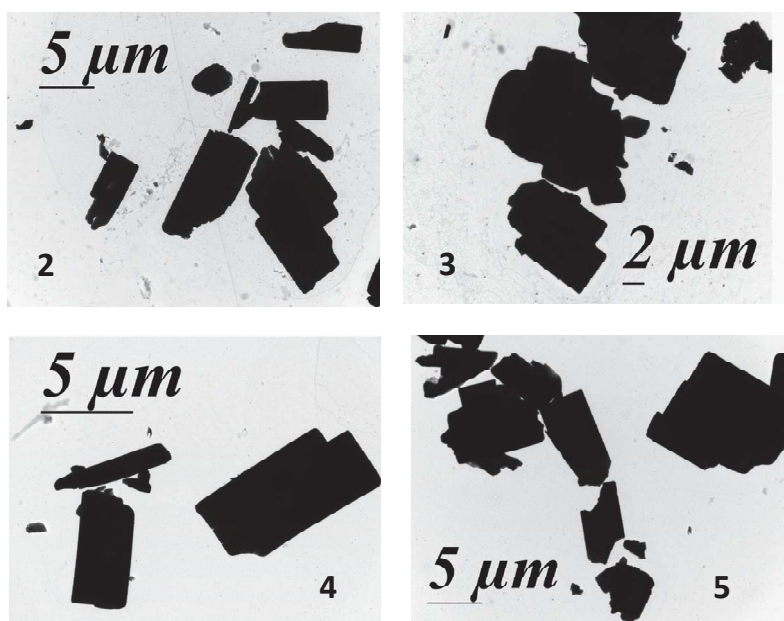
#### V.2.1.a. Nanoparticules de $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$

##### i) Synthèses des nanoparticules $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$

Pour réaliser la synthèse des nanoparticules, le solvant utilisé pour la dissolution de la poudre est l'éthanol. Ainsi, 150 mg de poudre du matériau massif **2**  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  sont dissous dans 15 ml d'éthanol. Puis, cette solution est ajoutée dans un non solvant à une vitesse défini  $v$ , en ml/min. Deux non solvants différents ont été testés : le dichlorométhane et l'éther di-éthylique. L'utilisation du dichlorométhane n'a pas permis la précipitation de nanoparticules, quelque soit la quantité de solvant. Ainsi, seules les synthèses utilisant de l'éther di-éthylique ont permis l'obtention de poudre. La suspension obtenue est par la suite placée à centrifuger à 12 000 tours/min durant 4 min afin de récupérer les nanoparticules. Trois matériaux différents ont ainsi été obtenus en faisant varier la vitesse d'ajout de la solution avec une vitesse de 6 ml/min pour le matériau **3**, de 3ml/min pour le matériau **4** et une vitesse de 1 ml/min pour le matériau **5**. Afin de connaître la taille obtenue des particules, les poudres synthétisées ont été caractérisées en microscopie électronique en transmission.

**ii) Microscopie électronique en transmission**

La caractérisation des tailles de grains obtenus a été réalisée par microscopie électronique en transmission au BIC de Bordeaux 2 (Figure V.15).



**Figure V.15 :** Images de microscopie électronique en transmission des composés **2** (massif), **3** (6 ml/min), **4** (3ml/min) et **5** (1ml/min).

Nous remarquons qu'aucune variation de taille n'a été obtenue. Ainsi, les tailles et formes des particules sont identiques à celles du matériau massif **2**. Etant donné l'impossibilité de modification de la taille sur ce système, nous avons décidé de limiter l'étude au complexe **1**  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2$ .

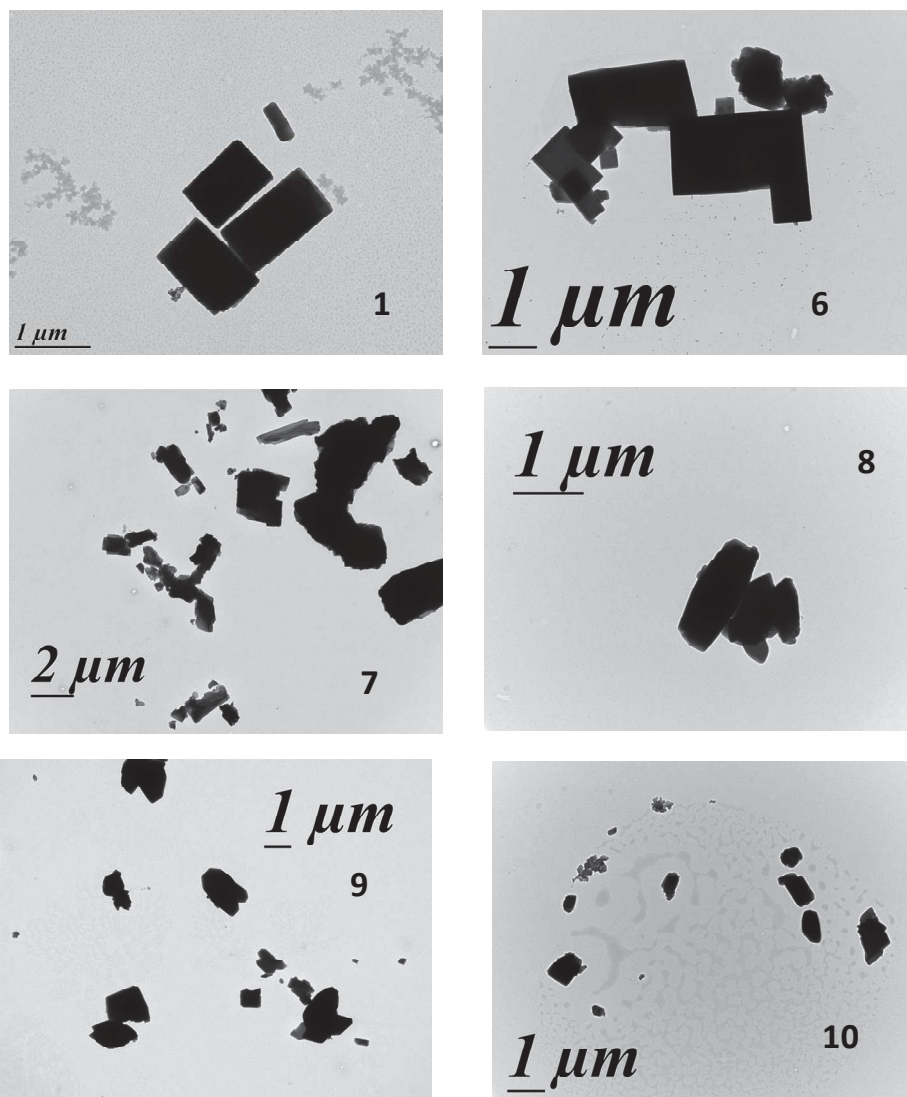
**V.2.1.b. Nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2$** **i) Synthèses des nanoparticules  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2$** 

Pour réaliser la synthèse des nanoparticules, le solvant utilisé pour la dissolution de la poudre est l'éthanol. Ainsi, 150 mg de poudre du matériau massif  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2$  sont dissous dans 12 ml d'éthanol. Puis, cette solution est ajoutée dans 40 ml d'éther di-éthylique. La suspension obtenue est par la suite placée à centrifuger à 12 000 tours/min durant 4 min afin de récupérer les nanoparticules. Cinq matériaux différents ont ainsi été obtenus en faisant varier la vitesse d'ajout de la solution entre 6 ml/min et 0,2 ml/min. Afin de connaître la taille obtenue des différents grains, les différentes poudres ont été caractérisées en microscopie électronique en transmission.



**ii) Microscopie électronique en transmission**

L'étude par microscopie électronique en transmission (MET), présentée en figure V.16, révèle l'obtention de particules de forme rectangulaire, semblables aux particules obtenues pour le matériau massif **1**. Nous observons une diminution globale des tailles de particules avec la diminution de la vitesse d'ajout, passant ainsi de quelques  $\mu\text{m}$  pour une vitesse de 6 ml/min (**6**) à environ 0,5  $\mu\text{m}$  pour une vitesse de 0,2 ml/min (**10**).

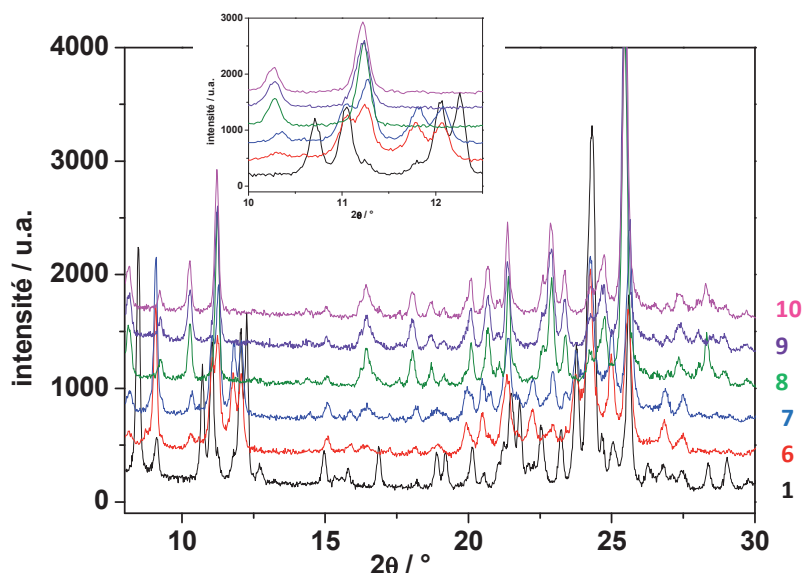


**Figure V.16 :** Images de microscopie électronique en transmission des matériaux **1** (massif), **6** (6 ml/min), **7** (3 ml/min), **8** (1 ml/min), **9** (0,5 ml/min) et **10** (0,2 ml/min).

La vitesse d'addition contribue donc à une diminution globale des tailles moyennes de particules. Nous nous sommes par la suite intéressés à vérifier l'isostructuralité des différents composés étudiés.

### iii) Diffraction de rayons X sur poudre et analyses centésimales

Une étude de diffraction de rayon X sur poudre a été réalisée sur les différents matériaux étudiés (figure V.17). Des différences importantes sont mises en évidence lors de la diminution de la vitesse d'addition, à savoir la disparition de certains pics et l'apparition de nouveaux, comme par exemple la disparition des pics vers 12 ° et l'apparition d'un pic à 10,2 °. Ces différences notables démontrent l'apparition d'une nouvelle phase lors de la synthèse. Cette nouvelle phase peut provenir d'un arrangement cristallin interne différent, ou encore d'un taux d'hydratation différent.



**Figure V.17 :** Diffractogrammes de rayon X sur poudre des matériaux **6** (6 ml/min), **7** (3 ml/min), **8** (1 ml/min), **9** (0,5 ml/min) et **10** (0,2 ml/min) comparés à celui du matériau massif **1** ; l'encart représente un zoom entre 10 et 12,5 °.

Afin de répondre à la dernière hypothèse, des analyses centésimales ont été réalisées (Tableau V.3). Ces analyses élémentaires montrent une augmentation du taux d'hydratation des matériaux obtenus avec l'augmentation de la vitesse d'addition de la solution lors de la synthèse, passant de deux molécules d'eau par molécule de complexe pour les vitesses les plus rapides (matériaux **6**, **7** et **8**) à une molécule d'eau par molécule de complexe pour les vitesses d'addition les plus faibles (matériaux **9** et **10**). Ce changement du taux d'hydratation peut expliquer les différences notées sur les diffractogrammes de rayons X sur poudre. La réduction de taille obtenue à l'aide de la méthode de précipitation sur le complexe  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2$  est donc accompagnée d'une diminution du taux d'hydratation des différents matériaux. Tempérons cette interprétation par le fait que certaines analyses s'écartent des valeurs attendues, indiquant que le taux d'hydratation est sujet à discussion. Cela impliquerait que c'est la vitesse d'addition qui influe sur la structure.

**Tableau V.3 :** Analyses centésimales des matériaux **6** à **10**.

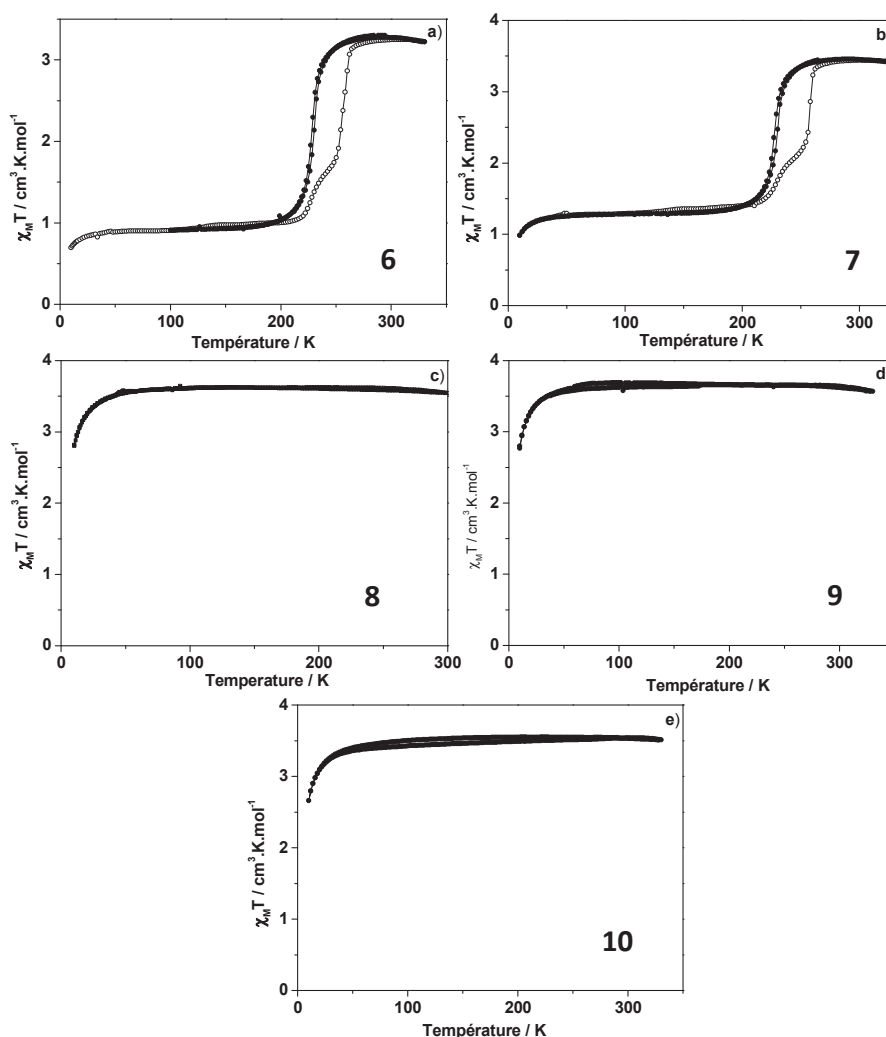
Composé	Calculé (% massique)				Expérimental (% massique)			
	C	H	N	S	C	H	N	S
<b>6</b> : $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 - 6 \text{ ml/mn}^1$	45,72	3,52	26,66	10,17	46,24	3,21	26,81	10,73
<b>7</b> : $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 - 3 \text{ ml/mn}^1$	45,72	3,52	26,66	10,17	46,41	3,19	26,81	11,7
<b>8</b> : $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 - 1 \text{ ml/mn}^1$	45,72	3,52	26,66	10,17	46,86	3,25	26,60	10,95
<b>9</b> : $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - 0,5 \text{ ml/mn}^1$	47,06	3,29	27,44	10,47	47,94	3,31	27,25	11,57
<b>10</b> : $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - 0,2 \text{ ml/mn}^1$	47,06	3,29	27,44	10,47	47,33	3,21	27,04	10,27

<sup>1</sup> : vitesse d'addition utilisée lors de la synthèse.

#### iv) Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques ont été mesurées à l'aide d'un magnétomètre SQUID entre 10 K et 380 K sous un champ de 10 kOe. Ces mesures, présentées en figure V.18, montrent pour les matériaux **6** et **7** la présence d'une fraction HS non nulle à basse température, avec une fraction légèrement plus importante pour le matériau **7**. La première montée en température présente une conversion de spin en deux étapes ; ces deux étapes disparaissent après chauffage à 380 K, démontrant une déshydratation des composés.

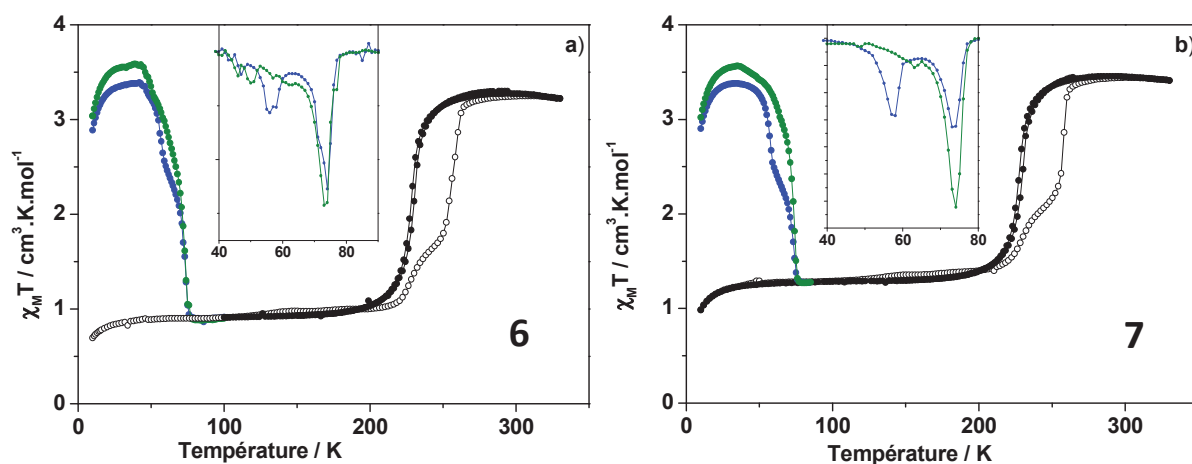
De plus, notons l'absence de conversion de spin pour les matériaux **8** à **10** sur toute la gamme de température étudiée, que se soit avant ou après chauffage à 380 K. Or ce sont ces matériaux qui ont une phase différente des composés **6** et **7**. La différence de solvatation ne semble pas être à l'origine du comportement HS de ces 3 matériaux puisque le composé **8** est dihydraté et les composés **9** et **10** sont monohydratés. De plus, malgré un chauffage à 380 K, aucune des propriétés n'est modifiée. Dès lors, il semble bien que se soit la présence d'une nouvelle phase observée en DRX poudre et non corrélée au degré d'hydratation qui soit à l'origine de l'absence de transition de spin pour ces 3 matériaux.



**Figure V.18 :** Mesure du produit  $\chi_M T$  en fonction de la température, avec une première montée jusqu'à 380 K (o), suivie d'une mesure de transition thermique (●), pour les matériaux **6** (6 ml/min) (a), **7** (3 ml/min) (b), **8** (1 ml/min) (c), **9** (0,5 ml/min) (d) et **10** (0,2 ml/min) (e).

### v) Propriétés photomagnétiques

Du fait de l'absence de conversion de spin pour les matériaux **8** à **10**, seul les matériaux **6** et **7** ont fait l'objet d'une étude photomagnétique par l'intermédiaire de l'expérience du T(LIESST). L'état HS métastable a été étudié à partir de l'échantillon frais, puis suite à un chauffage à 350 K (Figure V.19). La photo-commutation BS  $\rightarrow$  HS a été réalisée avec une lumière blanche durant environ 45 minutes.



**Figure V.19** : Mesures du T(LIESST) du matériau frais (●), suivi d'une mesure en température jusqu'à 380 K (○), puis d'une mesure de transition thermique (●); mesure du T(LIESST) après chauffage à 380 K (●) pour les matériaux **6** (6 ml/min) (a) et **7** (3 ml/min) (b).

La mesure du T(LIESST) présente, pour les deux composés mesurés, une courbe en deux étapes pour le matériau frais. Un chauffage à 380 K conduit à la disparition de la première étape vers 50 K au profit de la seconde étape à 72 K. Cette observation est identique aux propriétés du composé massif **1**.

**Tableau V.4** : Récapitulatif des températures de transition de matériaux **6** et **7**.

Composé étudié	Hydratation	T(LIESST) (K)	$T_{1/2}$ (K)
<b>6</b> (6 ml/min)	Frais	56 K / 73 K	228 K / 258 K
	déshydraté	72 K	227 K
<b>7</b> (3 ml/min)	Frais	57 K / 72 K	228 K / 258 K
	déshydraté	72 K	227 K

Ainsi, la voie par précipitation rapide a permis la réduction de taille des particules passant ainsi de quelques  $\mu\text{m}$  pour le matériau massif à environ 500 nm. Cependant, l'apparition progressive d'une nouvelle phase accompagnant la diminution en taille implique une disparition de conversion de spin, conduisant ainsi à des complexes totalement HS sur toute la gamme de température étudiée. Le récapitulatif des températures de transition et T(LIESST) est présenté dans le tableau V.4.

Nous avons alors essayé une autre méthode de synthèse de nanoparticules afin de réduire la taille des grains tout en conservant une phase identique : il s'agit de la voie par micelle inverse.

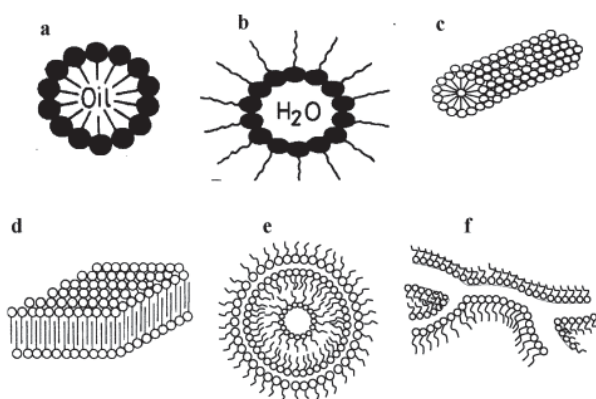
## V.2.2. Synthèse micellaire

Avant de décrire les systèmes obtenus par micelles inverses, il est nécessaire de rappeler quelques points essentiels à la compréhension du milieu micellaire.

### V.2.2.a. Synthèse micellaire : quelques généralités

#### i) Les émulsions inverses comme milieu réactionnel

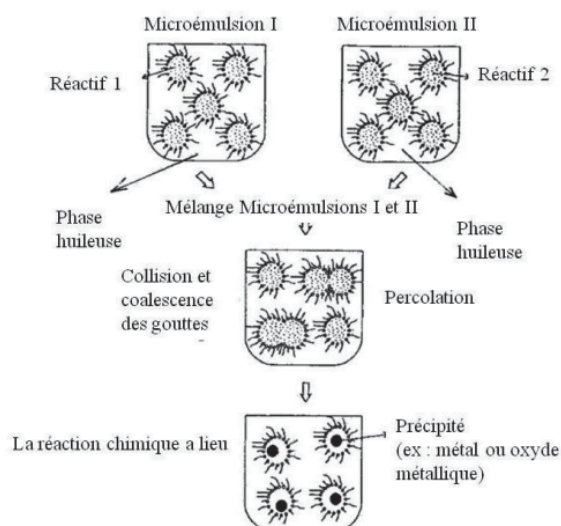
Une émulsion inverse est une dispersion de gouttelettes d'eau dans une phase continue d'huile [Leal-Calderon, 2007]. Ce mélange n'étant pas stable de par la nature des constituants utilisés, un troisième composé est rajouté afin de stabiliser ces gouttelettes. Cette molécule est le tensioactif, qui possède une tête hydrophile et une partie hydrophobe. Cette molécule de tensioactif va se positionner à l'interface entre les gouttelettes d'eau et la phase continue d'huile, permettant ainsi de diminuer l'énergie interfaciale entre les deux milieux et donc de stabiliser ainsi l'émulsion obtenue. Les gouttes d'eau formées dans une phase huileuse formeront une émulsion inverse, l'émulsion directe étant la présence de gouttes d'huile dans une phase d'eau. La forme généralement rencontrée de ces gouttes d'eau est sphérique, cependant, selon le rapport eau/tensioactif/huile, d'autres formes peuvent être obtenues (Figure V.20).



**Figure V.20 :** Représentation schématique d'agrégats organisés de surfactant : a) micelle normale ; b) micelle inverse ; c) micelle cylindrique ; d) phase lamellaire plane ; e) phase lamellaire de type oignon ; f) cylindres interconnectés [Ganguli, 2010].

Un réactif soluble dans l'eau va donc se trouver en très grande majorité dans les gouttelettes d'eau de forme majoritairement sphérique. Ces gouttelettes jouent le rôle de réacteur, confinant ainsi la réaction dans un volume dépendant de la taille des gouttes [Eastoe, 1996]. Signalons que ces nanoréacteurs possèdent une dynamique car ils se heurtent régulièrement de par leur mouvement brownien, pouvant ainsi fusionner et former des dimères qui peuvent par la suite se rompre [López-Quintela, 2003]. Ce mouvement brownien aléatoire des gouttelettes conduit à un mélange des réactifs emprisonnés dans ces dernières. Ce phénomène est donc utilisé dans la synthèse de nanoparticules par micelle inverse. Enfin, la taille de ces nanoréacteurs va déterminer la formation et la croissance des nanoparticules.

L'approche la plus courante utilisée pour ce type de synthèse est illustrée en figure V.21. Elle consiste en la préparation de deux émulsions distinctes, avec dans chacune d'elles les réactifs utilisés. Le mélange des émulsions va conduire à la rencontre et à l'échange entre les gouttelettes des réactifs, cet échange étant dépendant du mouvement brownien, donc dépendant de la température [López-Quintela, 2004]. Le temps global de réaction va ainsi dépendre du temps de réaction chimique entre les réactifs, mais également du temps nécessaire au mélange des deux émulsions préalablement formées.

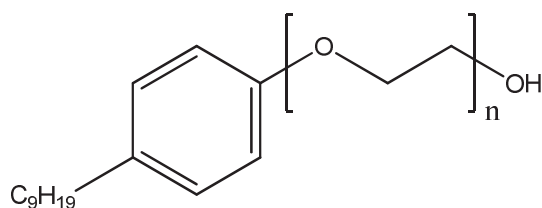


**Figure V.21 :** Méthode expérimentale proposée pour la formation de nanoparticules par micelle inverse [Capek, 2004].

## ii) Choix du tensioactif

Le choix du tensioactif est prépondérant pour contrôler la taille des particules. Le tensioactif le plus souvent utilisé est l'AOT, tensioactif anionique, mais des tensioactifs cationiques comme le CTAB sont couramment utilisés [Lopez-Quintela, 2004]. Ce choix est d'autant plus primordial que les réactifs utilisés pour la synthèse du matériau  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2$  possèdent des espèces chargées, tel que le  $\text{Fe}^{2+}$  et le  $\text{NCS}^-$ , ainsi que des espèces neutres (bpp). Ainsi un tensioactif neutre est nécessaire afin que ce dernier ne réagisse pas avec les espèces chargées.

Afin de diminuer le nombre d'espèces chimiques présentes, l'idéal est de sélectionner un tensioactif qui peut servir aussi bien de phase huileuse que de tensioactif. Deux tensioactifs utilisés dans le groupe des sciences moléculaires ont été sélectionnés : l'Ifralan D0205 [Forestier, 2008(a); Forestier, 2008(b); Forestier, 2009] et le tergitol NP-9 [Etrillard, 2011]. La première molécule ne permettant pas l'obtention de synthèses reproductibles selon les différents lots de tensioactifs [Etrillard, 2011], nous avons décidé de sélectionner la seconde molécule, le tergitol NP-9 (Figure V.22). Ce dernier présente l'avantage d'être une molécule neutre, présente à l'état liquide à température ambiante.



**Figure V.22 :** Formule chimique de la molécule de tergitol NP-9.

### iii) Description de la synthèse

Le protocole de synthèse utilisé est un protocole adapté des travaux de Forestier *et Coll.* [Forestier, 2008(a) ; Forestier, 2008(b) ; Forestier, 2009] ainsi que d'Etrillard [Etrillard, 2011]. Cinq étapes différentes sont nécessaires afin de réaliser cette synthèse.

La première étape consiste en la préparation des solutions micellaires dans deux ballons différents. Dans le premier, les sels de fer, de thiocyanate de potassium avec une certaine quantité d'eau et de tergitol, et un peu d'acide ascorbique afin d'éviter l'oxydation du fer sont mélangés. Dans le second ballon, une dispersion de ligand bpp dans de l'eau avec du tergitol est préparée.

La seconde étape consiste à créer les micelles. Pour cela, les deux ballons sont agités au vortex durant une durée  $t_1$ .

La troisième étape consiste à réaliser l'échange micellaire. Les deux solutions sont donc mélangées et le milieu réactionnel ainsi obtenu est agité au vortex durant un temps  $t_2$ .

Après ce temps d'agitation, un temps de vieillissement du milieu peut être introduit puis le milieu micellaire est déstabilisé par ajout d'éther diéthylique.

Le mélange est ensuite centrifugé durant 4 minutes à 12 000 tours/min pour séparer les nanoparticules du système eau/tergitol. Les particules sont ensuite lavées avec de l'éther diéthylique puis centrifugées de nouveau. Cette étape de lavage est réalisée 3 fois en tout.

Après séchage de la poudre, les nanoparticules constituant cette dernière peuvent être récupérées.

### iv) Paramètres influençant l'obtention de nanoparticules

De nombreux paramètres influencent la taille des nanoparticules comme ceux illustrés dans le tableau V.5.

**Tableau V.5 :** Paramètres influençant la taille et la forme des particules.

Etapes de la synthèse	Paramètres influent
<b>Etape 1 :</b> Composition du milieu micellaire	- Concentration en réactifs - Taux de tensioactif
<b>Etape 2 :</b> Création des micelles	- Temps de création $t_1$ .
<b>Etape 3 :</b> Echange micellaire, réaction de complexation	- Temps de réaction $t_2$ - Température de réaction T - Technique d'agitation
<b>Etape 4 :</b> Vieillissement des micelles	- Temps de vieillissement

L'étude d'Etrillard [Etrillard, 2011] sur le système micellaire à base de tergitol nous a permis de fixer certains paramètres. Nous avons donc fixé les temps de création des micelles  $t_1$  et de réaction  $t_2$  à 5 minutes chacun. Aucune durée de vieillissement n'a été introduite. La température de réaction a dans un premier temps été fixée à la température ambiante, environ 20 °C. Seul le taux de tergitol a subi des variations durant les différentes synthèses.

### V.2.2.b. Synthèse de nanoparticules de $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2$ par micelle inverse

$0,5 \cdot 10^{-3}$  mol de chlorure de fer tétrahydraté ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 0,099 g,) et 1,0 mmol de thiocyanate de potassium (KNCS, 0,098 g) sont dissous dans 0,7 ml d'eau dans le ballon A.  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol de ligand bpp (0,211 g) sont dispersés dans 0,7 ml d'eau dans le ballon B. Une quantité  $x$  de tergitol est ajoutée dans chaque ballon, avec la masse totale variant de 7 g à 10 g de tergitol. La concentration est donc restée fixe quelque soit la synthèse (environ 0,7 mol/L d'eau) et seul le taux de tergitol a varié selon les différentes synthèses, en ajoutant 1g de tergitol au système à chaque synthèse. Le taux de tergitol a donc varié entre 79 % massique de tergitol et 84,5 % massique.

L'étape de déstabilisation de l'émulsion et de lavage avec l'éther diéthylique ne nous a pas permis d'obtenir des poudres, mais seulement une matière visqueuse. Différents solvants ont donc été utilisés, comme le chloroforme, le dichlorométhane ou encore le cyclohexane. Seul le lavage au dichlorométhane a permis l'obtention de poudre. Quatre matériaux différents ont donc ainsi été obtenus, avec des taux de tergitol compris entre 79 et 84,5 %. Nous observons le passage de couleur du jaune / orangé pour le matériau massif à une couleur rouge / orangée pour le matériau à 84,5 % de tergitol (Figure V.23).



Figure V.23 : Couleurs obtenues sur les matériaux **1** (massique), **11** (79 % tergitol), **12** (80,5 % de tergitol), **13** (83 % de tergitol), **14** (84,5 % de tergitol).

Ces différences de couleurs peuvent provenir de taux d'hydratation différents suivant les matériaux mais également de la variation de taille des particules. Ainsi, des analyses élémentaires ont été effectuées sur les différents échantillons (Tableau V.6).

Tableau V.6 : Analyses centésimales des matériaux **11** à **14**.

Composé	Calculé (% massique)				Expérimental (% massique)			
	C	H	N	S	C	H	N	S
<b>11</b> : $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 - 79\%1$	45,72	3,52	26,66	10,17	38,71	2,83	20,35	11,30
<b>12</b> : $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 - 80,5\%1$	45,72	3,52	26,66	10,17	41,39	3,28	22,21	8,43
<b>13</b> : $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 - 83\%1$	45,72	3,52	26,66	10,17	38,93	2,73	20,61	7,05
<b>14</b> : $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 - 84,5\%1$	45,72	3,52	26,66	10,17	38,5	2,87	21,05	7,09

<sup>1</sup> : pourcentage massique de tergitol utilisé pour la synthèse.

Nous observons des écarts assez importants entre les analyses élémentaires calculées et expérimentales. Ces écarts peuvent avoir plusieurs origines, comme la présence de tergitol résiduel, les étapes de lavage n'ayant pas permis d'enlever toutes traces de ce dernier, ou encore la co-précipitation de produits secondaires, comme par exemple la précipitation de sel de KCl. Afin de vérifier cette dernière hypothèse, il serait nécessaire de réaliser des mesures de microsondes<sup>10</sup>.

<sup>10</sup> Ces mesures de microsondes n'ont pas pu être réalisées du fait du déménagement du service dans un autre bâtiment.



### i) Microscopie électronique en transmission

L'étude par microscopie électronique en transmission (MET), présentée en figure V.24, révèle l'obtention de particules de forme rectangulaire. La distribution des tailles de particules rencontrée (Figure V.24, partie de droite) révèle une polydispersité en taille des nanoparticules, ainsi qu'une diminution des tailles avec l'augmentation du taux de tergitol. Nous sommes donc passés d'une taille moyenne de 610 nm pour 79 % de tergitol à environ 400 nm pour 84,5 % de tergitol. Les tailles des échantillons étudiés sont résumées dans le tableau V.7.

Cependant, la dispersion en taille obtenue nous a conduit à modifier deux autres facteurs, à savoir (i) diminuer la température de synthèse à 0 °C (matériau **15**) afin de diminuer le mouvement brownien des gouttelettes d'eau, limitant ainsi la réaction et la croissance des nanoparticules, et (ii) diminuer la concentration en réactif par deux (matériau **16**) afin de limiter la réaction à l'intérieur des gouttelettes.

**Tableau V.7 :** Répartition en tailles des différentes synthèses réalisées en micelle inverse, avec un taux de tergitol augmentant (**11-14**), une température de synthèse égale à 0 °C (matériau **15**) et une concentration en réactif divisée par deux (matériau **16**).

Numéro d'échantillon	<b>1</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>
Pourcentage tergitol	Massif	79 %	80,5 %	83 %	84,5 %	83 %	83 %
Taille moyenne (nm)	≈ 5000	610	549	411	402	466	439

Les deux matériaux obtenus (**15** pour la synthèse à 0 °C et **16** pour la synthèse à une concentration inférieure) ont conduit à une répartition en taille similaire, avec une dispersité en taille similaire à celles des matériaux **11-14** (Figure V.25). Le contrôle de la croissance des particules pour le système  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2$  par la méthode de micelle inverse est donc limité et l'influence de la température et de la concentration est faible. Cette méthode nous a cependant permis de réduire clairement la taille moyenne des grains obtenus. Seuls les matériaux **11** à **14** ont donc fait l'objet d'une étude plus approfondie.

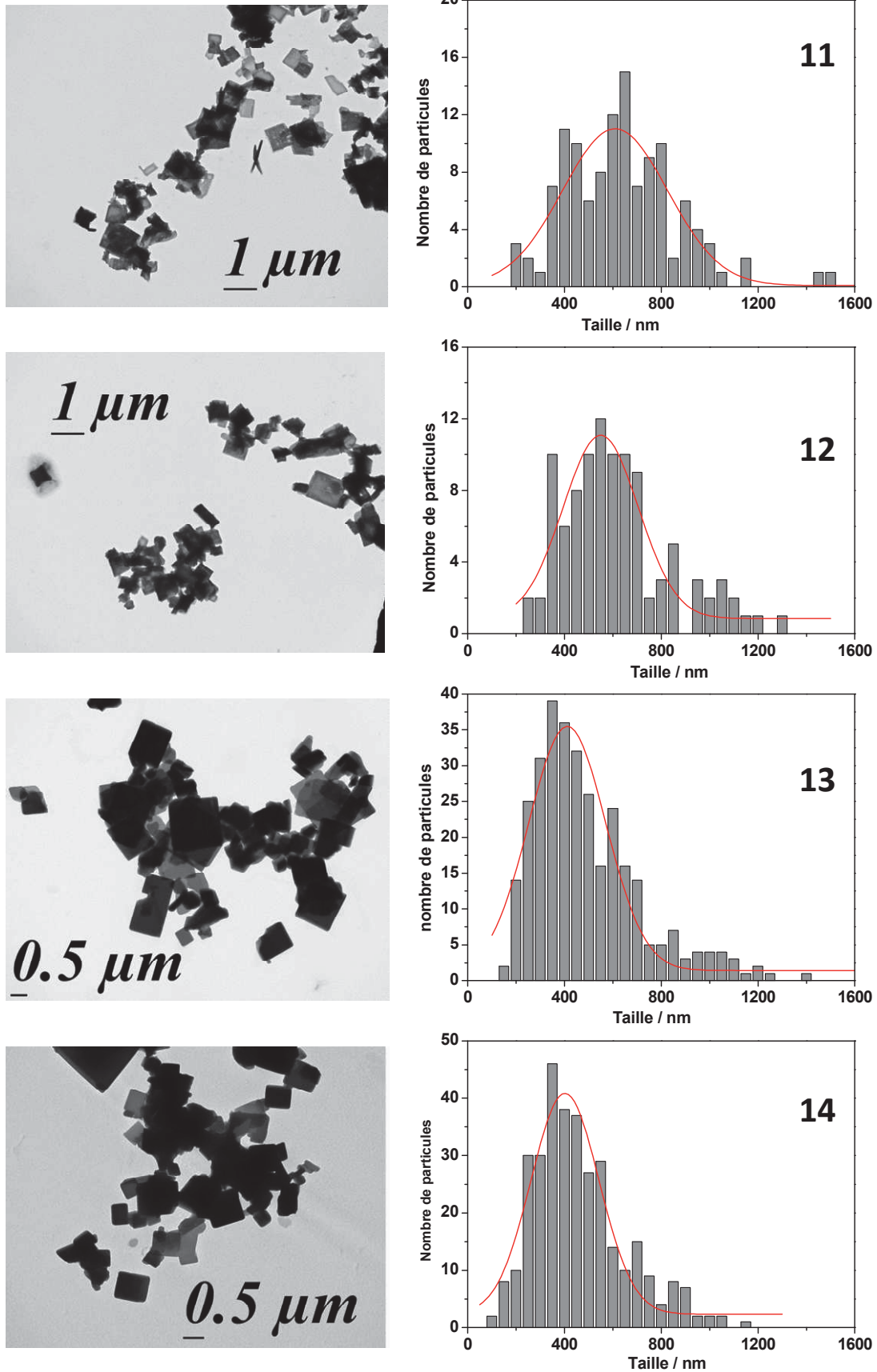


Figure V.24 : Images de microscopie électronique en transmission et distribution statistique en taille des particules des matériaux 11 à 14.

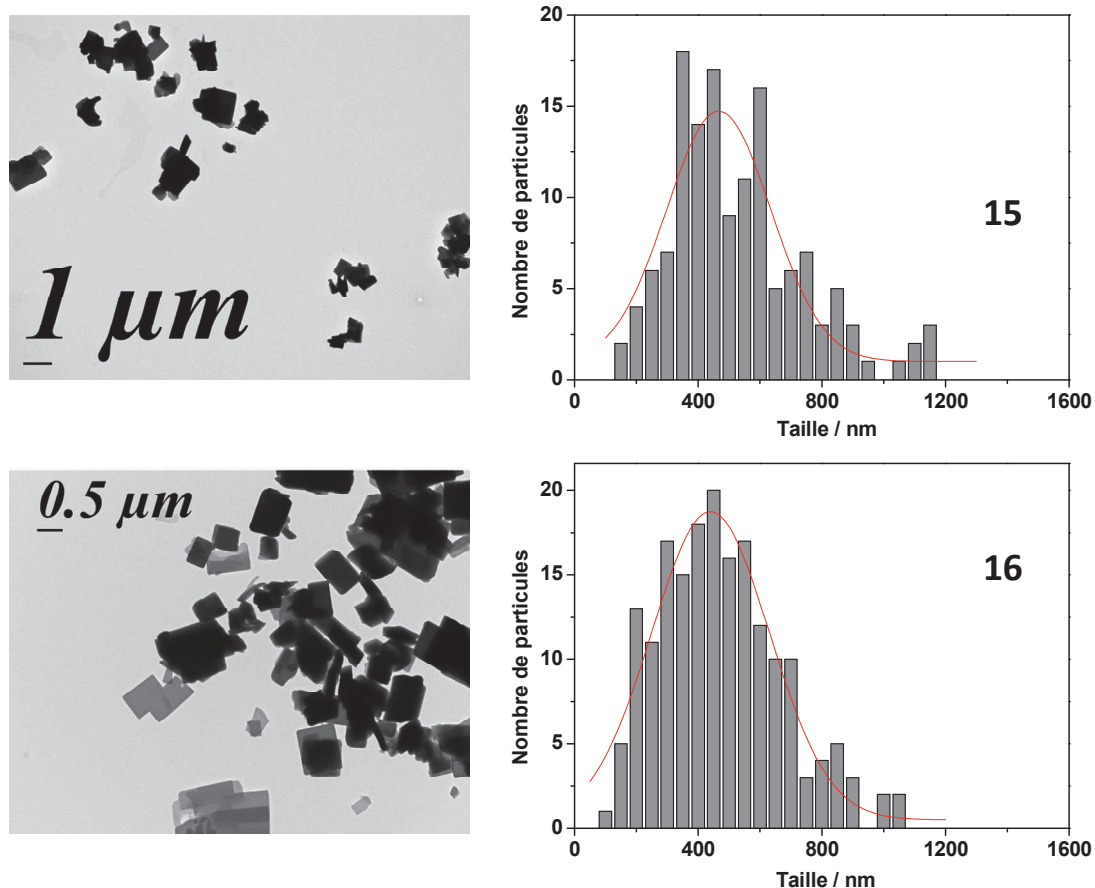


Figure V.25 : Images de microscopie électronique en transmission et distribution statistique en taille des particules des matériaux 15 et 16.

### ii) Diffraction de rayon X sur poudre

Les diffractogrammes de rayons X sur poudres des matériaux 1, et 11 à 14 sont présentés en figure V.26. Notons, pour les matériaux 11 à 14 des diffractogrammes similaires entre les différents matériaux. Seules quelques différences minimales avec celui du matériau 1, à savoir des pics mieux définis pour le matériau 1 apparaissent, et des différences relatives au niveau des intensités de pics. Globalement, contrairement aux matériaux obtenus par précipitation rapide, aucune nouvelle phase ne semble apparaître.

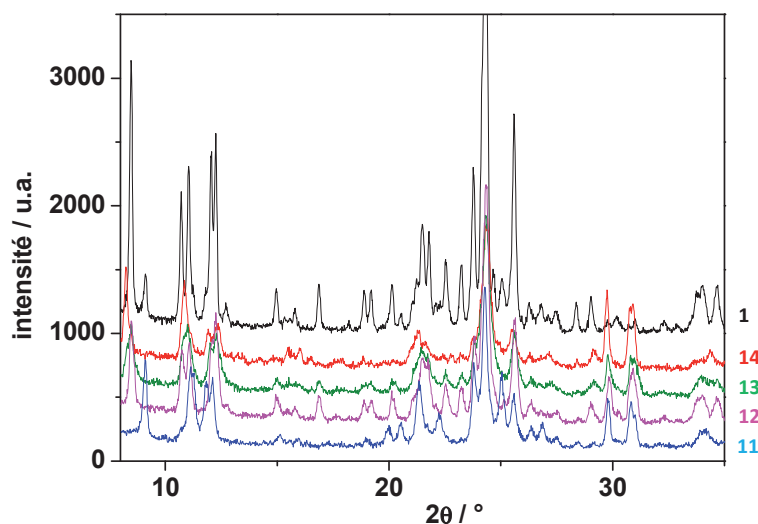


Figure V.26 : diffractogrammes de rayon X sur poudre du matériau massif (1) et des synthèses micellaires effectuées (11-14).

### iii) Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques ont été mesurées à l'aide d'un magnétomètre SQUID entre 10 K et 380 K sous un champ de 10 kOe. Ces mesures, présentées en figure V.27, montrent lors de la première montée en température, une conversion de spin en deux étapes pour les matériaux **11** et **12**. Pour les matériaux **13** et **14** une conversion en une étape est observée à une température plus haute. Après avoir chauffé les échantillons à 380 K, tous les matériaux présentent lors d'une seconde mesure en température, une transition de spin abrupte sans hystérèse à  $T_{1/2} = 226$  K, similaire au composé massif après chauffage à 380 K.

De plus, notons que la couleur de la poudre après la mesure SQUID est passée au jaune. Ce changement de propriétés magnétiques et de couleur suite à un chauffage à 380 K démontre une déshydratation du composé.

Il apparaît donc que la réduction de taille obtenue entre le matériau massif et les matériaux **11-14** n'induit aucune modification de la température de transition du composé déshydraté.

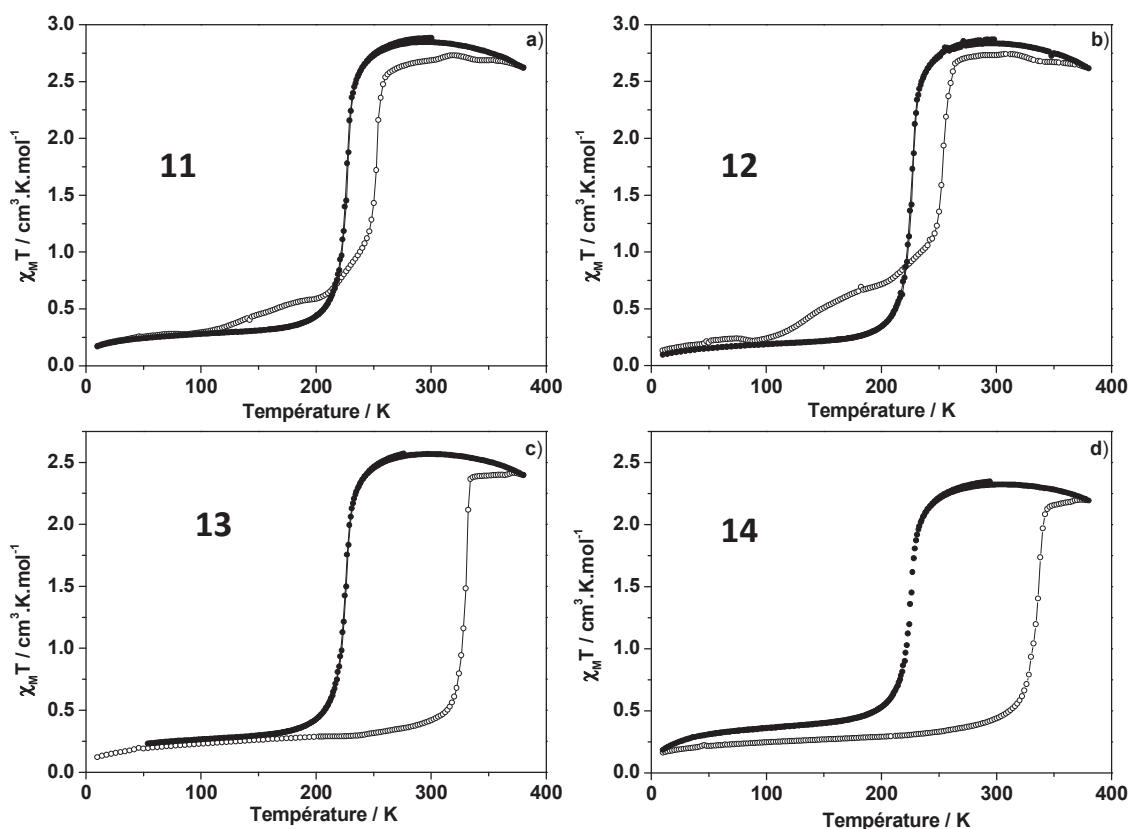
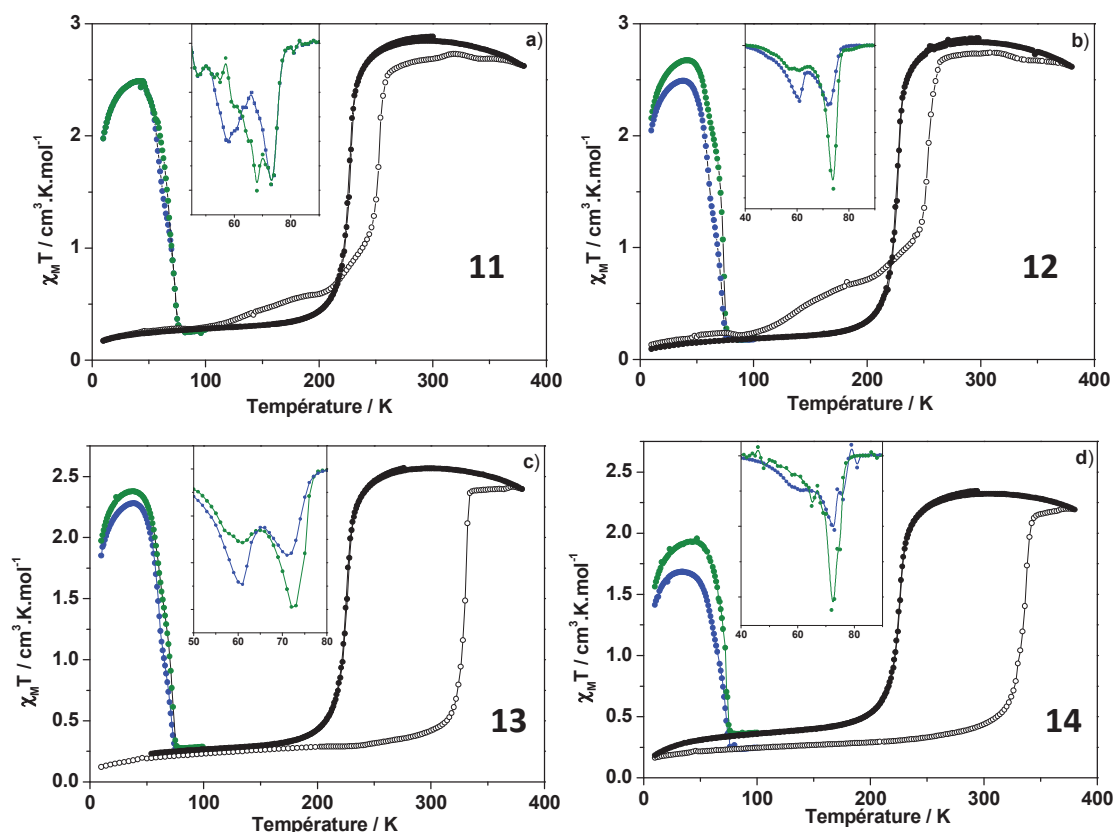


Figure V.27 : Mesure du produit  $\chi_M T$  en fonction de la température, avec une première montée jusqu'à 380 K (○), suivi d'une mesure de transition thermique (●), pour les matériaux **11** (a), **12** (b), **13** (c) et **14** (d).

### iv) Propriétés photomagnétiques

L'expérience du T(LIESST) est réalisée sur les différents matériaux. Pour cela, l'échantillon est irradié à 10 K avec une lumière blanche durant environ une heure. Cette expérience est réalisée sur des matériaux frais, ainsi que sur la forme déshydratée, préalablement chauffée à 380 K dans le SQUID (Figure V.28).



**Figure V.28 :** Mesures du T(LIESST) du matériau frais ( $\bullet$ ), suivi d'une mesure en température jusqu'à 380 K ( $\circ$ ), puis d'une mesure de transition thermique ( $\bullet$ ); mesure du T(LIESST) après chauffage à 380 K ( $\bullet$ ) pour les matériaux **11** (a), **12** (b), **13** (c) et **14** (d). Les encarts représentent la dérivée  $\partial(\chi_M T)/\partial T$  des courbes de T(LIESST).

Les quatre composés présentent un comportement similaire. La photo-commutation est proche de 100 % que ce soit pour les phases hydratées ou déshydratées. Le tracé de la dérivée  $\partial(\chi_M T)/\partial T$  pour les différents matériaux démontre, pour le premier T(LIESST) du complexe frais, la présence de deux points d'inflexion, vers 60 K et 72 K, proches de ceux obtenus pour le composé massif **1**. Après chauffage à 380 K, le premier point d'inflexion à 60 K disparaît au profit du second. Nous noterons que, pour le complexe **14**, la première étape à 60 K est moins prononcée pour ce matériau que pour les autres. Cette différence peut être liée à la distribution en taille des particules, entraînant ainsi une légère distribution de transition.

### V.2.2.c. Bilan sur les synthèses micellaires

Cette étude a montré la possibilité de synthèse de nanoparticules de complexes mononucléaires à conversion de spin à l'aide des micelles inverses. Une réduction de tailles significative a été obtenue, avec cependant une limite inférieure vers 400 nm et une répartition en taille plutôt importante. Le chauffage à 380 K provoque une déshydratation des différents complexes, conduisant à la disparition des deux étapes dans la transition de spin thermique et dans la courbe du T(LIESST). Le tableau V.8 présente un récapitulatif des températures de transitions et du T(LIESST) pour les composés **11** à **14**.

Tableau V.8 : Récapitulatif des températures de transition de matériaux 11 - 14.

Composé étudié	Hydratation	T(LIESST) (K)	T <sub>1/2</sub> (K)
11 (79 % <sup>1</sup> )	Frais	58 K / 73 K	138 K / 252 K
	déshydraté	73 K	227 K
12 (80,5 % <sup>1</sup> )	Frais	61 K / 72 K	140 K / 254 K
	déshydraté	74 K	226 K
13 (83 % <sup>1</sup> )	Frais	61 K / 71 K	330 K
	déshydraté	72 K	225 K
14 (84 % <sup>1</sup> )	Frais	72 K	335 K
	déshydraté	73 K	225 K

<sup>1</sup> : Pourcentage massique de tergitol.

Afin de réduire la taille des nanoparticules obtenues pour ce système, il est nécessaire d'utiliser une autre méthode de synthèse. Ainsi, nous avons décidé d'utiliser la méthode de spray drying que nous allons décrire maintenant.

### **V.2.3. Synthèse des nanoparticules de [Fe(bpp)<sub>2</sub>](NCS)<sub>2</sub> par spray drying**

#### **V.2.3.a. Introduction**

La méthode dite de « spray drying » est une méthode assez ancienne et très utilisée dans l'industrie. Le premier brevet décrivant cette méthode date des années 1872 [Percy, 1872]. Dans le domaine des matériaux à transition de spin, aucune publication n'a à ce jour présenté une synthèse par spray drying. L'enjeu de cette partie est donc d'utiliser un nouveau mode de synthèse de nanoparticules à transition de spin.

Cette méthode consiste à dissoudre ou disperser le composé souhaité. Puis, le liquide est aspiré et chauffé à une température T<sub>1</sub>. Cette solution chauffée est par la suite nébulisée sous forme de spray afin d'obtenir des microgouttes. Le liquide étant chauffé, le solvant va par la suite s'évaporer rapidement et le matériau initialement dissous va précipiter. Cependant, cette précipitation dépend de la température T<sub>1</sub> atteinte ainsi que de la vitesse de nébulisation.

#### **V.2.3.b. Synthèses des matériaux**

Différents paramètres peuvent varier durant la synthèse. Par souci de temps, seules deux synthèses ont été réalisées, la différence entre les deux étant la concentration de la solution. Les autres paramètres décrits ci-après sont restés inchangés durant les deux synthèses.

La figure V.29 présente schématiquement le fonctionnement de l'appareil utilisé. Ainsi, la solution à nébuliser est introduite dans la chambre de nébulisation avec un débit de 5 ml/min ainsi qu'avec du gaz (N<sub>2</sub>) avec pour ce dernier un débit de 40 à 50 ml/min. Le mélange ainsi formé est chauffé à la température T<sub>1</sub> de 90 °C dans la chambre de nébulisation, et le spray est créé. Il est par la suite aspiré par l'intermédiaire de l'aspirateur, dont la vitesse a été fixée à 30 m<sup>3</sup>/h. Les particules précipitantes sont donc aspirées dans le récepteur et vont tomber au fond de ce dernier. A la fin, une poudre rouge foncée très fine est récupérée.

Deux concentrations ont donc été étudiées en laissant les paramètres ci-dessus fixes. La première synthèse a consisté à dissoudre 150 mg du composé **1** dans un mélange de 30 ml d'éthanol et de 10 ml d'eau (matériau **17**) et la seconde a consisté à dissoudre 150 mg du composé **1** dans 60 ml d'éthanol et 20 ml d'eau (matériau **18**).

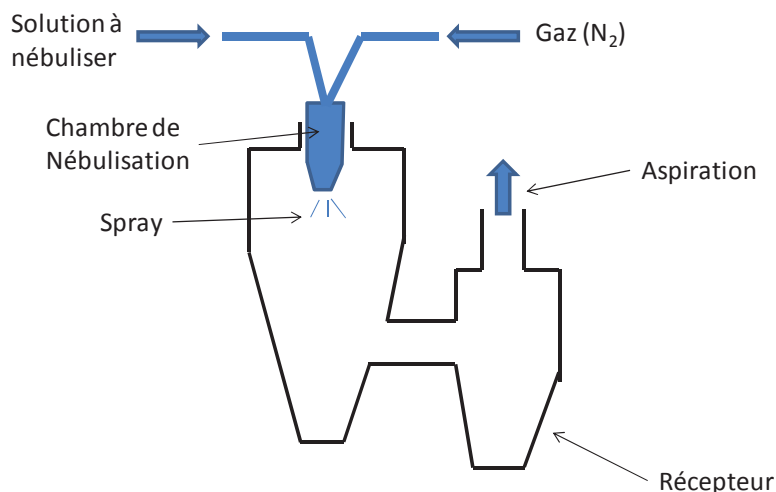


Figure V.29 : schéma de principe de la synthèse par spray drying.

La couleur différente de la poudre obtenue par rapport à la poudre initiale du matériau massif nous a conduits à étudier les analyses élémentaires ainsi que les diffractogrammes sur poudre de ces différents matériaux.

### V.2.3.c. Analyses élémentaires, diffraction des rayons X sur poudre et microscopie électronique en transmission

L'étude par diffraction de rayon X sur poudre, présentée en figure V.30, montre l'absence totale de pic pour les matériaux **17** et **18**, démontrant un aspect fortement amorphe ou une forte diminution en taille.

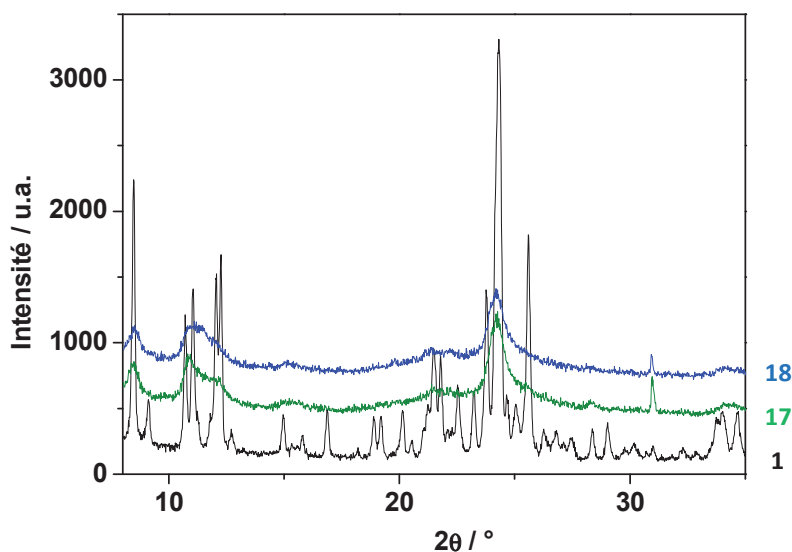


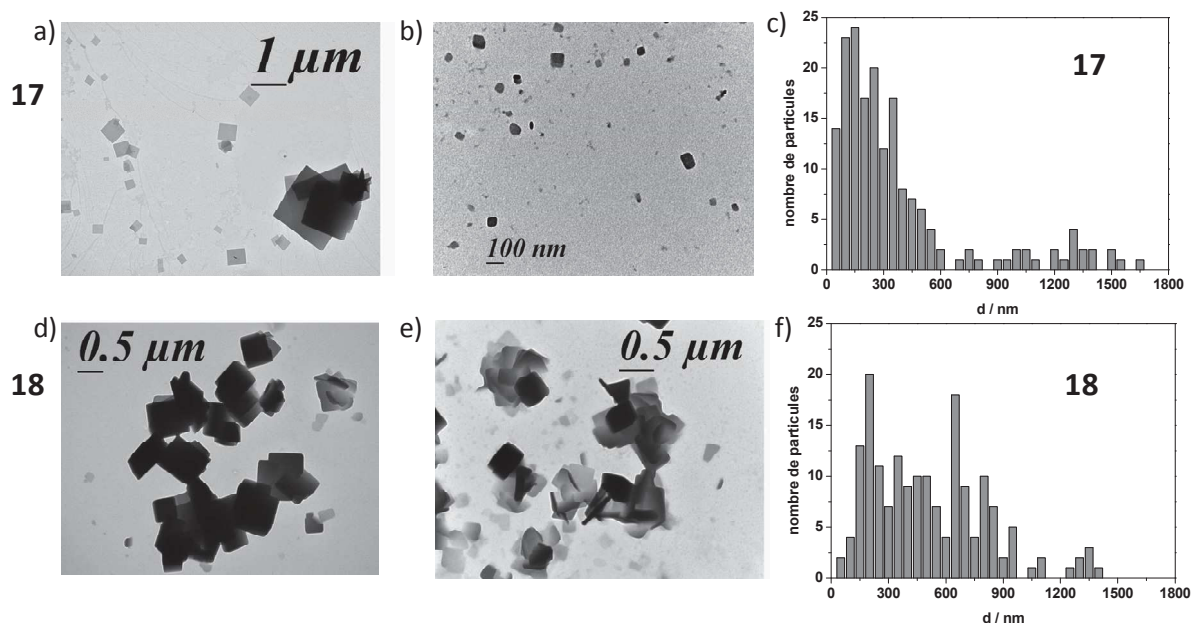
Figure V.30 : Diffractogramme de rayons X sur poudre pour les matériaux **1** (Massif), **17** et **18** (synthèses obtenues par spray drying).

Les analyses élémentaires, présentées dans le tableau V.9, montrent la présence de deux molécules d'eau pour un complexe de fer. Ce taux d'hydratation ne permet pas d'expliquer les différences observées entre le matériau massif et les matériaux **17** et **18** quant aux diffractogrammes de rayon X sur poudre.

**Tableau V.9 :** Analyses centésimales des matériaux **17** et **18**.

Composé	Calculé (% massique)				Expérimental (% massique)			
	C	H	N	S	C	H	N	S
<b>17</b> : $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	45,72	3,52	26,66	10,17	45,73	3,24	25,77	5,84
<b>18</b> : $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	45,72	3,52	26,66	10,17	46,12	3,26	25,98	5,32

Ainsi, nous avons étudié les deux complexes synthétisés par microscopie électronique en transmission (Figure V.31). Ces analyses démontrent la présence d'une forte poly-dispersité en taille des grains sur les deux échantillons étudiés. Cependant, notons la présence de très petites particules inférieures à 100 nm, ainsi qu'une forte concentration de particules inférieures à 500 nm. Cette présence démontre la possibilité de synthétiser des nanoparticules de très petite taille par la méthode de spray drying.



**Figure V.31 :** Microscopie électronique en transmission des matériaux **17** (a et b) et **18** (d et e) ; répartition en taille de particules des matériaux **17** (c) et **18** (f).

Malgré cette forte dispersité en taille, nous avons tout de même étudié les propriétés magnétiques et photomagnétiques des deux composés afin de voir l'influence de l'amorphisation obtenue lors de ces synthèses.

#### V.2.3.d. Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques ont été étudiées sous un champ de 10 kOe entre 10 K et 380 K. L'échantillon synthétisé est ainsi introduit dans la cavité du SQUID à 10 K, puis une première mesure est effectuée jusqu'à 380 K. Par la suite, une mesure de transition de spin thermique classique est réalisée (Figure V.32).



La première montée en température montre une conversion en plusieurs étapes très graduelle centrée à 300 K. Après un passage à 380 K, un abaissement des températures de transition est observé, révélant une déshydratation des échantillons à 380 K. Ainsi, une conversion de spin graduelle est de nouveau obtenue avec  $T_{1/2}$  égale à 230 K environ.

Le caractère très graduel de ces courbes diffère de celui observé sur les matériaux précédents. Cette constatation peut être liée à la polydispersité observée en microscopie électronique, ou encore à la non cristallinité des poudres obtenues.

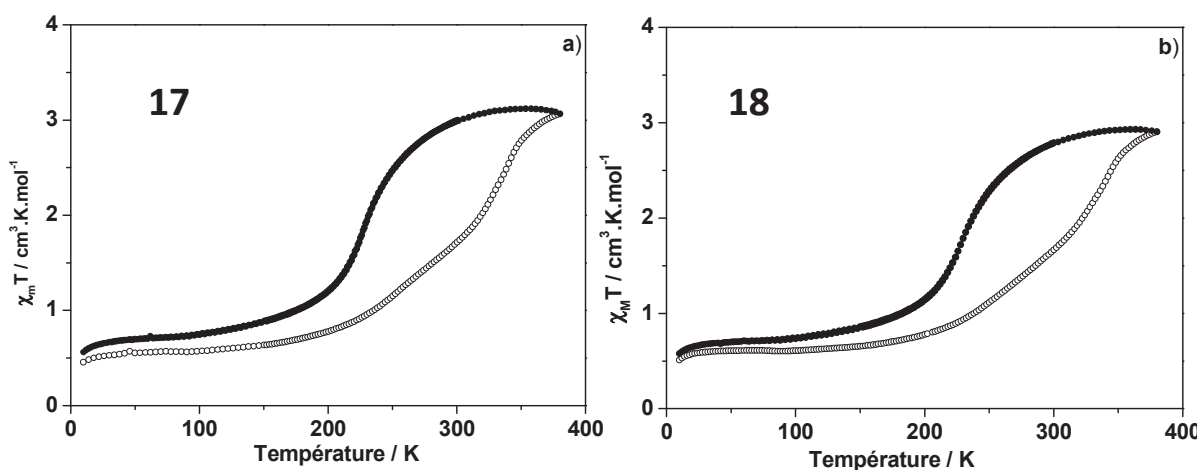
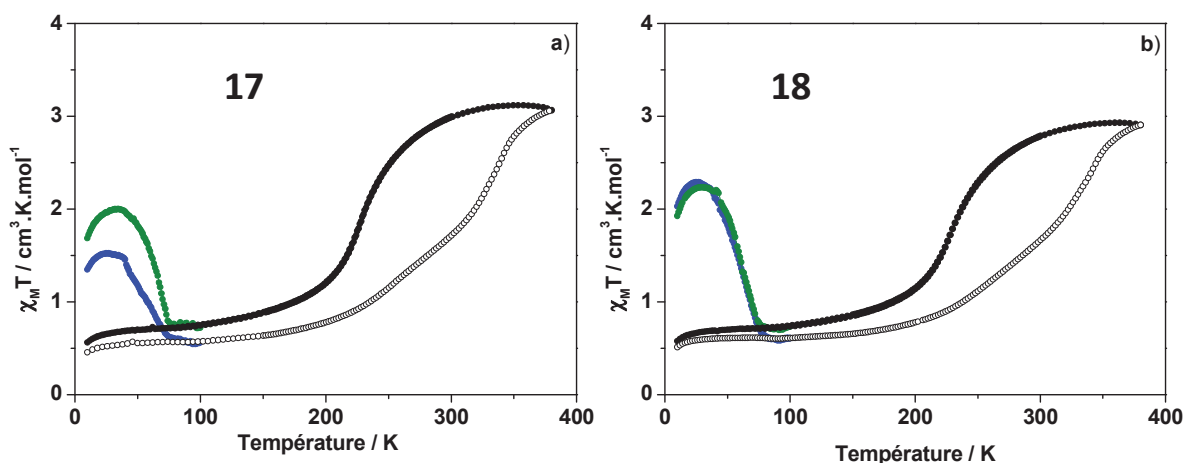


Figure V.32 : Mesure du produit  $\chi_M T$  en fonction de la température, avec une première montée jusqu'à 380 K (○), suivi d'une mesure de transition thermique (●), pour les matériaux **17** (a) et **18** (b).

### V.2.3.e. Propriétés photomagnétiques

Nous avons étudié les propriétés photomagnétiques des deux matériaux **17** et **18** dans leur forme hydratée, venant juste d'être synthétisés, ainsi qu'après une déshydratation à 380 K par l'intermédiaire de l'expérience du T(LIESST). L'échantillon est ainsi irradié à 10 K durant 1 heure environ à l'aide d'une lumière blanche afin d'aller peupler l'état HS métastable par effet LIESST. Par la suite, l'expérience du T(LIESST) est enregistrée (Figure V.33).

Un T(LIESST) à peu près identique (environ 70 K) est obtenu pour chaque matériau entre sa forme hydratée et déshydratée. Notons tout de même une forme du T(LIESST) plus graduelle que celle observée sur les autres matériaux. Cette forme graduelle peut provenir du caractère amorphe observé en rayon X des poudres obtenues. Le tableau V.10 récapitule les données obtenues sur ces deux composés.



**Figure V.33** : Mesures du T(LIESST) du matériau frais (●), suivi d'une mesure en température jusqu'à 380 K (○), puis d'une mesure de transition thermique (●); mesure du T(LIESST) après chauffage à 380 K (●) pour les matériaux 17 (a) et 18 (b).

**Tableau V.10** : Récapitulatif des températures de transition de matériaux 17 et 18.

Composé étudié	Hydratation	T(LIESST) (K)	$T_{1/2}$ (K)
17	Frais	60 K	310 K
	déshydraté	73 K	227 K
18	Frais	68 K	310 K
	déshydraté	70 K	227 K

## Chapitre V.3 : Bilan sur la synthèse de nanoparticules

Dans l'objectif de synthèse de nanoparticules à conversion de spin de complexe mononucléaire, nous avons sélectionné deux systèmes de référence :  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ .

Les synthèses réalisées sur le second complexe n'ont pas permis de réduire la taille de façon significative. Ainsi, nous nous sommes donc concentré sur le premier matériau,  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2$ .

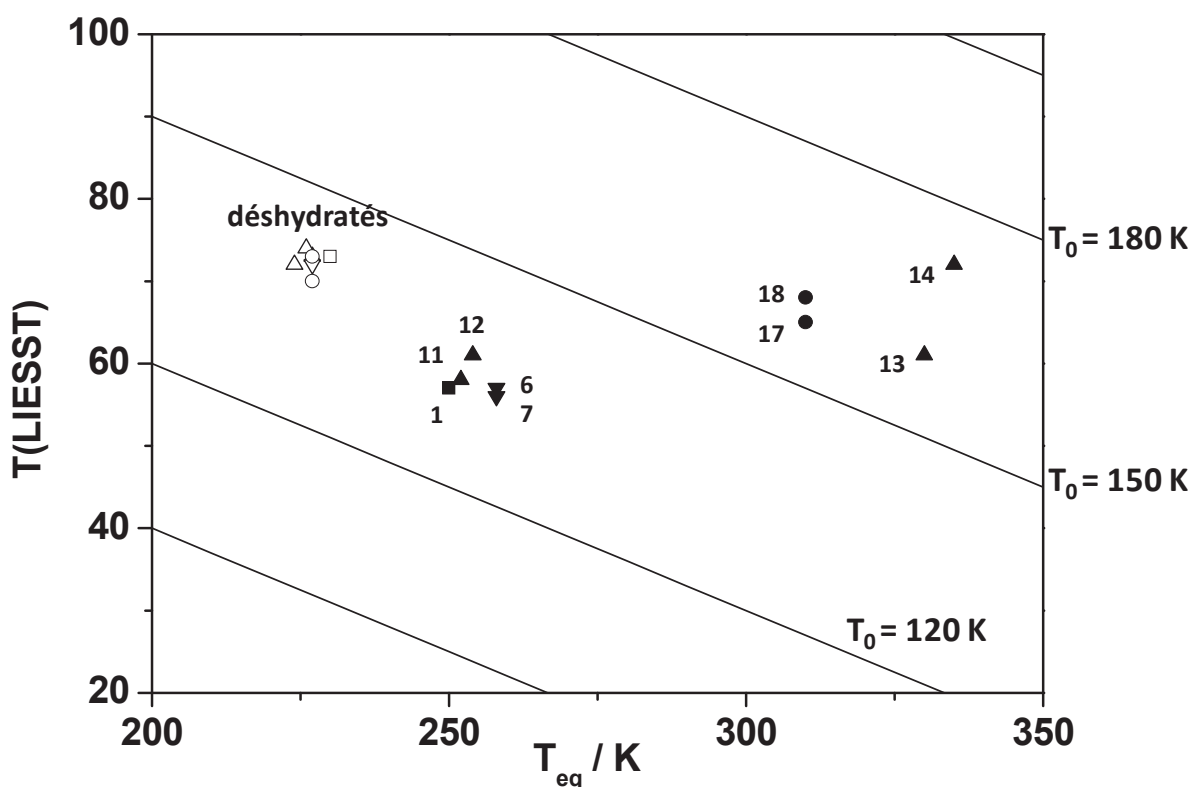
Ainsi, trois méthodes de synthèses ont été utilisées : la méthode par précipitation rapide, la méthode par micelle inverse et la méthode par spray drying.

Les deux premières méthodes, utilisées couramment dans le domaine de la transition de spin, ont permis la réduction de taille des particules jusqu'à environ 400 nm. Cependant, cette taille semble être une taille limite pour ce complexe avec ces deux méthodes d'obtention. La méthode par précipitation rapide a révélé l'apparition d'une nouvelle phase perdant sa transition de spin. Cette nouvelle phase n'étant pas obtenue en micelle inverse, cette dernière méthode semble plus appropriée pour obtenir des matériaux à conversion de spin. Cette étude a démontré une influence sur la transition thermique lors de la première montée en température uniquement. Cependant, après déshydratation, le même  $T_{1/2}$  est retrouvé pour tous les composés. La réduction de taille observée ne semble pas suffisante pour diminuer les températures de transition. Concernant le T(LIESST), aucune véritable variation n'a été observée.

Les deux premières méthodes de synthèses ayant des limites en terme de taille minimale atteinte, nous avons entamé une étude préliminaire de la synthèse de nanoparticules par spray drying, méthode très peu utilisée dans le domaine de la conversion de spin. Ainsi, deux synthèses ont été réalisées, et nous avons pu démontrer la possibilité d'obtention de nanoparticules de très petites tailles (inférieures à 100 nm). Cependant, une forte dispersité de taille et un caractère amorphe ont été observés. Les deux matériaux ont fait l'objet d'une étude magnétique et photomagnétique. La conversion de spin thermique après déshydratation n'a révélé qu'une seule étape, plus graduelle que pour le matériau massif. Cette conversion graduelle peut provenir de la réduction de taille obtenue, de la dispersité en taille ainsi que du caractère amorphe des grains obtenus. Enfin, l'étude de l'état HS métastable par l'expérience du T(LIESST) a montré un T(LIESST) en une étape avec un caractère graduel, ainsi qu'aucune différence entre les phases initiales et déshydratées.

De nombreux paramètres peuvent influencer la taille obtenue à la fin, comme la concentration, la température de synthèse, la vitesse d'addition, la vitesse de l'aspiration... Il serait nécessaire de réaliser une étude plus poussée afin d'optimiser la synthèse par cette voie de synthèse qui semble assez prometteuse.

En reportant les températures de transitions des différents matériaux synthétisés dans ce chapitre dans la base de données  $T(\text{LIESST}) = f(T_{\text{eq}})$  (Figure V.34), nous observons une influence très faible sur le  $T(\text{LIESST})$  de la réduction de taille ; cette influence est plus importante sur la transition thermique. Ainsi, pour les plus petites tailles obtenues (par spray drying et par micelle inverse), les matériaux sous leur forme hydratée présentent une conversion de spin à une température plus élevée. Après déshydratation, tous les matériaux se situent dans la même zone du diagramme ( $T_{1/2} \approx 225$  K,  $T(\text{LIESST}) \approx 72$  K). Ainsi, la réduction de tailles n'a presque aucune influence sur les propriétés magnétiques et photomagnétiques du matériau déshydraté. Par contre, sous sa forme hydratée, l'influence globale d'une réduction de taille est une augmentation de  $T_{1/2}$  et une très faible influence sur le  $T(\text{LIESST})$ .



**Figure V.34 :** Base de données  $T(\text{LIESST}) = f(T_{\text{eq}})$ . Les symboles pleins représentent les formes hydratées (■, matériau massif 1 ; ▲, synthèses micellaires 11-14 ; ▼, synthèses par précipitation rapide 6-7 ; ● synthèses par spray drying, 17-18) et les symboles vides représentent les formes déshydratées (□, matériau massif 1 ; △, synthèses micellaires 11-14 ; ▽, synthèses par précipitation rapide 6-7 ; ○ synthèses par spray drying, 17-18). Dans le cas des complexes présentant deux étapes lors de la conversion, seul l'étape haute température et le  $T(\text{LIESST})$  minimum a été sélectionné.

Finalement, nous avons montré que des nanoparticules entre 400 nm et 100 nm présentent un effet photomagnétique. Nous ne doutons pas que le nombre d'études se rapportant à ce type de systèmes nanométriques va croître dans les années à venir. Pour cela, des modifications chimiques (tensioactifs, paramètres influants) et l'utilisation de techniques adaptées (spray-drying) promettent des développements importants.

## Bibliographie

- Bhattacharjee A., Ksenofontov V., Sugiyarto K.H., Goodwin H.A., Gütllich P., *Adv. Funct. Mater.*, **2003**, 11, 877
- Boldog I., Gaspar A.N., Martinez V., Pardo-Ibañez P., Ksenofontov V., Bhattacharjee A., Gütllich P., Real J.A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 6433
- Bolvin H., *Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1*, **1993**
- Cantin C., Kliava J., Marbeuf A., Mikailitchenko D., *Eur. Phys. J. B*, **1999**, 12, 525
- Capek I., *Advanced in colloid and interface science*, **2004**, 110, 49
- Chakraborty P., Boilot M.-L., Tissot A., Hauser A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 7139
- Coronado E., Galán-Mascarós J.R., Monrabal-Capilla M., Garcíá-Martínez J., Pardo-Ibañez P., *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 1359
- Duriska M.B., Neville S.M., Moubaraki B., Cashion J.D., Halder G.J., Chapman K.W., Baldé C., Létard J.-F., Murray K.S., Kepert C.J., Batten S.R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 2549
- Eastoe J., Warne B., *Current opinion in Colloid & interface science*, **1996**, 1, 800
- Etrillard C., *Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1*, **2011**
- Forestier T., Mornet S., Daro N., Nishihara T., Mouri S.-I., Tanaka K., Fouché O., Freysz E., Létard J.-F., *Chem. Commun.*, **2008**, 4327 (a)
- Forestier T., *Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1*, **2008** (b)
- Forestier T., Kaiba A., Pechev S., Denux D., Guionneau P., Etrillard C., Daro N., Freysz E., Létard J.-F., *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 6122
- Galán-Mascarós J.R., Coronado E., Forment-Aliaga A., Monrabal-Capilla M., Pinilla-Cienfuegos E., Ceolin M., *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 5706
- Ganguli A.K., Ganguly A., Vaidya S., *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 474
- Kahn O., Martinez C.J., *Science*, **1998**, 279, 44
- Kawamoto T., Abe S., *Chem. Commun.*, **2005**, 31, 3933
- Leal-Calderon F., Schmitt V., Bibette J., *Emulsion Science : Basic Principles*, Springer, **2007**
- Létard J.-F., Guionneau P., Goux-Capes L., *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 235, 221
- Létard J.-F., Daro N., Nguyen O., Nanoparticules d'un composé à transition de spin, Brevet FR, **2005**, 0512476
- Liu Y.Y., Fan M.-G., Zhang C.R., Sheng X.H., Yao J.N., *Chin. J. Chem.*, **2007**, 25, 1612
- López-Quintela M.A., *Current opinion in Colloid & interface science*, **2003**, 8, 137
- López-Quintela M.A., Tojo C., Blanco M.C., Garcia Rio L., Leis J.R., *Current Opinion in Colloid & interface Science*, **2004**, 9, 264
- Marcén S., Lecren L., Capes L., Goodwin H.A., Létard J.-F., *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, 358, 87
- Martinez V., Boldog I., Gaspar A.B., Ksenofontov V., Bhattacharjee A., Gütllich P., Real J.A., *Chem. Mater.*, **2010**, 22, 4271
- Mansouri M., Reza Pouretdal H., Vosoughi V., *The open conference proceedings journal*, **2011**, 2, 88
- Molnár G., Cobo S., Real J.A., Carcenac F., Daran E., Vieu C., Bousseksou A., *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 2163
- Muraoka A., Boukheddaden K., Linares J., Varret F., *Phys. Rev. B*, **2011**, 84, 054119
- Neville S.M., Etrillard C., Asthana S., Létard J.-F., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 282
- Percy SR, Improvement in drying and concentratinf of liquid substances by atomizing, brevet US, **1872**, 125406
- Reverchon E., Della Porta G., *Powder Technology*, **1999**, 106, 23
- Salmon L., Molnár G., Zitouni D., Quintero C., Bergaud C., Micheau J.-C., Bousseksou A., *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 5499
- Sorai M., Seki S., *J. Phys. Chem. Solids.*, **1974**, 35, 555
- Sugiyarto K.H., Scudder M.L., Craig D.C., Goodwin H.A., *Aust. J. Chem.*, **2000**, 53, 755
- Tachikawa T., Chung H.R., Masuhara A., Kasai H., Oikawa H., Nakanishi H., Fujitsuka M., Majima T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 15944

- Tagawa N., Masuhara A., Kasai H., Nakanishi H., Oikawa H., *Cryst. Growth Des.*, **2010**, 10, 2857 (a)  
Tagawa N., Masuhara A., Kasai H., Nakanishi H., Oikawa H., *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **2010**, 520, 521 (b)  
Thibault C., Molnár G., Salmon L., Bousseksou A., Vieu C., *Langmuir*, **2010**, 26, 1557  
Tissot A., Bardeau J.-F., Rivière E., Brisset F., Boilot M.-L., *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 7806  
Tissot A., *thèse de doctorat, Université Paris-Sud 11*, **2011**  
Tokarev A., Salmon L., Guari Y., Nicolazzi W., Molnár G., Bousseksou A., *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 8011  
Vaucher S., Li M., Mann S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 1793  
Volatron F., Catala L., Rivière E., Gloter A., Stéphan O., Mallah T., *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 6584



# **Conclusion Générale**





Ce travail de thèse a été consacré à l'étude de la rencontre entre la transition de spin thermiquement activée et celle photo-induite. Ainsi, pour répondre à cet objectif, un travail important a été réalisé autour de la dilution de complexes à transition de spin avec une perspective vers les systèmes nanométriques.

Nous avons débuté ce manuscrit par une description du phénomène de transition de spin, avec une description succincte des modèles utilisés à l'heure actuelle pour décrire la notion de coopérativité. Un éclairage particulier a été apporté sur le phénomène de transition de spin photo-induite afin de bien comprendre les phénomènes mis en jeu derrière cette notion. Nous avons également décrit l'influence générale de la dilution métallique sur les propriétés magnétiques et photomagnétiques. Nous avons terminé cette partie par la présentation de l'Equation Maître Macroscopique, modèle que nous avons utilisé tout au long de cette thèse.

Nous avons poursuivi ce manuscrit en décrivant les premières caractérisations effectuées sur des systèmes faiblement coopératifs. Cette partie présente à la fois des travaux bibliographiques et des résultats obtenus au cours de cette thèse. En effet, nous avons rappelé quelques études effectuées dans le cadre de collaborations qui démontrent l'existence du recouvrement. Ainsi, certains composés présentent intrinsèquement une rencontre entre le T(LIESST) et la conversion de spin comme  $[\text{Fe}(\text{3-imp})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 2,5 \text{ MeOH}$  ou  $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{tcpd})]$ . Egalement, cette rencontre a été provoquée par la réalisation de dopages dans le cadre de la thèse de C. Baldé. Nous avons poursuivi cette partie par la description de cette rencontre sur des composés plus coopératifs. Sur la base de ces exemples, des premières caractéristiques significatives de l'occurrence d'un recouvrement partiel entre la transition de spin photo-induite et la transition de spin thermo-induite ont été dégagées. Ainsi, l'apparition d'un résidu HS à basse température à une température proche du T(LIESST) et/ou la présence d'une hystérèse dynamique en forme de « banane » sont des signatures de ce recouvrement. Ces signatures ont d'ailleurs été confirmées par des simulations basées sur l'équation maître macroscopique.

Suite à ce travail, nous avons étendu l'étude à des composés coopératifs présentant des transitions de spin avec hystérèse thermique. Ainsi, dans la partie III, nous avons présenté les synthèses et caractérisations effectuées sur les familles  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  et  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$ . L'utilisation du dopage métallique au Mn(II) a conduit à la rencontre entre les transitions de spin thermique et photo-induite. Les caractéristiques de la présence d'un recouvrement ont été observées. Ainsi, une étude des propriétés magnétiques en fonction du temps a montré la présence, pour la première famille, d'une hystérèse dynamique très graduelle lorsque le recouvrement est efficace. Cela nous a permis de caractériser les durées de vie de l'état HS à l'approche de l'hystérèse thermique et de redessiner une hystérèse quasi-statique beaucoup plus étroite. Ce recouvrement a pu être favorisé également en augmentant la vitesse de mesure ou bien en appliquant une irradiation continue (LITH). L'étude poussée des cinétiques de relaxation HS  $\rightarrow$  BS a révélé plusieurs points. Le premier est l'augmentation du facteur de coopérativité  $E_a^*$  jusqu'à 5 % de manganèse avant d'observer une diminution de ce dernier. Nous pensons que cette particularité

résulte d'effets antagonistes du dopage. D'une part, la dilution rompt les interactions intermoléculaires diminuant le terme  $E_a^*$ . D'autre part, les effets de pression interne stabilisent l'état HS et donc augmentent  $E_a^*$ . La seconde série de dilution présentée dans le chapitre III.2 sur la famille  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$  a été sélectionnée pour tenter de générer ce recouvrement dans des systèmes encore plus coopératifs. Cependant, la dilution nécessaire pour observer un recouvrement est telle que la coopérativité devient quasi nulle lors de la rencontre entre le T(LIESST) et la conversion de spin. De plus, des comportements anormaux ont été obtenus pour des dopages compris entre 20 et 30 % de manganèse. Nous avons débuté l'étude de ce comportement afin d'en comprendre réellement l'origine. Nous pensons que la transition de phase structurale observée dans le composé pur a également une influence jusqu'à ces taux de dilution. Il serait intéressant en terme de perspectives de poursuivre une étude structurale en température sur ce comportement pour répondre à cette question.

Afin d'aller vers des composés encore plus coopératifs, mais sans changement cristallographique, nous avons dans la quatrième partie présenté deux séries de dilutions (Zn et Mn) du complexe  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$ . Celui-ci présente une large hystérèse de 40 K centrée à 143 K et une température limite T(LIESST) très proche de l'hystérèse thermique (92 K). Ainsi, les caractéristiques de l'occurrence d'un recouvrement ont été observées dans les deux familles de dilution au Zn(II) et Mn(II). De plus, un recouvrement total a été décrit sur les dopages au manganèse supérieur à 10 %, avec des matériaux ne présentant aucune transition thermique en température, et ce malgré des cinétiques de mesures très longues. L'augmentation du paramètre de coopérativité  $E_a^*$  pour les faibles dilutions a été retrouvée sur ces complexes, avec un effet plus marqué sur les dopages au manganèse que ceux au zinc. Ceci étaye notre hypothèse d'une stabilisation de l'état HS par pression interne pour des taux de dopages inférieur à 5 %, puis une rupture des interactions coopératives pour des dilutions supérieures.

Des essais d'irradiation sur les matériaux présentant un recouvrement total ont été effectués pour la mise en évidence de phases cachées. Sur la famille  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$ , ces essais réalisés avec une irradiation continue entre 514 et 830 nm n'ont pas permis de voir ces phases cachées. Cependant, la confrontation de notre approche du recouvrement entre T(LIESST) et la transition de spin thermique avec des exemples de la littérature ( $\text{Rb}_{0,43}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,81}$  et  $\{[\text{Fe}(\text{bbtr})_3](\text{BF}_4)_2\}_\infty$ ) montre que ces phases cachées peuvent exister et être observées. Concernant nos matériaux, il serait donc intéressant d'utiliser des irradiations différentes en terme d'énergie et de longueur d'onde afin d'induire le passage de l'état HS vers l'état BS et la découverte de ces phases cachées.

Enfin, dans une dernière partie, la synthèse de nanoparticules photo-commutables a été réalisée. Trois modes de synthèse ont été étudiés : la synthèse par précipitation rapide, la synthèse par micelle inverse, et la synthèse par spray drying. Les deux premières méthodes de synthèse ont permis la réduction de taille de 5  $\mu\text{m}$  à environ 400 nm. Cette variation de taille a une très faible influence sur le T(LIESST) confirmant que l'état HS métastable possède une influence plutôt moléculaire. La dernière méthode, par spray drying, a permis une réduction plus importante avec notamment des tailles inférieures à 100 nm malgré une forte dispersité. Cette dernière méthode, pas encore utilisée dans le domaine de la transition de spin, constitue une bonne alternative à la synthèse de nanoparticules à conversion de spin. Des optimisations de synthèse seront à terme à réaliser afin d'obtenir des nanoparticules le plus monodisperses possibles.

Nous avons montré dans cette thèse les différentes approches chimique (dilution) et physiques (vitesse, irradiation) permettant de générer et contrôler un recouvrement entre le T(LIESST) et la transition de spin thermique. Ce recouvrement conduit à une disparition de transition de spin en température. L'objectif suivant consistera à poursuivre l'étude entamée pour la découverte de phases cachées.



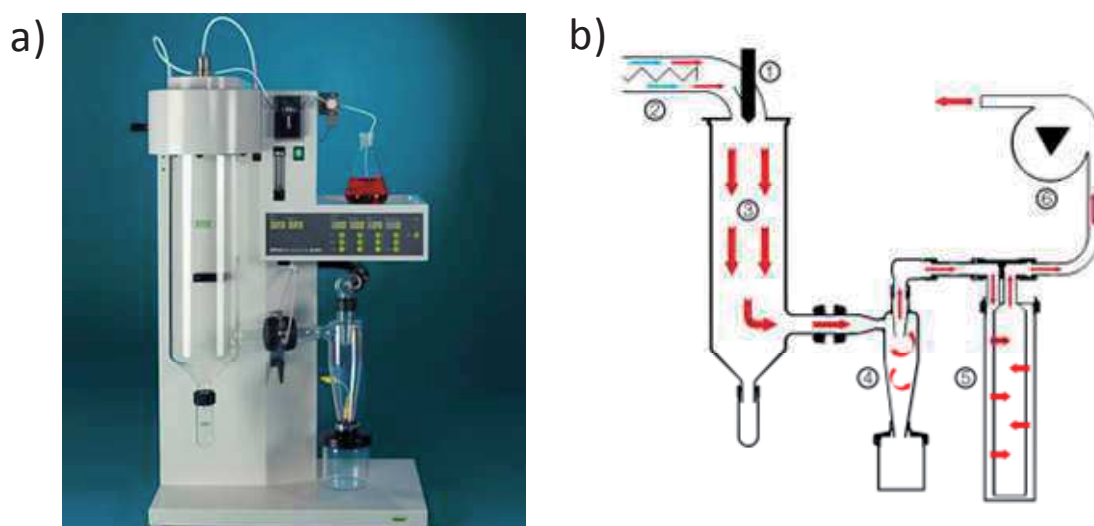
## **Partie VI : Annexes**



## VI.1 : Annexe 1 : Appareillages utilisés

### Synthèse de nanoparticules par Spray Dring

L'appareil utilisé est un atomiseur Butchi Mini Spray Dryer B-290 (Figure VI.1a). Un mélange de gaz et de solution contenant le complexe à précipiter est introduit dans la tête de nébulisation (Figure VI.1b, 1), ce mélange est porté à une certaine température  $T_1$  souhaitée ; un spray est ainsi formé en sortie de la tête de nébulisation dans la chambre de nébulisation (3). Le mélange étant chaud, le solvant s'évapore et le complexe ainsi présent va précipiter. Les grosses particules vont tomber en bas de la chambre de nébulisation. Les plus petites particules vont être attirées dans le réacteur (4) grâce à l'aspiration réalisée par l'aspirateur (6). L'air ainsi aspirée par l'aspirateur passe d'abord par un filtre (5) afin de piéger les particules éventuelles restantes. En sortie de l'aspirateur, un système de récupération des solvants est mis en place.



**Figure VI.1 :** a) Photo de l'atomiseur Butchi Mini Spray Dryer B-290 utilisé ; b) schéma de fonctionnement de l'atomiseur.

### Analyses élémentaires C, H, N, S

Les analyses CNHS sont réalisées sur un analyseur élémentaire automatique FlashEA™ 1112. 1 à 2 mg d'échantillon sont placés minutieusement dans une capsule d'étain, puis la capsule est introduite dans un four à 900 °C. La réaction de l'oxygène avec les capsules d'étain à haute température entraîne une réaction exothermique, élevant ainsi la température à 1800 °C durant quelques secondes. Les composés organiques et inorganiques vont donc être transformés en gaz élémentaires, ces derniers subissant divers réductions/oxydations et se convertissant en  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  et  $SO_2$ . La séparation des différents gaz est effectuée grâce à une colonne chromatographique en phase gazeuse, et ces gaz séparés vont être détectés par conductivité thermique hautement sensible. La quantité de gaz mesuré permet de remonter au pourcentage massique de C, H, N et S.



### **ICP-OES : Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy**

L'ICP est une méthode de caractérisation permettant de doser de nombreux éléments, notamment les métaux. Cette méthode nécessite une dissolution préalable des échantillons.

La dissolution est effectuée en milieu acide. Ainsi, 5 mg d'échantillon sont pesés avec précision et dissous entièrement à l'aide de 2 à 3 ml d'HCl (et une quantité équivalente de HNO<sub>3</sub> dans les cas difficiles). La solution ainsi obtenue est transférée dans une fiole jaugée de 50 ml et est complétée avec de l'eau déminéralisée.

Le résultat de cette dilution est injecté dans l'appareil dans une chambre de nébulisation. Un aérosol est ainsi formé avec un mélange de gaz (argon) et de la solution. Cet aérosol formé est transféré vers une torche à plasma. Sous l'action du plasma, les composés vont se retrouver sous la forme d'ions excités. Les ions vont par la suite se désexciter en émettant des photons à des longueurs d'onde caractéristiques de l'élément étudié. Ces photons émis sont récupérés à l'aide d'un réseau photochromateur. La mesure de concentration nécessite donc la réalisation préalable d'une gamme étalon avant chaque mesure, et l'intensité émise lors de la mesure de notre échantillon sera comparée avec celle de la gamme étalon afin d'en déduire la concentration des ions étudiés.

### **Analyse par microsonde de Castaing**

Les mesures de microsonde ont été effectuées sur une microsonde électronique par émission de RX (CAMECA SC 100) avec 3 spectromètres WDS et un EDS-SDDD (Bruker AXS) au Centre de Caractérisation des Matériaux Avancés (CeCaMA) à l'ICMCB. La méthode consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau d'électron, excitant ainsi les atomes de l'échantillon. La désexcitation de ces derniers va engendrer l'émission de photon RX, spécifique à chaque type d'atome étudié.

### **Diffraction des rayons X sur poudre**

Les diffractogrammes de rayon X sur poudre ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre Panalitical X'Pert PRO avec une géométrie Bragg-Brentano ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Les mesures s'étendent sur un domaine angulaire allant de 8 ° à 80 ° en 2 $\theta$  avec un pas de 0,017 ° et une acquisition de 1 seconde par pas. L'indexation des pics fut réalisée par le logiciel fullprof lorsque cela a été possible (connaissant la structure initiale).

### **Microscopie électronique en transmission (MET)**

Les mesures de microscopie électronique en transmission ont été réalisées à l'aide d'un microscope Hitachi H7650 60kV au Bordeaux Imaging Center (BIC) à l'Université Bordeaux 2. L'appareil est constitué des éléments suivants, à savoir un canon à électrons (filament de Tungstène), des lentilles magnétiques permettant d'orienter le faisceau d'électron vers la zone à étudier ainsi que de faire la mise au point et un système de détections des électrons, constitué d'une caméra CCD à haute sensibilité. Ces éléments sont placés dans un vide secondaire allant jusqu'à 10<sup>-10</sup> bars pour la source d'électrons.

Les particules sont dispersées dans de l'éther diéthylique est la suspension ainsi obtenue est passée aux ultrasons durant 2/3 minutes afin d'éliminer les agrégats. Immédiatement après le passage aux ultrasons, une goutte de surnageant est déposée sur une grille de cuivre recouverte d'une voile de carbone permettant une fixation meilleure des particules.

### Mesures magnétiques et photomagnétiques

Les propriétés magnétiques ont été enregistrées à l'aide d'un magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) Quantum Design MPMS-5S. La température de mesure peut aller de 1,7 K à 380 K, sous des champs magnétiques allant de 0 à 5 Tesla. Le refroidissement de l'échantillon se fait au moyen d'hélium liquide.

Les mesures photomagnétiques ont été réalisées en couplant le magnétomètre à SQUID décrit ci-dessus avec une source de lumière, qui peut être un laser (Krypton,  $Kr^+$ ) (Longueurs d'ondes utilisées : 514,5 nm, 647 nm et 676 nm), une lumière blanche (couvrant tout le spectre du visible) ou encore une diode infra-rouge (830 nm). La canne de mesure de SQUID est parcourue par une fibre optique permettant le passage des photons vers l'échantillon. L'échantillon est préparé en déposant une fine couche de poudre (environ 0,3 mg) sur un support horizontal au sein de la paille de mesure. Cette technique permet de minimiser les effets d'absorption de lumière et permet la photo-excitation d'une grande partie de l'échantillon. La masse de composé étant très faible, il est nécessaire d'utiliser un champ magnétique très fort. Le calcul de la masse est effectué en comparant cette mesure à une mesure de transition de spin classique enregistrée sur une masse connue d'échantillon. L'intensité d'irradiation est de l'ordre de 5 mW/cm<sup>2</sup> afin de minimiser les effets d'échauffement de l'échantillon.

Les mesures en températures ont fait l'objet de deux types de méthodes différentes, *Settle* ou *Sweep*, que nous allons maintenant décrire :

(i) La méthode *Settle* consiste à amener le matériau à la température de mesure. Une fois la température atteinte, un temps d'attente de 10 secondes est introduit afin de stabiliser la température. Puis, trois scans successifs sont réalisés, et la valeur du moment magnétique extrait est égale à la moyenne des trois scans. Cette procédure est réalisée tous les K pour la mesure du T(LIESST) et tout les deux K pour la mesure de transition de spin, permettant ainsi l'obtention d'une vitesse moyenne de mesure de 0,4 K/min pour la mesure du T(LIESST) et de 0,8 K/min pour la mesure des transitions de spin thermique.

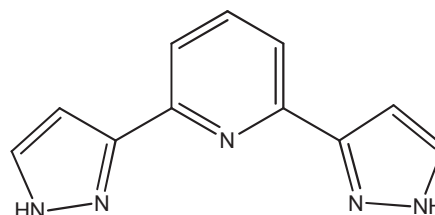
(ii) La méthode *Sweep* consiste à imposer une vitesse de mesure fixe en K/min, comprise entre 0,2 et 10 K/min suivant la vitesse souhaitée. Arrivé à la température de mesure, un seul scan est effectué sans stabilisation de la température, cette dernière continuant d'augmenter jusqu'à la température de consigne finale. L'erreur au niveau du moment magnétique mesuré est donc supérieure à celle obtenu en *Settle*, cependant, cette méthode permet l'accès à des vitesses de mesure plus élevées qu'avec l'autre méthode de mesure, permettant la visualisation d'effets cinétiques.

## VI.2 : Annexe 2 : liste des produits étudiés durant la thèse

### Ligands étudiés :

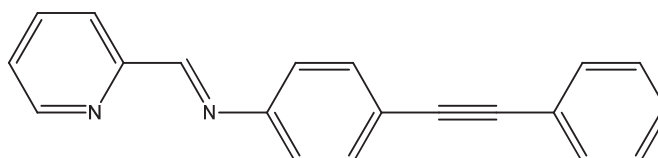
#### **3-bpp :**

2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine



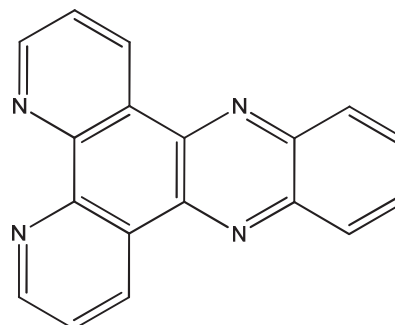
#### **PM-PEA :**

N-(2'-pyridylméthylène)-4-(phényléthyne)aniline



#### **dpp :**

dipyrido[3,2-a:2',3'-o]phenazine



### Partie III : Vers le recouvrement partiel

#### **Chapitre III.1 : dopages $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$**

Numéro d'échantillon	1	2	3	4	5	6	7
x $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}]^{1}$	1	0,975	0,95	0,9	0,85	0,75	0

<sup>1</sup> : Pourcentages réel obtenus lors des synthèses

#### **Chapitre III.2 : dopages $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$**

Numéro d'échantillon	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
x $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}]^{1}$	1	0,902	0,848	0,788	0,733	0,684	0,563	0,476	0,363	0

<sup>1</sup> : Pourcentages réel obtenus lors des synthèses

## Partie IV : Rentrée du T(LIESST) dans l'hystérèse thermique

### dopages $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$

Numéro d'échantillon	1	2	3	4	5	6	7	8
$x [\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}]^{1}$	1	0,98	0,96	0,93	0,9	0,88	0,85	0

<sup>1</sup> : Pourcentages réels obtenus lors des synthèses

### dopages $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{(1-x)}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$

Numéro d'échantillon	1	9	10	11
$x [\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)}]^{1}$	1	0,965	0,92	0

<sup>1</sup> : Pourcentages réels obtenus lors des synthèses

## Partie V : vers l'élaboration de nanoparticules photomagnétiques

### Chapitre V.1 : Etat de l'art et système de référence étudié

$[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$  massif : **1a**

$[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2$  après déshydratation : **1b**

$[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  massif : **2**

### Chapitre V.2 : Synthèse des nanoparticules

#### V.2.1.a) Synthèse par précipitation rapide : $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$

Numéro d'échantillon	3	4	5
Vitesse d'addition (ml/min) <sup>1</sup>	6	3	1

<sup>1</sup> : Vitesse d'addition de la solution contenant le complexe dans de l'éther diéthylique.

#### V.2.1.b) Synthèse par précipitation rapide : $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2$

Numéro d'échantillon	6	7	8	9	10
Vitesse d'addition (ml/min) <sup>1</sup>	6	3	1	0,5	0,2

<sup>1</sup> : Vitesse d'addition de la solution contenant le complexe dans de l'éther diéthylique.

#### V.2.2. Synthèses micellaires :

Numéro d'échantillon	11	12	13	14	15 <sup>2</sup>	16 <sup>3</sup>
Pourcentage tergitol <sup>1</sup>	79 %	80,5 %	83 %	84,5 %	83 %	83 %

<sup>1</sup> : Pourcentage massique de tergitol NP-9 utilisé lors de la synthèse

<sup>2</sup> : Température de synthèse à 0 °C.

<sup>3</sup> : Concentration en réactif divisé par deux par rapport aux autres synthèses.

#### V.2.3 : Synthèses par Spray drying

Numéro d'échantillon	17	18
concentration (mg/ml) <sup>1</sup>	3,75	1,875

<sup>1</sup> : Concentration de poudre de matériau **1** dissous par ml de mélange éthanol/eau (rapport 3/1).

## Résumé :

L'étude des matériaux à transition de spin constitue un important challenge du fait de leurs potentialités dans le traitement de l'information, notamment par voie optique. En effet, inscrire une information par la lumière permet d'accéder à des vitesses de traitement extrêmement rapides. Les zones de stabilité de cette information photo-inscrite varient beaucoup avec la température. Ce travail de thèse a consisté à faire converger ces zones vers un même point via la rencontre entre les transitions de spin thermique et photo-induite. Pour cela, nous avons utilisé deux approches chimiques : la réalisation de solutions solides sur des systèmes très coopératifs et l'obtention de nanoparticules photomagnétiques. Ce manuscrit détaille les résultats obtenus durant ce travail.

## Mots clés :

Transition de spin, Photo-magnétisme, Solution solide, Nanoparticules photo-commutables, Systèmes coopératifs, Chimie de coordination.

---

Title : photo-induced spin crossover : synergy between stability and metastability.

## Abstract:

The study of spin crossover materials is an important challenge regarding their potentiality in information process, especially by optical way. Indeed, writing information with light can allow to speedup the treatment. The stability areas of this photo-induced information is sensitive to the temperature. The aim of this work consisted of realise the convergence of this areas toward the same point through the meeting of the thermal and photo-induced spin transitions. For this purpose, we used two chemical approaches: achievement of metal dilution on very cooperative systems and synthesis of photo-magnetic nanoparticles. This manuscript describes the results obtained during this work.

## Keywords:

Spin crossover, Photomagnetism, Metal dilution, Photo-switchable nanoparticles, Cooperatives systems, Coordination chemistry.