



**HAL**  
open science

# Etude des propriétés optiques, magnétiques et photo-induites dans les matériaux à transition de spin : effets de la dilution de l'ion métallique

Cherif Baldé

► **To cite this version:**

Cherif Baldé. Etude des propriétés optiques, magnétiques et photo-induites dans les matériaux à transition de spin : effets de la dilution de l'ion métallique. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2008. Français. NNT : . tel-00402608

**HAL Id: tel-00402608**

**<https://theses.hal.science/tel-00402608>**

Submitted on 7 Jul 2009

**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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

N° d'ordre : 3655

# THÈSE

PRÉSENTÉE A

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Chérif BALDÉ

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

SPÉCIALITÉ : Physico-chimie de la matière condensée

**Etude des propriétés optiques, magnétiques et photo-induites dans  
les matériaux à transition de spin : effets de la dilution de l'ion  
métallique**

**Soutenu le : 20 novembre 2008**

**Devant la commission d'examen formée de :**

M. F. VARRET	Professeur Émérite	Université de Versailles	Rapporteurs
M. E. COLLET	Professeur	Université de Rennes 1	
M. C. DELMAS	Directeur de Recherche	ICMCB-CNRS	Examineurs
M. J.-F. LETARD	Directeur de Recherche	ICMCB-CNRS	
M. G. LEMERCIER	Maître de conférences, HDR	ENS-Lyon	
M. D. CHASSEAU	Professeur	Université Bordeaux 1	
M. C. DESPLANCHES	Maître de conférences	Université Bordeaux 1	Invité



## A la Mémoire de Samba Sah BALDE

Je voudrais dédier ce mémoire à mon père qui a toujours cru en moi et m'a soutenu tout au long de sa vie et m'a inculqué certaines valeurs telles que : le respect, la sincérité, la tolérance, la fraternité et l'humanisme mais aussi le travail (Au bout de l'effort il y a toujours satisfaction me disait-il en précisant, que si la satisfaction du résultat n'est pas toujours là, la satisfaction morale, elle, est toujours au rendez-vous).

MERCI PAPA ! J'aurais tant aimé que tu puisses lire ce manuscrit.



# *Remerciements*

Cette première page de ce manuscrit est synonyme de l'aboutissement d'un travail mais elle marque aussi la fin d'une aventure riche d'enseignements au sein d'une équipe exceptionnelle tant sur le plan professionnel que sur un plan purement humain et je tiens à remercier ici tous ceux et celles qui m'ont témoigné de leur aide et/ou de leur soutien.

J'adresse mes premiers remerciements à Monsieur Claude Delmas, Directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

J'exprime toute ma gratitude au Professeur Emérite François Varret de l'Université de Versailles et au Professeur Eric Collet de l'Université de Rennes 1 qui ont bien voulu juger ce travail en qualité de rapporteurs. Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait le Professeur Gilles Lemerrier de l'Ecole Normale Supérieure de Lyon et le Professeur Daniel Chasseau de l'Université Bordeaux 1, en acceptant de participer à mon jury de thèse.

Jean-François Létard m'a accueilli au sein de son équipe, il m'a donné la possibilité d'effectuer ce travail dans des conditions très favorables. Il m'a guidé avec beaucoup de compétences et de tact. Je tiens à lui exprimer, ici, toute ma reconnaissance. J'estime avoir beaucoup de chance de croiser son chemin. C'est pour moi une rencontre décisive qui a changé le cours de ma vie. Pour tout cela et pour tout le reste : simplement Merci Jeff.

J'exprime ma reconnaissance à Cédric Desplanches pour avoir co-encadré ce travail. Je le remercie pour sa disponibilité, son investissement personnel et ses précieux conseils. Si j'ai aimé travailler au côté du scientifique, j'ai adoré côtoyer l'homme.

Des échanges scientifiques et des collaborations ont eu lieu durant ces trois années de thèse. Aussi, je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au Professeur h. c Philipp Gütllich de l'Université de Mainz, mais aussi au Professeur Keith Murray et ses collaborateurs (Martin, Suzanne) de l'Université de Monash ainsi qu'à Eric Freysz et Jean-Pierre Ader du Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne de l'Université Bordeaux 1.

J'aimerais remercier les personnes qui m'ont fait confiance lors de mes années universitaires et qui m'ont guidé vers la recherche. Je pense en particulier au Professeur Christian Courseille et à Philippe Guionneau pour qui je conserve à jamais une grande estime et une affection particulière.

J'exprime toute ma gratitude à Nathalie Daro (l'âme du groupe 6) mais aussi à Olivier Nguyen, Corine Mathonière, Patrick Rosa et Samir Matar pour toutes les discussions fructueuses et l'ambiance très conviviale tout au long de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent aussi à mes potes et complices de tous les instants Thibaut Forestier (Le thib), Rémy Le bris (Le Rem) et Frédéric Le gac (Fredo) avec qui j'ai partagé des moments inoubliables. Merci les gars!!.

Beaucoup de gens du groupe des Sciences Moléculaires ont contribué à rendre plus agréable ma thèse. Je tiens à remercier Cindy, Abdellah, Guillaume, Julien, Saket, Mehdi, Lara, Adel, Céline, Emilie, Valérian, Safouane, Damien, Sylvain, Abdelaziz, Michael. Merci pour tous les bons moments passés en votre agréable compagnie.

Finalement, la dernière pensée très affectueuse de ces remerciements appartient à ma famille (ma mère, mes frères et sœurs, mes tantes et mes oncles, mes cousins et cousines, ma grand-mère Diédié Mballo) et à mes proches. Je remercie Iba, sa femme Céline et M et Mme Guillot qui m'ont accueilli et guidé mes premiers pas à Bordeaux. Et bien sûr à Bérénice qui a toujours été là, à chaque instant de ma vie de doctorant. Merci pour tout Princesse.

# *Table des matières*

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
<b>PARTIE I - GENERALITES SUR LE PHENOMENE DE TRANSITION DE SPIN.....</b>	<b>5</b>
<b>I.1. LE PHÉNOMÈNE DE TRANSITION DE SPIN .....</b>	<b>7</b>
I.1.1. Présentation générale du phénomène de transition de spin .....	7
I.1.2. Thermodynamique de la transition de spin .....	12
a) Influence des interactions intermoléculaires .....	14
b) Transition de spin induite par la pression .....	17
I.1.3. Bilan .....	19
<b>I.2. TRANSITIONS DE SPIN PHOTO-INDUITES .....</b>	<b>21</b>
I.2.1. Présentation du phénomène.....	21
I.2.2. L'effet LD-LISC (Ligand Driven – Light Induced Spin Change).....	22
I.2.3. Photo-commutation au centre de l'hystérèse thermique .....	23
I.2.4. Commutation induite par effet LIESST .....	25
a) L'étude de Herber : une première comparaison .....	26
b) La loi en « énergie inverse » de Hauser .....	27
c) La base de données du T(LIESST) de Létard .....	30
I.2.5. Dynamique de relaxation HS → BS.....	32
a) Cas des systèmes peu coopératifs.....	32
b) Cas des systèmes coopératifs .....	34
I.2.6. Simulation d'une expérience de T(LIESST).....	36
I.2.7. Remarques.....	38
<b>I.3. DILUTION À L'ETAT SOLIDE DE MATERIAUX À TRANSITION DE SPIN.....</b>	<b>39</b>
I.3.1. Introduction .....	39
I.3.2. Transition de spin thermique et effets de la dilution .....	39
a) Cas des complexes mononucléaires .....	40
b) Cas des polymères de coordination 2D.....	42
c) Cas des polymères de coordination 3D .....	45
d) Remarques.....	46
I.3.3. Transition de spin photo-induite et effets de la dilution.....	46
<b>I.4. PRÉSENTATION DES ENJEUX DE LA THÈSE .....</b>	<b>49</b>
I.4.1. Contexte de travail .....	49
I.4.2. Objectifs de recherche.....	50

**PARTIE II - DILUTION A L'ETAT SOLIDE DE MATERIAUX A TRANSITION DE SPIN : RESULTATS EXPERIMENTAUX..... 51**

<b>II.1. INTRODUCTION.....</b>	<b>53</b>
<b>II.2. LA SÉRIE MIXTE <math>[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]</math>.....</b>	<b>55</b>
II.2.1. Etat de l'art du savoir sur le complexe $[\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$ .....	55
II.2.2. Synthèse des complexes $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$ .....	57
II.2.3. Caractérisations.....	58
a) Etude cristallographique et analyses quantitatives.....	59
b) Propriétés magnétiques .....	61
c) Propriétés optiques .....	65
d) Propriétés photomagnétiques.....	67
i) Mesure du T(LIESST).....	67
ii) Cinétiques de relaxation.....	69
iii) Simulation du T(LIESST) des complexes $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$ .....	77
II.2.4. Remarques.....	78
<b>II.3. LES SÉRIES MIXTES <math>[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2</math>.....</b>	<b>81</b>
II.3.1. Etat de l'art du savoir sur les complexes $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2.\text{solv}$ .....	81
II.3.2. Synthèse des complexes $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ .....	84
a) Synthèse du ligand bpp .....	84
b) Synthèse du complexe $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ .....	85
II.3.3. La série mixte $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ .....	86
a) Analyses quantitatives et étude cristallographique .....	86
b) Propriétés magnétiques .....	89
c) Propriétés optiques .....	89
d) Propriétés photomagnétiques.....	90
e) Remarques.....	93
II.3.4. T(LIESST) – Influence des paramètres cinétiques et relation analytique avec $E_a$ et $k_{\text{HL}}(T \rightarrow \infty)$ .....	94
II.3.5. Conclusion .....	97
II.3.6. La série mixte $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ .....	98
a) Etudes cristallographiques et analyses quantitatives.....	98
b) Propriétés magnétiques .....	99
c) Propriétés optiques .....	102
d) Propriétés photomagnétiques.....	102
II.3.7. La série mixte $[\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ .....	106
a) Etudes cristallographiques et analyses quantitatives.....	106
b) Propriétés magnétiques .....	107
c) Propriétés photo-induites.....	109
II.3.8. Conclusion .....	112

<b>II.4. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION .....</b>	<b>113</b>
II.4.1. Effets de la dilution sur les propriétés magnétiques.....	113
II.4.2. Effet de la dilution sur les propriétés photomagnétiques .....	118
a) La série $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$ .....	118
b) La série $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ .....	118
c) La série $[\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ .....	119
d) La série $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ .....	119
II.4.3. Conclusion .....	120
<b>PARTIE III - AUTRES EXEMPLES DE DILUTION A L'ETAT SOLIDE DE MATERIAUX A TRANSITION DE SPIN : CAS DES COMPOSES POLYMERIQUES ET POLYNUCLEAIRES .....</b>	<b>123</b>
<b>III.1. INTRODUCTION .....</b>	<b>125</b>
<b>III.2. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX RELATIFS AUX SÉRIES MIXTES     <math>[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btzp})_3](\text{BF}_4)_2</math> et <math>[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{endi})_3](\text{BF}_4)_2</math> .....</b>	<b>127</b>
III.2.1. Etude cristallographique et analyses quantitatives .....	127
III.2.2. Propriétés magnétiques.....	128
III.2.3. Propriétés optiques .....	129
III.2.4. Propriétés photomagnétiques.....	132
III.2.5. Conclusion et Remarques .....	140
<b>III.3. CAS DES COMPOSÉS POLYNUCLÉAIRES DE LA FAMILLE DES CLATHRATES     D'HOFMANN .....</b>	<b>145</b>
III.3.1. Un peu d'histoire .....	145
III.3.2. Etude des composés $[\text{Fe}^{\text{II}}_6(\text{Cu}^{\text{I}}\text{TP}^{4\text{-py}})(\text{MeCN})]$ .....	149
a) Synthèse et analyse structurale.....	149
b) Propriétés magnétiques du « nanoball » .....	152
c) Propriétés optiques et photomagnétiques du « nanoball » .....	153
d) Effet de la dilution sur les propriétés magnétiques et optiques « nanoball » : la série $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NCS})_2]_{6-x}[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2]_x(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Tp}^{4\text{-py}})_8\}$ .....	156
III.3.3. Conclusion.....	157
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>159</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>163</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>173</b>
<b>PUBLICATIONS .....</b>	<b>189</b>



# INTRODUCTION GENERALE

« Qu'est-ce qu'une pensée neuve, brillante, extraordinaire ?

Ce n'est point, comme se le persuadent les ignorants, une pensée que personne n'a jamais eue, ni dû avoir. C'est au contraire une pensée qui a dû venir à tout le monde, et que quelqu'un s'avise le premier d'exprimer » (Boileau, Préface des œuvres)



Ces dernières décennies, le développement de l'électronique a conduit à un formidable essor des technologies de l'information et de la communication. La réduction de la taille des composants tout en augmentant leurs capacités, leurs performances, leurs fiabilités et leurs fonctionnalités a une incidence directe et spectaculaire sur tous les aspects de la vie : économie, finance, confort etc.

L'industrie de l'électronique, aujourd'hui prospère, approche d'une limite d'ordre physique de par la taille des composants, ou économique du fait du coût toujours plus élevé pour engendrer des structures toujours plus petites. Par rapport aux circuits intégrés sur silicium, les molécules présentent l'avantage d'être plus petites, ce qui est un atout majeur dans la course vers la miniaturisation des composants.

C'est dans ce contexte que la recherche s'est par exemple tournée vers la conception, la réalisation chimique et la compréhension des propriétés intrinsèques des matériaux moléculaires à transition de spin. L'intérêt de ces composés réside dans le fait qu'ils possèdent deux ou plusieurs états magnétiques différents qui commutent sous l'effet d'une perturbation extérieure comme la température, la pression ou la lumière. Cette propriété (bistabilité ou multi stabilité), confère à ces systèmes le pouvoir d'enregistrement et de stockage de l'information. Dans certains cas, le changement de spin s'accompagne d'un changement de couleur du composé ce qui offre des potentialités dans la réalisation de dispositifs d'affichage et de stockage par voie holographique. Parmi la gamme d'ions métalliques présentant une transition de spin, les composés à bases de Fe(II) restent les plus étudiés. La commutation, induite par un phénomène purement électronique s'effectue entre un état paramagnétique, haut spin (HS,  $S = 2$ ) et un état diamagnétique, bas spin (BS,  $S = 0$ ).

Il est connu que la recherche est un ajout de connaissances, c'est-à-dire l'élaboration d'une nouvelle façon de faire ou une amélioration d'une façon de faire déjà connue. Ce travail de recherche que nous rapportons dans ce manuscrit n'échappe donc pas à cette règle. Nous nous sommes intéressés au changement d'état de spin par voie optique. C'est une thématique à la fois séduisante et prometteuse car elle permet d'envisager par exemple le développement d'ordinateurs moléculaires à commandes optiques à la fois robustes, fiables, rapides et quasi-infatigables. Plus précisément, nous nous sommes focalisés sur le processus de stockage de l'information par voie optique *via* l'effet LIESST (Light-Induced Excited Spin State Trapping) (Decurtins, 1984). Le défi est d'identifier les paramètres capables de stabiliser la

durée de vie de l'état photo-induit, en vue de la conception de nouveaux matériaux à propriétés optimisées. C'est dans cette perspective que nous avons étudié des complexes progressivement dilués mais aussi des complexes à base de ligands de denticité élevée.

Ce manuscrit, structuré en trois parties, fait le point sur les différentes stratégies déjà développées au cours de ces dernières années. Il présente, grâce aux résultats expérimentaux, sa contribution dans la compréhension des paramètres qui gouvernent le T(LIESST). Il évoque enfin quelques pistes de recherche visant à faire avancer la thématique.

Dans la première partie de ce manuscrit, un bref rappel sur la notion de transition de spin et la théorie qui y est associée sera effectué. Un accent sera mis sur le phénomène de transition de spin photo-induite par effet LIESST. Nous présenterons également des résultats antérieurs relatifs à la dilution, à l'état solide, de composés à transition de spin.

La deuxième partie rassemble les résultats expérimentaux obtenus sur les familles  $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  et  $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  où Phen = 1,10-Phénanthroline, bpp = 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine et M = Ni, Zn, Mn, Cd. La préparation de ces matériaux et leurs propriétés magnétiques et photomagnétiques seront décrites et discutées. L'influence de la dilution sur le T(LIESST) sera tout particulièrement discutée. Nous évoquerons également l'importance des paramètres cinétiques dans la prédiction du T(LIESST) avec l'établissement de la relation analytique entre T(LIESST),  $E_a$  et  $k_{\text{HL}}(T \rightarrow \infty)$ .

La troisième partie sera consacrée à l'étude de l'effet de la dilution sur la transition de spin thermique et la transition de spin photo-induite dans des systèmes moléculaires à chaîne polymérique monodimensionnelle 1D ainsi que dans un composé supramoléculaire polynucléaire. Les résultats seront discutés et comparés à ceux obtenus pour les composés mononucléaires.

Enfin, nous concluons en évoquant les principaux résultats obtenus et leur apport significatif sur ce vaste thème de recherche. Quelques perspectives de recherche sur la suite de ce travail seront données.

# PARTIE I – GENERALITES SUR LE PHÉNOMÈNE DE TRANSITION DE SPIN

<b>I.1. LE PHÉNOMÈNE DE TRANSITION DE SPIN .....</b>	<b>7</b>
<b>I.2. TRANSITIONS DE SPIN PHOTO-INDUITES .....</b>	<b>21</b>
<b>I.3. DILUTION À L'ETAT SOLIDE DE MATERIAUX À TRANSITION DE SPIN .....</b>	<b>39</b>
<b>I.4. PRÉSENTATION DES ENJEUX DE LA THÈSE .....</b>	<b>49</b>



## I.1. LE PHÉNOMÈNE DE TRANSITION DE SPIN

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

Dans la grande majorité des cas, les scientifiques ne maîtrisent absolument pas l'impact de leurs découvertes, si bien que Cambi et Szegö, en décrivant la première expérience sur la transition de spin (TS) en 1931 (*Cambi, 1931*), ne se doutaient certainement pas que leur découverte allait ouvrir tout un champ d'activité. Depuis cette première observation sur le complexe de Fe(III) tris(dithiocarbamate) (*Cambi, 1931*), le phénomène de TS a été décrit dans des composés de Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Mn(II) et Mn(III) (*Gütlich, 2004 ; Goodwin, 2004 ; Köningsbruggen, 2004 ; Garcia, 2004*)

Il serait à la fois vain et hors de propos, voire absurde, de tenter de présenter ici, l'état actuel de la recherche sur le phénomène de transition de spin. D'ailleurs un travail de 900 pages sous forme de trois volumes de *Topics in Current Chemistry* (*Gütlich ; Goodwin, 2004*) a été dédié à cela, sans oublier le chapitre dans *Molecular Magnetism* d'Olivier Kahn (1993) ainsi que de nombreuses revues.

Nous retiendrons que les complexes à base de Fe(II) demeurent incontestablement les plus étudiés (*Gütlich ; Goodwin, 2004*). L'intérêt de ces composés réside dans le fait qu'ils possèdent deux états électroniques fondamentaux différents correspondant à deux états de spin différents: l'état haut spin, HS, magnétique ( $S = 2$ ) et l'état bas spin, BS, non magnétique ( $S = 0$ ). Historiquement, l'étude de ces matériaux a coïncidé avec le développement de la spectroscopie Mössbauer. Notons enfin que la commutation  $BS \leftrightarrow HS$  s'accompagne de modifications des propriétés optiques et structurales à l'état solide et que de nombreuses techniques permettent de suivre ce phénomène.

L'ion Fe(II) par exemple dans son état d'ion libre, possède la configuration électronique :  $[Ar]3d^6$ . Une fois complexé par six ligands, la configuration octaédrique qu'il adopte entraîne la levée de dégénérescence des orbitales d en niveaux de symétrie  $t_{2g}$  triplement dégénérés correspondant aux trois orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ , et en niveaux de symétrie  $e_g$  doublement dégénérés correspondant aux deux orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_z^2$  de plus haute énergie. La différence d'énergie qui sépare les deux niveaux  $t_{2g}$  et  $e_g$  est corrélée au champ cristallin  $\Delta = 10 Dq$ , et dépend de la symétrie (ici octaédrique) ainsi que des ligands impliqués

dans le complexe. La levée de dégénérescence des 5 orbitales d va entraîner la formation de deux niveaux d'énergies différentes. Ainsi les électrons peuvent alors se répartir de deux façons différentes selon les valeurs relatives du champ de ligand et de l'énergie d'appariement,  $\Pi$ , des électrons les :

Dans le cas où  $\Delta \gg \Pi$ , les électrons s'apparient dans les orbitales de plus basse énergie  $t_{2g}$ , en violant la règle de Hund. Les électrons sont alors appariés et la résultante de spin électronique est nulle. C'est l'état bas-spin (BS,  $^1A_{1g}$ ), diamagnétique.

Dans le cas où  $\Delta \ll \Pi$ , les électrons occupent le maximum d'orbitales possible suivant la règle de Hund. Il y a quatre électrons célibataires et le spin électronique résultant S est égal à 2. C'est l'état haut spin (HS,  $^5T_{2g}$ ), paramagnétique.

Une transition de spin peut être induite par une perturbation externe lorsque le champ de ligands est intermédiaire entre un champ fort et un champ faible, à savoir quand  $\Delta$  et  $\Pi$  sont du même ordre de grandeur, avec  $\Delta$  de l'ordre de  $12000 \text{ cm}^{-1}$ . Les perturbations extérieures connues à ce jour comme pouvant engendrer une TS sont les variations de température et de pression, l'excitation par une onde électromagnétique et l'application d'un haut champ magnétique.

La figure I.1 montre le diagramme d'occupation des orbitales d pour un ion Fe(II) et résume le phénomène de transition de spin.

Notons que dans l'état HS, les orbitales anti-liantes  $e_g$  sont peuplées ce qui entraîne une augmentation des distances métal-ligand par rapport à l'état BS. La transition de spin engendre, non seulement des changements de propriétés magnétiques et optiques, mais aussi une modification des propriétés vibrationnelles ainsi que des propriétés structurales à l'état solide. En effet, la transition HS $\rightarrow$ BS s'accompagne d'une contraction des longueurs de liaisons métal-ligand. Cet effet a une origine double. Il y a d'une part un meilleur recouvrement, dans l'état BS, des orbitales  $t_{2g}$  occupées du métal avec les orbitales  $\pi^*$  vides du ligand favorisant ainsi des interactions de rétro-donation  $\pi$  et d'autre part, un meilleur recouvrement des orbitales  $e_g$  vacantes du métal et les orbitales occupées du ligand, favorisant alors des interactions de type  $\sigma$ . La figure I.2 illustre ce phénomène.

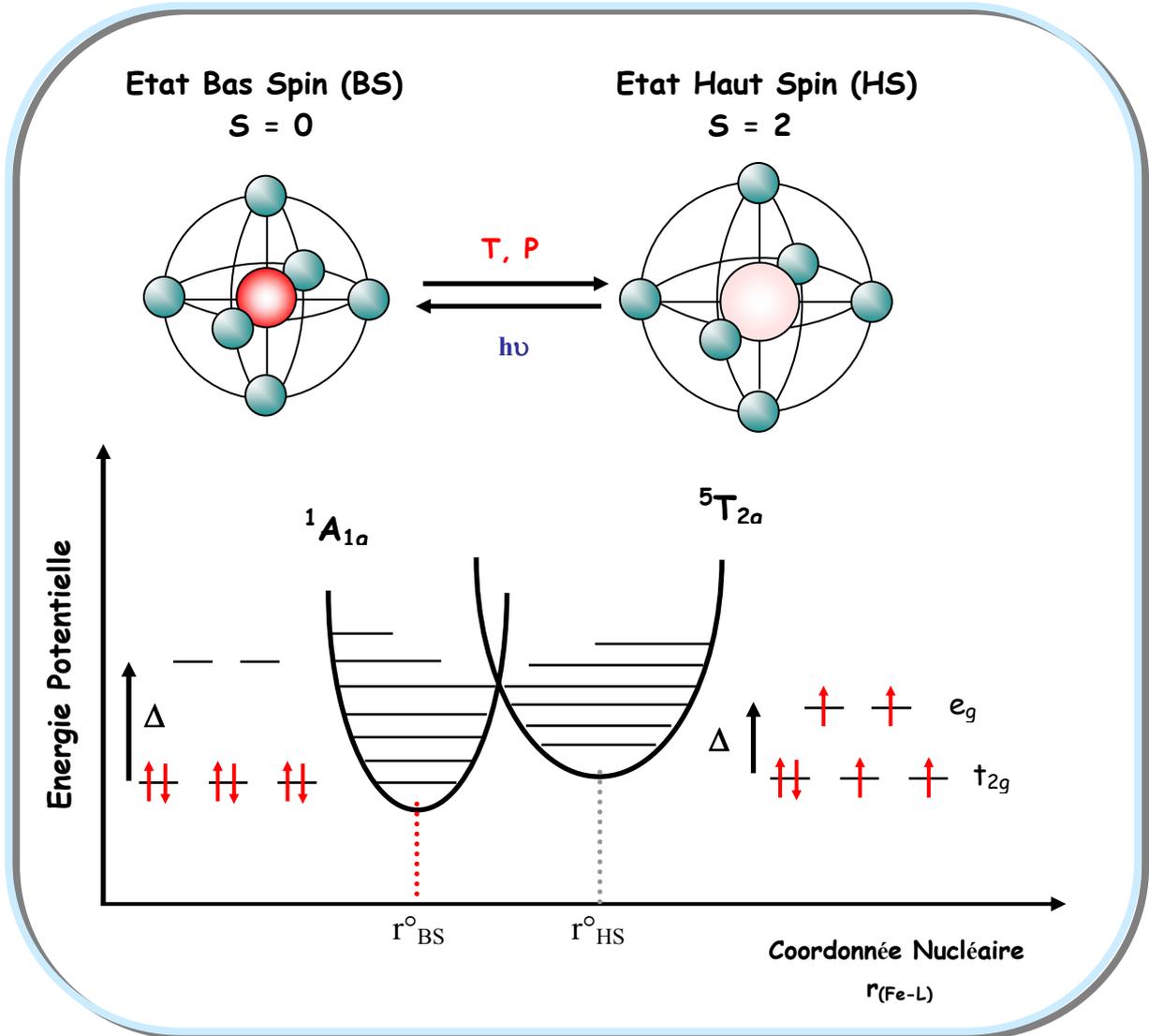


Figure I.1 : Diagramme des niveaux d'énergie et états de spin de l'ion  $Fe(II)$ .

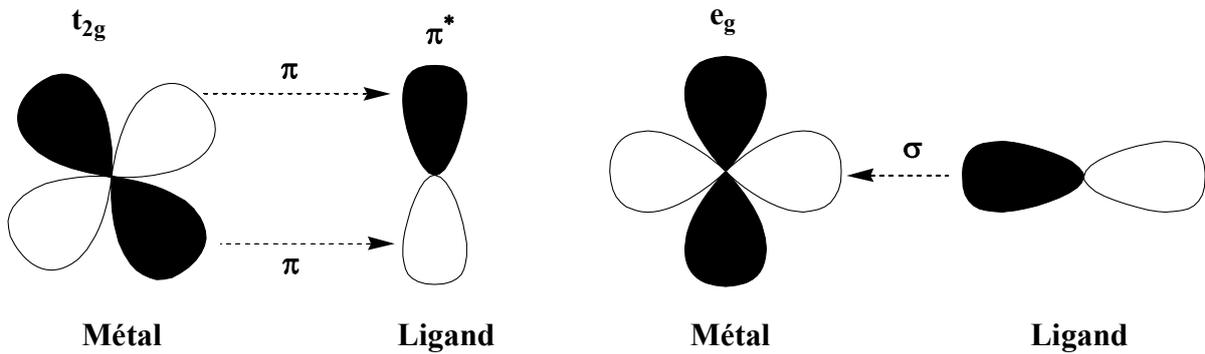
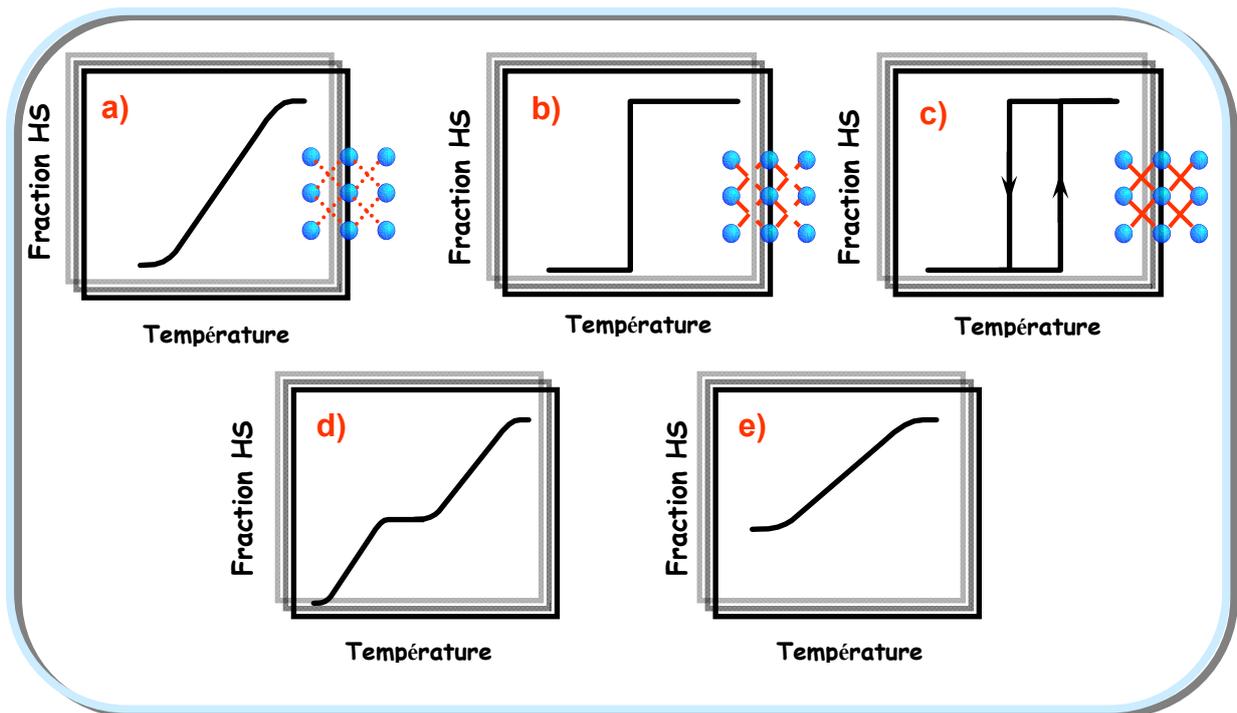


Figure I.2 : Schéma illustrant les deux modes d'interaction,  $\pi$  à (gauche) et  $\sigma$  à (droite).

Les longueurs de liaison métal-ligand sont typiquement de l'ordre de  $r_{BS} = 1,88$  à  $2,05$  Å pour l'état BS et de  $r_{HS} = 2,01$  à  $2,33$  Å pour l'état HS, soit une variation de  $\Delta r_{HS-BS} \sim 0,25$  Å (Guionneau, 2006 ; Legrand, 2005). La variation de la distance métal-ligand s'avère ainsi un bon moyen de caractérisation de l'état de spin du système, notamment par diffraction des rayons X, spectroscopie vibrationnelle Raman, etc.

Le phénomène de TS a été décrit aussi bien en phase liquide qu'en phase solide. En phase liquide, le phénomène de changement d'état de spin en fonction d'une perturbation extérieure (température) est toujours graduel; il suit une statistique de Boltzmann. On parle alors de conversion de spin. En phase solide, lorsque le changement d'état de spin n'obéit pas à la loi de Boltzmann, il donne lieu à une transition de phase dite du premier ou du second ordre. On parle alors de transition de spin, TS. Divers comportements ont été décrits. La figure I.3 présente les cinq grandes classes de comportements références rencontrées.



**Figure I. 3** : Représentation schématique des différentes transitions de spin en fonction de la température a) graduelle ; b) abrupte (transition en moins de 10 K) ; c) abrupte avec hystérésis ; d) en deux étapes, plus ou moins abruptes, parfois avec hystérésis ; e) incomplète (Gütlich, 1994, 2004).

La figure I.3-a représente une TS graduelle, correspondant aux composés dont les ions Fe(II) sont en faible interaction. Chaque centre Fe(II) subit le phénomène de TS en faible synergie avec les centres voisins. Ce type de transition est généralement rencontré dans des systèmes fortement dilués ou dans le cas des ligands très encombrants. Dans les deux cas, les sites de Fe(II) sont très éloignés.

La figure I.3-b montre une transition de spin abrupte (*Baker, 1964*), observée pour des composés beaucoup plus coopératifs. La propagation du changement d'état de spin dans le matériau est accélérée grâce en particulier au réseau d'interaction entre les molécules. Ce type de transition est rencontré dans des matériaux dit coopératifs avec de fortes interactions intermoléculaires. C'est le cas des familles  $[\text{Fe}(\text{PM-BIA})_2(\text{NCS})_2]$  (avec PM-BIA = N-(2'-pyridylméthylène)aminobiphényle) (*Létard, 1998*),  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  (*Baker, 1964 ; König, 1967*) et  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  (*Sugiyarto, 1994, 2000*). Nous reviendrons largement sur les deux dernières familles.

Le troisième type de comportement correspond à la présence d'une hystérésis thermique (*König, 1976*) (figure I.3-c). De façon générale, la présence d'une hystérésis peut être associée soit à un changement de phase cristallographique, soit à la présence de fortes interactions à longue portée au sein du matériau. Deux approches sont utilisées pour renforcer les interactions entre ions Fe(II) afin d'accroître la largeur du domaine de bistabilité. La première stratégie consiste à assurer la cohésion au sein du réseau cristallin *via* des interactions faibles (liaisons  $\pi$ - $\pi$ , liaisons de type hydrogène) (*Gütlich, 1994, 2004 ; Létard, 1997*). La deuxième stratégie consiste à relier les atomes métalliques entre eux par des ponts chimiques pour engendrer un réseau d'interactions fortes (liaisons covalentes). C'est typiquement le cas des systèmes polymériques à base de ligand triazole (*Haasnoot, 1977 ; Lavrenova, 1986, 1990 ; Codjovi, 1996 ; Vreugdenhil, 1990 ; Zarembowitch, 1991 ; Kahn, 1992, 1996*). Rappelons que la présence d'une hystérésis thermique présage un intérêt industriel considérable notamment dans le stockage de l'information. A terme, le contrôle des caractéristiques des TS (température, largeur d'hystérésis) est un objectif qui semble réalisable. Le franchissement d'une telle étape serait un grand pas vers des applications industrielles.

La figure I.3-d décrit une TS en deux étapes. La première transition de spin en deux étapes fut observée sur un complexe de Fe(III) en 1981 par *Zelentsov (Zelentsov, 1981)*. Le plateau à demi-transition peut avoir pour origine une transition structurale : cas des complexes

mononucléaires possédant différents sites de coordination (*Matouzenko, 2001*) ou une transition d'une partie seulement des entités : cas des complexes binucléaires (*Réal, 1992 ; Ksenofontov, 2004*). Dans ce dernier cas, on passe d'un état où les deux entités sont dans l'état haut spin, état [HS-HS], à un état intermédiaire où une entité sur deux est dans l'état haut spin, état [HS-BS], puis à l'état fondamental où toutes les entités sont dans l'état bas spin, état [BS-BS]. Enfin, une transition en deux étapes a été également observée pour des systèmes ne possédant qu'un seul site de coordination comme la famille de complexes  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2$ . EtOH (avec 2-pic = 2-picolylamine) (*Köppen, 1982*). Ce comportement fut interprété en évoquant des interactions à courte portée et la formation de paires HS/BS tout au long de la transition de *spin* (*Jakobi, 1992 ; Romstedt, 1998*).

La dernière classe est celle des TS incomplètes (Figure I.3-e). Dans certains cas, ce comportement peut être justifié par un effet d'iso-énergie entre les états HS et BS (*Bousseksou, 1995*). Les cinétiques de relaxation à basse température sont suffisamment lentes pour qu'un phénomène de « spin freezing » soit observé. Il est par ailleurs possible de passer d'une TS incomplète à une TS complète en appliquant une pression externe au système. Ces études furent menées en 1998 par Kahn et Gütlich sur le complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-A})_2(\text{NCS})_2]$  (avec PM-A = N-(2'-pyridylméthylène)-aniline) (*Ksenofontof, 1998, 2004*). Dans d'autres cas, la TS incomplète est due à une transition partielle des sites métalliques. Alors que certains sites subissent une TS, les autres restent HS sur tout l'intervalle de température. Ainsi un fort résidu HS est enregistré à basse température.

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

Le phénomène de transition de spin peut être décrit thermodynamiquement comme un équilibre physique entre deux espèces BS et HS.



Cet équilibre est régi par la variation d'enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs  $\Delta G$  (Éq I.1).  $\Delta H (= H_{\text{HS}} - H_{\text{BS}})$  et  $\Delta S (= S_{\text{HS}} - S_{\text{BS}})$  sont, respectivement, les variations d'enthalpie et d'entropie du système.

$$\Delta G = G_{\text{HS}} - G_{\text{BS}} = \Delta H - T\Delta S \tag{I.1}$$

Les variations d'enthalpie,  $\Delta H$ , et d'entropie,  $\Delta S$ , se décomposent en deux contributions ; l'une électronique ( $\Delta H_{\text{él}}$  et  $\Delta S_{\text{él}}$ ) et l'autre vibrationnelle ( $\Delta H_{\text{vib}}$  et  $\Delta S_{\text{vib}}$ ).

La variation d'enthalpie,  $\Delta H$ , très variable avec les composés, peut être en première approximation, directement reliée à la contribution électronique  $\Delta H_{\text{él}}$  estimée à  $1000 \text{ cm}^{-1}$  (Lindoy, 1967 ; Gütllich, 1981).

La variation d'entropie,  $\Delta S$ , est la somme de deux contributions, d'une part électronique ( $\Delta S_{\text{él}}$ ) et d'autre part vibrationnelle ( $\Delta S_{\text{vib}}$ ) (Sorai, 1974 ; Bousseksou, 2000 ; Tuchagues, 2004). La variation d'entropie d'origine électronique ( $\Delta S_{\text{él}}$ ) est la somme des contributions tenant compte, respectivement, des changements de spin ( $\Delta S_{\text{él}}^{\text{spin}}$ ) et de moment orbital ( $\Delta S_{\text{él}}^{\text{orb}}$ ). Cette contribution orbitale est généralement négligée du fait de l'abaissement de la symétrie autour de l'ion Fe(II) (Lindoy, 1967 ; Gütllich, 1981). Globalement,  $\Delta S_{\text{él}} = \Delta S_{\text{él}}^{\text{spin}} = R[\ln\{(2S+1)_{\text{HS}}/(2S+1)_{\text{BS}}\}] = R \ln 5 = 13,38 \text{ J.K.mol}^{-1}$ . La contribution d'origine électronique étant constante, seule la contribution d'origine vibrationnelle ( $\Delta S_{\text{vib}}$ ) influe sur la variation totale de l'entropie.

$\Delta G$  est positif lorsque la forme bas spin est stabilisée et négatif lorsque la forme haut spin est stabilisée. Il existe donc une température d'équilibre notée  $T_{1/2}$  où  $\Delta G$  s'annule c'est-à-dire, les enthalpies libres des formes BS et HS sont égales. La température de transition  $T_{1/2}$  est donc définie par :

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

A cette température  $T_{1/2}$ , il y a autant d'entités BS que d'entités HS ( $\Delta G = 0$ ). En dessous de  $T_{1/2}$ , ( $\Delta G > 0$ ),  $\Delta H$  est supérieur à  $T\Delta S$ , le facteur enthalpique domine et la forme BS est stable. Par contre, au dessus de  $T_{1/2}$ , ( $\Delta G < 0$ ),  $\Delta H$  est inférieur à  $T\Delta S$ , le facteur entropique domine et la forme HS est stable (voir figure I.4). Le produit  $T\Delta S$  augmente avec la température d'où la stabilisation de l'état HS à haute température. Il en découle que la transition de spin thermo-induite est un processus moléculaire piloté par l'entropie, à l'image de toutes les transitions thermiques.

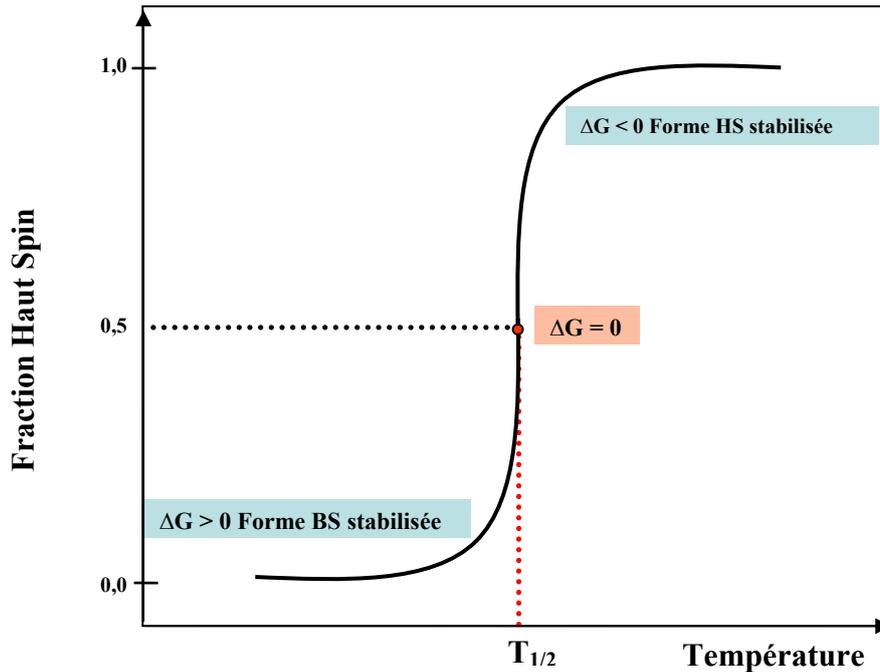


Figure I. 4 : Représentation schématique de la variation de la fraction HS en fonction de la température.

### a) Influence des interactions intermoléculaires

Les transitions de spin thermo-induites procèdent par peuplement thermique des niveaux de spin (Martin, 1993). A l'état solide, la plupart des transitions de spin échappent à la statistique de Gibbs-Boltzmann. Le phénomène n'est pas uniquement moléculaire ; les interactions intermoléculaires plus ou moins fortes sont à l'origine d'un effet de coopérativité, entraînant ainsi un écart au simple peuplement thermique (Slichter, 1972).

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

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

Avec  $\Gamma$ , le terme d'interaction intermoléculaire et  $S_{mix}$ , l'entropie de mélange qui a pour expression :  $S_{mix} = -R[(1-\gamma)\ln(1-\gamma) + \gamma\ln(\gamma)]$  où  $R$  est la constante des gaz parfaits. En prenant  $G_{BS}$  pour origine des énergies ( $G_{BS} = 0$ ) et  $\Delta G = G_{HS} = \Delta H - T\Delta S$ , la relation I.3 devient :

$$G = \gamma\Delta H + \Gamma\gamma(1-\gamma) - RT[(1-\gamma)\ln(1-\gamma) + \gamma\ln(\gamma) + \gamma\Delta S / R] \quad (I.4)$$

A l'équilibre thermodynamique du système, la condition  $(\partial G / \partial \gamma)_{T,P} = 0$ , permet d'exprimer la température en fonction de la fraction molaire HS (équation I.5).

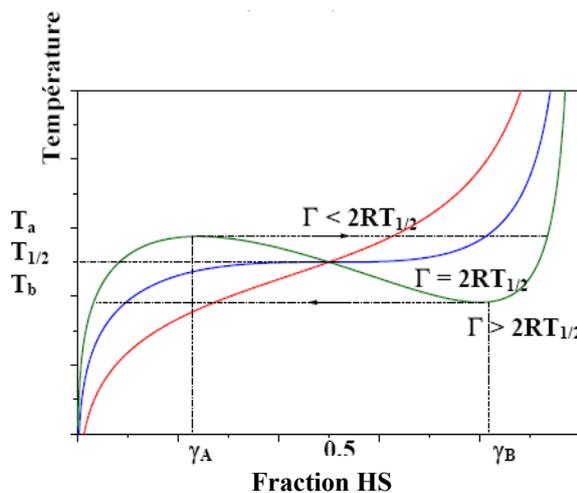
$$T = \frac{\Delta H + \Gamma(1 - 2\gamma)}{R \ln\left(\frac{1 - \gamma}{\gamma}\right) + \Delta S} \quad (I.5)$$

Nous observons que pour  $\gamma = 0,5$ , c'est-à-dire lorsqu'il y a autant d'entités BS que d'entités HS, nous retrouvons l'expression de la température de transition  $T_{1/2} = \Delta H / \Delta S$ .

L'équation I.5 permet de rendre compte de l'évolution de la fraction HS,  $\gamma$ , en fonction de la température T. Plusieurs types de transition peuvent être envisagés suivant la nature des interactions au sein du système. Donc suivant la valeur du coefficient d'interaction intermoléculaire  $\Gamma$ , les transitions de spin peuvent être :

- graduelles, pour des valeurs de  $\Gamma < 2RT_{1/2}$  ce qui est caractéristique d'interactions intermoléculaires faibles.
- abruptes, pour  $\Gamma = 2RT_{1/2}$  ce qui est caractéristique d'interactions intermoléculaires fortes.
- abruptes avec hystérésis pour des valeurs de  $\Gamma > 2RT_{1/2}$  ce qui est caractéristique d'interactions intermoléculaires très fortes.

La figure I.5 rend compte des trois types de transitions de spin suivant la valeur de  $\Gamma$  qui quantifie les interactions au sein du réseau.



**Figure I. 5 :** Variation de la température en fonction de la fraction HS pour différentes valeurs de  $\Gamma$ .  $\Delta H = 600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta S = 4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $\Gamma = 104 \text{ cm}^{-1} (< 2RT_{1/2})$ ,  $\Gamma = 208,5 \text{ cm}^{-1} (= 2RT_{1/2})$  et  $\Gamma = 300 \text{ cm}^{-1} (> 2RT_{1/2})$  (Kahn, 1993).

Ces interactions ont fait l'objet de plusieurs études. Elles ont notamment été caractérisées sur divers complexes de Fe(III) (*Hendrickson, 1981 ; Haddad 1980, 1981*). L'étude des complexes de type  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2\cdot\text{Sol}$  (avec 2-pic = 2-picolylamine et Sol = EtOH, MeOH, H<sub>2</sub>O) a permis de montrer l'influence du solvant de cristallisation et des liaisons hydrogène intermoléculaires sur la forme des transitions (*Sorai, 1976*). Ce rôle essentiel des liaisons hydrogène sur les transitions de spin fut confirmé 15 ans plus tard (*Claude, 1991*). Plusieurs modèles ont ainsi vu le jour dans le but de déterminer l'origine des interactions, pour mieux les quantifier. Les deux principales approches étaient :

- l'approche moléculaire avec les modèles de Zimmermann et König (*Zimmermann, 1977*), Bari et Sivardiere (*Bari, 1972*), Wajnflasz (*Wajnflasz, 1970*) ainsi que Bousseksou *et al.* (*Bousseksou, 1992*).
- l'approche macroscopique avec les modèles de Slichter-Drickamer (*Slichter, 1972*), Purcell et Edwards (*Purcell, 1984*) et Spiering (*Spiering, 1982 ; Sanner, 1984 ; Adler, 1987*)

Mais depuis, les choses ont beaucoup évolué et en particulier, il a été démontré que l'approche de Slichter et Drickamer était équivalente à celle de Wajnflasz et Pick (modèle de type-Ising) dans l'approximation du champ moyen (*Nishino, 2003*). Il y a même une troisième approche de type vibronique (*Biernacki, 2005*). D'autres approches combinant le modèle d'Ising avec des interactions élastiques via les phonons, ont vu le jour (*Boukheddaden, 2007*). Aujourd'hui, il est développé des approches élastiques de type microscopiques (*Boukheddaden, 2007 ; Spiering, 2004*).

Pour être exhaustif, signalons l'existence d'une approche qui met en jeu un mécanisme de type nucléation-croissance grâce à des études par diffraction X. Dans ce cas, la transition de spin est décrite par des domaines de spin, c'est-à-dire des zones constituées de molécules dans le même état de spin (*Sorai et Seki, 1972, 1974, 1976 ; Hendrickson, 1981 ; Haddad, 1980, 1981 ; Gütlich, 1978, 1979 ; Irlor, 1979 ; König, 1980 ; Cantin 1999 ; Ogawa, 2000 ; Molnár, 2003 ; Huby, 2003 ; Pillet, 2004 ; Collet, 2006 ; Legrand, 2005*). Il faut noter qu'aucun modèle décrivant correctement ce mécanisme n'est disponible à l'heure actuelle.

Cet examen de la littérature montre que la caractérisation de la nature physique des interactions responsables de la coopérativité a longtemps été et reste toujours à l'ordre du

jour. Le meilleur procédé pour caractériser les interactions intermoléculaires reste la dilution à l'état solide. En effet, en éloignant les molécules présentant une transition de spin, les interactions s'affaiblissent, ce qui nous permet de suivre progressivement l'évolution des propriétés des matériaux et de mieux cerner le phénomène. Ce point sera discuté plus en détail dans les prochains chapitres.

### **b) Transition de spin induite par la pression**

La première étude de l'effet de pression sur la transition de spin remonte à presque 40 ans. Un des pionniers en la matière est Ewald dont les travaux remontent à 1969 (*Ewald, 1969*). Il a été logiquement admis que l'application de la pression avait pour première conséquence, la stabilisation de l'état BS du fait de son plus petit volume. Ce qui entraîne donc un déplacement de la température de transition vers les hautes températures. Ce phénomène peut être interprété qualitativement dans l'approximation du champ moyen (*Spiering, 1982 ; Meissner, 1983 ; Adler, 1987*). Dans cette approximation, la dépendance de la température de transition vis-à-vis de la pression obéit à la loi de Clausius-Clapeyron :

$$\frac{\partial T_{1/2}}{\partial P} = \frac{\Delta V}{\Delta S_{HL}} \quad (I.6)$$

Cette relation reflète l'influence du changement de volume de la maille cristalline sur la dépendance en pression de la température  $T_{1/2}$ . L'effet de la pression sur la transition de spin est déterminé par l'ampleur de la variation de volume de l'unité cellulaire par molécule présentant une transition de spin,  $\Delta V$  et par les interactions intermoléculaires des énergies libres  $F_{int}(\gamma, T)$ . Ainsi, la variation d'enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs à pression externe  $P$ , est définie comme :

$$\Delta G = \gamma \Delta F_{HL} + F_{int}(\gamma, T) - TS_{mix}(\gamma) + \gamma P \Delta V \quad (I.7)$$

Avec  $\gamma$  = la fraction molaire HS ;  $\Delta F_{HL}$  = la variation des énergies libres due à la transition de spin,  $S_{mix}(\gamma) = -k_B[(1-\gamma)\ln(1-\gamma) + \gamma\ln(\gamma)]$  et  $F_{int}(\gamma, T) = \Delta_s \gamma - \Gamma \gamma^2$  où  $\Delta_s$  et  $\Gamma$  représentent, respectivement, le déplacement d'énergie et le coefficient de coopérativité (*Meissner, 1983*). La variation des énergies libres est exprimée sous la forme :

$$\Delta F_{HL} = \Delta H(T_{1/2}) - T \Delta S_{HL} \quad (I.8)$$

Ici,  $\Delta H(T_{1/2})$  et  $\Delta S_{HL}$  représentent, respectivement, les variations d'enthalpie et d'entropie du système à pression atmosphérique.

A l'équilibre thermodynamique du système, la condition  $(\partial G / \partial \gamma)_{T,P} = 0$ , permet de décrire l'influence de la pression sur la transition de spin *via* l'équation I.9.

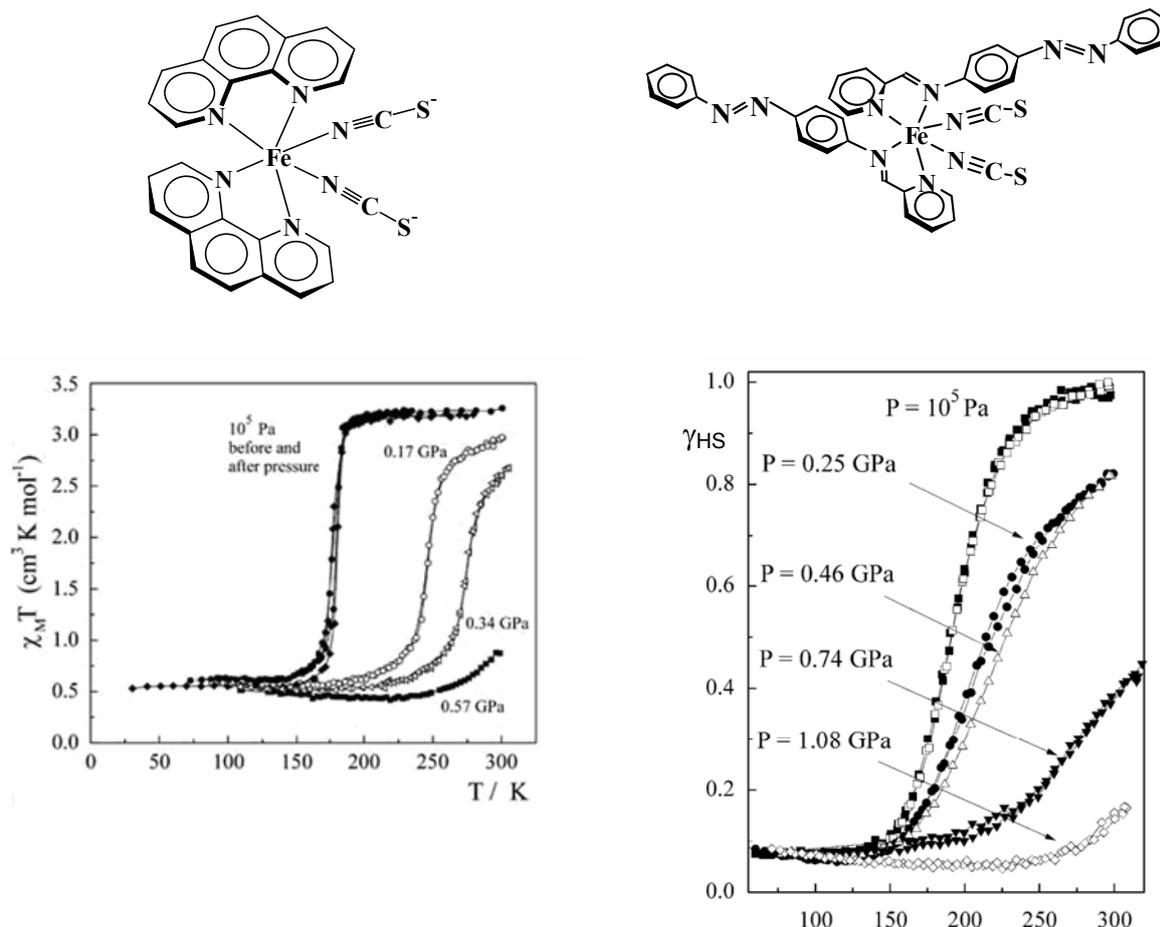
$$T = \frac{(\Delta H(T_{1/2}) + \Delta S + P\Delta V - 2\gamma\Gamma)}{k_B \ln\left(\frac{1-\gamma}{\gamma}\right) + \Delta S_{HL}} \quad (I.9)$$

L'approche thermodynamique de la transition de spin sous pression externe peut être étendue aux systèmes dilués assujettis à des pressions internes (*Köhler, 1990*).

L'équation I.9 a permis d'expliquer la variation de  $T_{1/2}$  sous l'effet de la pression. Aujourd'hui, différentes techniques ont été utilisées ; des mesures de susceptibilité magnétiques (*Ksenofontov, 1998, 2001, 2004 ; Gaultier, 1991 ; Granier, 1993 ; Guionneau, 2001 ; Gütlich, 2004 ; Garcia, 2004*), d'absorption et de réflectivité optiques (*Hauser, 1996 ; Codjovi, 2001*) ou de Mössbauer (*Adler, 1989*).

Ces études confirment, en général, l'augmentation de la température de transition par application de la pression. La figure I.6 rapporte le comportement magnétique sous pression des complexes  $[\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  et  $[\text{Fe}(\text{PM-AzA})_2(\text{NCS})_2]$  avec PM-AzA = N-(2'-pyridyl-méthylène)-4-(phénylazo)aniline (*Ksenofontov, 2004*).

Toutefois, certains composés, et pour des raisons encore mal comprises à ce jour, présentent des comportements atypiques (*Garcia, 2000, 2001 ; Codjovi, 2001 ; Ksenofontov, 1998 ; Levchenko, 2002*) notamment une diminution de  $T_{1/2}$  quand la pression appliquée augmente. Ce comportement trouverait son origine dans une transition structurale induite sous pression (*Levchenko, 2002 ; Ksenofontov, 2004 ; Spiering, 2004 ; Guionneau, 2006 ; Legac, 2008*). L'exemple des composés  $[\text{Fe}(\text{phy})_2](\text{BF}_4)_2$  (phy = 1,10-phénnanthroline-2-carbaldéhydephénylhydrazone) et  $[\text{Fe}(\text{PM-PEA})_2(\text{NCS})_2]$  (PM-PEA = N-(2'-pyridyl-méthylène)-4-(phényléthynyl)aniline) en est la parfaite illustration (*Levchenko, 2002*).



**Figure I. 6 :** Effet de la pression sur les températures de transition de spin,  $T_{1/2}$ , des complexes mononucléaires  $[Fe^{II}(Phen)_2(NCS)_2]$  (Polymorphe II) (à gauche) et  $[Fe^{II}(PM-Aza)_2(NCS)_2]$  (à droite) (Ksenofontov, 2004).

### I.1.3. Bilan

L'objectif de ces rappels sur le phénomène de transition de spin est de dégager quelques notions fondamentales pour la compréhension des tenants et aboutissants du travail rapporté dans ce manuscrit. Ainsi, le rôle des interactions intermoléculaires est primordial pour décrire le comportement d'une transition de spin en phase solide. Par ailleurs, il ressort que différents stimuli externes peuvent être utilisés pour induire le phénomène de transition de spin. Nous avons présenté ici les effets de la température et de la pression. La transition de spin peut être induite également par le champ magnétique et la lumière. L'application du champ magnétique stabilise l'état haut spin et entraîne le déplacement des températures de transition vers les basses températures (Sasaki, 1982 ; Qi, 1983 ; Lejay, 1991 ; Negre, 2000 ; Bousseksou, 2000, 2004). Le cas de la perturbation optique est particulièrement intéressant, le chapitre suivant sera consacré à la description de ce phénomène.



## I.2. TRANSITIONS DE SPIN PHOTO-INDUITES

### I.2.1. Présentation du phénomène

Le photomagnétisme est un domaine fascinant et très prometteur du point de vue des applications. Ce phénomène couvre tous les changements de propriétés magnétiques induites par l'application de la lumière. Il existe différentes familles de composés moléculaires, organiques ou inorganiques photocommutables. Les plus connus et les plus étudiés sont (Gütlich, 2001) :

- Les composés à transition de spin à base de Fe(II)
- Les composés à transfert de charge métal-ligand : la famille des nitroprussiates (Gu, 1996, 1997 ; Tritt-Goc, 1997 ; Gütlich, 2001)
- Les composés à transfert de charge métal-métal : les analogues des bleues de prusse (Verdaguer, 1996 ; Sato, 1996 ; Shinamoto, 2002 ; Bleuzen, 2003, 2004)
- Les complexes à ligands photo-isomérisables (Kolb, 2007 ; Boillot, 2004 ; Zarembowitch, 1992)
- Les complexes de Co(II) catécholates (Adams, 1993, 1995, 1996, 1997 ; Buchanan, 1980 ; Varret, 2001 ; Sato, 2001, 2003, 2004 ;)
- Les « interrupteurs magnétiques » issus de la famille des diaryléthènes (Matsuda, 2000, 2001, 2002, 2004 ; Feringa, 2000 ; Irie, 2002)

L'un des enjeux est évidemment, l'obtention d'un effet photo-induit avec une durée de vie très longue à température ambiante, actif à l'état solide, photoréversible et présentant une très faible fatigabilité (c'est-à-dire une grande cyclabilité). Dans le domaine des matériaux à transition de spin, trois stratégies sont aujourd'hui développées pour atteindre de tels objectifs.

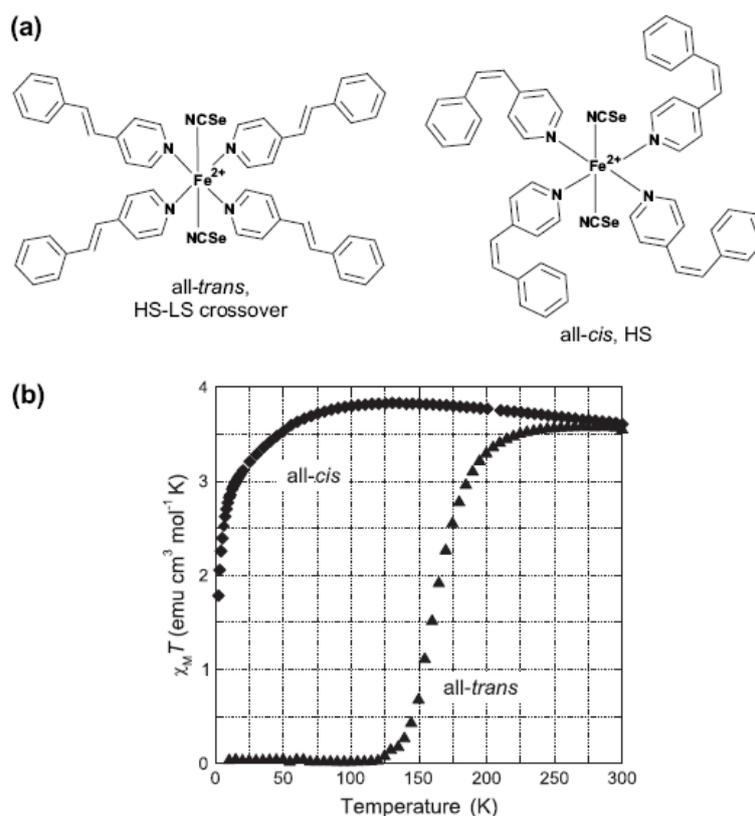
i) celle fondée sur l'effet LD-LISC (Ligand Driven – Light Induced Spin Change) où le ligand organique est photosensible (Zarembowitch, 1992 ; Boillot, 2004); ii) celle fondée sur la photo-commutation au centre de l'hystérèse thermique (Renz, 2000 ; Sato, 2000, 2004 ; Freysz, 2004 ; Bonhommeau, 2005) et iii) celle qui consiste à augmenter la durée de vie de l'état photo-induit par effet LIESST (Light-Induced Excited Spin State Trapping) (Decurtins, 1984, 1985 ; Létard, 1998 ; Hauser, 1986, 2004).

La dernière stratégie est celle qui fait l'objet de cette thèse, par conséquent un intérêt particulier lui sera accordé. Au préalable, nous allons évoquer les deux premières stratégies en mettant l'accent sur leurs principes, leurs avancées et potentialités mais aussi leurs éventuels limites ou facteurs limitants.

### I.2.2. L'effet LD-LISC (Ligand Driven – Light Induced Spin Change)

En 1992, Zarembowitch propose le phénomène LD-LISC (*Zarembowitch, 1992 ; Boillot, 2004*). Le principe consiste à induire une perturbation photochimique c'est-à-dire une isomérisation cis-trans du ligand (*Zarembowitch, 1993*), qui entraîne la modification de l'état de spin de l'ion métallique (figure I.7) (*Roux, 1994 ; Kolb, 2007*). La figure I.7-b montre la différence de propriétés magnétiques entre les composé  $[\text{Fe}(\text{cis-stpy})_4(\text{NCSe})_2]$  et  $[\text{Fe}(\text{trans-stpy})_4(\text{NCSe})_2]$ . L'approche LD-LISC est donc basée sur l'interdépendance entre les ions à transition de spin (*Kahn, 1993 ; Gülich, 2004*) et un certain nombre de ligands photosensibles. L'effet LD-LISC a déjà été observé pour des complexes de Fe(II) et Fe(III) portant des fonctions pyridine – CH = CH – (*Roux, 1994 ; Boillot ; 1996, 1999 ; Sour, 1999*). Les résultats sont très prometteurs avec notamment des transitions à température ambiante, des ligands d'une grande stabilité et l'utilisation de lumière visible pour induire la commutation.

Signalons objectivement que le facteur limitant de ce procédé reste la fatigabilité des ligands à cause de leur forte réorganisation lors de la transition qui nécessite un volume très important non disponible à l'état solide. Aujourd'hui, la question est de savoir si l'effet LD-LISC est observable à l'état solide (poudre, monocristaux). Dans cette perspective, des travaux importants de mise en forme des composés photo-isomérisables ont été réalisés, en utilisant par exemple la technique des films de Langmuir-Blodgett (*Boillot, 1997, 1999 ; Soyer, 1998*). Par la suite, afin d'obtenir de l'effet LD-LISC à l'état solide dans des systèmes non dilués, des études sur des composés Fe(II) avec des ligands de type diaryléthène (*Feringa, 2000 ; Irie, 2002 ; Matsuda, 2004*) ont été entreprises (*Zaman, 2007*). Ces ligands ont l'avantage en effet, de se cycliser réversiblement au moyen de deux longueurs d'onde très distinctes avec une bonne stabilité thermique. Par ailleurs, Ils sont connus pour leur faible fatigabilité et leur propriété photochrome (*Irie, 2002 ; Sénéchal, 2007*). En conclusion, l'effet LD-LISC reste une approche très prometteuse avec des applications multiples notamment dans la réalisation d'interrupteurs moléculaires (*Soyer, 1998*).



**Figure I. 7 :** (a) Modification des ligands observée au cours de la transition induite par effet LD-LISC ; (b) Comportement magnétique en fonction de la température du complexe  $[Fe(stpy)_4(NCSe)_2]$  (Roux, 1994 ; Kolb, 2007).

### I.2.3. Photo-commutation au centre de l'hystérèse thermique

La deuxième stratégie consiste à induire une perturbation optique au sein de l'hystérèse thermique. Rappelons que la première transition de spin dans la boucle d'hystérèse thermique a été induite par des impulsions magnétiques intenses (Bousseksou, 2000, 2004 ; Negre, 2000). Ces résultats expérimentaux font suite aux études théoriques sur la perturbation engendrée par un champ magnétique statique fort (100 Tesla) (Sasaki, 1982) et aux expériences de Spiering et *al.* à plus faible Champ (5,5 Tesla) (Qi, 1983). En ce qui concerne l'utilisation de la lumière pour induire la commutation, le premier effet photo-induit dans l'hystérèse thermique a été observé en utilisant un laser continu (Renz, 2000). Ce phénomène, encore mal expliqué, a été appelé Light Perturbed Thermal Hysteresis (LiPTH).

Récemment, une tautomérie de valence induite par la lumière a été mise en évidence dans des analogues du Bleu de Prusse Fer-Cobalt à température ambiante (Shimamoto, 2002 ; Liu, 2003). En 2004, Létard et Freysz observent pour la première fois dans un complexe de

Fe(II), une transition de spin dans la boucle d'hystérèse, induite par une impulsion laser ultra brève (Freysz, 2004). Plus précisément, le laser utilisé est un  $\text{Nd}^{3+}$  : YAG Q-switché qui délivre des impulsions de l'ordre de 8 ns. La première expérience fut réalisée sur un composé de  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  (PM-BiA = N-(2'-pyridylméthylène)-4-aminobiphényle) qui présente une transition abrupte avec hystérésis autour de 170 K (Létard, 1998, 2003 ; Guionneau, 2004). Cette expérience, basée sur le suivi de la réflectivité diffuse en fonction de la température, est aussi un moyen d'étudier la propriété photochrome du matériau, lequel change de couleur lors du passage de son état BS à son état HS sous l'effet de la lumière (figure I.8) (Freysz, 2004).

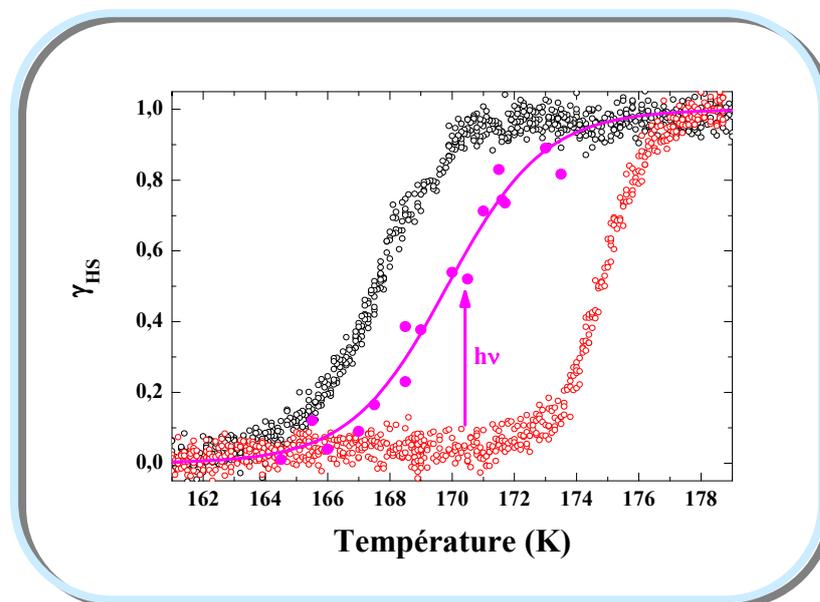
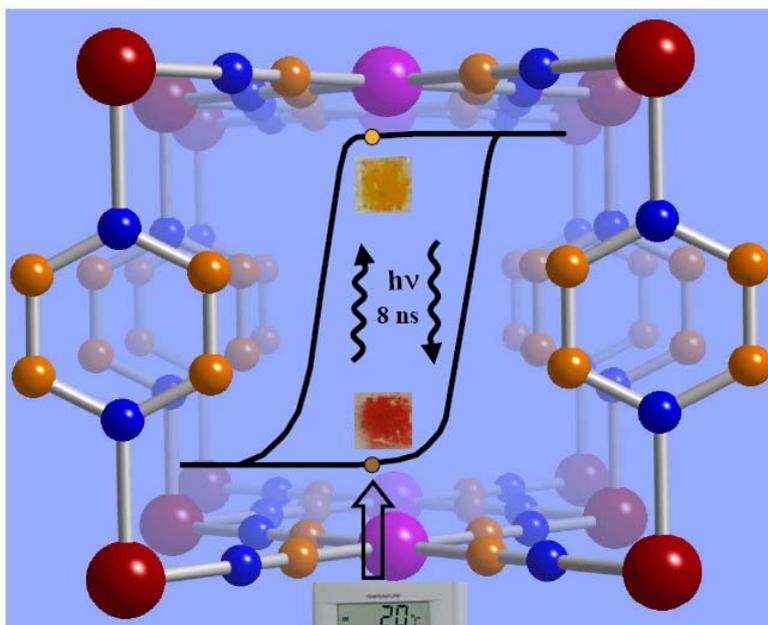


Figure I. 8 : Photocommutation dans l'hystérèse thermique par pulse laser (Freysz, 2004).

En 2005, fut décrit la possibilité de photo-commutation réversible à température ambiante par une brève impulsion laser de 8 ns dans le composé  $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$  (Bonhommeau, 2005). Cette transformation implique le changement de propriétés magnétiques, structurales et optiques du matériau (figure I.9) (Bonhommeau, 2005). Ce résultat offre des perspectives intéressantes en vue de développements de matériaux dans le domaine des mémoires optiques et des commutateurs photosensibles. Toutefois, cela impose d'être en mesure d'élaborer un matériau avec une hystérèse d'environ 100 K centrée autour de l'ambiante, ce qui constitue un réel challenge pour les chimistes du domaine.

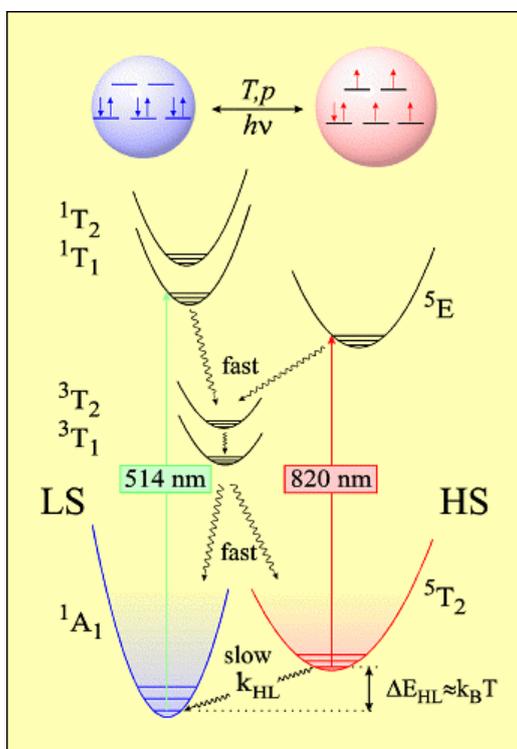


**Figure I. 9 :** Structure et commutation à température ambiante du complexe  $Fe(pyrazine)[Pt(CN)_4]$  par un laser pulsé de 8 ns (adaptée de Bonhommeau, 2005).

### I.2.4. Commutation induite par effet LIESST

La troisième stratégie pour induire une photo-inscription dans un matériau Fe(II) est basée sur l'effet LIESST (Light-Induced Excited Spin-State Trapping) (Decurtins, 1984, 1985; Hauser, 1984). Ce phénomène de commutation photo-induite a été observé tout d'abord en phase liquide (McGarvey, 1982). La première étude en phase solide remonte donc aux travaux de Decurtins en 1984. Cette étude, basée sur une excitation lumineuse dans le vert à 514 nm, transforme l'état BS du composé  $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$  (ptz = 1-propyltétrazole), en un état HS dont la durée de vie à 20 K est estimée supérieure à  $10^6$  s. Le mécanisme proposé, illustré sur la figure I.10, fait intervenir deux passages intersystèmes successifs comme initialement suggéré par McGarvey. L'irradiation dans la bande d'absorption de l'état BS peuple les niveaux excités  $^1T_1$  ou  $^1T_2$ . Le système relaxe alors de manière non radiative vers un état intermédiaire triplet,  $^3T_2$  ou  $^3T_1$ , puis vers l'état métastable HS,  $^5T_2$ . Le retour à l'état fondamental peut s'effectuer soit par relaxation non radiative  $^5T_2 \rightarrow ^1A_1$  soit par irradiation dans la bande d'absorption de l'état HS ( $^5T_2 \rightarrow ^5E$ ) à 820 nm, suivie par la relaxation  $^5E \rightarrow ^3T_1 \rightarrow ^1A_1$ . Ce dernier phénomène est connu sous le nom de *reverse-LIESST* (Hauser, 1986). L'existence de l'état triplet intermédiaire n'a jamais été réellement démontrée. La

seule preuve indirecte concerne la commutation BS  $\rightarrow$  HS induite par une irradiation à 980 nm *via* la transition  $^1A \rightarrow ^3T_1$  (Hauser, 1991).



**Figure I. 10 :** Illustration schématique de l'effet LIESST et reverse- LIESST (Gütlich, 1994 ; Hauser, 1995).

Depuis la découverte de l'effet LIESST et reverse-LIESST, de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude du mécanisme mis en jeu. Dans la suite de ce chapitre, nous avons délibérément choisi de présenter l'ensemble des travaux effectués pour tenter d'accroître la durée de vie de l'état photo-induit HS.

### a) L'étude de Herber : une première comparaison

En 1986, Herber rapporta pour la première fois une expérience de détermination d'une température limite de relaxation. Cette expérience est basée sur le suivi de la variation de la vibration  $\nu_{CN}$  de composés à transition de spin par la technique de la spectroscopie infrarouge (Herber, 1986). La procédure expérimentale consiste à irradier le composé à basse température puis la température est augmentée dans l'obscurité afin d'observer la dépopulation HS  $\rightarrow$  BS. Grâce à cette expérience, il détermina la température de relaxation (notée  $T_2$  dans ses travaux) d'un certain nombre de composés à transition de spin. A partir de cette étude, il proposa une corrélation entre la température limite de relaxation,  $T_2$ , et la température de transition de spin notée  $T_1$  pour des composés à transition de spin. La corrélation entre  $T_2$  et  $T_1$  proposée par Herber découle d'une étude restreinte de quelques

composés ayant nécessairement des liaisons  $-C\equiv N$ . De plus, son étude est fondée sur une technique infrarouge (IR) qui requiert un pastillage du matériau et qui par ailleurs biaise la détermination exacte de la température  $T_2$  puisque le faisceau laser sonde, nécessaire à l'acquisition du signal, engendre simultanément la photo-excitation du matériau. Ces divers points expliquent très certainement pourquoi ce travail est resté sans réelle suite.

### b) La loi en « énergie inverse » de Hauser

En 1980, Buhks *et al.* élaborent la théorie régissant les phénomènes de relaxations HS  $\rightarrow$  BS, en introduisant la notion de processus multiphonon non adiabatique entre états de spin différents (Buhks, 1980). Les auteurs prédisent l'existence de deux régions, l'une dite à effet tunnel à basse température, où le processus de relaxation est indépendant de la température et l'autre dite activée thermiquement à haute température, où le processus de relaxation dépend de la température. En 1987, Xie et Hendrickson présentent pour la première fois une expérience mettant en évidence le processus à effet tunnel à basse température (Xie, 1987). Par la suite, Hauser rapporte un ensemble de résultats expérimentaux basés sur la détermination des constantes de relaxation, notamment à basse température (Hauser, 1991).

Rappelons que dans la théorie multiphonon non adiabatique, la relaxation HS $\rightarrow$ BS est décrite comme un processus d'ordre zéro entre deux états de spin différents. Cette théorie est basée sur un couplage vibrationnel entre les deux états de spin. Dans l'approximation harmonique SCC (Single Configuration Coordinate), chaque état de spin est représenté par un puits de potentiel harmonique. Ces puits sont séparés horizontalement en distance  $\Delta Q_{HL}$  et sont décalés verticalement en énergie  $\Delta E_{HL}^0$  (figure I.11) (Hauser, 2004).

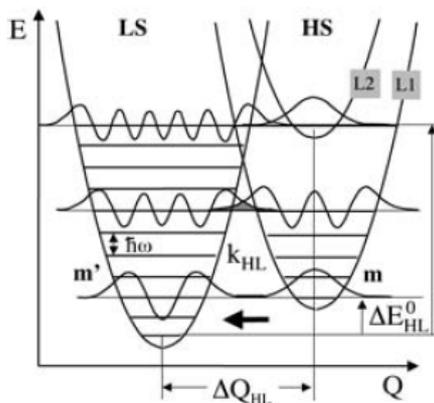


Figure I. 11 : Représentation des puits de potentiel HS et BS en fonction de la coordonnée de vibration (Hauser, 2004).

Le processus de relaxation est donc fortement dépendant du recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles des états HS et BS. Ces recouvrements se situent en marge des puits de potentiel aux basses températures (région tunnel). Aux hautes températures (région thermiquement activée), le recouvrement des orbitales est favorisé par le peuplement des niveaux vibrationnels d'énergie supérieure. La constante de relaxation est donnée par : (d'après Donnelly, 1991).

$$k_{HL}(T) = \frac{2\pi}{\hbar^2 \omega} \beta_{HL}^2 F_p(T) \quad (I.10)$$

$\beta_{HL} = \langle \psi_{BS} | H | \psi_{HS} \rangle \sim 150 \text{ cm}^{-1}$  (Buhks, 1980) représente les éléments de matrice du couplage spin-orbite ;  $F_p(T)$  est le facteur de Frank-Condon et représente la moyenne des carrés des intégrales de recouvrement, il prend la forme :

$$F_p(T) = \frac{\sum_m |\langle \chi_n | \chi_m \rangle|^2 e^{-m\hbar\omega/k_B T}}{\sum_m e^{-m\hbar\omega/k_B T}} \quad (I.11)$$

A basse température ( $T \rightarrow 0$ ) où seul l'état vibrationnel fondamental, HS, est peuplé, le facteur de Frank-Condon peut se simplifier et peut s'écrire désormais :

$$F_p(T) = |\langle \chi_p | \chi_0 \rangle|^2 \approx \frac{S^p e^{-S}}{p!} \quad (I.12)$$

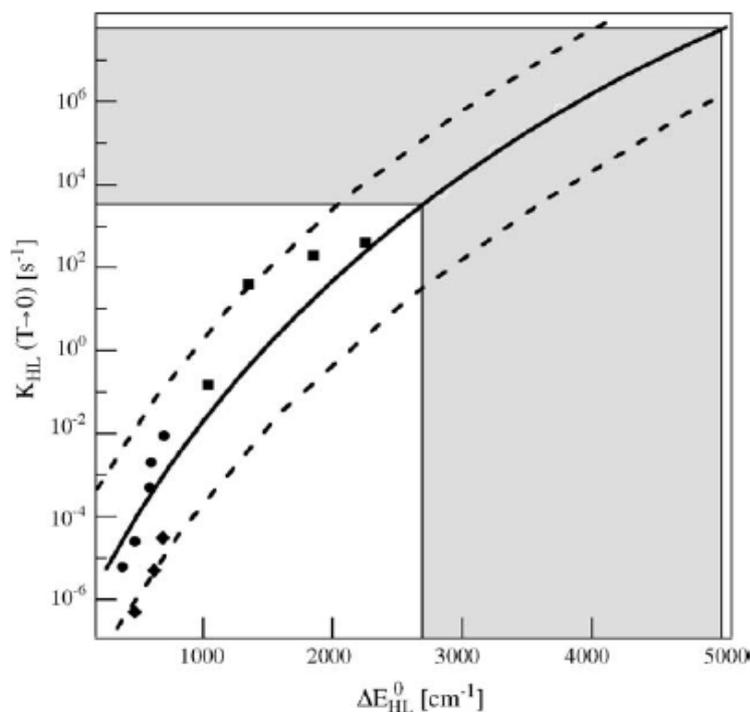
où  $S$  est le facteur de Huang-Rhys, d'expression :

$$S = \frac{1}{2} f \Delta Q_{HL}^2 / \hbar \omega \quad (I.13)$$

Les valeurs caractéristiques proposées par Hauser pour des systèmes  $\text{FeN}_6$  sont :  $\Delta Q_{HL} = \sqrt{6} \Delta r_{HL} \approx 0,5 \text{ \AA}$ , constante de force  $f = 2,010^5 \text{ dyn/cm}$  et  $\hbar \omega = 250 \text{ cm}^{-1} \approx 4,975 \cdot 10^{-16} \text{ dyn.cm}$ , soit un facteur  $S = 45 - 50$  (Hauser, 1991).

Enfin, à haute température,  $F_p(T)$  est proportionnel à  $\exp(-\Delta E_{HL}^\circ/k_B T)$ . La constante de relaxation  $k_{HL}(T)$  suit alors un comportement de type Arrhenius.

Hauser fut le premier à proposer une étude rigoureuse fondée sur la comparaison de la stabilité de l'état HS photo-induit de différents composés. En déterminant une série de constantes de relaxation de l'effet tunnel,  $k_{HL}(T \rightarrow 0)$ , d'un grand nombre de composés à transition de spin (Hauser, 2004), Hauser a proposé une corrélation directe entre la relaxation à  $T \rightarrow 0$  et la température de transition  $T_{1/2}$ : relation connue sous le nom de loi « inverse en énergie » (Hauser, 1991). En fixant,  $\Delta S_{HL}^0 = 5 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}$  et en prenant le facteur de Huang-Rhys,  $S$ , compris entre 40 et 50, il établit une corrélation entre  $k_{HL}(T \rightarrow 0)$  et  $\Delta E_{HL}^0$  (figure I.12) (Hauser, 2006).



**Figure I. 12 :** Evolution de la constante de relaxation,  $k_{HL}(T \rightarrow 0)$  en fonction de  $\Delta E_{HL}^0$  pour différents systèmes dilués ( $\blacklozenge$ ,  $\bullet$ ,  $\blacksquare$ ) (valeurs extraites de l'article de Hauser, 2004). (---) Valeurs limites  $S = 40$  et  $S = 50$ , (—) valeur moyenne  $S = 45$ . Les valeurs expérimentales des composés mixtes  $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{bpy})_3]$  bas spin extraites de l'article de Hauser, 2004 sont situées dans la zone en gris (Hauser, 2006).

Il convient de signaler que l'étude d'Hauser ne prend en compte que les systèmes dilués. Les effets de coopérativité ne sont donc pas considérés. De même, ce travail est fondé sur l'estimation des constantes de relaxation de la zone à effet tunnel. Le processus de relaxation de la zone thermiquement activée n'est pas pris en compte. Tous ces éléments constituent en quelque sorte une limite à cette étude.

Quoi qu'il en soit, une information majeure est à tirer de l'étude d'Hauser. Les durées de vie de l'état métastable HS les plus élevées sont obtenues pour des composés ayant des températures de transition les plus basses. Nous reviendrons largement sur ce point qui justifie en partie tout un travail qui sera exposé dans la deuxième partie de ce rapport.

### **c) La base de données du T(LIESST) de Létard**

Depuis 1998, le groupe des Sciences Moléculaires propose d'introduire une procédure de comparaison des matériaux, basée sur la détermination d'une température limite de photo-inscription, notée T(LIESST) (*Létard, 1998*). L'auteur propose d'utiliser cette valeur pour diagnostiquer l'aptitude d'un composé à transition de spin à conserver l'information. Il est évident que la maîtrise et surtout l'optimisation de cette valeur limite de stockage de l'information photo-inscrite, T(LIESST), est un défi pour les chercheurs. En effet, la durée de vie de l'état excité apparaît aujourd'hui comme le premier verrou technologique.

La figure I.13 illustre schématiquement une expérience type réalisée au sein de la cavité d'un magnétomètre SQUID. Le composé, généralement dans son état HS, est placé dans le SQUID à température ambiante. La température est ensuite lentement abaissée (10 K/min) pour éviter tout piégeage de fraction HS. Le composé passe de son état HS à son état BS à une température  $T_{1/2}$ . Il est ensuite irradié dans son état BS à 10 K en choisissant, à partir de son spectre d'absorption UV-Vis, la longueur d'onde appropriée. Une fois l'état photostationnaire atteint (généralement au bout d'une heure), l'irradiation lumineuse est stoppée. La température est alors augmentée à une vitesse constante fixée à 0,3 K/min afin d'obtenir une comparaison directe et rigoureuse entre les matériaux. Le point d'inflexion de la relaxation HS - BS donne la valeur du T(LIESST). Cette valeur représente, en quelque sorte, la limite d'utilisation pour un matériau en vue d'une application photomagnétique.

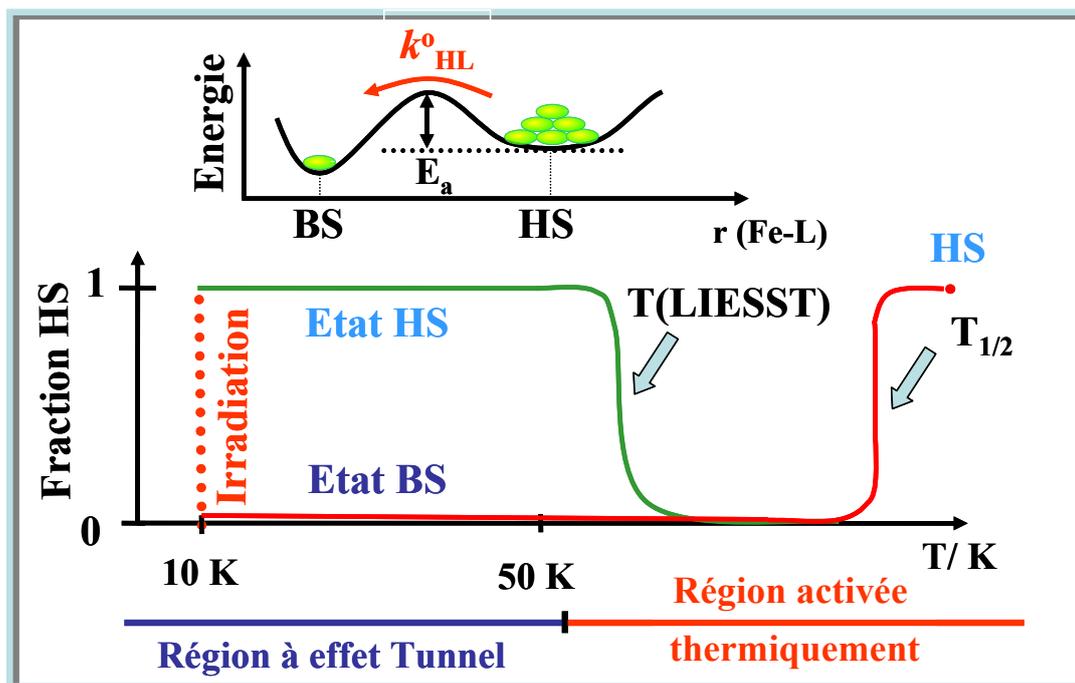


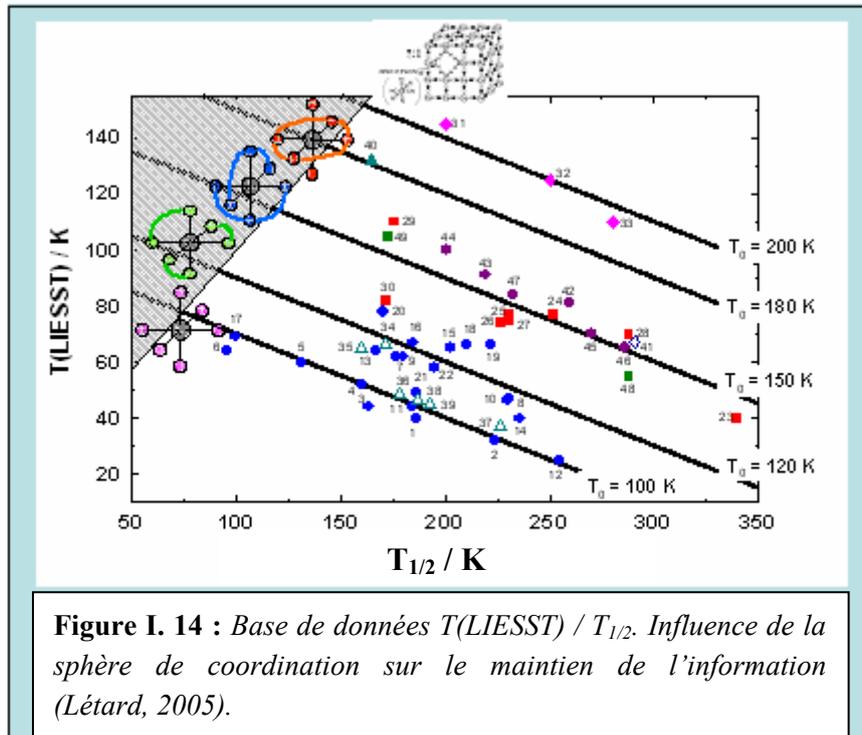
Figure I. 13 : Illustration schématique du protocole expérimental de la mesure du  $T(LIESST)$  (Létard, 1998).

C'est une approche alternative à celle de Hauser précédemment décrite. L'un des principaux atouts de cette méthode est sa simplicité. Grâce à cette détermination systématique du  $T(LIESST)$  de différentes familles de composés à transition de spin, il a été constaté la corrélation entre  $T(LIESST)$  et  $T_{1/2}$ . Ces deux températures sont reliées par la relation :  $T(LIESST) = T_0 - 0,3T_{1/2}$  (Létard, 1999 ; Marcén, 2002);  $T_0$  étant une constante qui varie d'une famille de complexe à l'autre, en liaison avec la denticité des ligands impliqués dans la sphère de coordination. Le rôle majeur de l'influence de la sphère de coordination sur la durée de vie de l'état métastable photo-induit se confirme d'investigations en investigations. En effet, on observe sur la figure I.14 (Létard, 2005), que les  $T(LIESST)$  les plus élevées sont obtenues pour des composés à base de ligands de denticité élevée.

Cette approche nous inspire également deux observations majeures :

- elle révèle que pour optimiser  $T(LIESST)$  dans une famille de ligands donnée, il faut vraisemblablement baisser  $T_{1/2}$  en accord avec la théorie de loi en inverse d'énergie d'Hauser.
- elle pointe également l'influence majeure de la sphère de coordination dans la stabilisation de l'état photo-induit métastable HS.

Cette dernière approche fondée sur la détermination de la température de relaxation  $T(\text{LIESST})$  ne fait aucune discrimination entre les systèmes coopératifs et les systèmes non coopératifs. L'expérience de  $T(\text{LIESST})$  est, en fait, régie par le domaine activé thermiquement. La nature des cinétiques de relaxations  $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$  dans la zone activée thermiquement tout comme dans la zone tunnel, est fortement dépendante de la coopérativité.



**Figure I. 14 :** Base de données  $T(\text{LIESST}) / T_{1/2}$ . Influence de la sphère de coordination sur le maintien de l'information (Létard, 2005).

### I.2.5. Dynamique de relaxation $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$

L'effet LIESST met en jeu, de façon générale des processus équivalents lors de la photo-excitation et de la relaxation à l'état solide. Ces derniers phénomènes ont été largement discutés dans des revues publiées en 2004 (Varret, 2004; Hauser, 2004). Ces processus sont gouvernés à la fois par le réseau local et par les interactions à courte et longue portée. Il convient donc de distinguer les relaxations des systèmes dits coopératifs à celles des systèmes dits faiblement coopératifs ou peu coopératifs ou encore dilués.

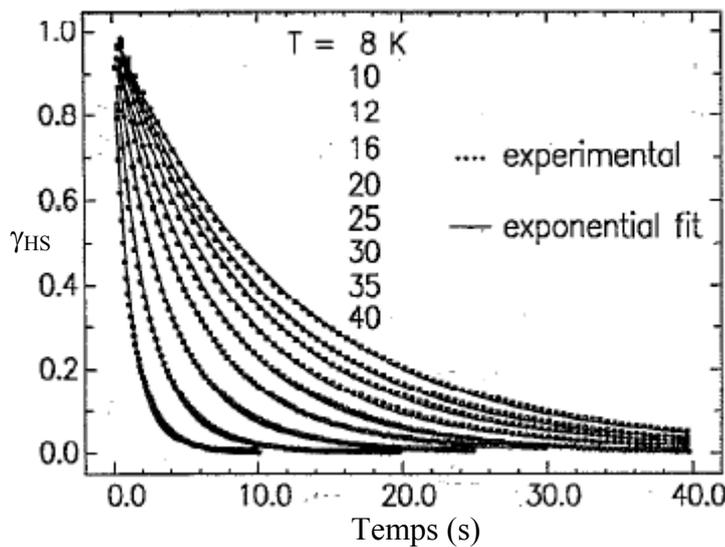
#### a) Cas des systèmes peu coopératifs

Un système est généralement qualifié de faiblement coopératif, lorsque les interactions intermoléculaires, au sein du matériau, sont faibles. C'est le cas, par exemple, des systèmes dilués dans une matrice « hôte » de métaux gardant le même état de spin sur toute la gamme de température. Pour ces systèmes dits non coopératifs, les cinétiques de relaxation en

fonction du temps, à température constante, suivent en général une loi exponentielle ou loi du premier ordre (équation I.14) (Hauser, 1986). Hauser a observé ce comportement en étudiant des systèmes dilués, notamment les composés mixtes  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  (figure I.15).

$$\gamma_{\text{HS}} = \exp[-k_{\text{HL}}(T).t] \text{ où } k_{\text{HL}}(T) = k_{\text{HL}}(T \rightarrow \infty) \exp\left[\frac{-E_a}{k_B T}\right] \quad (\text{I.14})$$

$k_{\text{HL}}$  est la constante de vitesse pour la conversion  $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$ ,  $\gamma_{\text{HS}}$  est la fraction HS,  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $E_a$ , l'énergie d'activation du système.

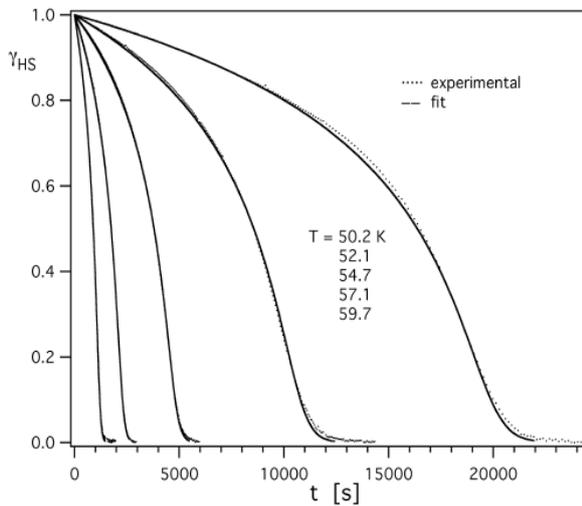


**Figure I. 15 :** Exemple de relaxations mono exponentielles obtenues pour le composé dilué  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{mepy})_3(\text{tren})](\text{PF}_6)_2$  ( $x = 0,0005$ ) (Hauser, 1991).

Dans certains cas, les cinétiques de relaxation ne suivent pas totalement une évolution exponentielle, mais un comportement dit « exponentielle étirée ». La relaxation est caractérisée par une composante très rapide aux temps courts et une deuxième beaucoup plus lente aux temps infinis (Hauser, 1988 ; Buchen, 1994 ; Létard, 1999). Cette déviation au comportement exponentiel a été attribuée à des inhomogénéités locales de constitution, de la sphère de coordination de l'ion  $\text{Fe}(\text{II})$ . Cette évolution a été analysée comme une distribution des vitesses de relaxation  $k_{\text{HL}}(T)$  (équation I.14), due à une répartition gaussienne des énergies d'activation  $\Delta E_a$  (Hauser, 1988). En d'autres termes, à une température  $T$  donnée,  $k_{\text{HL}}(T)$  peut être obtenue en utilisant une distribution gaussienne des énergies d'activation centrée en  $E_a^0$  avec un écart type  $\sigma$  et un facteur pré-exponentiel  $k_{\text{HL}}(T \rightarrow \infty)$ .

## b) Cas des systèmes coopératifs

Nous avons noté précédemment l'influence des interactions intermoléculaires, au sein du réseau cristallin, sur la transition de spin thermique. Les effets de la coopérativité jouent également un rôle primordial dans le processus de relaxation HS→BS. Aux temps courts, la relaxation est très lente puis s'accélère aux temps longs donnant aux cinétiques une allure sigmoïdale (figure I. 16). Il se produit un phénomène d'auto-accélération de la cinétique, attribué à la variation de la pression interne au sein du matériau lors de la transition de spin (Hauser, 1988). Lors de la transition de spin, les molécules HS imposent un champ de contraintes qui stabilise l'état de plus petit volume : l'état BS. En conséquence, plus la fraction molaire des molécules dans l'état BS est élevée, plus la relaxation est accélérée.



**Figure I 16 :** Courbes de relaxation HS → BS obtenues pour un composé coopératif  $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$  (Hauser, 1992).

Le traitement sigmoïdal s'exprime suivant les équations I.15 à I.17.  $k_{HL}$  est la constante de vitesse pour la conversion HS→BS et dépend de la fraction haut spin  $\gamma_{HS}$  et de la température T.  $E_a^*$  représente l'énergie d'activation additionnelle due à la coopérativité et est reliée au facteur d'auto-accélération  $\alpha(T)$ .

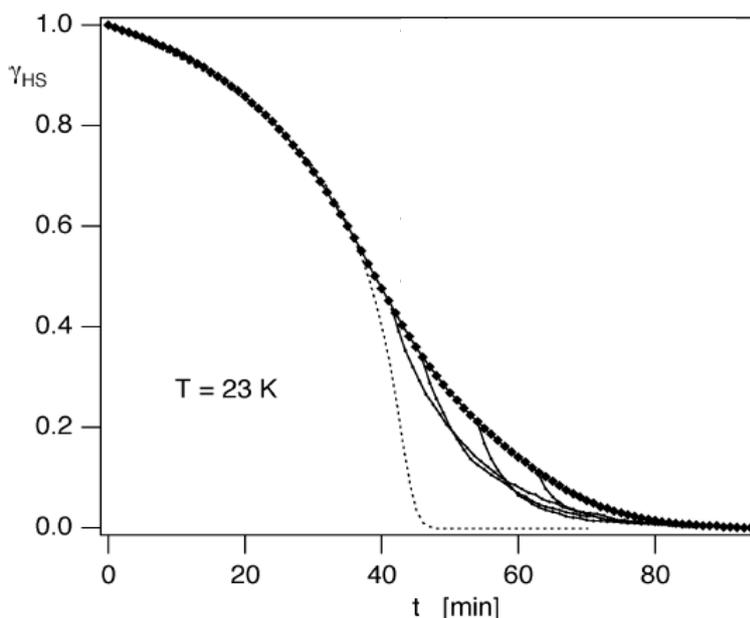
$$\frac{d\gamma_{HS}}{dt} = -k_{HL}(T, \gamma_{HS}) \cdot \gamma_{HS} \quad (I.15)$$

$$k_{HL}(T, \gamma_{HS}) = k_{HL}(T) \exp[\alpha(T) \cdot (1 - \gamma_{HS})] \quad (I.16)$$

$$\alpha(T) = \left[ \frac{E_a^*}{k_B T} \right] \quad \text{et} \quad k_{HL}(T) = k_0 + k_{HL}(T \rightarrow \infty) \exp\left[ -\frac{E_a}{k_B T} \right] \quad (I.17)$$

Quelques observations sur ces équations qui régissent les relaxations de types sigmoïdales : la première concerne l'équation différentielle I.15 qui ne possède aucune

solution analytique. Sa résolution est donc numérique d'où la nécessité d'estimer la fraction HS avec précision. La deuxième observation porte sur le facteur d'autoaccélération. Il est basé sur une approximation en champ moyen. La déviation à la cinétique du premier ordre est directement reliée aux interactions élastiques à longue portée au sein du matériau. Toutefois, pour certains composés, il a été constaté un autre écart au comportement purement sigmoïdal (figure I.17). Gütlich, Spiering et Hauser ont démontré que cette déviation au champ moyen était directement liée à l'existence d'interactions à courte portée (Kohlhass, 1997; Romstedt, 1998). Dans le cas du complexe  $[\text{Fe}(\text{pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ , ces interactions sont qualifiées « d'antiferromagnétiques » (Kohlhass, 1997 ; Spiering, 1999) à cause du mode d'alternance des molécules HS et BS. Le processus de relaxation est alors ralenti, ce qui expliquerait l'écart au comportement sigmoïdal classique (Hauser, 2004).



**Figure I. 17** : Relaxation HS  $\rightarrow$  BS pour le composé  $[\text{Fe}(\text{pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  à 23 K, (◆) courbe expérimentale, (...) simulation obtenue avec l'approche du champ moyen et (—) courbes de relaxation pour des conversions partielles (Hauser, 2004).

Rappelons que la valeur de  $T(\text{LIESST})$  est directement gérée par le régime activé thermiquement. Elle reflète donc les paramètres intrinsèques du système,  $k_{\text{HL}}(T \rightarrow \infty)$ ,  $E_a$  et  $\alpha(T)$ . Il est donc important de vérifier la pertinence de ces paramètres en les utilisant par exemple dans la simulation de l'expérience du  $T(\text{LIESST})$  grâce à un modèle mis au point par Chastanet (Chastanet, 2002 ; Létard, 2003, 2006) et dont le principe est détaillé ci-après.

## I.2.6. Simulation d'une expérience de T(LIESST)

Cette simulation reprend le protocole de mesure du T(LIESST). En pratique, l'échantillon est irradié jusqu'à saturation à 10 K, puis dans l'obscurité la température est augmentée par pas de 1 K. Ainsi, les expériences mettent 120 secondes pour atteindre la température suivante et 60 secondes pour réaliser la mesure.

Pour des raisons de commodité, il a été considéré que le système restait un temps global  $\Delta t$  de 180 s (120 + 60 s) à chaque température  $T_i$ . La fraction molaire HS atteinte au temps  $\Delta t$  à la température  $T_i$  est utilisée comme fraction initiale à la température  $T_{i+1}$ :

$$(\gamma_{HS})_{T_i}^{t=\Delta t} = (\gamma_{HS})_{T_{i+1}}^{t=0}.$$

Il est, par ailleurs, indispensable de rendre compte, dans une expérience de T(LIESST), du recouvrement entre le domaine régi par l'effet tunnel et le régime activé thermiquement. Pour cela, il a été suggéré de décomposer le terme  $k_{HL}(T)$  en une sommation des deux effets selon si le système est non coopératif (éq.I.18) ou coopératif (éq.I.19) (*Chastanet, 2002 ; Létard, 2003*).

$$\frac{d\gamma_{HS}}{dt} = -\gamma_{HS} \left\{ k_{HL}(T \rightarrow 0) + k_{HL}(T \rightarrow \infty) \exp\left[-\frac{E_a}{k_B T_i}\right] \right\} \quad (\text{I.18})$$

$$\frac{d\gamma_{HS}}{dt} = -\gamma_{HS} \left\{ k_{HL}(T \rightarrow 0) + k_{HL}(T \rightarrow \infty) \exp\left[-\frac{E_a}{k_B T_i}\right] \right\} \cdot \exp(\alpha(T_i) \cdot (1 - \gamma_{HS})) \quad (\text{I.19})$$

Dans le cas des systèmes coopératifs, l'influence du terme d'auto-accélération  $\alpha(T_i)$  est prise en compte. Hauser a en effet montré que ce terme de coopérativité était constant dans la zone régie par effet tunnel alors qu'il variait comme l'inverse de la température dans la région activée thermiquement (*Hauser, 1999*). Dans la simulation des systèmes coopératifs, il a été considéré, pour  $T_i < T_\alpha$ ,  $\alpha(T_i) = E_a^* / k_B T_\alpha$  (= cte) et pour  $T_i > T_\alpha$ ,  $\alpha(T_i) = E_a^* / k_B T_i$ .  $T_\alpha$  représente en quelque sorte la température limite entre les deux domaines.

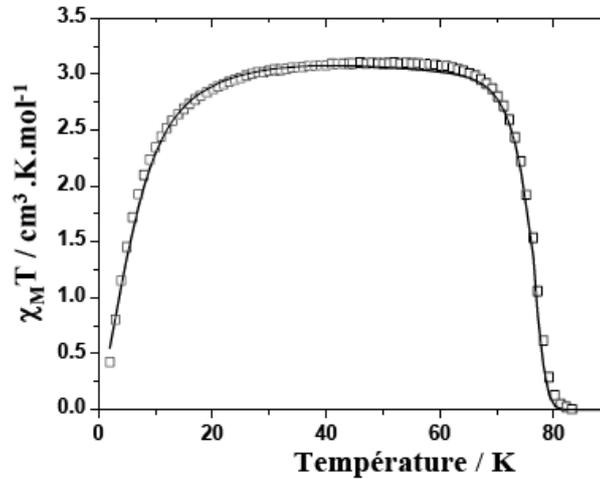
Enfin, la simulation rend également compte de la diminution du produit  $\chi_M T$  à basse température, zone où les processus de relaxation sont indépendants de la température. Cette variation est due à l'anisotropie de l'ion Fe(II) dans son environnement pseudo-octaédrique. Ce phénomène, appelé zero-field splitting (ZFS), est associé au couplage spin-orbite entre l'état fondamental et les états excités en champ magnétique nul. Les équations régissant ce

comportement lié à l'éclatement des niveaux électroniques de l'ion Fe(II) (moment de spin total = 2) sont bien connues et sont rapportées par les expressions I.20 (Chastanet, 2002 ; Kahn, 1993).  $D$  représente le paramètre de l'éclatement en champ nul et  $g$  le facteur de Landé. Signalons que dans ces équations, l'orientation aléatoire d'un échantillon sous forme de poudre par rapport au champ magnétique a été prise en compte. Elle correspond à la moyenne des contributions parallèles et perpendiculaires au champ magnétique (eq. I.20).

$$\chi_M T_{\parallel} = \frac{3}{4} \cdot g^2 \cdot \frac{e^{-D/kT} + 4e^{-4D/kT}}{1 + 2e^{-D/kT} + 2e^{-4D/kT}} \quad \chi_M T_{\perp} = \frac{1}{4} \cdot g^2 \cdot \frac{kT}{D} \cdot \frac{9 - 7e^{-D/kT} - 2e^{-4D/kT}}{1 + 2e^{-D/kT} + 2e^{-4D/kT}}$$

$$(\chi_M T)_{ZFS} = \frac{\chi_M T_{\parallel} + 2 \cdot \chi_M T_{\perp}}{3} \quad (I.20)$$

Les paramètres cinétiques utilisés dans ce modèle sont ceux déterminés à partir des cinétiques de relaxation. L'équation finale permettant de simuler la mesure du T(LIESST) est  $\chi_M T = (\chi_M T)_{ZFS} \cdot \gamma_{HS}(t, T)$ . A titre d'exemple, la figure I.18 présente les courbes de T(LIESST) expérimentales et simulée pour le composé  $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$  (Chastanet, 2002).



**Figure I. 18 :** Courbes expérimentale ( $\square$ ) et simulée ( $-$ ) de la mesure du T(LIESST) pour le composé  $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$  avec  $g = 2,18$  ;  $D = 18 \text{ cm}^{-1}$  ;  $k_{HL}(T \rightarrow 0) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  ;  $k_{HL}(T \rightarrow \infty) = 1 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  ;  $E_a = 1100 \text{ cm}^{-1}$  ;  $E_a^* = 120 \text{ cm}^{-1}$  (Chastanet, 2002).

### I.2.7. Remarques

Au travers des différents résultats expérimentaux rapportés à la figure I. 14, il apparaît incontestablement que la géométrie et la nature du ligand influent sur la durée de vie l'état photo-induit. En d'autres termes, pour optimiser  $T(\text{LIESST})$ , il faut vraisemblablement travailler avec des complexes à denticité élevée. Cette idée constitue la motivation d'une partie de ce travail qui sera présentée dans la partie IV de ce manuscrit. Par ailleurs, au regard de l'équation  $T(\text{LIESST}) = T_0 - 0,3T_{1/2}$  et des travaux d'Hauser, il est stipulé que la diminution de  $T_{1/2}$  entraîne une augmentation de  $T(\text{LIESST})$ .

Or, il est historiquement connu que la dilution a un effet sur la température de transition  $T_{1/2}$ . Dès lors, l'idée que la dilution serait un moyen d'augmenter la valeur de  $T(\text{LIESST})$  paraît plus que logique. Cette piste de recherche sera évidemment explorée. Ainsi, les premiers résultats expérimentaux de ce travail concerneront la dilution. Au préalable, il semble nécessaire de dresser un bilan sur le travail déjà rapporté sur la dilution. C'est l'objet du prochain chapitre.

## I.3. DILUTION À L'ÉTAT SOLIDE DE MATÉRIAUX À TRANSITION DE SPIN

### I.3.1. Introduction

L'influence de la dilution sur la transition de spin thermique a été discutée pour de nombreux complexes de Fe(II) et Fe(III). La problématique de la nature des interactions intermoléculaires, de leur origine et de leur portée a été abordée du point de vue expérimental par l'étude de systèmes dilués à l'état solide. Dans ce chapitre, nous rappellerons, dans un premier temps, les résultats expérimentaux antérieurs sur cette thématique, puis nous présenterons les interprétations faites par les différents auteurs. Dans un second temps, nous présenterons l'étude d'Hauser sur l'influence de la dilution sur les vitesses de relaxation HS→BS de systèmes dilués à basse température. Les informations tirées de ces études diverses, seront d'une importance primordiale dans la compréhension du travail qui sera exposé dans la deuxième partie de ce rapport et qui aura trait à l'influence de la dilution sur le T(LIESST).

### I.3.2. Transition de spin thermique et effets de la dilution

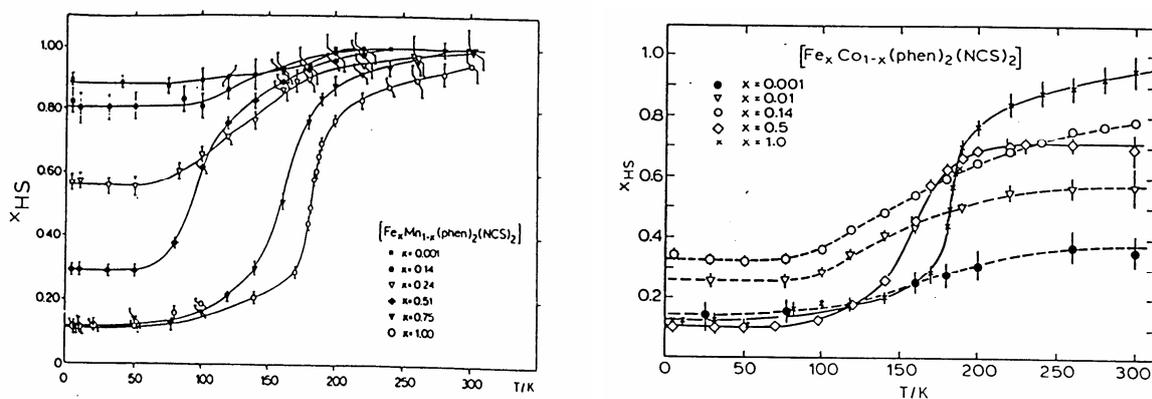
Plusieurs études relatives aux effets de la dilution sur la TS ont déjà été menées sur des complexes de Fe(III) et de Fe(II). Dans les années 1980, 1981, Haddad et Hendrickson se sont intéressés aux complexes de Fe(III) notamment dans les séries mixtes et isomorphes  $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{3-OCH}_3\text{-SalEen})_2]\text{PF}_6$  et  $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{SalEen})_2]\text{PF}_6$  avec SalEen = base de schiff et M = Cr(III), Co(III) (Haddad, 1980, 1981 ; Hendrickson, 1981). En ce qui concerne la dilution à l'état solide des complexes de Fe(II), Gülich s'est particulièrement intéressé au phénomène depuis 1976. Les études sont menées sur trois familles principalement: La famille  $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  (avec phen = 1,10-phénanthroline et M = Co(II), Mn(II), Ni(II), Zn(II)) (Rao, 1981 ; Ganguli, 1982 ; Varma, 1990), la famille  $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2\cdot\text{Sol}$  (avec 2-pic = 2-picolylamine, Sol = EtOH, MeOH, et M = Co(II), Mn(II), Zn(II)) (Sorai, 1976 ; Gülich, 1978, 1979; Rao, 1981 ; Sanner, 1984 ; Adler, 1987 ; Spiering, 1982, 1989 ; Jakobi, 1988, 1992; Köhler, 1990) et la famille  $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (avec btr = 4,4'-bis(1,2,4-triazole) et M = Co, Ni) (Martin, 1994; Constant-Machado, 1996; Morscheidt, 1998 ; Negre, 2000 ; Coddjovi, 2001). D'autres études ont été conduites sur la même

thématique (Jakobi, 1988 ; Varnek, 1994; Buchen, 1994; Bausk, 1995; Jeftic, 1996, 1997; Tayagaki, 2005).

La littérature sur la dilution à l'état solide est abondante. Pour illustrer les effets de la dilution sur la transition de spin thermique, nous présenterons succinctement quelques résultats obtenus antérieurement sur ces systèmes mononucléaires et polynucléaires.

### a) Cas des complexes mononucléaires

A titre d'exemple, nous avons choisi, ici, de développer plus particulièrement les résultats obtenus pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  qui est, à ce jour, le plus étudié. Ce composé présente une transition de spin abrupte autour de 176 K avec une hystérèse thermique de quelques kelvins. Sur cette famille, on retrouve les effets habituels de la dilution, c'est-à-dire : un déplacement de la température de transition  $T_{1/2}$  vers les basses températures, des transitions de plus en plus graduelles et une apparition éventuelle d'une fraction résiduelle HS à basse température et/ou d'une fraction résiduelle BS à haute température (figure I.19) (Ganguli, 1982).



**Figure I. 19** : Evolution de la fraction HS ( $\gamma_{HS}$ ) en fonction de la température pour les composés mixtes  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  à gauche et  $[\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  à droite.

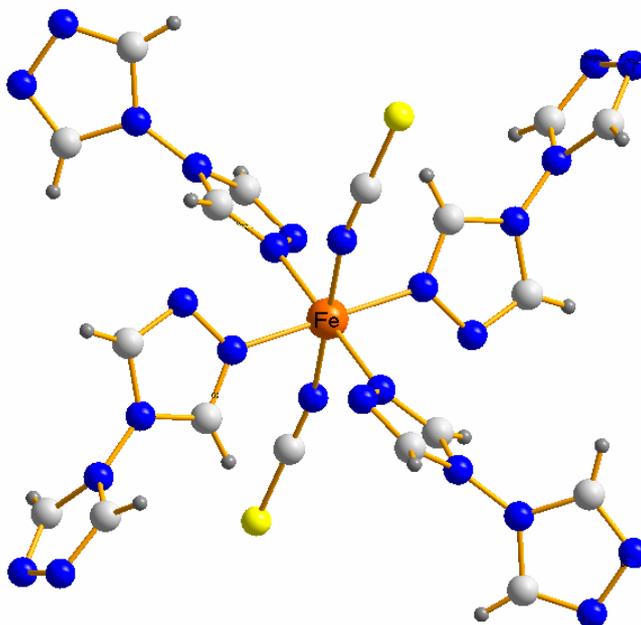
L'interprétation fournie par les auteurs repose sur :

- (i) le fait que la dilution, en éloignant les sites présentant des transitions, tend à affaiblir (voire à l'extrême limite, supprimer) les interactions responsables du caractère coopératif de la transition. Par conséquent, les transitions deviennent de plus en plus graduelles.
- (ii) la taille de l'ion métallique considéré. Sur cet exemple (figure I. 19), l'utilisation des ions Mn(II), de taille supérieure à celle des ions Fe(II), conduit à une stabilisation de l'état de plus grand volume ; l'état HS. A l'inverse, le Co(II) plus petit que le Fe(II) stabilise l'état BS. La taille de l'ion métallique utilisé justifierait donc le déplacement des températures de transition.
- (iii) le fait que la taille de l'ion métallique utilisé soit supérieure à celle des ions Fe(II), cela conduit à l'apparition d'une fraction résiduelle HS à basse température de plus en plus importante à mesure de la dilution, tandis que les ions de taille inférieure à celle des ions Fe(II) entraînent des fractions résiduelles BS à l'ambiante.

Au-delà de cette interprétation des effets de la dilution, basée sur une variation de pression interne, Hendrickson et Haddad analysent et interprètent les effets de la dilution en se basant sur un mécanisme de type nucléation-croissance (*Haddad, 1980, 1981 ; Hendrickson, 1981*). Ce mécanisme est fondé sur la formation de germes, constitués de molécules dans le même état de spin. Le développement et la propagation de ces germes conduisent à la formation de domaines. Les complexes servant à la dilution sont des défauts, et par conséquent, des sites de nucléation privilégiés. De ce fait, la dilution a pour effet une multiplication du nombre de germe. Ce qui a pour conséquence : (i) une élévation de la barrière de potentiel au bord d'un germe, les défauts empêchent la croissance des domaines limitant ainsi la propagation du phénomène au reste du matériau ; l'effet « domino » se trouve inhibé, les transitions deviennent plus graduelles ; (ii) un déplacement de la température de transition vers les basses températures comme conséquence de l'élévation de la barrière de potentiel due à la présence de défauts dans le matériau ; (iii) une stabilisation d'un état de spin par rapport à l'autre suivant la taille de l'ion métallique considéré, entraînant un déplacement de la température de transition (*Haddad, 1980, 1981 ; Hendrickson, 1981 ; Martin, 1994*).

## b) Cas des polymères de coordination 2D

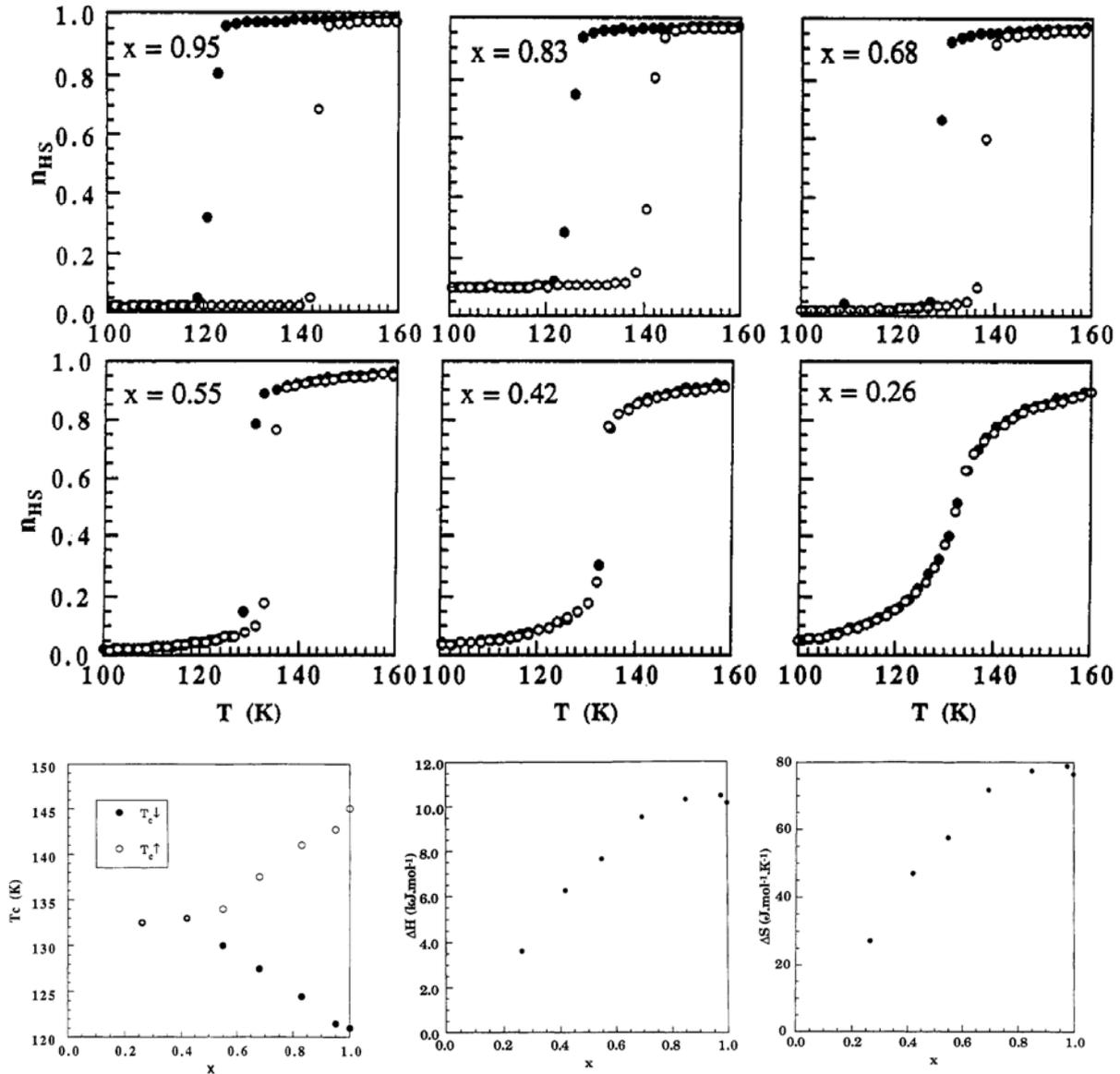
La première étude expérimentale rapportée sur un système bidimensionnel concerne le polymère de coordination  $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (btr = 4,4'-bis(1,2,4-triazole)) (Martin, 1994 ; Constant-Machado, 1996 ; Codjovi, 2001). Le composé pur présente une transition de spin très abrupte avec une large hystérèse thermique de 24 K ( $T_{1/2\downarrow} = 121$  K et  $T_{1/2\uparrow} = 145$  K). La structure cristallographique du composé a été déterminée par diffraction des rayons-X (figure I.20) (Vreugdenhil, 1985, 1987, 1990 ; Pillet, 2004).



**Figure I. 20 :** Structure polymérique bidimensionnelle du complexe  $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Les études théoriques et expérimentales réalisées par Martin en 1994, montrent que la largeur de l'hystérèse thermique de même que les grandeurs thermodynamiques ( $\Delta H$  et  $\Delta S$ ) associées à la transition de spin décroissent continûment avec une dilution croissante (figure I.21).

Là encore, on retrouve les effets habituels de la dilution : (i) des transitions de plus en plus douces ; (ii) un rétrécissement de la largeur de l'hystérésis autour d'une valeur moyenne constante de la température, synonyme d'une perte progressive de la coopérativité ; (iii) par contre dans ce cas, on note une quasi-absence de fractions résiduelles BS à haute température et HS à basse température.



**Figure I. 21** : Evolution du cycle d'hystérésis en fonction de  $x$  (en haut) et variations des températures de transition, de  $\Delta H$  et de  $\Delta S$  en fonction de  $x$  (en bas et de gauche à droite) pour quelques composés mixtes  $[Fe_xNi_{1-x}(btr)_2(NCS)_2] \cdot H_2O$  (Martin, 1994).

L'auteur justifie l'absence de fraction résiduelle dans ce cas en évoquant la taille de l'ion Ni(II) par rapport à celles du Fe(II) BS et du Fe(II) HS. La différence entre les rayons ioniques du Fe(II) BS et du Ni(II) est de 9 pm. Cette différence est 8 pm lorsque le Fe(II) est HS. Par conséquent, les effets de stabilisation des formes HS ou BS étant d'amplitude égale, aucune forme ne peut prévaloir sur l'autre d'où l'absence de fractions résiduelles. Ce résultat est différent lorsque l'ion métallique utilisé est le Co(II) par exemple (Martin, 1994).

D'après ce raisonnement, on peut donc prédire la forme stabilisée en plaçant les ions métalliques utilisés sur le diagramme de la figure I. 22 adapté de (Martin, 1994).

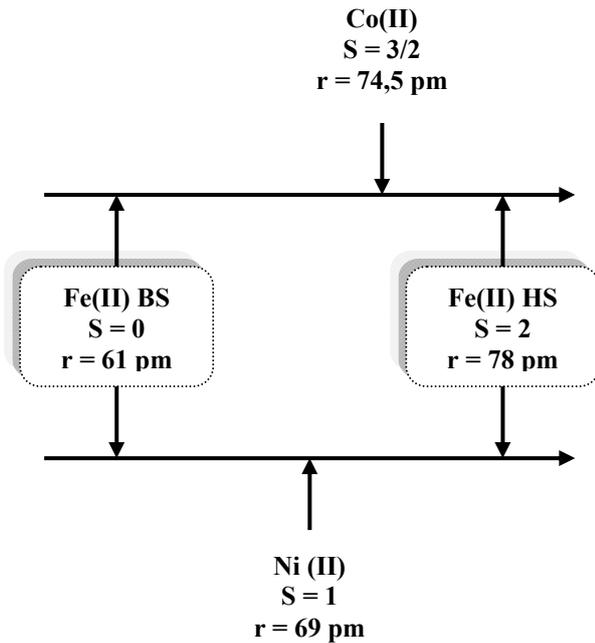


Figure I. 22 : Comparaison des rayons ioniques des ions métalliques utilisés.

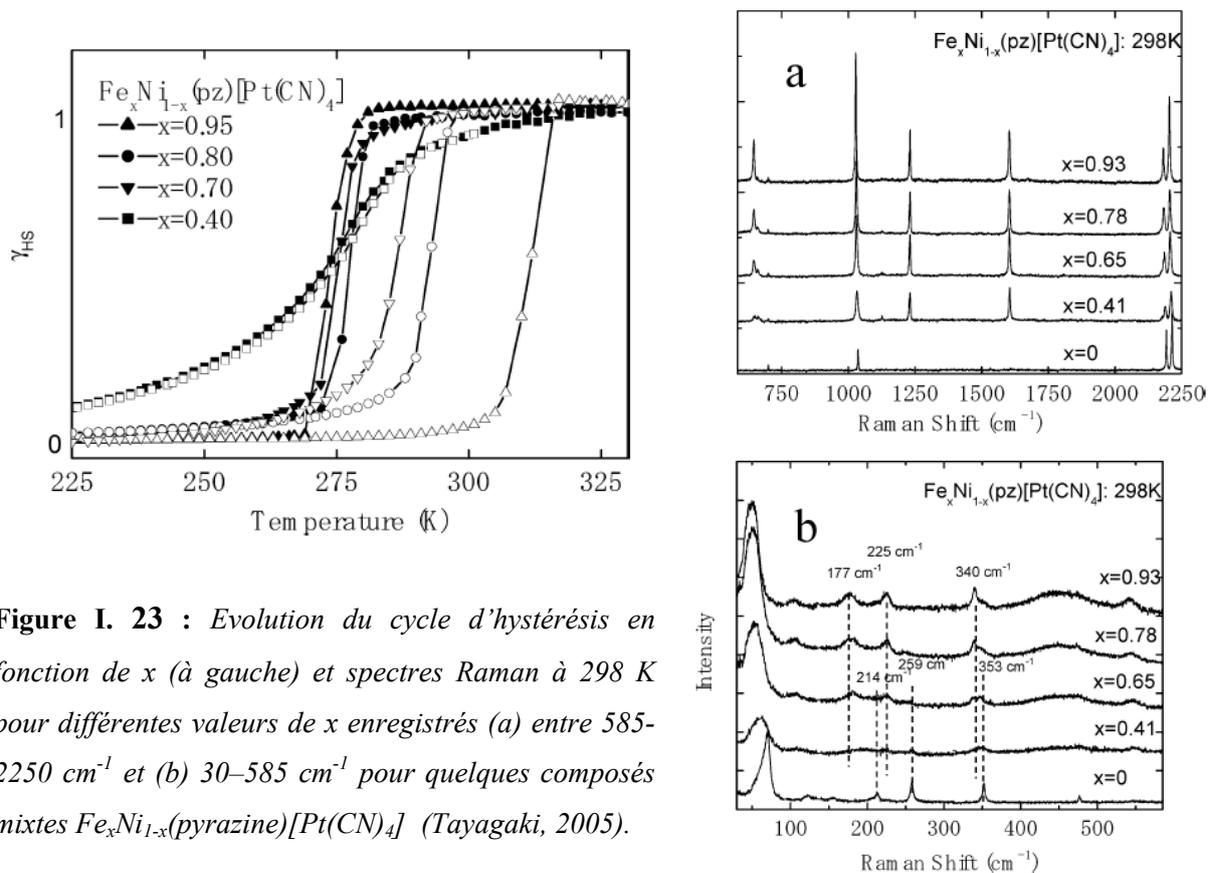
Par ailleurs, pour décrire correctement les effets de la dilution, Martin utilise en 1994, un modèle dérivé du modèle de Slichter et Drickamer. Dans ce modèle les paramètres thermodynamiques dépendent désormais du facteur de dilution  $x$  et tient compte des fractions résiduelles HS à basse température. La variation de la fraction HS,  $\gamma_{\text{HS}}$ , en fonction de la température est déduite de l'équation suivante :

$$T = \frac{\Delta H(x) + (1 + r_{\text{HS}} - 2\gamma_{\text{HS}})\Gamma}{\Delta S(x) + R \cdot \ln \left[ \frac{1 - \gamma_{\text{HS}}}{\gamma_{\text{HS}} - r_{\text{HS}}} \right]} \quad (\text{I.18})$$

$r_{\text{HS}}$  est la fraction résiduelle HS à basse température,  $\Gamma$  est le terme d'interaction entre les molécules et  $\Delta H(x)$  et  $\Delta S(x)$  sont respectivement l'enthalpie et l'entropie associées à la transition d'une mole de Fe(II). On retrouve l'expression classique de Slichter et Drickamer dans le cas où le résidu haut spin est nul ( $r_{\text{HS}} = 0$ ). Par définition,  $T_{1/2}$  est la température à laquelle :  $\gamma_{\text{HS}} = (1 - r_{\text{HS}})/2$  soit  $T = \frac{\Delta H(x)}{\Delta S(x)}$ .

### c) Cas des polymères de coordination 3D

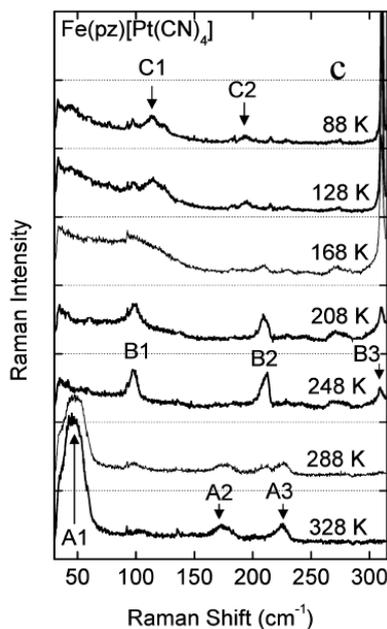
Des études des effets de la dilution à l'état solide ont rarement été menées sur des systèmes 3D. Le seul exemple connu, à ce jour, est relatif au polymère de coordination  $\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{pyrazine})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$  ( $\text{M} = \text{Ni}(\text{II}), \text{Co}(\text{II})$ ) (Tayagaki, 2005). La figure I.23 rapporte les effets de la dilution sur les propriétés magnétiques et sur les propriétés des vibrations au travers des spectres Raman des composés mixtes  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{pyrazine})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$  (Tayagaki, 2005).



**Figure I. 23 :** Evolution du cycle d'hystérésis en fonction de  $x$  (à gauche) et spectres Raman à 298 K pour différentes valeurs de  $x$  enregistrés (a) entre 585–2250  $\text{cm}^{-1}$  et (b) 30–585  $\text{cm}^{-1}$  pour quelques composés mixtes  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{pyrazine})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$  (Tayagaki, 2005).

Les effets de la dilution observés sur les polymères de coordination 3D  $\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$  sont pratiquement les mêmes que ceux observés plus tôt sur les polymères de coordination 2D  $[\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . A savoir : des transitions de plus en plus graduelles, un rétrécissement de la largeur de l'hystérésis thermique au fur et à mesure que la dilution augmente. Cependant, la principale information est celle donnée par les spectres Raman de cette étude. Les changements drastiques des fréquences Raman au cours de la transition de spin (figure I. 24) peuvent clairement être attribués aux modes de vibration Fe-ligand. En définitive, cette étude démontre la corrélation entre transition de spin et

vibrations. Les auteurs établissent en effet, une corrélation directe entre la variation des fréquences vibrationnelles et celle de l'entropie associée à la transition de spin.



**Figure I. 24 :** Spectres Raman enregistré à différentes valeurs de températures entre 50 et 300  $\text{cm}^{-1}$  pour le composé  $\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$  (Tayagaki, 2005).

#### d) Remarques

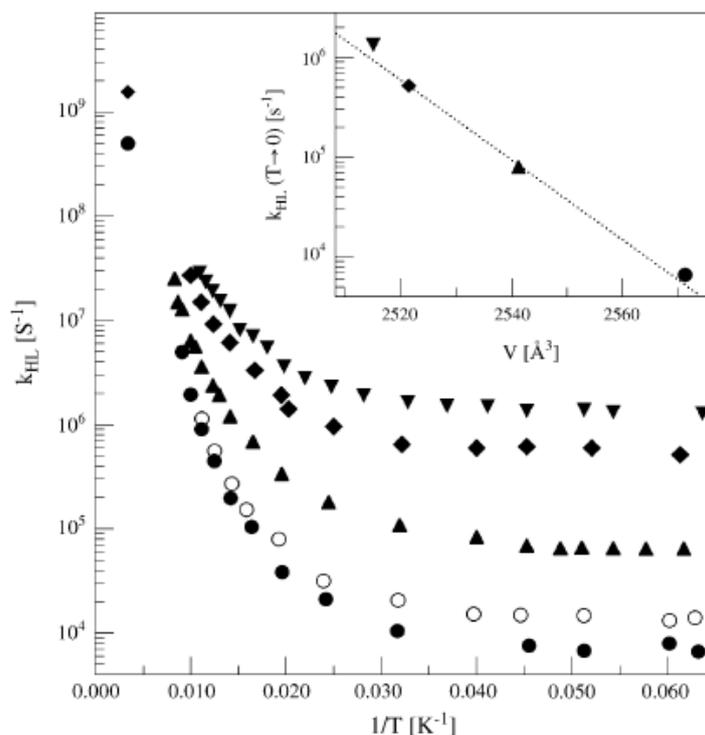
Les résultats sur l'effet de la dilution des complexes à transition de spin de l'ion  $\text{Fe}(\text{II})$  convergent tous vers la même conclusion, quelque soit la dimension du système étudié. Les effets de la dilution portent principalement sur la valeur de la température de transition de spin qui est continûment déplacée vers les basses températures quelque soit la taille de l'ion métallique utilisé pour la dilution. Aucun exemple ne montre un déplacement de la température de transition vers les hautes températures.

### I.3.3. Transition de spin photo-induite et effets de la dilution

Rappelons tout d'abord que les premières études des relaxations  $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$  associées à l'effet LIESST ont été réalisées sur des complexes à transition de spin en solution et à température ambiante (Beattie, 1988 ; Bacci, 1988 ; Toftlund, 1989 ; König, 1991). Dans ces conditions expérimentales, les constantes de relaxation  $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$ ,  $k_{\text{HL}}$ , sont extrêmement rapides et comprises entre  $10^6$  et  $10^8 \text{ s}^{-1}$ .

A l'état solide, pour caractériser les relaxations  $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$ , Hauser s'est particulièrement intéressé aux composés dilués afin de s'affranchir des effets de coopérativités. La figure I.25 montre la variation de la constante de relaxation  $k_{\text{HL}}$  en fonction de l'inverse de la

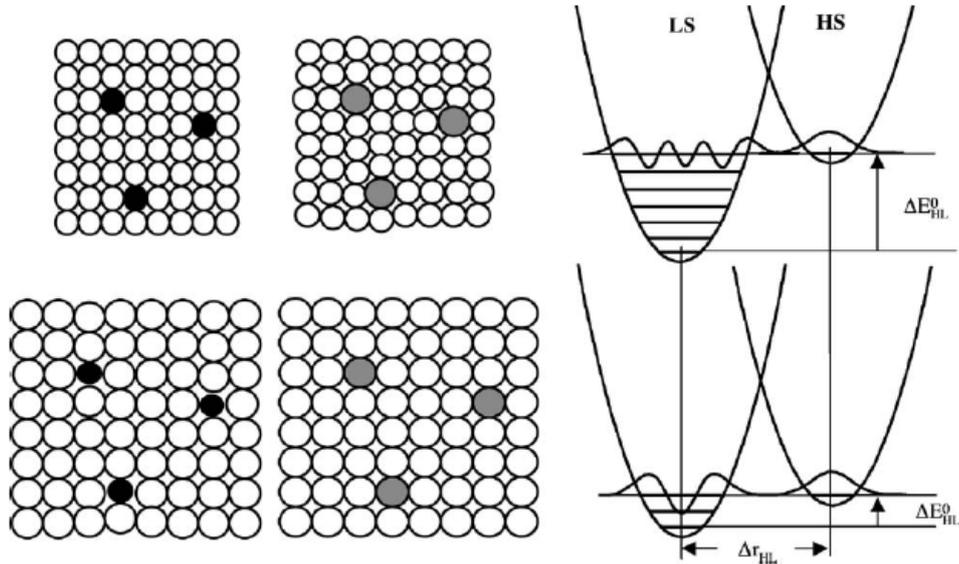
température, pour la série  $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  (avec  $\text{bpy} = 2,2'$ -trisbipyridine et  $\text{M} = \text{Co}(\text{II}), \text{Zn}(\text{II}), \text{Mn}(\text{II}), \text{Cd}(\text{II})$ ) (Hauser, 2004, 2006).



**Figure I. 25 :** Evolution de la constante de relaxation,  $k_{\text{HL}}$ , en fonction de  $1/T$  pour la série mixte  $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ ,  $\text{M} = \text{Co}(\blacktriangledown)$ ,  $\text{Zn}(\blacklozenge)$ ,  $\text{Mn}(\blacktriangle)$ ,  $\text{Cd}(\bullet)$  à pression atmosphérique et  $\text{Cd}(\circ)$  à 1 kbar de pression. Encart : évolution de la constante de relaxation de l'effet tunnel,  $k_{\text{HL}}(\text{T} \rightarrow 0)$ , en fonction du volume de l'unité cellulaire des complexes considérés (Hauser, 2006).

Hauser a ainsi pu estimer la constante de relaxation de l'effet tunnel,  $k_{\text{HL}}(\text{T} \rightarrow 0)$ , d'un grand nombre de complexes. Il observe qu'à température ambiante, la valeur de la constante de relaxation des composés dilués est proche de celle observée en solution ( $10^6 - 10^8 \text{ s}^{-1}$ ) et ne dépend pas trop de l'ion métallique utilisé pour la dilution. A l'inverse, à basse température, il constate que la constante de relaxation dépend fortement de l'ion métallique considéré pour la dilution. En effet,  $k_{\text{HL}}$  varie de  $6 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$  ( $\tau = 160 \mu\text{s}$ ) pour  $\text{M} = \text{Cd}(\text{II})$  (le plus gros) à  $1,6 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  ( $\tau = 650 \text{ ns}$ ) pour  $\text{M} = \text{Co}(\text{II})$  (le plus petit) (Hauser, 2006). La constante de relaxation est donc multipliée ici, par un facteur  $\sim 300$ , lorsque le volume de l'unité cellulaire diminue. L'auteur justifie ce fait, par la création d'une pression (négative ou positive) dans le matériau due à l'insertion d'ions métalliques de volumes plus ou moins grands (figure I.26). Les ions de volumes plus petits que les ions  $\text{Fe}(\text{II})$  déstabilisent l'état HS de plus gros volume en créant une « pression négative » (Hauser, 2004). L'incorporation d'ions de plus gros volumes crée

une pression positive sur le système en stabilisant l'état HS. Cette pression est estimée à environ 8 kbar pour le Cd(II) (Hauser, 2006).



**Figure I. 26 :** Evolution des puits de potentiel des complexes dilués de Fe(II) : Influence de la pression interne (Hauser, 2006).

La dilution conduit donc à un déplacement vertical des puits de potentiel (figure I.27) synonyme d'une variation de  $\Delta E_{HL}^0$  donc de  $T_{1/2}$  d'après l'équation (I.19). Ces résultats montrent que la stabilisation de l'état métastable, HS, au moyen de la dilution est d'autant plus importante que l'ion métallique utilisé pour la dilution est volumineux.

$$\Delta E_{HL}^0 \approx \Delta H_{HL}^0 = T_{1/2} \Delta S_{HL}^0 \quad (\text{I.19})$$

## I.4. PRÉSENTATION DES ENJEUX DE LA THÈSE

### I.4.1. Contexte de travail

Au cours de ces dernières années, divers travaux de recherche ont été menés au sein du groupe des Sciences Moléculaires de l'ICMCB. La détermination d'une valeur appelée T(LIESST) et son utilisation pour diagnostiquer l'aptitude d'un composé à conserver l'information ont été proposées. Par ailleurs, la corrélation entre les températures  $T_{1/2}$  et T(LIESST) a été suggérée. Ces deux grandeurs sont reliées par la relation  $T(\text{LIESST}) = T_0 - 0,3T_{1/2}$  (Marcén, 2002). Ce résultat a conduit à la création d'une base de données (Létard, 2005).

L'idée maîtresse de cette démarche est d'identifier les facteurs clefs régissant la durée de vie de l'état excité haut spin avec comme objectif final d'atteindre la température ambiante. L'enjeu consiste donc à synthétiser un complexe à T(LIESST) élevée.

Cette thèse fonde ses objectifs sur la base des travaux décrits dans la littérature et dont nous avons fait état dans cette partie. Il a clairement été démontré que l'effet de dilution modifie la température de transition  $T_{1/2}$ . Cependant, aucun travail ne rapporte l'influence de l'effet de dilution sur T(LIESST). Pour cela, nous allons sélectionner des systèmes mononucléaires bidentates et tridentates, placés, respectivement, sur les droites  $T_0 = 120$  et  $T_0 = 150$  (figure I.14). Ensuite, nous élargirons cette étude à des systèmes polymériques et polynucléaires et chercherons à vérifier si le comportement est identique dans toutes ces familles. Dans tous les cas, un travail fondamental considérable est encore requis afin de comprendre le mécanisme et de maîtriser les caractéristiques des paramètres qui gouvernent T(LIESST). C'est dans ce contexte que naissent nos objectifs de travail.

## **I.4.2. Objectifs de recherche**

Le but de ce travail qui sera exposé dans les prochains chapitres, est d'étudier pour la première fois, l'effet de la dilution à l'état solide sur le T(LIESST). Il va tenter de démontrer l'influence des paramètres cinétiques sur le T(LIESST), en combinant approche théorique et études expérimentales.

L'enjeu majeur est de contribuer à la compréhension des paramètres permettant de stabiliser l'état HS métastable pour une utilisation directe dans des applications industrielles.

Sur la base des résultats obtenus, il va proposer des pistes de recherche pour la création de matériaux à propriétés optimisées plus proches de celles requises pour des applications.

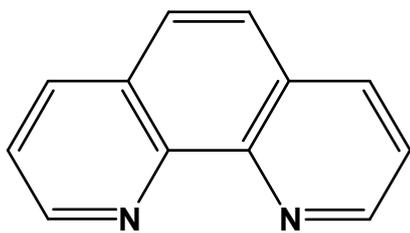
## PARTIE II - DILUTION À L'ÉTAT SOLIDE DE MATÉRIAUX À TRANSITION DE SPIN : RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

II.1. INTRODUCTION.....	53
II.2. LA SÉRIE MIXTE $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$ .....	55
II.3. LES SÉRIES MIXTES $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ .....	81
II.4. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION .....	113

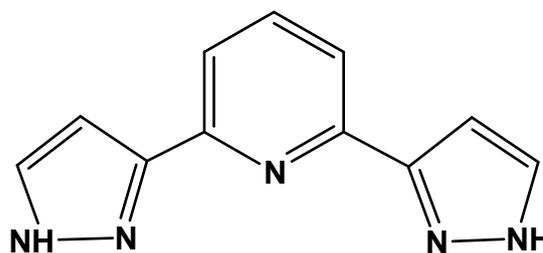


## II.1. INTRODUCTION

Le but du travail qui va être exposé dans ce chapitre est, en nous intéressant à deux familles de composés moléculaires, d'étudier les effets de la dilution à l'état solide sur le T(LIESST). Deux séries de complexes du Fe(II) obéissant respectivement, aux droite  $T_0 = 120$  et  $T_0 = 150$  de la base de données T(LIESST) /  $T_{1/2}$  ont été choisies. La première famille est issue de complexes neutres à base de ligands bidentes 1,10-phénanthroline (Phen) (Schéma II.1-a). Il s'agit de la série mixte  $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  avec  $\text{M} = \text{Zn}$  et  $\text{Cd}$ . La valeur du T(LIESST) du complexe pur  $[\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  est proche de la droite  $T_0 = 120$  (fig.I.11) (Létard, 2005). La deuxième série est une famille de complexes cationiques à base de ligands tridentes 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine (bpp) (Schéma II.1-b). C'est la série de complexes mixtes  $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  avec  $\text{M} = \text{Zn}$ ,  $\text{Mn}$  et  $\text{Ni}$ . La valeur du T(LIESST) du composé pur  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  obéit à la droite  $T_0 = 120$  (fig.I.11) (Létard, 2005). Pour chacune de ces deux familles divers complexes de dilution variable seront synthétisés. Une étude des propriétés magnétiques, optiques et photomagnétiques sera systématiquement effectuée. La détermination systématique des températures T(LIESST) et  $T_{1/2}$  pour chaque composé dilué va permettre d'établir, l'existence ou non, de corrélation entre ces deux grandeurs. Grâce à l'étude des cinétiques de relaxation des différents composés, le rôle des paramètres cinétiques sera dégagé. Enfin, pour chaque famille, les résultats expérimentaux seront analysés, interprétés et discutés.



**Schéma II.1-a :** Schéma du ligand 1,10-phénanthroline (Phen).



**Schéma II.1-b :** Schéma du ligand 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine (bpp).



## II.2. LA SÉRIE MIXTE $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$

### II.2.1. Etat de l'art du savoir sur le complexe $[\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$

Il est difficile, voire impossible, de faire un bilan exhaustif de l'état de l'art du savoir actuel sur le complexe  $[\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  compte tenu du foisonnement de la recherche autour de ce dernier. La bibliographie relative à ce composé montre que des études diverses et variées, à la fois expérimentales et théoriques (*Paulsen, 2000 ; Reiher, 2001 ; Gütlich, 2004 ; Brehm, 2002 ; Baranovic, 2004 ; Ronayne, 2006 ; Guillon, 2007*), ont été conduites sur ce composé. Ce complexe est en effet l'un des plus anciens composés à transition de spin avec des propriétés magnétiques intéressantes (transition de spin du premier ordre) et une grande stabilité. De ce fait, il devient le composé le plus étudié et certainement le mieux connu (*Gütlich, 2004*). En 1963, Madeja et König rapportent le comportement magnétique atypique de ce système (*Madeja, 1963*), attribué en 1964 par Baker et Bobonich au phénomène de transition de spin à l'état solide d'un complexe de Fe(II) (*Baker, 1964*). Ce comportement fut disséqué, par la suite, notamment par des études de susceptibilité magnétique, de spectroscopie UV-visible et des mesures Mössbauer (*König, 1967*). Des études de spectroscopie infrarouge et des mesures de calorimétrie ont permis de compléter l'analyse du comportement de transition de spin (*Sorai, 1972, 1974, 2004*). Afin de caractériser les interactions intermoléculaires au sein du système, des études de dilution du métal (*Ganguli, 1982*) et des études sur les effets de pression (*Granier, 1993 ; Tsuchiya, 2000, 2001 ; Bousseksou, 2003*) ont été réalisées. D'autres études de spectroscopie infrarouge, vibrationnelle et Raman ont été également menées sur le complexe  $[\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  (*Takemoto, 1972, 1973, 1974 ; Müller, 1983 ; Herber, 1987 ; Varma, 1990 ; Figg, 1990 ; Bousseksou, 2000*). L'influence des paramètres structuraux sur la transition de spin du complexe a été enfin déterminée grâce à des mesures par diffraction des rayons-X sur monocristaux (*Gallois, 1990 ; Real, 1992 ; Granier, 1993 ; Marchivie, 2002*). La figure II.1 présente la structure moléculaire du complexe  $[\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  avec un ion Fe(II) en environnement quasi-octaédrique.

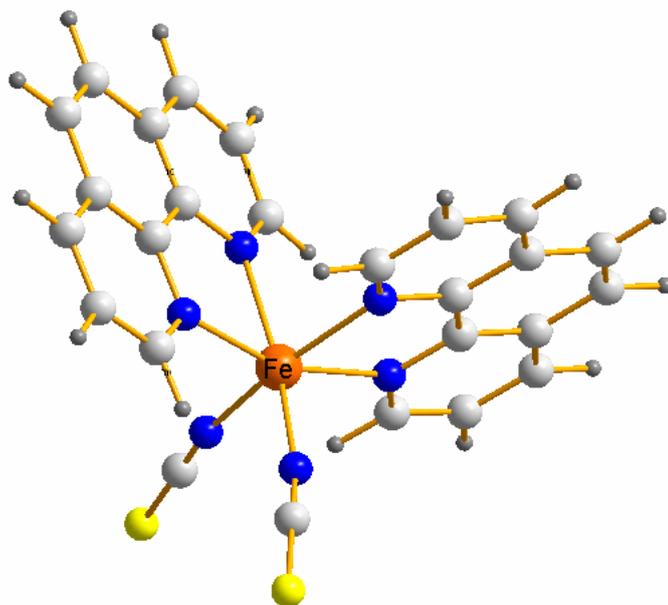


Figure II. 1: Structure moléculaire du complexe  $[Fe(Phen)_2(NCS)_2]$ .

Les structures cristallines du complexe  $[Fe(Phen)_2(NCS)_2]$  ont été déterminées à différentes températures correspondant à des états de spin différents du composé. Les formes haut spin thermique (HS-1) et bas spin (BS) furent déterminées, respectivement, à 293 K et 130 K par Gallois en 1990 (Gallois, 1990). La forme haut spin photo-induite (HS-2) a été déterminée à 30 K par Marchivie (Marchivie, 2002). Ces études cristallographiques ont révélé que ce composé cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique Pbcn avec 4 molécules par maille. Aucun changement de groupe d'espace n'est observé lors de la transition de spin. Le tableau II.1 résume les données cristallographiques relatives aux paramètres de maille pour les différents états du complexe  $[Fe(Phen)_2(NCS)_2]$ .

Paramètres (Å)	HS-1 (293 K)	BS (130 K)	HS-2 (30 K)
	Gallois, 1990	Gallois, 1990	Marchivie, 2002
a	13,161(2)	12,770(2)	13,121(3)
b	10,163(1)	10,090(2)	9,954(3)
c	17,481(2)	17,222(3)	17,163(4)

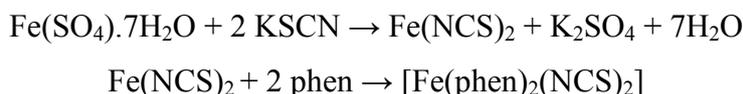
Tableau II. 1 : Paramètres de maille du  $[Fe(Phen)_2(NCS)_2]$  dans différents états de spin.

## II.2.2. Synthèse des complexes $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$

Concernant la synthèse du complexe  $[\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$ , il a été démontré que suivant la méthode de préparation, certaines caractéristiques de la transition de spin variaient : fraction résiduelle HS à basse température, caractère coopératif (*Ganguli, 1982*). La méthode dite de « précipitation » ou par « diffusion » consiste à ajouter de la 1,10-phénanthroline soit à une solution de thiocyanate de fer,  $\text{Fe}(\text{NCS})_2$ , dans du méthanol, soit à une solution de  $\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2$  dans la pyridine (py). Ce mode de synthèse conduit à la forme II du complexe, dont la transition est la moins abrupte avec un résidu HS à basse température. La méthode dite « d'extraction » consiste à éliminer une molécule de phénanthroline au complexe  $[\text{Fe}(\text{Phen})_3(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  avec de l'acétone par une extraction au soxhlet. Cette technique conduit à la forme I du complexe, dont la transition est complète et plus abrupte que la forme II obtenue par la méthode par « précipitation ».

Les composés étudiés dans ce travail ont été préparés à partir de la méthode par « diffusion » combinée au procédé d'extraction par soxhlet. Cette nouvelle technique permet d'obtenir la forme I du complexe. Le procédé est détaillé ci-après.

Le protocole de synthèse est régi par les équations bilans suivantes :



Dans un bicol placé sous atmosphère d'azote, 0,77 g (2,77 mmol) de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0,539 g (5,55 mmol) de KSCN et une pincée d'acide ascorbique sont solubilisés dans 6 ml de méthanol fraîchement distillé. La solution est agitée pendant 20 minutes. Cette solution est ensuite filtrée dans un second bicol contenant 2 g (11 mmol) de 1,10-phénanthroline solubilisée dans 3 ml de méthanol distillé. Le mélange est ensuite maintenu sous agitation pendant 30 minutes. Le précipité formé, de couleur rouge brique, est filtré, lavé à l'éther et séché. Les composés mixtes  $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  ont été synthétisés suivant cette même procédure.

Les produits ainsi obtenus sont par la suite purifiés par extraction des substances solubles et des impuretés des substances solides, avec un montage de type soxhlet sous atmosphère d'azote (figure II.2). Le principe consiste à introduire le produit dans la cartouche

filtrante, puis à remplir à moitié le ballon d'acétone. Le ballon est chauffé à 70°C ce qui entraîne l'évaporation de l'acétone, qui par la suite se condense dans le réfrigérant avant de retomber goutte à goutte dans la cartouche contenant le produit à purifier. Ce processus se répète automatiquement jusqu'à purification totale du produit, généralement au bout de 2 jours.

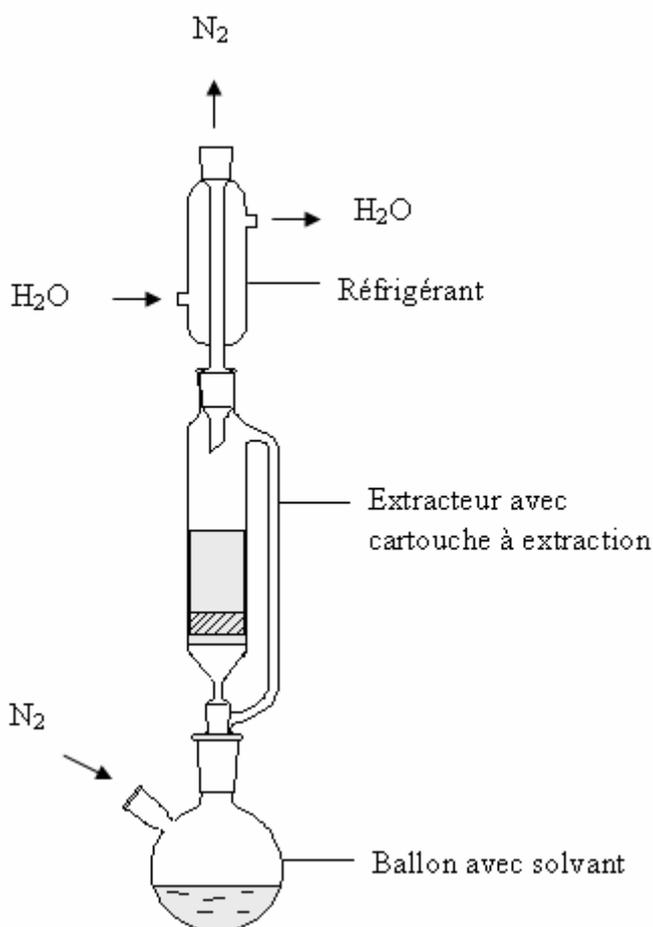


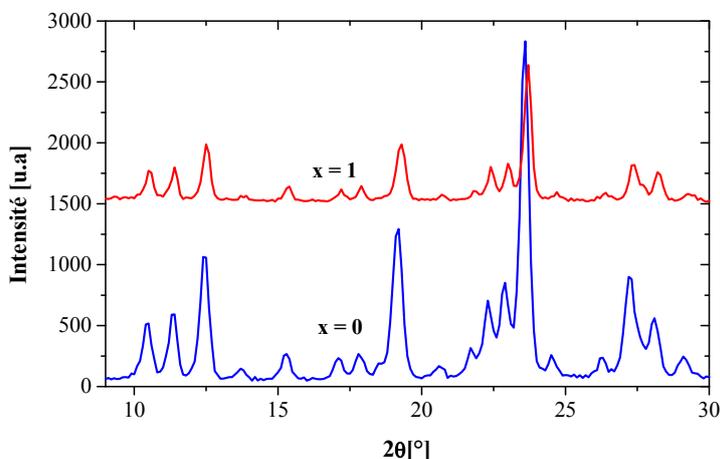
Figure II. 2 : Méthode par extraction : schéma du montage de type soxhlet.

### II.2.3. Caractérisations

Les complexes mixtes  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  ont été obtenus par la voie de synthèse décrite précédemment. Avant de procéder aux caractérisations optiques, magnétiques et photomagnétiques, nous nous sommes assurés de l'isomorphisme des complexes  $[\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  et  $[\text{Zn}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  par une étude cristallographique sur poudre, mais aussi de la pureté des matériaux par des analyses quantitatives C, H, N, S et Fe/Zn.

### a) Etude cristallographique et analyses quantitatives

La diffraction des rayons X sur poudre est une méthode d'analyse de phases non destructive. Elle permet d'identifier les phases cristallisées présentes dans les matériaux. Cette technique a permis de montrer l'isostructuralité des complexes  $[\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  et  $[\text{Zn}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  (figure II.3). En effet, toutes les réflexions (hkl) des deux complexes apparaissent au même endroit, ce qui indique que les deux composés sont isomorphes, à savoir, ils ont des formes cristallines semblables, ils cristallisent dans le même système Pbcn orthorhombique.

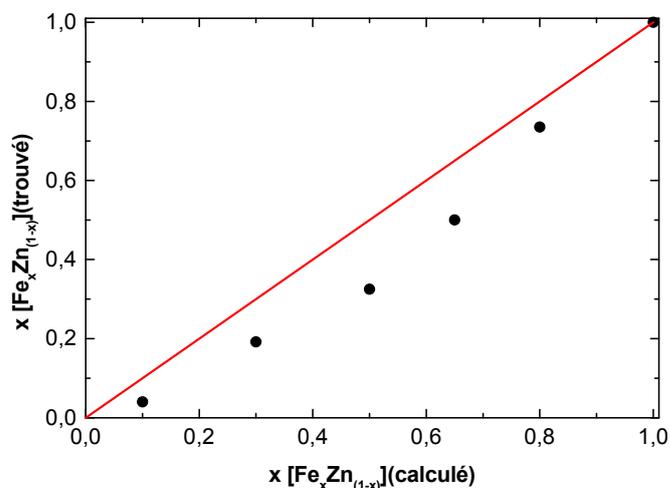


**Figure II. 3 :** *Diffractogrammes X sur poudre à 293 K pour  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  ( $x = 1$  et  $x = 0$ ).*

Les résultats de microanalyse par spectroscopie X fournissent les pourcentages atomiques des métaux présents dans le matériau. Dans les espèces mixtes  $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}]$ , si  $f$  est le pourcentage atomique du fer et  $m$  le pourcentage atomique du métal M, alors le facteur de dilution,  $x$ , est donné par la relation :

$$x = \frac{f}{f + m} \quad (\text{II.1})$$

Les résultats relatifs à la famille  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  montrent que les valeurs de  $x$  obtenues à partir des résultats de microanalyse diffèrent légèrement de celles attendues d'après les quantités de sels métalliques utilisées pour la synthèse. Ces valeurs de  $x$  sont généralement plus faibles que celles attendues (figure II.4). Cela pourrait être dû à une plus grande solubilité des complexes de Fe(II) dans l'acétone lors de l'extraction par soxhlet que celle des complexes analogues de Zn(II).



**Figure II. 4 :** Facteur de dilution obtenu par microanalyse en fonction du facteur de dilution calculé à partir des quantités de sels métalliques utilisées dans les synthèses des complexes  $[Fe_xZn_{1-x}(Phen)_2(NCS)_2]$ .

Les résultats du dosage des éléments légers, C, H, N, S par analyse centésimale sont regroupés dans le tableau II.2. Ces résultats tiennent compte du facteur de dilution effectivement obtenu. On peut constater que les résultats sont en très bon accord avec les analyses centésimales calculées pour la forme  $[Fe_xZn_{1-x}(Phen)_2(NCS)_2]$ .

Facteur de dilution, x	Pourcentage (%)	C	H	N	S
x = 1	Calculé	58,65	3,03	15,78	12,04
	Trouvé	58,45	2,98	15,74	11,97
x = 0,73	Calculé	58,36	3,01	15,7	11,98
	Trouvé	58,01	2,97	15,76	11,8
x = 0,50	Calculé	58,13	3,00	15,64	11,93
	Trouvé	58,03	2,98	15,63	11,78
x = 0,32	Calculé	57,94	2,99	15,59	11,9
	Trouvé	57,67	2,93	15,51	11,5
x = 0,19	Calculé	57,8	2,98	15,55	11,87
	Trouvé	57,46	2,93	15,54	11,02
x = 0,04	Calculé	57,65	2,97	15,51	11,84
	Trouvé	57,38	2,93	15,55	11,13

**Tableau II. 2 :** Résultats des analyses élémentaires relatifs à la famille de complexes  $[Fe_xZn_{1-x}(Phen)_2(NCS)_2]$ .

## **b) Propriétés magnétiques**

Les mesures magnétiques ont été réalisées avec un magnétomètre SQUID de la température ambiante à 4 K. L'évolution, en fonction de la température, du produit de la susceptibilité magnétique molaire ( $\chi_M$ ) par la température T est déterminée expérimentalement. Dans le cas des systèmes dilués, ce produit  $\chi_M T$  prend en compte la contribution magnétique du fer et celle du métal utilisé pour la dilution. Dans la suite de ce travail, nous adopterons les notations suivantes :

- $\chi_M^{Fe}$  représente la contribution magnétique du fer [Fe]
- $\chi_M^M$  la contribution magnétique du métal [M] qui compose la matrice du système dilué
- $\chi_M^{\text{exp}}$  est la somme de la contribution du fer [Fe] qui intervient en proportion x et de la contribution du métal [M] qui intervient en proportion (1-x)
- x est le facteur de dilution
- $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}]$  symbolise les séries mixtes de complexes.

Il vient donc :

$$\chi_M^{\text{exp}} = x\chi_M^{Fe} + (1-x)\chi_M^M \quad (\text{II.2})$$

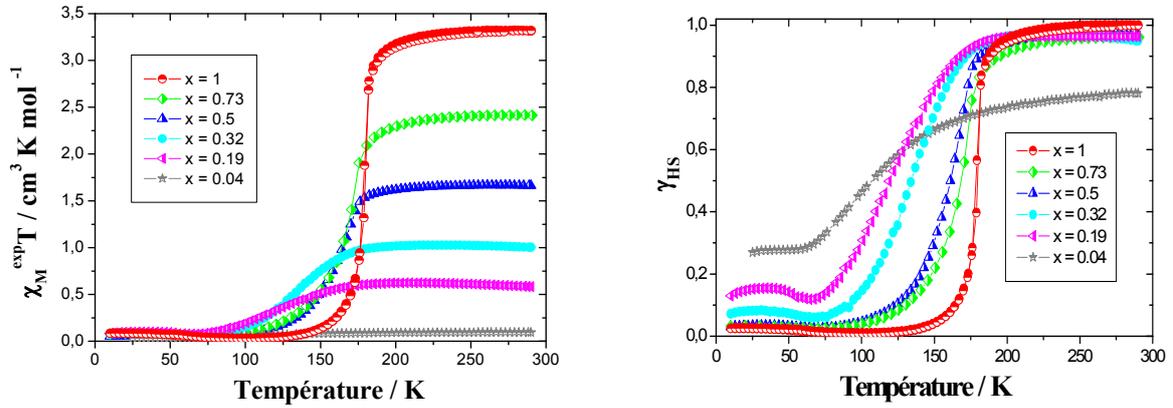
Soit :

$$\chi_M^{Fe} T = \frac{\chi_M^{\text{exp}} T - (1-x)\chi_M^M T}{x} \quad (\text{II.3})$$

Sachant que la forme BS de l'ion Fe(II) est diamagnétique ( $\chi_M^{Fe} \text{ BS} = 0$ ), le produit  $\chi_M^{Fe} T$  est alors proportionnel à la fraction HS,  $\gamma_{\text{HS}}$ . La fraction HS peut donc être directement déduite à partir du produit  $\chi_M^{Fe} T$ .

$$\gamma_{\text{HS}} = \frac{\chi_M^{Fe} T}{\chi_M^{Fe} T \left[ T=\text{ambiante} \right]} \quad (\text{II.4})$$

Dans le cas de la série mixte  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$ , notons que la contribution magnétique du Zn(II) est nulle, seule la contribution magnétique du Fe(II) intervient. Le comportement magnétique de cette série est représenté sur la figure II.5.



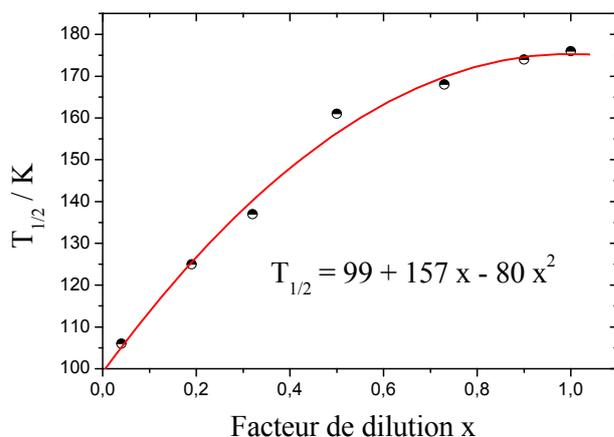
**Figure II. 5 :** Evolution en fonction de la température du produit  $\chi_M^{\text{exp}} T$  (à gauche) et de la fraction HS,  $\gamma_{\text{HS}}$ , (à droite) pour différentes valeurs de  $x$ . Résultats relatifs aux composés  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$ .

L'évolution en fonction de la température de la fraction HS,  $\gamma_{\text{HS}}$ , permet de déterminer la température de transition de spin  $T_{1/2}$ . En effet,  $T_{1/2}$  est la température pour laquelle :

$$\gamma_{\text{HS}} = \frac{1 - r_{\text{HS}} - r_{\text{BS}}}{2} \quad (\text{II.5})$$

$r_{\text{HS}}$  et  $r_{\text{BS}}$  sont, respectivement, les résidus HS à basse température et BS à haute température. Dans le cas des transitions de spin complètes, on retrouve bien la température de transition,  $T_{1/2}$ , pour  $\gamma_{\text{HS}} = 0,5$ .

Il est ainsi possible de tracer l'évolution de la température de transition  $T_{1/2}$  en fonction du facteur de dilution  $x$  (figure II.6).



**Figure II. 6 :** Evolution de la température de transition en fonction du facteur de dilution pour la série  $[Fe_xZn_{1-x}(Phen)_2(NCS)_2]$ .

Ces résultats expérimentaux relatifs aux propriétés magnétiques de la famille des composés  $[Fe_xZn_{1-x}(Phen)_2(NCS)_2]$  sont similaires à ceux rapportés par Gütlich *et al.* en 1982 (Ganguli, 1982). Les figures II.5 et II.6 montrent que pour la série  $[Fe_xZn_{1-x}(Phen)_2(NCS)_2]$ , une diminution de la valeur du facteur de dilution x conduit à :

- ✓ une diminution de la valeur du produit  $\chi_M^{\text{exp}} T$  à haute température
- ✓ des transitions de plus en plus graduelles
- ✓ un déplacement de la température de transition vers les basses températures
- ✓ une apparition de fraction résiduelle BS à haute température et HS à basse température pour les fortes dilutions (faibles valeurs de x)
- ✓ une diminution continue de la température de transition  $T_{1/2}$  avec le facteur de dilution. On observe cependant un écart à la linéarité de  $T_{1/2}$  avec x, souvent rapportée pour les composés à TS (Sorai, 1976).

Ces résultats expérimentaux peuvent être analysés et interprétés comme suit :

La diminution du produit  $\chi_M^{\text{exp}} T$  à haute température est due au fait que la contribution magnétique du Zn(II) est nulle, seule la contribution du Fe(II) intervient et celle-ci diminue au fur et à mesure que l'on remplace des ions Fe(II) par des ions Zn(II). Le second effet de la dilution est la perte progressive du caractère coopératif des transitions de spin, ce qui se traduit par des transitions de plus en plus graduelles au fur et à mesure de la dilution. Ce phénomène trouve son origine dans l'éloignement des ions Fe(II) responsables du phénomène de transition de spin, du fait de l'introduction dans le matériau de complexes dont l'ion

métallique conserve le même état de spin à toute température. Les interactions intermoléculaires responsables de la coopérativité se trouvent affaiblies et, à la limite, supprimées.

Le déplacement de la température de transition vers les basses températures peut être expliqué à partir de la variation de la pression interne au sein du matériau. La différence de rayons ioniques entre le Fe(II) BS ( $r = 61$  pm), le Fe(II) HS ( $r = 78$  pm) et le Zn(II) ( $r = 74$  pm) joue un rôle essentiel (*Ganguli, 1982*). Ainsi, si des ions Fe(II) BS sont fortement dilués dans une matrice de [Zn] alors, celle-ci exerce une pression « négative » sur les sites de Fe(II) conduisant à une dilatation des liaisons Fe–N ce qui favorise la stabilisation de l'état HS (*Gutlich, 1994 ; Ganguli, 1982 ; Hauser, 2006*), d'où un déplacement de  $T_{1/2}$  vers les basses températures.

L'apparition des fractions résiduelles HS à basse température et BS à haute température s'interprète également par un effet de pression interne. A basse température, le rayon ionique du Zn(II) est supérieur au rayon ionique du Fe(II) BS d'où la tendance à stabilisée la forme de plus gros volume, l'état HS. A haute température, le rayon ionique du Zn(II) étant plus petit que celui du Fe(II) HS, la dilution tend à stabiliser l'état de plus petit volume, l'état BS. La différence de rayons ioniques entre le Fe(II) HS et le Zn(II) (4pm) est plus faible que celle entre le Fe(II) BS et le Zn(II) (13 pm), ce qui explique le fait que les résidus BS à haute température sont moins importants que les résidus HS à basse température.

Signalons ici que les fractions résiduelles à basse température déduites des mesures magnétiques de la série  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  ont été confirmées par des mesures de spectrométrie Mössbauer (tableau II.3). C'est une technique expérimentale particulièrement adaptée à l'étude des transitions de spin de l'ion Fe(II) et donc à l'estimation des fractions résiduelles aussi bien à basse température (4,2 K) qu'à l'ambiante (293 K). Les échantillons ont été étudiés en utilisant un spectromètre de type HALDER à accélération constante mettant en œuvre une source de  $^{57}\text{Co}$  (matrice de rhodium) à basse température ( $T = 4,2$  K) au sein d'un cryostat à circulation d'hélium liquide. Les résultats relatifs au complexe  $[\text{Fe}_{0,04}\text{Zn}_{0,96}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  n'ont pas été exploitables en raison du mauvais rapport signal sur bruit lié à la faible concentration en Fe(II) dans cet échantillon.

[Fe <sub>x</sub> Zn <sub>1-x</sub> ]	BS		HS		fraction HS (%)
	$\delta$ (mm s <sup>-1</sup> )	$\Delta E_Q$ (mm s <sup>-1</sup> )	$\delta$ (mm s <sup>-1</sup> )	$\Delta E_Q$ (mm s <sup>-1</sup> )	
x = 0.73	0.45	0.36	/	/	0
x = 0.5	0.44	0.37	1.28	2.48	6
x = 0.32	0.44	0.35	1.24	2.92	9
x = 0.19	0.41	0.35	1.24	2.88	10

**Tableau II. 3 :** Valeurs pour différents composés mixtes de la série [Fe<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>(Phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>], du déplacement isomérique ( $\delta$ ), de l'éclatement quadripolaire ( $\Delta E_Q$ ) et de la fraction HS relatives à la forme BS et HS à 4,2 K..

### c) Propriétés optiques

Il est aujourd'hui bien connu, grâce aux travaux de Kahn et de Varret, que le phénomène de transition de spin peut être suivi par modification de la couleur d'un matériau (Kahn, 1996 ; Codjovi, 1996 ; Morscheidt, 1998). L'expérience consiste à irradier continûment l'échantillon avec de la lumière blanche et à collecter la lumière réfléchiée et le spectre d'absorption à différentes températures en fonction de la longueur d'onde. A titre d'exemple, nous présentons le spectre d'absorption à différentes températures d'un composé dilué à 50 % (x = 0,5) (figure II.7). La large bande d'absorption à 800-850 nm correspond à la transition d-d du Fe(II) HS tandis que l'absorption autour de 600-650 nm peut être attribuée à la fois à la transition d-d et à la MLCT (Metal Ligand Charge Transfer) du Fe(II) BS. En ce qui concerne les ions Zn(II), la transition MLCT est inexistante dans le domaine du visible en raison du potentiel d'ionisation trop élevé. L'augmentation de la bande d'absorption autour de 647 nm de la température ambiante à 100 K est associée à une transition de spin thermique et sa diminution progressive de 100 K à 10 K est la signature d'un effet photo-induit. En effet à très basse température, les processus de relaxation HS-2→BS sont suffisamment lents pour que l'intensité de la source lumineuse utilisée pour collecter le spectre de réflectivité diffuse entraîne progressivement la transition BS→HS-2. Ainsi, toute modification du signal de réflectivité diffuse peut être directement utilisée pour suivre la transition de spin thermique et la transition de spin photo-induite à la surface de l'échantillon.

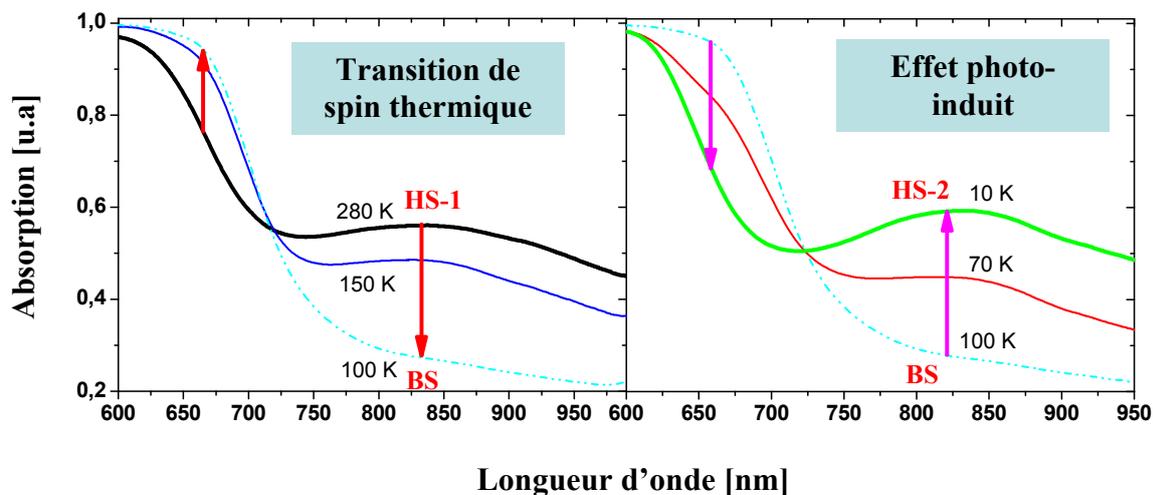


Figure II. 7 : Variation du spectre d'absorption du composé  $[Fe_{0.5}Zn_{0.5}(Phen)_2(NCS)_2]$ .

La figure II.8 rapporte les variations de réflectivité en fonction de la température à 647 nm pour la série  $[Fe_xZn_{1-x}(Phen)_2(NCS)_2]$ . Cette figure semble montrer que si la température de transition de spin thermique est continûment déplacée vers les basses températures, la température de photo-inscription semble être identique pour toutes les dilutions. Ce résultat est surprenant puisque selon la relation linéaire entre  $T(\text{LIESST})$  et  $T_{1/2}$  ( $T(\text{LIESST}) = T_0 - 0,3T_{1/2}$ ) il était anticipé que la diminution de  $T_{1/2}$  entraîne une stabilisation de la durée de vie de l'état photo-induit. Pour confirmer cette observation, nous avons étudié les propriétés photomagnétiques de ces divers complexes non plus en surface (mesure de réflectivité) mais en volume par des expériences de photomagnétisme.

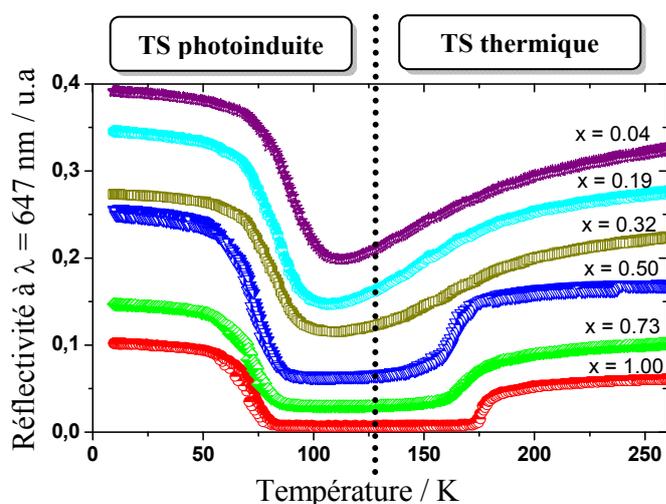


Figure II. 8 : Evolution du signal de réflectivité ( $\lambda = 647$  nm) en fonction de la température pour la série  $[Fe_xZn_{1-x}(Phen)_2(NCS)_2]$ .

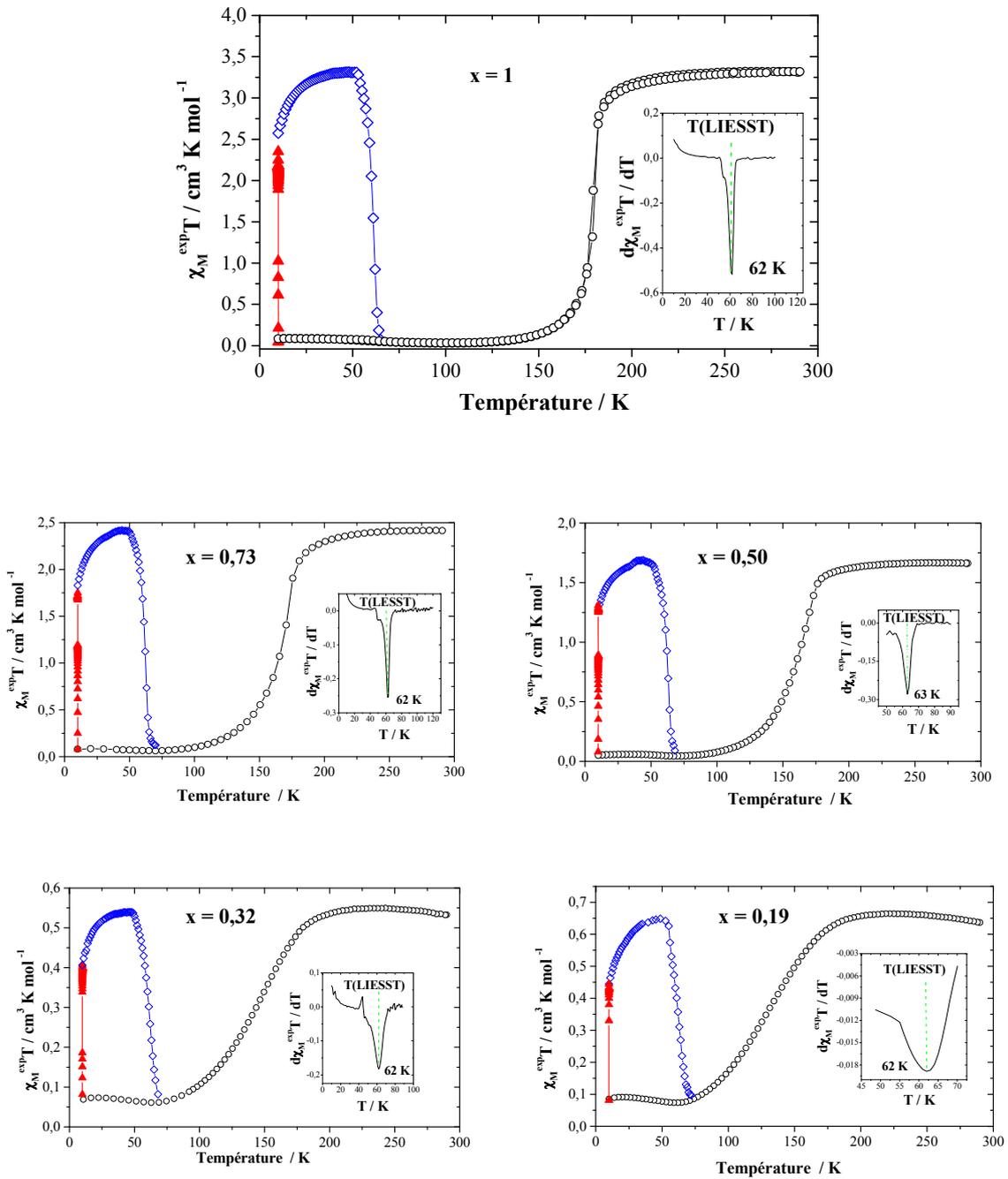
## d) Propriétés photomagnétiques

### i) Mesure du T(LIESST)

Rappelons que l'expérience de mesure du T(LIESST) est réalisée dans la cavité d'un magnétomètre SQUID couplé à un Laser Krypton-Argon. L'expérience consiste à irradier le matériau dans son état BS à 10 K, avec une longueur d'onde  $\lambda = 647$  nm, jusqu'à obtention de l'état photo-stationnaire. L'irradiation est ensuite stoppée, le système est chauffé à vitesse constante (0,3 K/min), jusqu'au retour à l'état initial BS. Ce type d'expérience est présenté sur la figure II.9 qui montre l'évolution du produit  $\chi_M^{\text{exp}} T$  en fonction de la température pour différentes valeurs de x de la série  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$ . La position du minimum de la dérivé  $\partial \chi_M^{\text{exp}} T / \partial T$  permet de situer le T(LIESST). La comparaison des valeurs de  $\chi_M^{\text{exp}} T$  correspondant au maximum de l'état HS photo-induit (HS-2) avec celles correspondant à l'état HS thermique (HS-1) à température ambiante, indique que la photo-conversion est totale pour tous les composés de la série  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$ . Le tableau II.4 rassemble les valeurs de T(LIESST) et de  $T_{1/2}$  déterminées à partir des expériences de photomagnétisme et de magnétisme de la série  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$ .

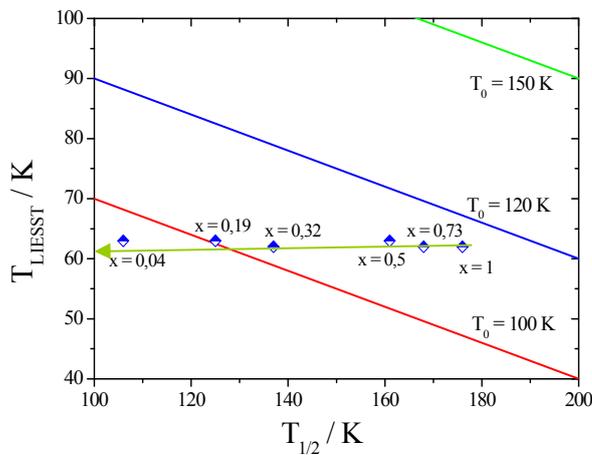
Facteur de dilution x	T(LIESST) (K)	$T_{1/2}$ (K)
1	62	176
0,73	62	168
0,5	63	161
0,32	62	137
0,19	62	125
0,04	63	106

**Tableau II. 4 :** Valeurs expérimentales des températures T(LIESST) et  $T_{1/2}$  pour la série de complexes  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$ .



**Figure II. 9 :** Propriétés magnétiques et photomagnétiques pour la série  $[Fe_xZn_{1-x}(Phen)_2(NCS)_2]$  ; (o) mesure au cours du cycle thermique, ( $\blacktriangle$ ) pendant l'irradiation à 647 nm et à 10 K, ( $\diamond$ ) mesure du T(LIESST) effectuée dans l'obscurité avec une vitesse de chauffe de 0,3 K/min. Les encarts présentent la dérivé de  $\chi_M^{\text{exp}} T$  par rapport à la température.

Ces résultats montrent clairement que les valeurs du  $T(\text{LIESST})$  sont constantes pour toute la série de complexes  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  alors que les valeurs de  $T_{1/2}$  diminuent continûment à mesure que la dilution augmente. Or, comme nous l'avons préalablement indiqué, il devait être anticipé une augmentation du  $T(\text{LIESST})$  lorsque  $T_{1/2}$  diminue. Ce résultat constitue donc la première exception connue à l'évolution du  $T(\text{LIESST})$  en fonction de  $T_{1/2}$  (figure II.10).



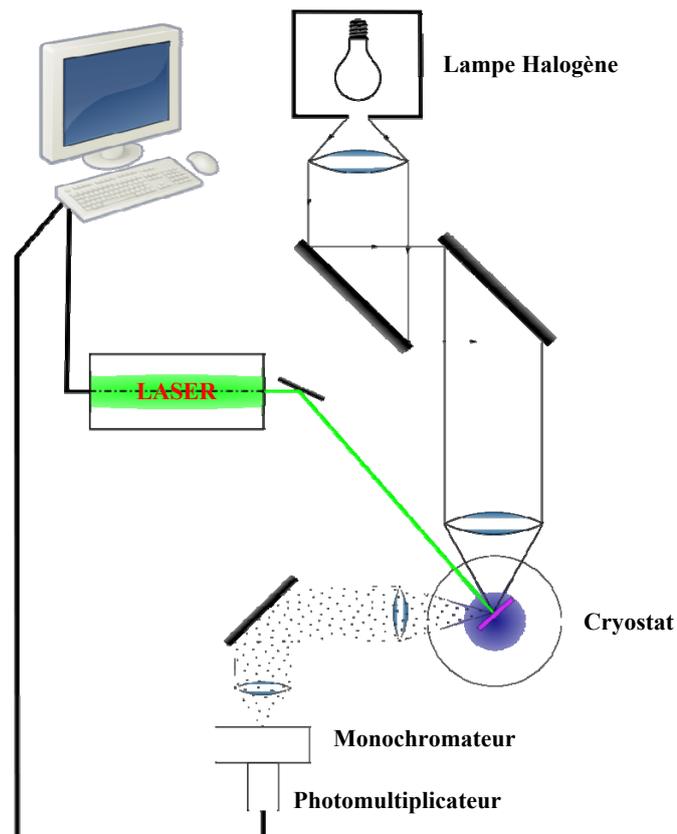
**Figure II. 10 :** Evolution du  $T(\text{LIESST})$  en fonction de  $T_{1/2}$  pour la série  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$ .

La première conclusion assez évidente que nous tirons de cette étude est que le  $T(\text{LIESST})$  est indépendant du dopage. Le paragraphe suivant est consacré à la détermination des paramètres cinétiques qui contrôlent le processus de relaxation  $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$ . Pour cela, nous avons systématiquement mesuré les cinétiques de relaxation des complexes de la série  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$ .

### **ii) Cinétiques de relaxation**

Il est aujourd'hui bien connu que grâce à un magnétomètre SQUID, le suivi du signal magnétique en fonction du temps à une température donnée après photo-excitation permet d'accéder aux paramètres cinétiques d'un système. Toutefois, l'une des limites est la fenêtre temporelle. En premier lieu, le suivi des relaxations ne peut être enregistré indéfiniment pour des raisons d'occupation de l'appareil. Typiquement, le temps de mesure d'une cinétique est de douze heures, ce qui limite la mesure de  $k_{\text{HL}}(T)$  à des valeurs inférieures à  $2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . D'autre part, le magnétomètre SQUID nécessite un temps de mesure de 60 secondes pour l'enregistrement d'un point, il est donc impossible de suivre une mesure de  $k_{\text{HL}}(T)$  supérieure

à  $2.10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . En d'autres termes, la zone d'étude est limitée. Cette constatation a été à l'origine de la mise en place d'un appareil de réflectivité diffuse dynamique (RDD). Cet outil permet l'étude des processus de relaxation aux temps courts (entre 10 min et 10 ms) pour des températures supérieures à T(LIESST) et allant jusqu'au pied de la transition thermique (Freysz, 2004 ; Degert, 2005 ; Courcot, 2006). Le principe de la RDD est présenté sur la figure II.11. L'échantillon, calé dans une plaque de cuivre et entre deux plaques de verre, est placé dans le cryostat. Un faisceau de lumière blanche produite par une lampe Halogène (faisceau sonde) est focalisé sur l'échantillon. Le faisceau diffus est récupéré par l'intermédiaire d'une lentille et envoyé vers un monochromateur suivi d'un photomultiplicateur (PM). Le signal en sortie du PM est récupéré et analysé par un ordinateur (PC). La photoexcitation se fait au moyen d'une impulsion LASER Nd<sup>3+</sup>:YAG (faisceau pompe) émettant à 1064 nm, 532 nm ou 355 nm avec une durée d'impulsion de 5 nanosecondes. Le retour à l'état initial peut s'effectuer en quelques millisecondes, voire même plusieurs minutes.



**Figure II. 11 : Principe de la Réflectivité Diffuse Dynamique.**

Cette technique a permis de conforter et de compléter la mesure des paramètres cinétiques obtenus par le magnétomètre SQUID.

La figure II.12 rapporte les cinétiques de relaxation enregistrées par SQUID et par RDD pour le complexe pur  $[\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$ . La valeur de la fraction HS est déterminée selon la relation II.4 pour les valeurs magnétiques du SQUID. Cette fraction HS est fonction de l'intensité enregistrée par la RDD. Elle est donnée par l'équation suivante :

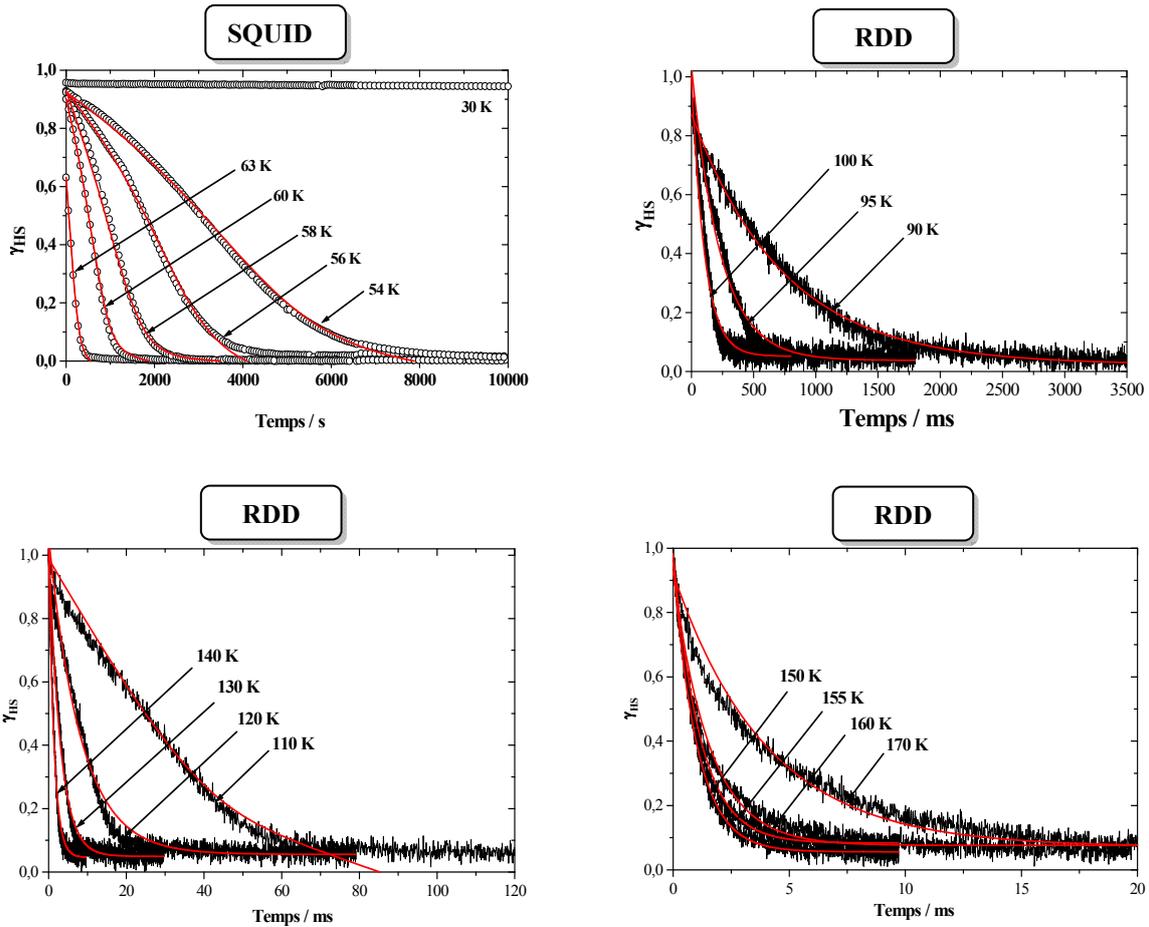
$$\gamma_{HS} = \frac{[I(t)]_{hv} - I_{BS}}{I_{HS} - I_{BS}} \quad (\text{II.11})$$

où  $[I(t)]_{hv}$  représente la valeur de l'intensité atteinte en fonction du temps après les pulses laser.  $I_{BS}$  est la valeur de l'intensité à la température considérée sans irradiation et  $I_{HS}$  est la valeur de l'intensité enregistrée sans irradiation à haute température lorsque le matériau est dans l'état HS.

L'allure des déclins est sigmoïdale, signe de la forte coopérativité du système, synonyme de la présence d'interactions fortes de type élastique au sein du matériau et en accord avec la coopérativité de la TS thermique. Les cinétiques de relaxation ont été paramétrées à l'aide d'un traitement sigmoïdal décrit dans la partie I (cf. I.3.4 ; eq I.15-17).

Trois observations peuvent être faites sur les cinétiques de relaxation du complexe pur  $[\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$ .

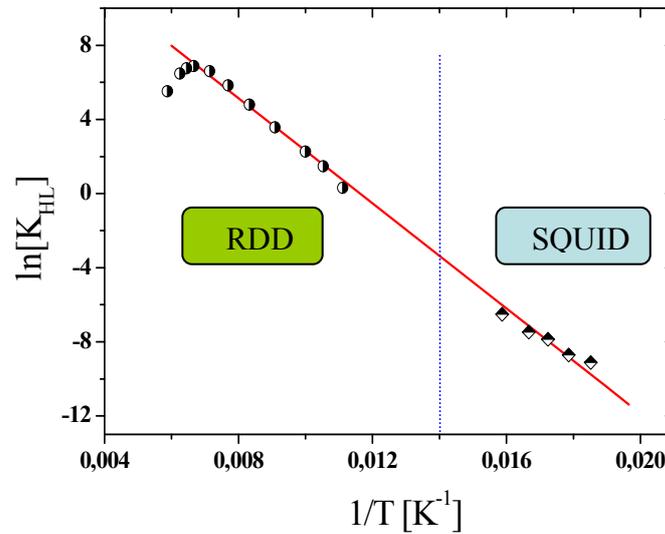
- A 30 K les processus de relaxation sont gouvernés par le régime tunnel. La perte d'information est très lente dans cette région : environ 6% de la fraction HS relaxe en 10 h.
- En revanche, la relaxation est totale dans la région thermiquement activée (entre 54 K et 66 K). A 58 K par exemple, le matériau relaxe totalement en 1 heure.
- Entre 90 K et 170 K la relaxation s'effectue en quelques millisecondes après irradiation. La RDD s'avère donc indispensable pour mesurer les cinétiques de désexcitation.



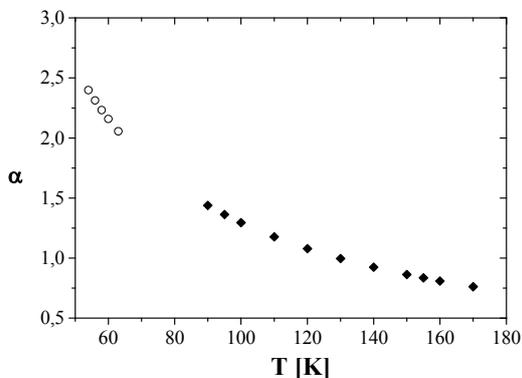
**Figure II. 12 :** Cinétiques de relaxation du  $[\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  à différentes températures enregistrées au SQUID ( $10 \text{ K} \rightarrow 63 \text{ K}$ ) et à la RDD ( $90 \text{ K} \rightarrow 170 \text{ K}$ ). Les traits pleins représentent le meilleur ajustement.

La paramétrisation des cinétiques de relaxation permet la détermination de la constante de relaxation à chaque température. La figure II.13 présente la régression linéaire du logarithme népérien de la constante de relaxation,  $\ln[k_{\text{HL}}]$ , en fonction de l'inverse de la température.

A chaque température, le terme d'auto-accélération a été déterminé. Rappelons que Hauser avait mis en évidence la dépendance de ce terme en température (Hauser, 1986, 1992, 1999). A haute température (région activée thermiquement),  $\alpha(T)$  évolue comme  $E_a^*/K_B T$  alors qu'à basse température (région à effet tunnel), il tend vers une valeur constante  $\alpha(T \rightarrow 0)$ . La figure II.14 montre l'évolution de  $\alpha$  en fonction de la température. Cette évolution du terme d'auto-accélération est similaire à celle rapportée par Hauser pour le composé  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  (Hauser, 1999).



**Figure II. 13 :** Représentation du graphe d'Arrhénius pour les cinétiques de relaxation du complexe  $[Fe(Phen)_2(NCS)_2]$  pour des températures comprises entre 54 et 170 K. La droite en trait plein représente la régression linéaire effectuée sur les valeurs de  $\ln[k_{HL}]$  issues des mesures du SQUID et de la RDD.



**Figure II. 14 :** Evolution du terme d'auto-accelération en fonction de la température pour le complexe  $[Fe(Phen)_2(NCS)_2]$ .

(○) valeurs expérimentales mesurées au SQUID ;  
(■) valeurs expérimentales déterminées à la RDD.

Les deux appareils SQUID et RDD ont permis d'explorer et d'étudier le phénomène de relaxation sur toute la gamme de température allant de 10 K jusqu'au pied de la transition de spin thermique. La figure II.13 met en évidence la complémentarité de ces deux appareils qui se traduit par le bon accord des résultats expérimentaux obtenus à partir des deux techniques. Elle montre également que les cinétiques de relaxation s'accélèrent progressivement de 54 K à 150 K température à partir de laquelle on observe un ralentissement du processus de relaxation. Ce phénomène a déjà été observé lorsqu'on se rapproche de la zone de métastabilité de la transition de spin thermique pour un système coopératif : il a été décrit par

Freysz en 2005 lors d'une étude menée sur le complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  (Degert, 2005) et expliqué théoriquement par Boukheddaden *et al.* (Boukheddaden, 2000).

Les cinétiques de relaxation HS  $\rightarrow$  BS des complexes mixtes  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  ( $x = 0,73$  ;  $0,5$  et  $0,19$ ) ont été enregistrées à l'aide du SQUID et de la RDD puis paramétrées. Nous ne présentons ici que les cinétiques enregistrée au SQUID ; celles enregistrées à la RDD sont présentées en annexe 3. Par contre, la représentation d'Arrhénius tient compte des paramètres extraits des deux techniques. La figure II.15 présente les cinétiques de relaxation à différentes températures et la représentation d'Arrhénius pour chaque composé. Le profil des cinétiques de relaxation suit un comportement de type sigmoïdal pour  $x = 0,73$  et  $0,5$ . En revanche, l'allure des cinétiques est de type exponentielle étirée pour  $x = 0,19$ , suggérant une faible coopérativité du système. Les cinétiques de relaxation ont été paramétrées à l'aide des équations décrites dans la partie I (cf. I.3.4 ; eq I.14-17).

Le traitement des cinétiques de relaxation a permis d'accéder aux paramètres thermodynamiques tels que l'énergie d'activation,  $E_a$ , le facteur pré-exponentiel,  $k_{\text{HL}}(T \rightarrow \infty)$  et le coefficient de coopérativité,  $E_a^*$ . En ce qui concerne la constante de relaxation de l'effet tunnel,  $k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0)$ , elle a été déterminée pour chaque composé, par extrapolation de la valeur de la constante de relaxation obtenue pour la cinétique correspondant à la plus basse température des températures considérées. Tous ces paramètres thermodynamiques sont rassemblés dans le tableau II.5.

Composés	$E_a$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\sigma(E_a)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$k_{\text{HL}}(T \rightarrow \infty)$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0)$ [s <sup>-1</sup> ]	$E_a^*$ [cm <sup>-1</sup> ]
$[\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$	990	15	$1,5 \cdot 10^7$	$9,6 \cdot 10^{-6}$	95
$[\text{Fe}_{0,73}\text{Zn}_{0,23}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$	1005	16	$2,1 \cdot 10^7$	$9,6 \cdot 10^{-6}$	80
$[\text{Fe}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$	985	12	$1,1 \cdot 10^7$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	45
$[\text{Fe}_{0,19}\text{Zn}_{0,81}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$	980	18	$1,1 \cdot 10^7$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	0

**Tableau II. 5 :** Paramètres thermodynamique de la série de complexes  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$ .

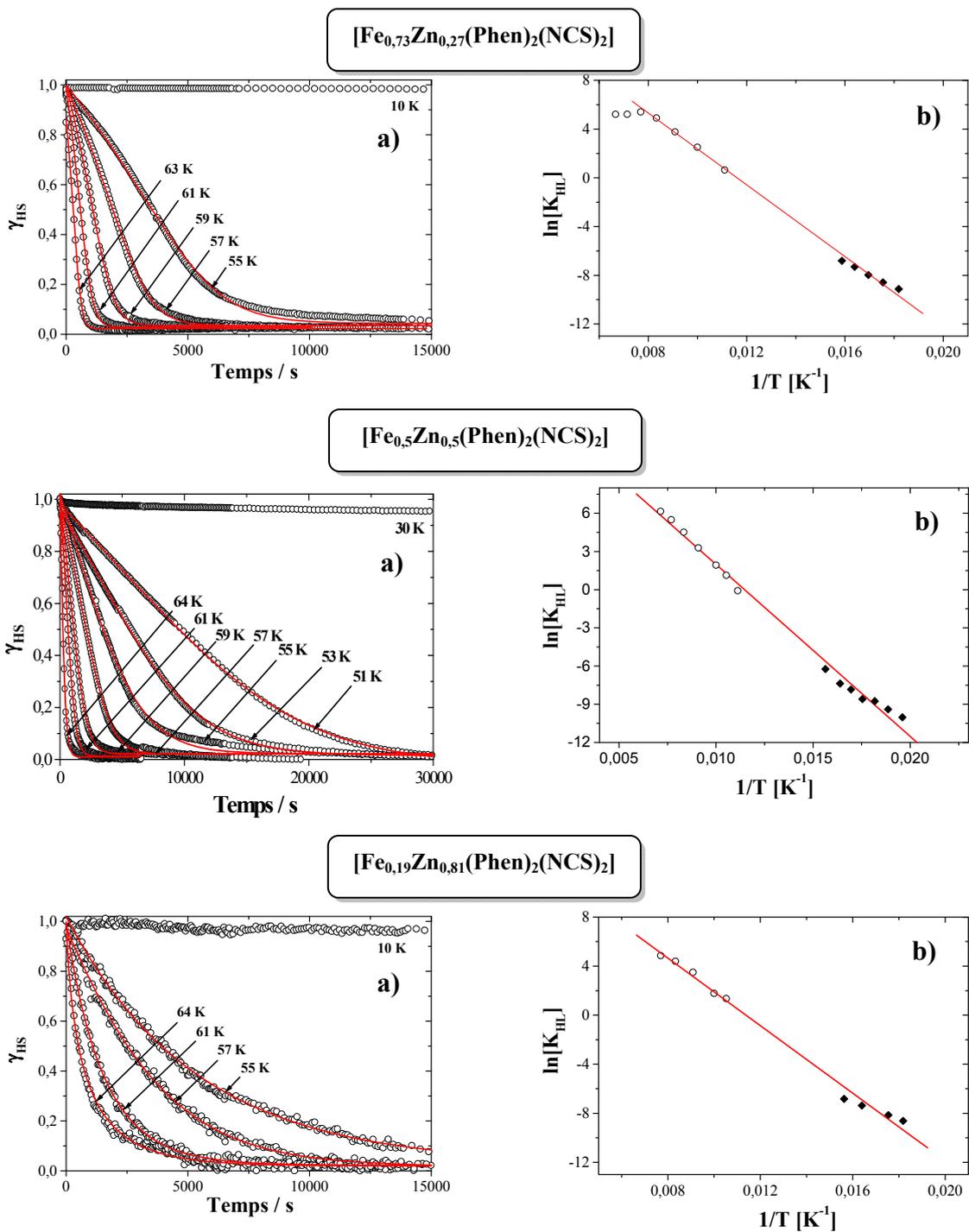
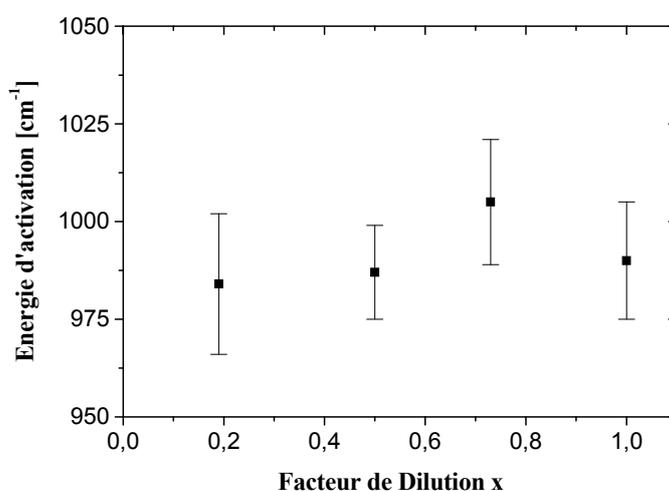


Figure II. 15 : a) Cinétiques de relaxation des complexes mixtes  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  à différentes températures. Les lignes continues représentent le meilleur ajustement ; b) Variation de  $\ln[k_{\text{HL}}]$  en fonction de l'inverse de la température.

En ce qui concerne les valeurs de l'énergie d'activation et de la constante pré-exponentielle déduites de la régression linéaire du logarithme népérien de la constante de relaxation, il est important de garder en mémoire la précision de ces deux valeurs. Dans le calcul de la régression linéaire, un écart-type est obtenu sur la valeur de l'ordonnée à l'origine donc sur la valeur de  $\ln[k_{HL}(T \rightarrow \infty)]$ . Cet écart type a typiquement des valeurs comprises entre 0,2 et 0,6, ce qui conduit à un facteur multiplicatif pour l'erreur sur  $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$  compris entre 1,2 et 1,8. Par exemple, pour le complexe Fe(II) pur ( $x = 1$ ),  $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$  varie entre  $1,2 \cdot 10^7$  et  $2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ . En prenant ces erreurs en compte, on peut considérer que  $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$  ne varie pas de manière notable lors de la dilution. Le même type de calcul à partir l'écart-type a permis d'évaluer les erreurs commises sur les valeurs de  $E_a$ . La figure II.16 montre la variation de l'énergie d'activation en fonction du facteur de dilution pour la famille  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$ . Cette variation tient compte des erreurs,  $\sigma(E_a)$ , commises lors de la détermination de l'énergie d'activation.



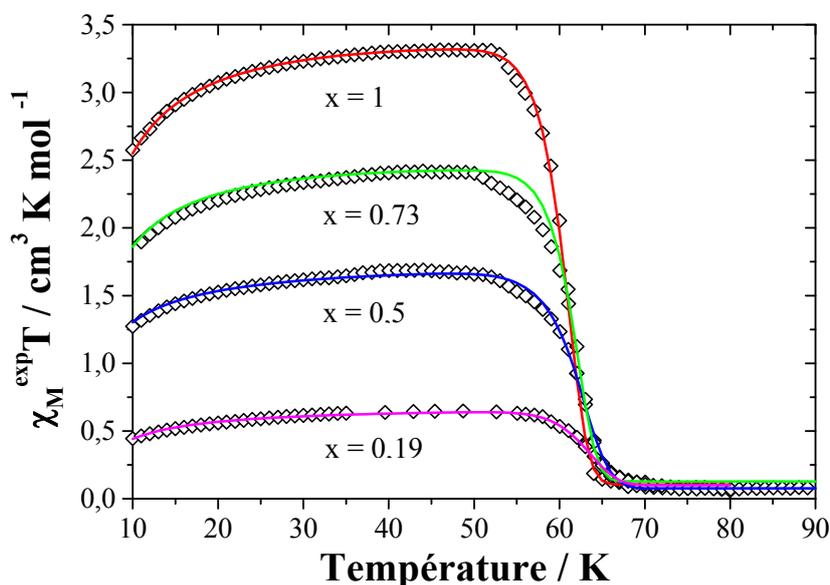
**Figure II. 16 :** Variation de l'énergie d'activation en fonction du facteur de dilution pour les complexes  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$ .

A ce stade, après les études de photomagnétisme de la série  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$ , nous devons souligner trois faits marquants. Le premier concerne la valeur du T(LIESST) qui est restée constante (à 2 K près) pour toute la série de complexes mixtes. Le second est relatif aux paramètres thermodynamiques de cette série. En effet,  $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$  et  $E_a$  ne varient que très peu avec la dilution. La deuxième observation est-elle la cause de la première? Cette question sera considérée à la fin de cette partie après une étude élargie à d'autres systèmes. Le

troisième fait concerne le facteur de coopérativité  $E_a^*$  qui diminue continûment à mesure de la dilution, preuve que la dilution conduit à une perte progressive de la coopérativité. Signalons à cet égard, qu'à l'approche de la TS thermique, les complexes  $[Fe_xZn_{1-x}(Phen)_2(NCS)_2]$  avec  $x = 1$  et  $x = 0,73$  présentent une stabilisation de la durée de vie de l'état BS, tandis que pour les complexes avec une dilution supérieure, ce phénomène n'est plus observé. L'objectif du paragraphe suivant est de vérifier la pertinence de ces paramètres cinétiques au moyen d'une modélisation de l'expérience du T(LIESST) telle que préalablement indiqué dans le paragraphe (I.2.6).

**iii) Simulation du T(LIESST) des complexes  $[Fe_xZn_{1-x}(Phen)_2(NCS)_2]$**

La figure II.17 rapporte la comparaison entre la simulation et la mesure expérimentale du T(LIESST) de la série mixte  $[Fe_xZn_{1-x}(Phen)_2(NCS)_2]$ . Il apparaît clairement que la mesure du T(LIESST) est parfaitement décrite par la simulation. Ceci est en quelque sorte la preuve que les paramètres cinétiques issus des études de relaxation sont pertinents.



**Figure II. 17 :** Courbes expérimentales ( $\diamond$ ) et simulées (—) de la mesure du T(LIESST) des complexes mixtes  $[Fe_xZn_{1-x}(Phen)_2(NCS)_2]$ . Simulations réalisées à partir des paramètres thermodynamiques du tableau II.5.

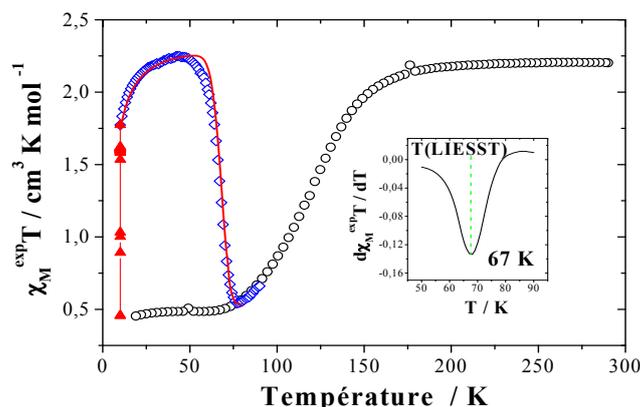
## II.2.4. Remarques

L'analyse de l'ensemble des résultats relatifs à la série  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  met en lumière plusieurs points.

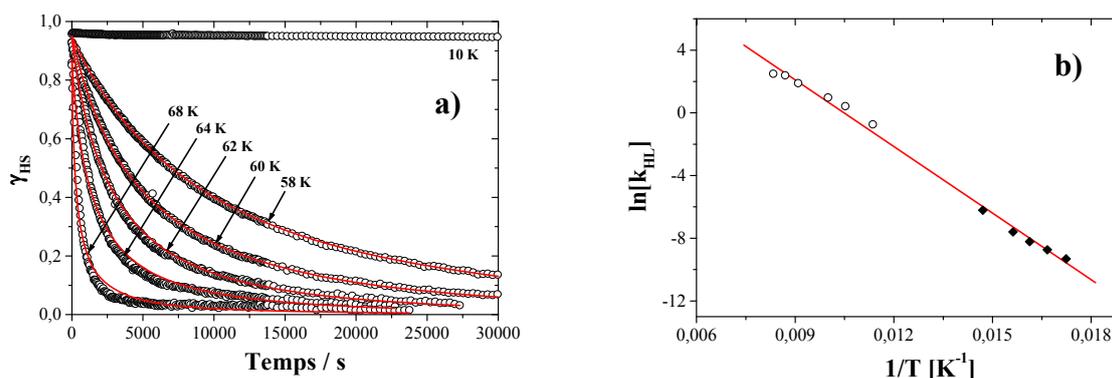
- (i) Le premier point concerne les effets de la dilution à l'état solide sur les propriétés magnétiques. Ce point a déjà été évoqué dans la partie précédente et les conclusions confirment les travaux antérieurs de Ganguli *et al.*, Martin *et al.*, et Constant-Machado *et al.* (Ganguli, 1982 ; Martin, 1994 ; Constant-Machado, 1996).
- (ii) Le deuxième point est relatif aux effets de la dilution sur les propriétés photomagnétiques et en particulier sur le T(LIESST). En effet, les résultats relatifs à la série mixte  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  mettent en évidence pour la première fois la décorrélation entre T(LIESST) et  $T_{1/2}$ . T(LIESST) ne varie pas avec la dilution alors que  $T_{1/2}$  diminue continûment à mesure que la dilution augmente. L'étude des paramètres cinétiques a permis de montrer que lors de la dilution,  $E_a$  et  $k_{\text{HL}}(T \rightarrow \infty)$  ne varient pas. Ceci expliquerait, vraisemblablement, le fait que T(LIESST) reste stable.

Mais avant de proposer une quelconque interprétation, nous avons voulu vérifier si ces mêmes résultats étaient observables pour une dilution au moyen d'un ion de plus gros volume que l'ion Fe(II). Nous avons sélectionné l'ion Cd(II) dont le rayon ionique (95 pm) est largement supérieur à celui de l'ion Fe(II) HS (78 pm). Nous avons ainsi synthétisé le complexe mixte  $[\text{Fe}_{0,35}\text{Cd}_{0,65}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  puis étudié les propriétés magnétiques et photomagnétiques. La figure II.18 rapporte les mesures du T(LIESST) et les mesures magnétiques du composé.

Les cinétiques de relaxation HS $\rightarrow$ BS du composé  $[\text{Fe}_{0,35}\text{Cd}_{0,65}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  sont présentées sur la figure II.19. L'ajustement des courbes a été obtenu à partir du modèle exponentiel (équation I.14). Les paramètres cinétiques déduits de ce traitement sont  $E_a = 985 \text{ cm}^{-1}$ ,  $K_{\text{HL}}(T \rightarrow \infty) = 2,8 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  et  $k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0) = 9,6 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . La modélisation de la courbe du T(LIESST) sur la base de ces paramètres est rapportée sur la figure II.18.



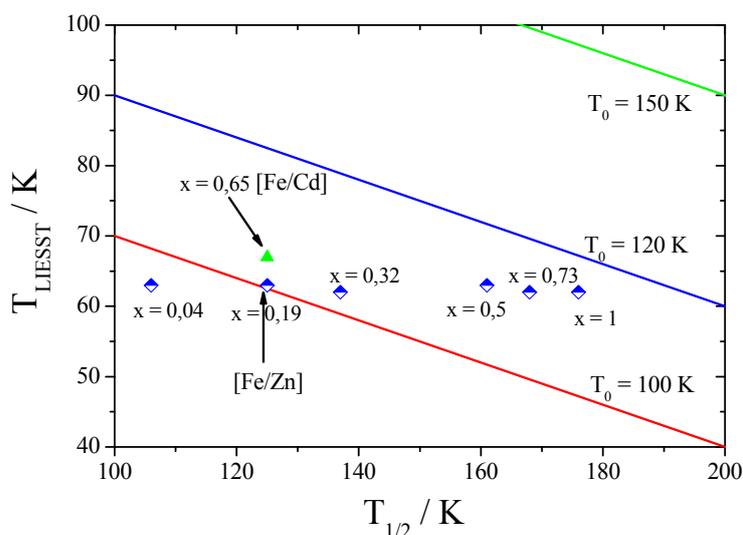
**Figure II. 18 :** Propriétés magnétiques et photomagnétiques pour le composé  $[Fe_{0,65}Cd_{0,35}(Phen)_2(NCS)_2]$  ; (o) mesure au cours du cycle thermique, (▲) pendant l'irradiation à 647 nm et à 10 K, (◊) mesure expérimentale et (—) simulée du T(LIESST).



**Figure II. 19 :** a) Cinétiques de relaxation du complexe  $[Fe_{0,65}Cd_{0,35}(Phen)_2(NCS)_2]$  à différentes températures. Les lignes continues représentent le meilleur ajustement ; b) Variation de  $\ln[k_{HL}]$  en fonction de l'inverse de la température.

Là encore, nous observons que T(LIESST) ne varie que de quelques kelvins alors que  $T_{1/2}$  diminue de 55 K par rapport au composé pur (fig.II.20). Il est intéressant de noter que la dilution au moyen du Cd(II) induit un déplacement de la température de transition beaucoup plus important que le Zn(II) à proportion identique. A titre d'exemple, une dilution avec 35% de Cd(II) ( $x = 0,65$ ) conduit à un déplacement identique de la  $T_{1/2}$  qu'une dilution avec 81% de Zn(II) ( $x = 0,19$ ).

En résumé, nous observons que dans les séries  $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$ ), la dilution conduit à une diminution continue de  $T_{1/2}$  et à une perte progressive de la coopérativité. En revanche, elle n'affecte que très peu les paramètres cinétiques qui gouvernent  $T(\text{LIESST})$ . Par conséquent,  $T(\text{LIESST})$  ne varie quasiment pas au cours de la dilution. Ceci n'est qu'une observation et non une conclusion car il serait hâtif de tirer une conclusion générale après une étude qui n'a porté que sur une famille de complexes.



**Figure II. 20 :** Evolution du  $T(\text{LIESST})$  en fonction de  $T_{1/2}$  pour les séries mixtes ( $\diamond$ )  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  ; ( $\blacktriangle$ )  $[\text{Fe}_{0,65}\text{Cd}_{0,35}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$ .

Pour être rigoureux et plus complet, il est nécessaire d'élargir cette étude à d'autres familles de ligand avec des ions hôtes de tailles différentes. Le but est de savoir si ce résultat est propre aux séries  $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  ou alors s'il peut être généralisé à toutes les familles de complexes de Fe(II). Dans cette perspective, nous avons choisi d'étudier les effets de dilution dans une famille de ligand tridentés  $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ .

## II.3. LES SÉRIES MIXTES $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$

### II.3.1. Etat de l'art du savoir sur les complexes $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2.\text{solv}$

Dans le but de confirmer définitivement les effets de la dilution sur le T(LIESST), nous avons décidé d'étudier un système différent du premier. Il s'agit d'un système cationique à base de ligand tridente : le 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine (bpp). Il est aujourd'hui bien connu que la famille de complexes,  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2.\text{solv}$ , formées à partir de ce ligand présente une large variété de comportements magnétiques et photomagnétiques selon la nature de l'anion, le type de solvant incorporé et/ou le degré de solvation. Depuis le travail pionnier de Goodwin et de Sugiyarto, de nombreuses études ont été menées sur cette famille de complexes. Le tableau II.6 résume les différentes propriétés magnétiques et photomagnétiques obtenues à partir d'une variété d'anion et de solvant. Il en ressort que, de manière générale, si la température de transition varie considérablement d'un composé à l'autre, les formes hydratées sont BS à température ambiante. Ainsi les systèmes hydratés à base de  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  (Sugiyarto, 1994 ; Marcén, 2002),  $\text{NO}_3^-$  (Sugiyarto, 1994),  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  (Sugiyarto, 1988),  $\text{PF}_6^-$  (Marcén, 2002),  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  (Sugiyarto, 1997) et  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^-/\text{ClO}_4^-$  (Coronado, 2003) sont tous BS à température ambiante. Cependant, tous ces systèmes, à l'exception du sel de  $\text{NO}_3^-$ , peuvent être déshydratés par réchauffement en des formes anhydres (Halcrow, 2005). Des études structurales des sels solvatés  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{X}_2.\text{solv}$  (Sugiyarto, 1994, 1997, 2000 ; Bhattacharjee, 2006) ont révélé l'existence de liaisons hydrogène mettant en jeu les groupements donneurs  $>\text{NH}$  du pyrazole, les anions et les molécules de solvant. L'état BS des complexes hydratés, observé à température ambiante, a été attribué à l'augmentation de la densité électronique du pyrazole alors que l'état HS des systèmes anhydres est quant à lui, attribué à une perte de liaisons H et une modification de la contribution électronique du ligand.

**Tableau II. 6 :** *Résumé des propriétés magnétiques et photomagnétiques des complexes [Fe(bpp)<sub>2</sub>]*X*<sub>2</sub>.solv.*

Complexes	T <sub>1/2↓</sub> (K)	T <sub>1/2↑</sub> (K)	ΔT (K)	T(LIESST) (K)	Références
[Fe(bpp) <sub>2</sub> ]Br <sub>2</sub>	250	254	4	77	<i>Sugiyarto, 94 ; Marcén, 02</i>
[Fe(bpp) <sub>2</sub> ]Br <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	340	340	0	40	<i>Sugiyarto, 94 ; Marcén, 02</i>
[Fe(bpp) <sub>2</sub> ]I <sub>2</sub>	203	205	2	-	<i>Sugiyarto, 94 ;</i>
[Fe(bpp) <sub>2</sub> ]I <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	256	256	0	77	<i>Marcén, 02</i>
[Fe(bpp) <sub>2</sub> ]I <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	330	-	-	-	<i>Sugiyarto, 94 ; Marcén, 02</i>
[Fe(bpp) <sub>2</sub> ](NCS) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	227	227	0	74	<i>Sugiyarto, 00 ; Marcén, 02 ; Bhattacharjee, 03, 06</i>
[Fe(bpp) <sub>2</sub> ](NCSe) <sub>2</sub>	230	232	2	75	<i>Sugiyarto, 00 ; Marcén, 02 ; Bhattacharjee, 03,</i>
[Fe(bpp) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	243	-	-	-	<i>Sugiyarto, 94</i>
[Fe(bpp) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	168	184	16	110	<i>Sugiyarto, 88, Buchen, 94 ; Marcén, 02</i>
[Fe(bpp) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	>300	-	-	-	<i>Sugiyarto, 94</i>
[Fe(bpp) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	288	288	0	70	<i>Sugiyarto, 94 ; Marcén, 02</i>
[Fe(bpp) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	220	220	0	-	<i>Sugiyarto, 88</i>
[Fe(bpp) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	280	280	-	-	<i>Sugiyarto, 88</i>
[Fe(bpp) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	330	-	-	-	<i>Sugiyarto, 88</i>
[Fe(bpp) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	170	172	2	82	<i>Sugiyarto, 94 ; Marcén, 02</i>
[Fe(bpp) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	~177	~177	0	-	<i>Sugiyarto, 94</i>
[Fe(bpp) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	~243	~243	0	-	<i>Sugiyarto, 94</i>
[Fe(bpp) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	-	355	0	-	<i>Marcén, 02</i>
[Fe(bpp) <sub>2</sub> ](CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	~230	-	-	-	<i>Sugiyarto, 97</i>
[Fe(bpp) <sub>2</sub> ](CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	147	170, 285	~ 140	~85, ~118	<i>Sugiyarto, 97 ; Buchen, 96</i>
[Fe(bpp) <sub>2</sub> ](CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	-	~355	-	-	<i>Sugiyarto, 97</i>
[Fe(bpp) <sub>2</sub> ][Fe(CN) <sub>5</sub> (NO)]	181	184	3	-	<i>Sugiyarto, 03</i>
[Fe(bpp) <sub>2</sub> ][Cr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]ClO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	355	375	20	-	<i>Coronado, 03</i>
[Fe(bpp) <sub>2</sub> ][Pt(ox) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	275, 195	205, 280	~5, ~10	73	<i>Grunert, 07</i>
[Fe(bpp) <sub>2</sub> ][Cr(bpy)(ox) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	353	369	16	-	<i>Clemente-León, 07</i>
[Fe(bpp) <sub>2</sub> ][Cr(phen)(ox) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	343	348	5	-	<i>Clemente-León, 07</i>

Des températures LIESST ont été déterminées pour certains de ces composés anhydres ou hydratés (Marcén, 2002) et une relation linéaire a été établie entre la température de transition de spin  $T_{1/2}$  et la température LIESST. Le couple  $T(\text{LIESST}) / T_{1/2}$  de cette famille obéit à la droite  $T_0 = 150$  (Marcén, 2002).

Dans le cadre de ce mémoire, nous avons sélectionné un système qui n'incorpore pas de solvant et qui présente une TS sans besoin d'un phénomène de désolvatation par chauffage. Il s'agit du complexe  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ .

Le composé  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  cristallise, à température ambiante, dans le système triclinique (groupe d'espace  $P\bar{1}$ ) avec des paramètres de réseau  $a = 8,354(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,409(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 19,918(9) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 87,02(3)^\circ$ ,  $\beta = 83,15(3)^\circ$ ,  $\gamma = 88,86(3)^\circ$ ,  $V = 1387(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$  (Sugiyarto, 2000). La figure II.21 présente la structure cristalline de la partie cationique du complexe. La structure moléculaire de ce composé est proche des autres structures des complexes de la même famille, préalablement rapportées dans la littérature (Sugiyarto, 1994, 1997, 2000 ; Clemente-Leon, 2007). Ce fait a permis de comparer facilement un ensemble de composés de cette famille possédant la même sphère de coordination. Cette dernière est en effet, indépendante de la nature de l'anion ou du degré de solvatisation (Marcén, 2002).

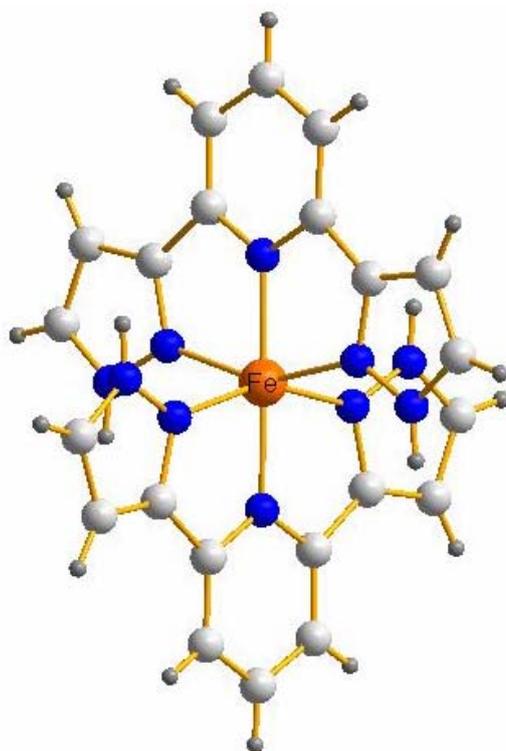
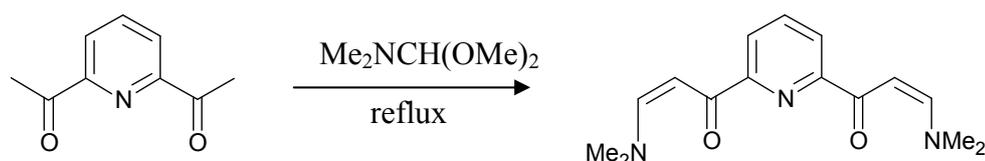


Figure II. 21 : Structure cristalline de la partie cationique du complexe  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ .

## II.3.2. Synthèse des complexes $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$

### a) Synthèse du ligand bpp

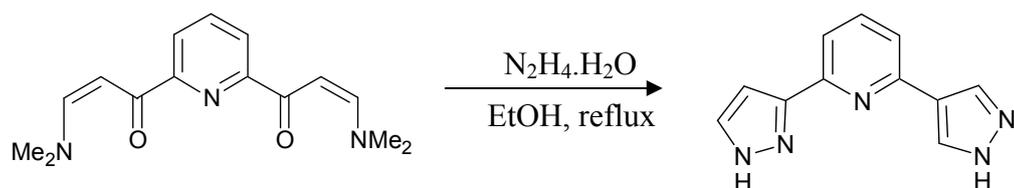
La synthèse du bpp est réalisée en deux étapes suivant le mode opératoire décrit par Lin et Lang (Lin, 1977). La première étape concerne la synthèse de la 1-1'-(2,6-pyridinediyl)-bis-3-[diméthylamino-2-propèn-1-one] (Schéma II.2).



**Schéma II.1 :** Voie de synthèse de la 1-1'-(2,6-pyridinediyl)-bis-3-[diméthylamino-2-propèn-1-one].

Une suspension de 2,6-diacétylpyridine (5 g,  $3,06 \cdot 10^{-2}$  mol) dans 10 ml ( $7,7 \cdot 10^{-2}$  mol) de diméthyl acétal diméthylformamide est portée au reflux pendant 10 h. Le milieu réactionnel est alors refroidi. Le solvant est évaporé et le solide obtenu est recristallisé à froid dans un mélange chloroforme/hexane (1/1) puis lavé à l'acétone. On obtient 5,60 g de solide jaune pâle, Rdt = 68 % [Rdt litt. = 71 % (Lin, 1977)]. F = 227 °C (litt. 224-227 °C). RMN  $^1\text{H}$  200 MHz (DMSO) = 2,9-3,2 (2s, 12H,  $\text{CH}_3$ ) ; 6,5 (d, 2H, CH) ; 7,9 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{aro}}$ ) ; 8,1 (d, 2H, CH).

La deuxième étape correspond à une addition nucléophile avec cyclisation par déshydratation. Elle consiste en l'obtention de la 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine (bpp) à partir du produit précédent et de l'hydrazine (Schéma II.3).

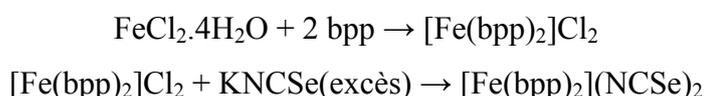


**Schéma II.2 :** Synthèse du ligand 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine (bpp).

Une suspension de 3 g ( $1 \cdot 10^{-2}$  mol) de 1-1'-(2,6-pyridinediyl)-bis-3-[diméthylamino-2-propèn-1-one] dans 10 ml d'éthanol et 3 ml ( $6 \cdot 10^{-2}$  mol) d'hydrazine hydratée est chauffée à 70°C jusqu'à formation d'un précipité de couleur blanche (environ 2h). Le milieu réactionnel est versé dans un minimum d'eau glacée. Le précipité est filtré puis lavé à l'eau froide. Rdt = 85 % (Rdt litt. = 75 % [78]). F = 257 °C (litt. 257-259 °C). RMN  $^1\text{H}$  200 MHz (DMSO) = 6,9 (d, 2H, CH) ; 7,5 (d, 2H, CH) ; 7,7 (m, 3H, H) ; 11 (s, 1H, NH) ; 13 (s, 1H, NH). L'analyse centésimale confirme la pureté du produit. Calculé (%) C 62,54 ; H 4,29 ; N 33,15. Trouvé (%) C 62,49 ; H 4,30 ; N 33,25.

### **b) Synthèse du complexe $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$**

Dans un bicol placé sous atmosphère d'azote, 0,21 g (1 mmol) de bpp sont solubilisés à chaud (60°C) dans 10 ml d'éthanol dégazé. Une solution de chlorure de fer (0,1 g,  $5 \cdot 10^{-4}$  mol) dans de l'eau (5 ml) est ajoutée goutte à goutte à la solution précédente. Cette solution de  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Cl}_2$  est ensuite maintenue sous agitation à chaud. Une solution aqueuse (5 ml) saturée de  $\text{KNCSel}$  (0,4 g) est ajoutée à chaud à la solution fraîchement préparée de  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]\text{Cl}_2$ . Le précipité marron obtenu après refroidissement est ensuite filtré. Le protocole de synthèse est régi par les équations bilans suivantes :



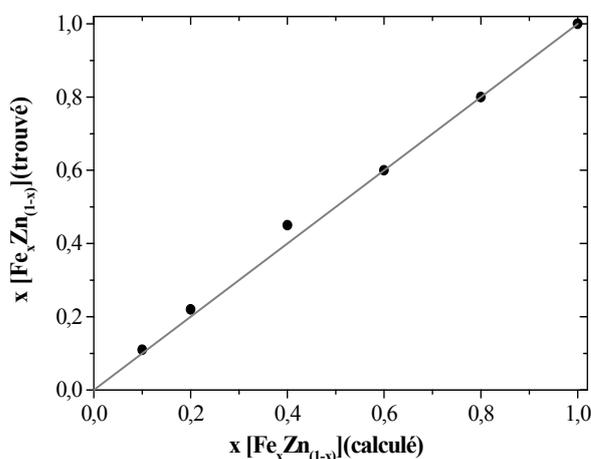
Tous les complexes mixtes  $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  ont été obtenu selon cette même procédure expérimentale et ont été caractérisés au moyen de techniques diverses.

Les résultats expérimentaux obtenus pour les séries mixtes  $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  étant différents suivant la nature de l'ion métallique M considéré pour la dilution, nous présentons séparément les résultats relatifs aux différentes séries mixtes étudiées.

### II.3.3. La série mixte $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$

#### a) Analyses quantitatives et étude cristallographique

A l'issue de la synthèse de la série  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ , nous avons systématiquement réalisé une analyse centésimale dont les résultats rapportés en annexe 2 montrent un bon accord avec les valeurs théoriquement attendues. La figure II.22 montre la variation des valeurs du facteur de dilution obtenues à partir des résultats de microanalyse en fonction des valeurs attendues (quantités relatives des sels mis en solution). Ces deux valeurs sont en très bon accord.



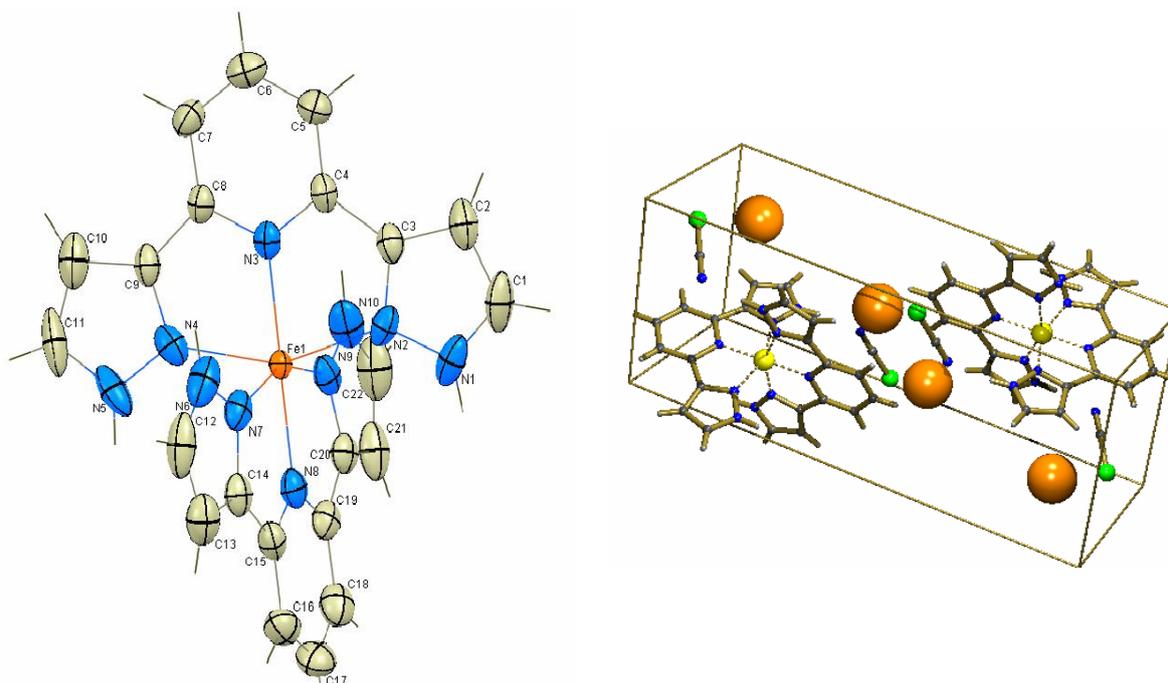
**Figure II. 22 :** Facteur de dilution obtenu en fonction du facteur de dilution attendu pour la série de complexes  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ .

Par la suite, nous avons accordé une attention particulière à la croissance cristalline. Nous avons utilisé trois méthodes pour obtenir des cristaux. La première consiste en l'évaporation lente du solvant. Dans cette méthode, nous avons utilisé un solvant dans lequel le produit a été dissous puis nous avons réalisé une évaporation lente en recouvrant le récipient contenant la solution d'un parafilm dans lequel quelques trous sont percés. Dans la deuxième méthode, nous avons utilisé la technique de la diffusion lente (tube à essai). La troisième méthode est celle « des tubes en H ». C'est d'ailleurs par cette dernière technique que nous avons enfin réussi à obtenir des cristaux au terme de plusieurs essais. Les seuls cristaux obtenus furent ceux du complexe  $[\text{Fe}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ . Ce composé cristallise, à température ambiante, dans le système triclinique (groupe d'espace  $P\bar{1}$ ). Aucun changement de symétrie n'est observé lors de la transition de spin. Le tableau II.7 résume les données cristallographiques relatives aux paramètres de maille dans l'état HS (300 K) et dans l'état BS (120 K).

Paramètres	HS (300 K)	BS (120 K)
a (Å)	8,368(4)	8,214(4)
b(Å)	8,426(4)	8,353(4)
c(Å)	19,889(3)	19,855(3)
$\alpha$ (°)	87,024(3)	87,724(3)
$\beta$ (°)	83,163(3)	83,926(3)
$\gamma$ (°)	88,898	88,701
V(Å <sup>3</sup> )	1390(1)	1353(1)

**Tableau II. 7 :** Paramètres de mailles dans les différents états de spin du complexe  $[Fe_{0,5}Zn_{0,5}(bpp)_2](NCSe)_2$ .

La figure II.23 présente la structure de la partie cationique et une vue de la maille cristalline du composé  $[Fe_{0,5}Zn_{0,5}(bpp)_2](NCSe)_2$ .



**Figure II. 23 :** a) Structure moléculaire de la partie cationique ; b) Maille cristalline du complexe  $[Fe_{0,5}Zn_{0,5}(bpp)_2](NCSe)_2$ . Les boules oranges représentent les cavités au sein de la maille cristalline.

Le tableau II.8 résume les valeurs des distances et des angles de la sphère de coordination dans les états BS et HS. Il met en avant globalement la différence de distances  $\Delta d(Fe-N)$  entre les états HS et BS. La différence entre les distances moyennes  $Fe_{HS}-N$  et

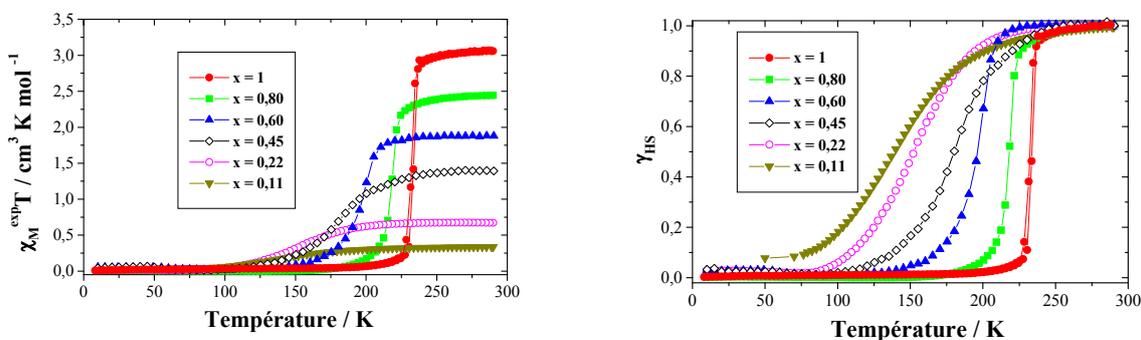
Fe<sub>BS</sub>-N est de l'ordre 0,124 Å alors qu'elle est généralement, pour un atome de fer individuel lié au même ligand, de l'ordre de 0,2 Å (*Sugiyarto, 2000 ; König, 1987*). Cette valeur de  $\Delta d(\text{Fe-N})_{\text{HS-BS}}$  ( $\approx 0,1$  Å) s'explique par le fait que la distance Zn-N ne varie pas au cours de la TS ; seule la distance Fe-N évolue. Par conséquent, la distance moyenne  $\langle \text{M-N} \rangle$  fournie par la structure est logiquement inférieure à la distance Fe-N. Rappelons que la répartition des atomes de Fe et de Zn au sein de la structure est aléatoire. Ce résultat est typique d'un complexe  $[\text{Fe}_{0,5}\text{M}_{0,5}]$ , en accord avec la formule attendue pour le complexe  $[\text{Fe}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ .

Liaisons et Angles	HS (300K)	BS (120K)
Fe-N2	2,203(1) Å	2,068(1) Å
Fe-N3	2,109 (1) Å	1,998(1) Å
Fe-N4	2,193 (2) Å	2,065(3) Å
Fe-N9	2,186(1) Å	2,055(2) Å
Fe-N8	2,112(1) Å	1,994(1) Å
Fe-N7	2,184(2) Å	2,061(1) Å
$\Delta d(\text{Fe-N})_{\text{HS-BS}}$	0,124(5) Å	
N2-Fe-N3	74,14(4)°	76,90(7)°
N3-Fe-N4	74,21(4)°	77,18(5)°
N4-Fe-N8	108,25(4)°	102,59(5)°
N8-Fe-N2	103,41(4)°	103,3(5)°
N3-Fe-N9	106,75(4)°	101,74(5)°
N9-Fe-N8	73,76(5)°	77,09(6)°
N8-Fe-N7	74,45(4)°	77,43(4)°
N7-Fe-N3	105,1(4)°	103,73(4)°
N7-Fe-N2	95,45(4)°	94,53(5)°
N2-Fe-N9	93,96(4)°	92,02(6)°
N9-Fe-N4	93,31(5)°	92,42(6)°
N4-Fe-N7	94,46(4)°	92,36(5)°

**Tableau II. 8 :** Résumé des distances et des angles de liaison dans les états HS et BS pour le composé  $[\text{Fe}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ .

## b) Propriétés magnétiques

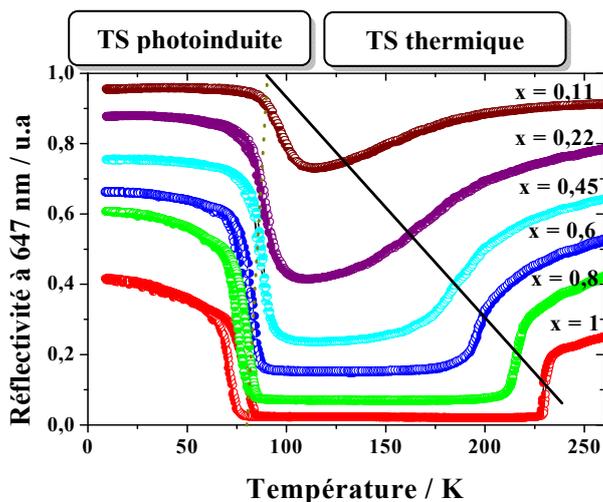
Le comportement magnétique de la série mixte et isomorphe  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  est présenté sur la figure II.24. Pour le composé pur, la valeur de  $\chi_M^{\text{exp}} T$ , expérimentalement mesurée à température ambiante est de  $3,03 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Cette valeur diminue progressivement au fur et à mesure de la dilution en raison de la contribution magnétique nulle du Zn(II). On retrouve dans cette série également les résultats classiques de la dilution à savoir : des transitions de plus en plus graduelles et un déplacement continu de la température de transition vers les basses températures. Les températures de transition des différents systèmes dilués de la série  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}]$  sont regroupées dans le tableau II.9.



**Figure II. 24 :** Evolution en fonction de la température du produit  $\chi_M^{\text{exp}} T$  (à gauche) et de la fraction HS,  $\gamma_{\text{HS}}$  (à droite) pour différentes valeurs de  $x$ . Résultats relatifs aux complexes mixtes  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ .

## c) Propriétés optiques

La figure II.25 montre l'évolution du signal réfléchi en fonction de la température à 647 nm pour la série  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ . Nous observons un changement de réflectivité associé à une transition de spin thermique entre 300 K et 100 K et un effet photo-induit entre 100 K et 10 K. Ce résultat est similaire à ceux obtenus pour la série de complexes mixtes  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  ; à savoir une diminution importante de  $T_{1/2}$  avec une dilution croissante et une absence significative de variation des propriétés de stabilisation de l'état photo-induit à basse température.



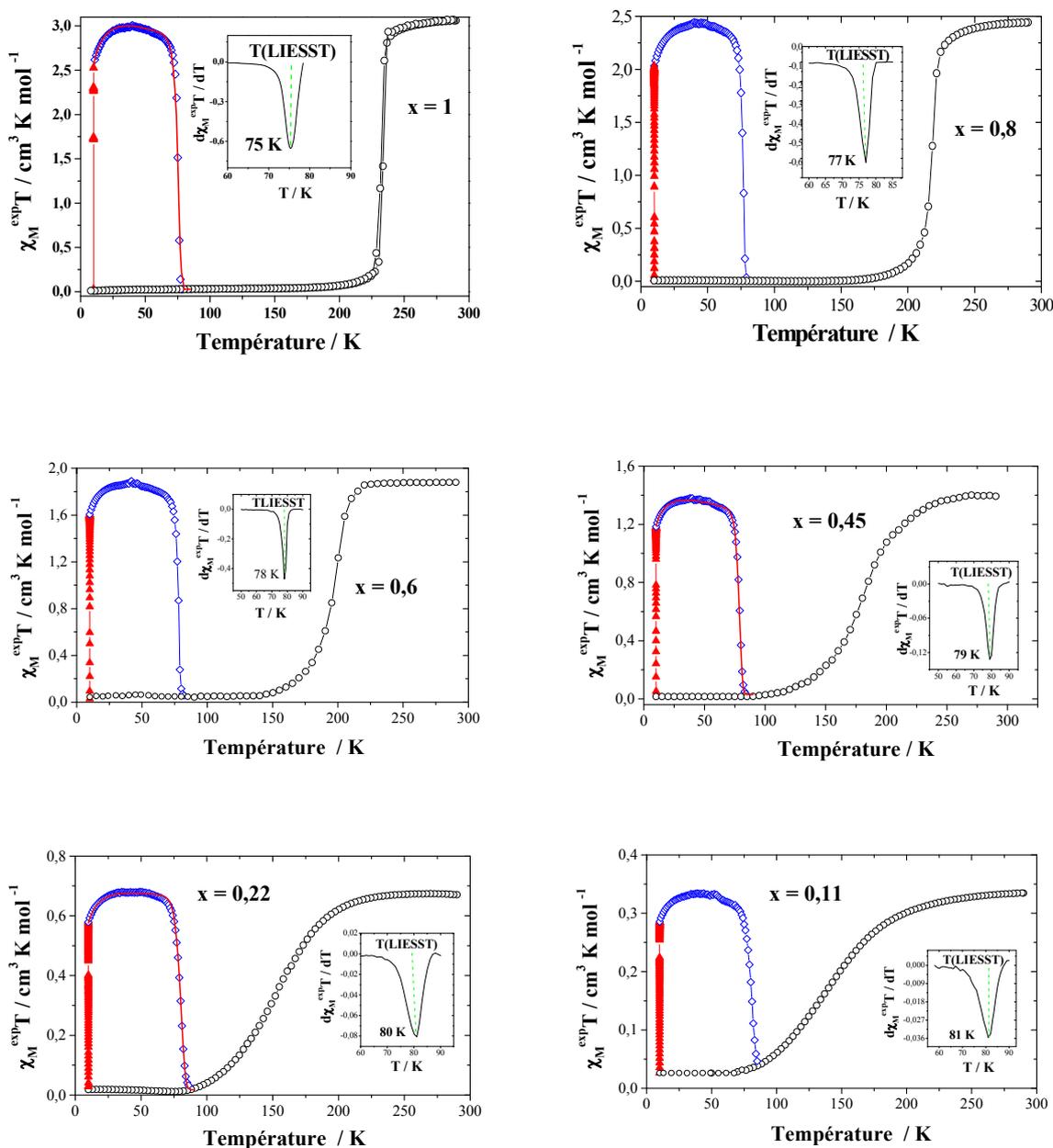
**Figure II. 25 :** Evolution du signal réfléchi ( $\lambda = 647\text{nm}$ ) en fonction de la température pour la série  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}]$ .

#### d) Propriétés photomagnétiques

La figure II.26 montre l'évolution en fonction de la température du produit de la susceptibilité magnétique et de la température pour chaque composé de la série  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ . De l'état HS à 300 K, en abaissant la température, nous observons une transition de spin thermique. Dans l'état fondamental à 10 K, les composés sont irradiés à  $\lambda = 647\text{ nm}$  pour induire un état HS métastable avec un taux de conversion d'environ 100%. A partir de cet état HS métastable, on mesure pour chaque complexe la température limite  $T(\text{LIESST})$ . Le tableau II.9 collecte l'ensemble des données  $T(\text{LIESST})$  des systèmes dilués.

Composés	$E_a$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\sigma(E_a)$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$k_{\text{HL}}(T \rightarrow \infty)$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$E_a^*$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$T_{1/2\downarrow}$ [K]	$T(\text{LIESST})$ [K]
$[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$	1190	27	$7,2 \cdot 10^6$	130	231	75
$[\text{Fe}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$	/	/	/	/	217	77
$[\text{Fe}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$	/	/	/	/	197	78
$[\text{Fe}_{0,45}\text{Zn}_{0,55}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$	1398	17	$1,8 \cdot 10^8$	55	180	79
$[\text{Fe}_{0,22}\text{Zn}_{0,78}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$	1465	40	$5,9 \cdot 10^8$	0	150	80
$[\text{Fe}_{0,11}\text{Zn}_{0,89}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$	/	/	/	/	142	81

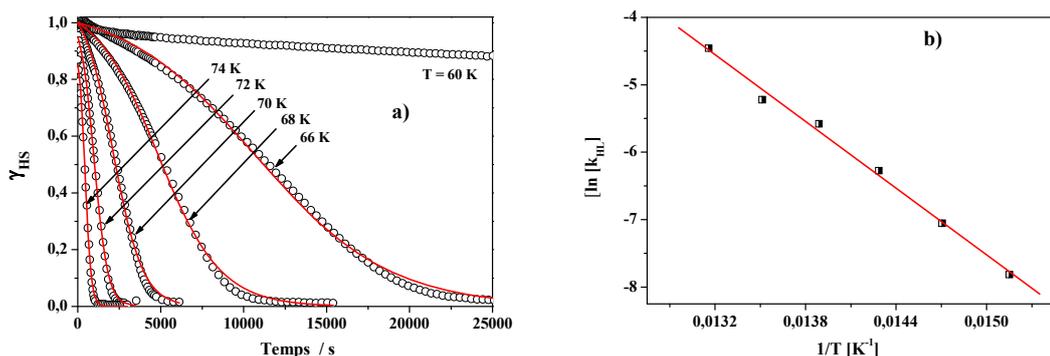
**Tableau II. 9 :** Paramètres thermodynamiques et valeurs de  $T_{1/2}$  et du  $T(\text{LIESST})$  de la série de complexe  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ .



**Figure II. 26 :** Propriétés magnétiques et photomagnétiques pour la série  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}]$ ; (o) mesure au cours du cycle thermique, ( $\blacktriangle$ ) pendant l'irradiation à 647 nm et à 10 K, ( $\diamond$ ) mesure expérimentale et (—) simulée du T(LIESST).

La figure II.27-a rapporte les cinétiques de relaxation en fonction du temps pour le complexe pur  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  enregistrées entre 60 et 74 K. Au dessous de 60 K, les processus de relaxation sont gouvernés par le régime tunnel. En revanche, la relaxation est totale dans la région thermiquement activée. A 74 K par exemple, le matériau relaxe totalement en 20 minutes. L'allure des déclin est sigmoïdale, signe de la forte coopérativité

du système. Les cinétiques de relaxation ont été paramétrées à l'aide d'un traitement sigmoïdal décrit dans la partie I (cf. I.3.4 ; eq I.15-17). La figure II.27-b présente l'évolution du logarithme népérien de la constante de relaxation,  $\ln[k_{HL}]$ , en fonction de l'inverse de la température. Les paramètres thermodynamiques extraits de ce traitement sont regroupés dans le tableau II.9.



**Figure II. 27 :** a) Evolution en fonction du temps de la fraction HS après irradiation à 647 nm pour le complexe  $[Fe(bpp)_2](NCSe)_2$ . Les lignes continues représentent le meilleur ajustement ; b) Variation de  $\ln[k_{HL}]$  en fonction de l'inverse de la température.

L'étude des cinétiques de relaxation de l'état HS photo-induit, la représentation d'Arrhénius et les simulations des complexes  $[Fe_{0,45}Zn_{0,55}(bpp)_2](NCSe)_2$  et  $[Fe_{0,22}Zn_{0,78}(bpp)_2](NCSe)_2$  sont rapportées sur les figures II.28 et II.29. Il est intéressant de remarquer que le profil sigmoïdal des cinétiques de relaxation du composé pur devient de moins en moins marqué au fur et à mesure que la dilution augmente. On passe d'un processus auto-accélééré à un comportement du premier ordre. Ceci est cohérent avec la perte progressive de la coopérativité avec une dilution croissante comme le suggèrent les résultats magnétiques (transitions de plus en plus graduelles) et optiques (disparition progressive du LITH).

Les paramètres thermodynamiques extraits de ce traitement sont rassemblés dans le tableau II.9. La valeur de  $k_{HL}(T \rightarrow 0)$  a été estimée à  $1,8 \cdot 10^{-5} s^{-1}$  pour tous les composés.

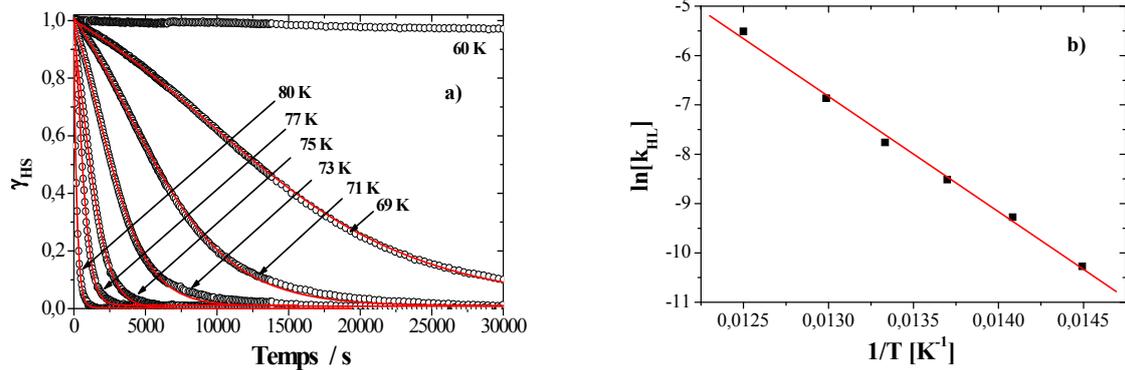


Figure II. 28 : a) Cinétiques de relaxation expérimentales; b) Variation de  $\ln[k_{HL}]$  en fonction de l'inverse de la température pour le composé  $[Fe_{0,45}Zn_{0,55}(bpp)_2](NCSe)_2$ .

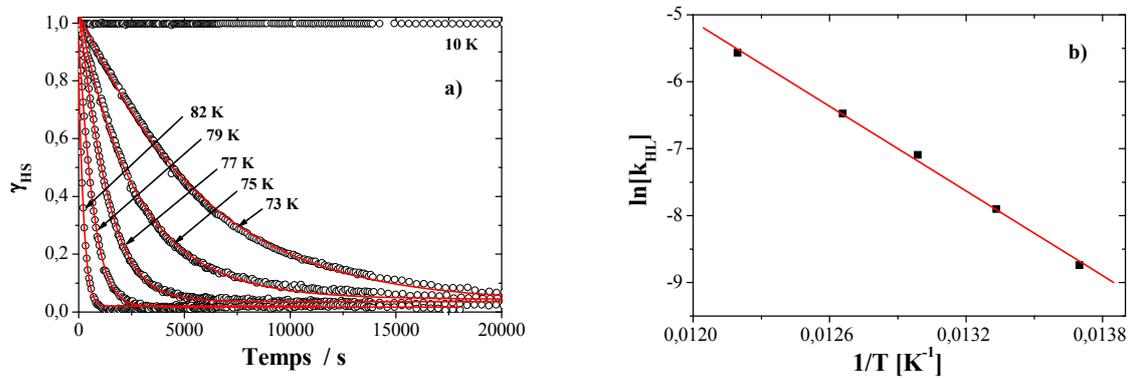


Figure II. 29 : a) Cinétiques de relaxation expérimentales; b) Variation de  $\ln[k_{HL}]$  en fonction de l'inverse de la température pour le composé  $[Fe_{0,22}Zn_{0,78}(bpp)_2](NCSe)_2$ .

### e) Remarques

Il est intéressant de remarquer que dans la série  $[Fe_xZn_{1-x}(bpp)_2](NCSe)_2$ ,  $T_{1/2}$  diminue de 90 K entre le composé pur et le composé le plus dilué. En revanche,  $T(LIESST)$  ne varie que de 6 K. Dans cette série, nous observons également que  $E_a$  et  $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$  augmentent avec une dilution croissante ( $x$  diminue). Enfin, nous pouvons noter que le  $T(LIESST)$  augmente sensiblement au fur et à mesure que la coopérativité diminue ( $E_a^*$  décroît). Dès que le facteur de coopérativité,  $E_a^*$ , est nul, le  $T(LIESST)$  reste constant quelque soit le taux de dilution.

### II.3.4. T(LIESST) – Influence des paramètres cinétiques et relation analytique avec $E_a$ et $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$

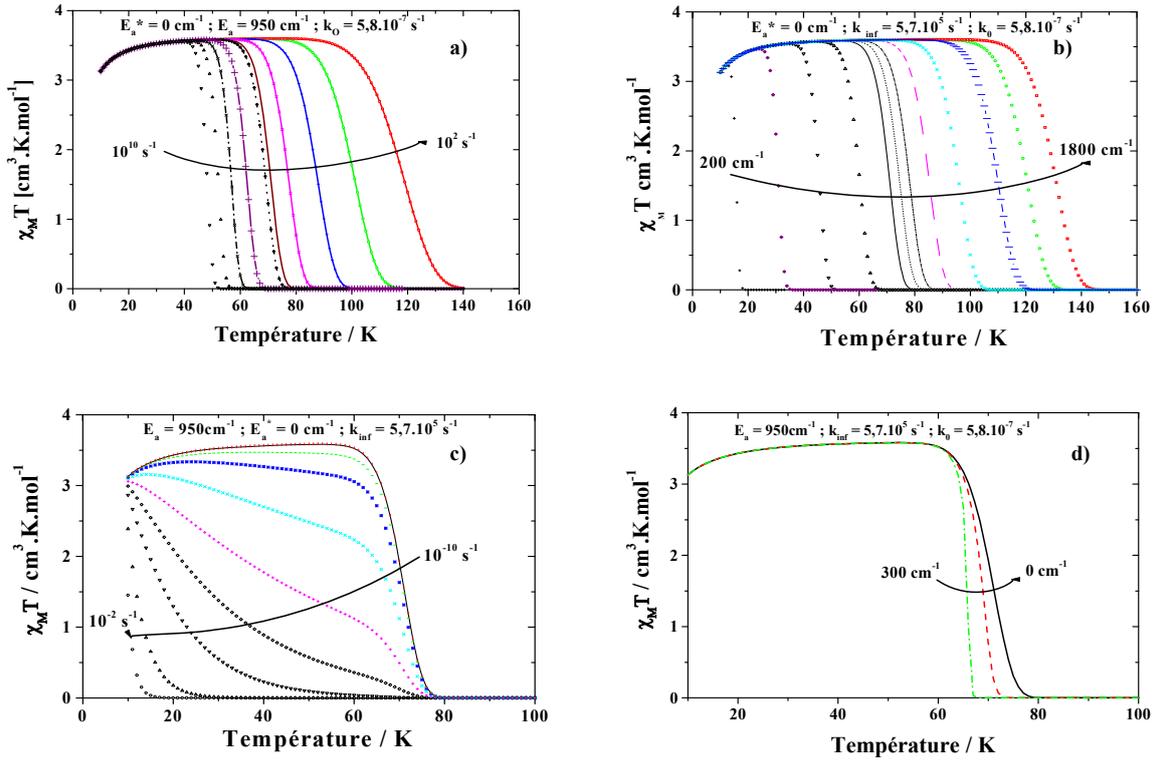
A ce stade du raisonnement et sur la base de ces deux études où l'effet de la dilution indique une décorrélation entre T(LIESST) et  $T_{1/2}$ , il est important de reconsidérer les différentes simulations réalisées autour d'une expérience de T(LIESST) à partir de différentes valeurs de  $E_a^*$ ,  $E_a$ ,  $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$  et  $k_{HL}(T \rightarrow 0)$ . A chaque fois, nous fixons trois grandeurs et faisons varier la quatrième. Ce travail a été réalisé en étroite collaboration avec le Dr. J.-P. Ader du Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne (CPMOH) (Courcot, 2005). La figure II.30 illustre l'influence des paramètres thermodynamiques sur le T(LIESST).

La figure II.30-a rapporte l'évolution du T(LIESST) en fonction de  $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$ . Pour une énergie d'activation donnée, la diminution de  $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$  conduit à une augmentation du T(LIESST).

La figure II.30-b illustre l'influence de  $E_a$  sur la valeur du T(LIESST). Clairement, une diminution de  $E_a$  entraîne une diminution du T(LIESST). L'influence de l'énergie d'activation sur le T(LIESST) semble très importante. A titre d'exemple, le T(LIESST) varie de 85 K pour  $E_a$  variant de  $1800 \text{ cm}^{-1}$  à  $600 \text{ cm}^{-1}$ .

La figure II.30-c montre l'influence de la constante de relaxation de l'effet tunnel,  $k_{HL}(T \rightarrow 0)$ , sur la valeur du T(LIESST). Pour des valeurs de  $k_{HL}(T \rightarrow 0)$  comprises entre  $10^{-10}$  et  $10^{-3,6} \text{ s}^{-1}$  et pour des valeurs de  $E_a$  et  $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$  données, le T(LIESST) ne varie que très peu à cause de la faible influence de  $k_{HL}(T \rightarrow 0)$ . Pour des valeurs de  $k_{HL}(T \rightarrow 0)$  supérieures à  $10^{-3,6} \text{ s}^{-1}$ , la courbe  $\chi_M T$  en fonction de T ne présente plus de point d'inflexion : le T(LIESST) ne peut être défini. Ceci peut être compris de la façon suivante : si  $k_{HL}(T \rightarrow 0)$  domine le terme  $k_{HL}(T \rightarrow \infty) \cdot e^{-E_a / KT}$  alors  $k_{HL}$  sera indépendant de la température, la décroissance de  $\chi_M T$  sera exponentielle sans point d'inflexion et T(LIESST) va disparaître.

La figure II.30-d illustre l'influence de la coopérativité sur le T(LIESST). Nous remarquons qu'une diminution de la coopérativité s'accompagne d'une augmentation du T(LIESST). La valeur de T(LIESST) augmente de 6 K quand  $E_a^*$  varie de  $300$  à  $0 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figure II. 30 :** Influence des paramètres cinétiques a)  $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$ ; b)  $E_a$ ; c)  $k_{HL}(T \rightarrow 0)$ ; d)  $E_a^*$  sur le  $T(LIESST)$ .

Il résulte de cette étude que la variation de  $T(LIESST)$  provient principalement de celle de  $E_a$  et de  $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$ . Le rôle de  $E_a^*$  est mineur par rapport aux deux premiers tandis que l'effet de  $k_{HL}(T \rightarrow 0)$  semble complètement négligeable. Par conséquent, pour établir la relation analytique entre  $T(LIESST)$ ,  $E_a$  et  $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$ , il paraît raisonnable dans une première approximation de négliger  $E_a^*$  et  $k_{HL}(T \rightarrow 0)$ . Dans ces conditions, la décroissance de la fraction molaire des molécules dans l'état HS est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{d\gamma_{HS}}{dt} = -\gamma_{HS} \left\{ k_{HL}(T \rightarrow \infty) \exp \left[ -\frac{E_a}{k_B T} \right] \right\} \quad (II.12)$$

Rappelons que le déroulement de la mesure de  $T(LIESST)$  s'effectue à vitesse de chauffage constante. Si nous considérons cette vitesse de chauffe  $\theta$  constante, alors la température  $T$  devient une fonction linéaire du temps  $t$  :  $T = T_0 + \theta.t$  soit  $dT = \theta.dt$ . Le temps peut ainsi être éliminé dans l'équation II.12 et l'on obtient une décroissance en fonction de la variable  $T$  (éq II.13).

$$\frac{d\gamma_{HS}}{dT} = -\frac{\gamma_{HS}}{\theta} \left\{ k_{HL}(T \rightarrow \infty) \exp\left[-\frac{E_a}{k_B T}\right] \right\} \quad (\text{II.13})$$

Le calcul de la dérivée seconde de  $\gamma_{HS}$  en fonction de  $T$  s'effectue aisément (éq II.14).

$$\begin{aligned} \frac{d^2\gamma_{HS}}{dT^2} &= -\frac{1}{\theta} \left[ \frac{d\gamma_{HS}}{dT} \left( k_{HL}(T \rightarrow \infty) \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \right) + \gamma_{HS} \frac{d}{dT} \left( k_{HL}(T \rightarrow \infty) \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \right) \right] \\ \frac{d^2\gamma_{HS}}{dT^2} &= -\frac{1}{\theta} \left[ \frac{d\gamma_{HS}}{dT} \left( k_{HL}(T \rightarrow \infty) \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \right) + \gamma_{HS} \frac{k_{HL}(T \rightarrow \infty) E_a}{k_B T^2} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \right] \end{aligned} \quad (\text{II.14})$$

Or, nous savons, par définition, que  $\frac{d^2\gamma_{HS}}{dT^2}$  s'annule pour une température égale à  $T(\text{LIESST})$ . Par conséquent, on déduit de l'équation II.14, une relation entre  $T(\text{LIESST})$ ,  $E_a$  et de  $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$  (éq. II.15) :

$$k_{HL}(T \rightarrow \infty) = \frac{\theta E_a}{k_B T(\text{LIESST})^2} \exp\left(\frac{E_a}{k_B T(\text{LIESST})}\right) \quad (\text{II.15})$$

En fixant la vitesse de chauffe  $\theta$  à 0,3 K / min, nous avons représenté l'évolution du  $T(\text{LIESST})$  en fonction de  $E_a$  pour des valeurs de  $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$  comprises entre  $10^{-2}$  et  $10^9 \text{ s}^{-1}$  (fig. II.30). Nous retrouvons là encore, la tendance préalablement décrite sur les figures II.28a et II.28b. De plus nous remarquons que pour une même valeur de  $T(\text{LIESST})$ , il est possible d'avoir plusieurs couples de valeurs de  $E_a$  et de  $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$ . En d'autres termes,  $T(\text{LIESST})$  ne varie pas lorsque ces deux paramètres varient dans le même sens. Par ailleurs, la figure II.31 révèle qu'il est possible d'obtenir un  $T(\text{LIESST})$  à température ambiante à condition que le facteur pré-exponentiel,  $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$ , soit compris entre  $10^{-2}$  et  $10 \text{ s}^{-1}$  pour une barrière d'énergie comprise entre 900 et 2000  $\text{cm}^{-1}$  ou alors pour un facteur pré-exponentiel  $k_{HL}(T \rightarrow \infty) > 10 \text{ s}^{-1}$  et une énergie d'activation  $E_a > 2000 \text{ cm}^{-1}$ .

La validité de ce modèle sera évidemment testée par ajout de points expérimentaux.

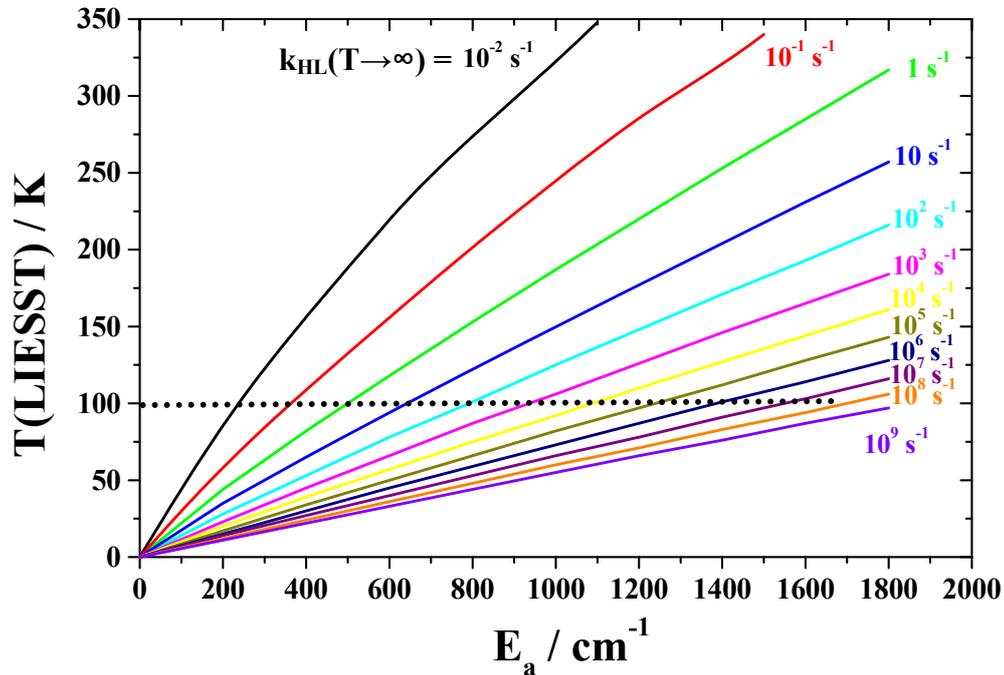


Figure II. 31 : Corrélation entre  $T(\text{LIESST})$ ,  $E_a$  et  $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$ .

### II.3.5. Conclusion

Grâce à ces simulations, nous avons déterminé l'influence de chaque paramètre cinétique sur le  $T(\text{LIESST})$ . Une relation analytique entre le  $T(\text{LIESST})$ , l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel a été établie. Il apparaît au travers des résultats expérimentaux relatifs à la série  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  que  $E_a$  et  $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$  augmentent avec la dilution (tableau II.13) par conséquent leurs effets sur le  $T(\text{LIESST})$  se compensent et n'engendrent pas de variation du  $T(\text{LIESST})$ . En revanche,  $E_a^*$  diminue au fur et mesure de la dilution pour s'annuler pour les fortes dilutions. Ceci engendre une légère augmentation du  $T(\text{LIESST})$  et justifierait à elle seule une augmentation du  $T(\text{LIESST})$  de 6 K entre le composé pur  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  et le composé le plus dilué  $[\text{Fe}_{0,11}\text{Zn}_{0,89}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ , comme illustré par la simulation rapportée à la figure II.30-d. Bien entendu entre le composé pur et le composé dilué,  $T_{1/2}$  décroît et par conséquent, la variation du  $T(\text{LIESST})$  peut en être également légèrement affectée.

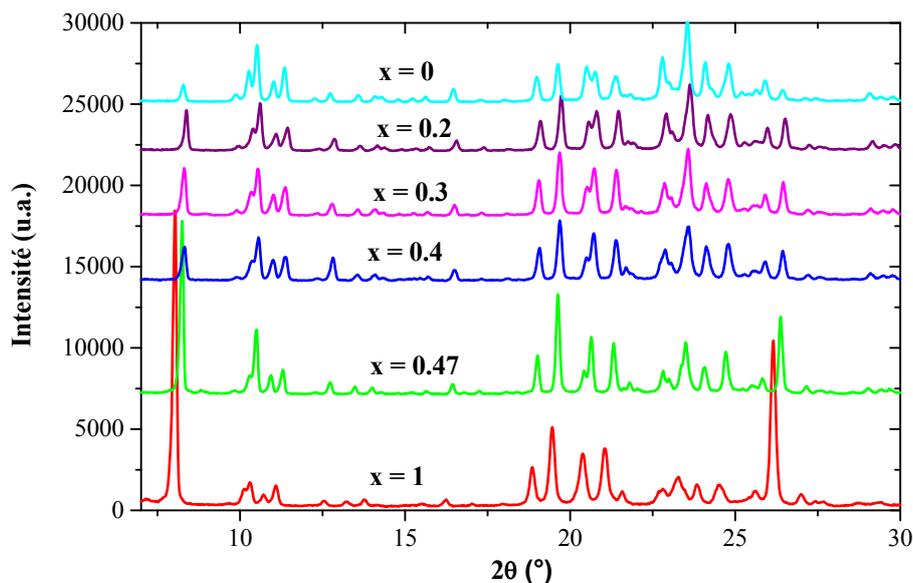
En résumé, nous constatons que pour les séries  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  et  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ , le  $T(\text{LIESST})$  ne varie que très peu avec la dilution. Dans le premier

cas,  $E_a$  et  $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$  ne varient pas avec la dilution alors que dans le second, ces deux paramètres augmentent avec la dilution. La faible augmentation du  $T(LIESST)$ , dans les deux cas, semble être due à une perte de coopérativité engendrée par la dilution. Afin d'avancer dans cette compréhension, nous avons entrepris une étude comparative des effets de la dilution sur les paramètres cinétiques des séries  $[Fe_xMn_{1-x}(bpp)_2](NCSe)_2$  ( $M = Mn, Ni$ ).

### II.3.6. La série mixte $[Fe_xMn_{1-x}(bpp)_2](NCSe)_2$

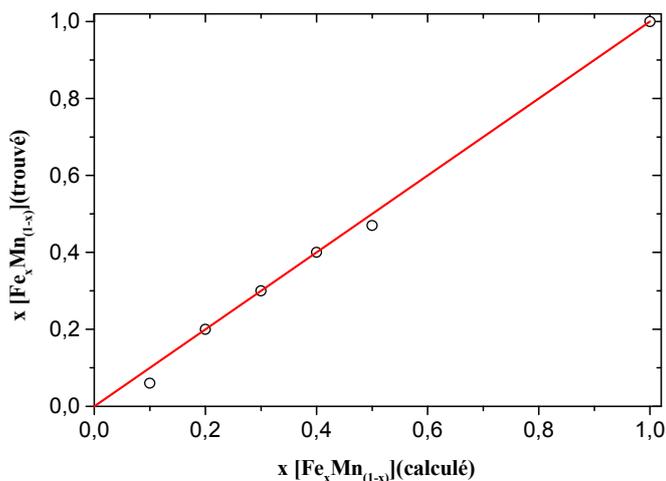
#### a) Etudes cristallographiques et analyses quantitatives

L'étude par diffraction des rayons X de la série mixte  $[Fe_xMn_{1-x}(bpp)_2](NCSe)_2$  rapportée à la figure II.32, montre que, d'une part les composés purs  $[Fe(bpp)_2](NCSe)_2$  et  $[Mn(bpp)_2](NCSe)_2$  et les espèces mixtes  $[Fe_xMn_{1-x}]$  d'autre part sont tous isomorphes.



**Figure II. 32 :** *Diffractogrammes X sur poudre à 293 K pour la série de complexes  $[Fe_xMn_{1-x}(bpp)_2](NCSe)_2$ .*

Les résultats de microanalyse par spectroscopie X ont permis de déterminer le facteur de dilution  $x$ . La figure II.33 montre la variation des valeurs de  $x$  obtenues à partir des résultats de microanalyse en fonction des valeurs attendues. Ces deux valeurs sont en très bon accord. Les résultats du dosage des éléments légers, C, H, N, S par analyse centésimale sont regroupés dans l'annexe 2.



**Figure II. 33 :** Facteur de dilution obtenu en fonction du facteur de dilution attendu pour la série de complexes  $[Fe_xMn_{1-x}(bpp)_2](NCSe)_2$ .

## b) Propriétés magnétiques

Les valeurs de  $\chi_M^{\text{exp}} T$ , expérimentalement mesurées à température ambiante sont, respectivement, de  $3,03 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $4,36 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour les composés purs  $[Fe(bpp)_2](NCSe)_2$  et  $[Mn(bpp)_2](NCSe)_2$ . Les produits  $\chi_M^{\text{exp}} T$  des espèces diluées  $[Fe_xMn_{1-x}]$  ont été également mesurées (Tableau II.10). Les résultats expérimentaux montrent que ce produit  $\chi_M^{\text{exp}} T$  augmente avec la dilution à cause de la contribution paramagnétique de l'ion Mn(II) ( $d^5$ ,  $S = 5/2$ ). Cette augmentation est observée à la fois à haute température où les ions Fe(II) sont dans l'état HS et à basse température où les ions Fe(II) sont dans l'état BS. Le produit  $\chi_{\text{exp}} T$  représente donc la somme des contributions magnétiques des ions Fe(II) et Mn(II) (éq.II.2). Par conséquent, le produit  $\chi_M^{\text{Fe}} T$  relatif à une mole de [Fe] peut être déduit de  $\chi_M^{\text{exp}} T$  (éq.II.3). Finalement, la fraction HS,  $\gamma_{\text{HS}}$ , qui est directement proportionnelle à  $\chi_M^{\text{Fe}} T$  peut être exprimée selon l'équation (II.4). La figure II.34 présente l'évolution de  $\chi_M^{\text{Fe}} T$  et de la fraction HS,  $\gamma_{\text{HS}}$ , des composés mixtes  $[Fe_xMn_{1-x}(bpp)_2](NCSe)_2$  en fonction de la température. La température de transition de spin,  $T_{1/2}$ , a été définie comme étant la température pour laquelle  $\gamma_{\text{HS}} = (1-r_{\text{HS}})/2$ , avec  $r_{\text{HS}}$  le résidu paramagnétique à basse température (50K). La figure II.35 rapporte l'évolution de la température de transition en fonction du facteur de dilution.

x	$T_{1/2\downarrow}$ (K)	$T_{1/2\uparrow}$ (K)	$\Delta T$ (K)	$\chi_M^{\text{exp}} T_{\text{HS}}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ )	$\chi_M^{\text{Fe}} T_{\text{HS}}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ )
1	231	233	2	3,03	3,03
0,47	150	150	0	3,73	1,42
0,4	130	130	0	3,84	1,21
0,3	118	118	0	3,96	0,91
0,2	105	105	0	4,09	0,61
0,1	HS	/	/	4,18	0,18
0	HS	/	/	4,36	0

Tableau II. 10 : Température de transition de spin en mode refroidissement [ $T_{1/2\downarrow}$ ] et mode chauffage [ $T_{1/2\uparrow}$ ], largeur de l'hystérèse thermique [ $\Delta T$ ], valeurs de  $\chi_M^{\text{exp}} T$  et de  $\chi_M^{\text{Fe}} T$  à température ambiante pour les complexes  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}]$ .

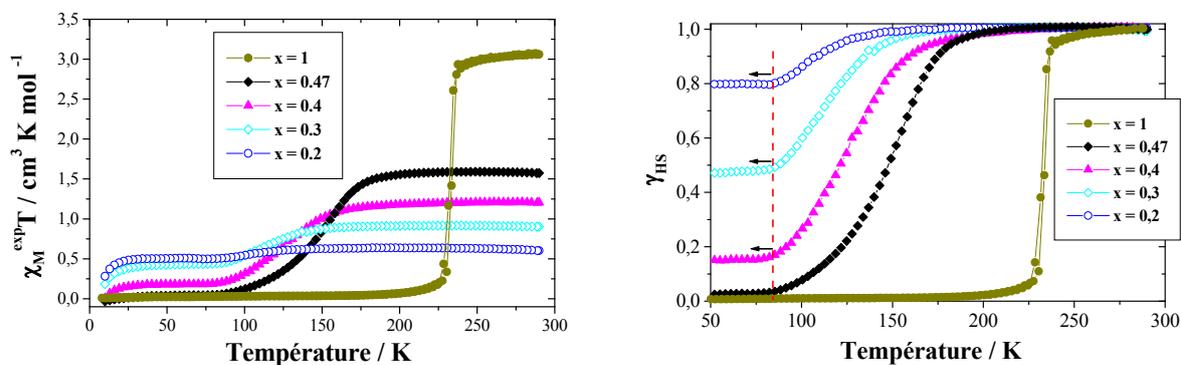


Figure II. 34 : Evolution en fonction de la température du produit  $\chi_M^{\text{Fe}} T$  (à gauche) et de la fraction HS,  $\gamma_{\text{HS}}$  (à droite) pour différentes valeurs de  $x$ . Résultats relatifs aux complexes mixtes  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}(\text{bpp})](\text{NCSe})_2$ .

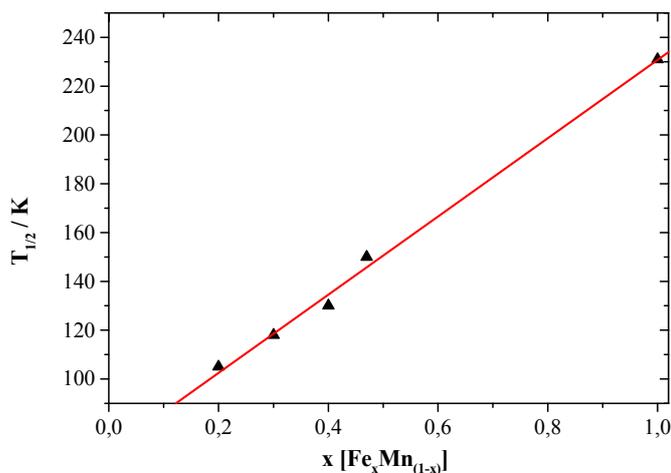


Figure II. 35 : Evolution de  $T_{1/2}$  en fonction de  $x$ .

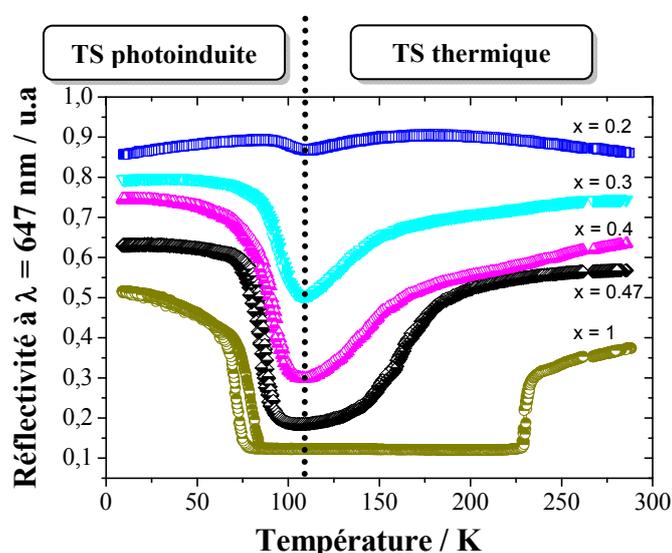
Le tableau II.10 et les figures II.34 et II.35 montrent que pour la série  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ , une diminution de la valeur du facteur de dilution  $x$  conduit à des transitions de plus en plus graduelles, un déplacement linéaire de la température de transition vers les basses températures et une apparition d'une fraction résiduelle HS à basse température pour des valeurs de  $x < 0,5$ .

Nous retrouvons là encore, les tendances générales des effets de la dilution rapportées dans la littérature (*Gütlich, 1978 ; Ganguli, 1982 ; Martin, 1994 ; Constant-Machado, 1996 ; Baldé, 2008*).

Le déplacement de la température de transition vers les basses températures et l'apparition d'un résidu HS à basse température s'explique de la même façon que pour la série  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  évoquée précédemment. En effet, il est bien connu que les rayons ioniques du Fe(II) et du Mn(II) varient dans le sens suivant:  $r(\text{Mn}^{2+})$  ( $r = 83 \text{ pm}$ )  $>$   $r(\text{Fe}_{\text{HS}}^{2+})$  ( $r = 78 \text{ pm}$ )  $>$   $r(\text{Fe}_{\text{BS}}^{2+})$  ( $r = 61 \text{ pm}$ ) (*Shannon, 1976*). Le Mn(II) étant donc plus volumineux que le Fe(II) HS, il en résulte qu'il favorise la stabilisation de l'état HS d'où le déplacement de la température de transition vers les basses températures, ainsi que l'absence de résidu BS à haute température et la présence de résidu HS à basse température pour les composés les plus dilués ( $x < 0,5$ ).

### c) Propriétés optiques

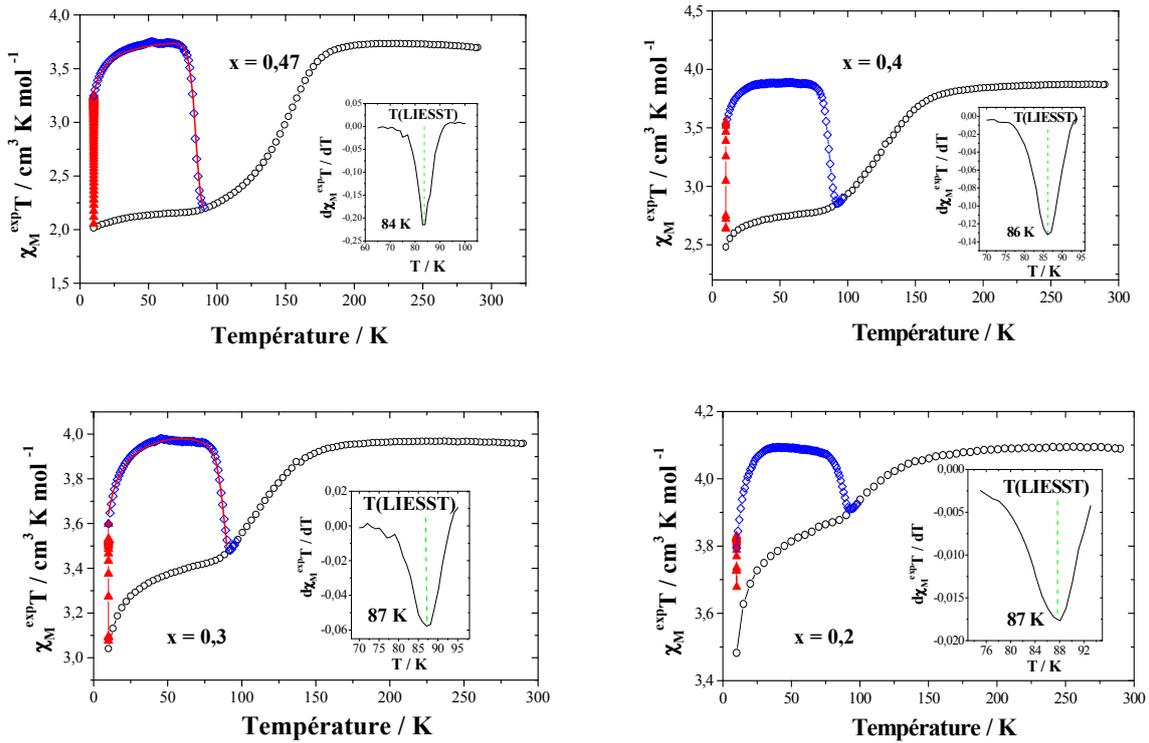
La figure II.36 rapporte les variations de réflectivité en fonction de la température à 647 nm pour la série  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ . Ce résultat est identique à celui obtenu pour la série de complexes mixtes  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  à savoir : une perte progressive de la coopérativité au fur et à mesure que la dilution augmente, ce qui se traduit par un rétrécissement puis une disparition du LITH pour les fortes dilutions. Rappelons que l'origine physique du LITH est attribuée à la compétition entre l'irradiation (population) et la relaxation (dépopulation) de l'état HS (Desaix, 1998).



**Figure II. 36 :** Evolution de l'intensité réfléchie ( $\lambda = 647 \text{ nm}$ ) en fonction de la température pour la série  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}]$ .

### d) Propriétés photomagnétiques

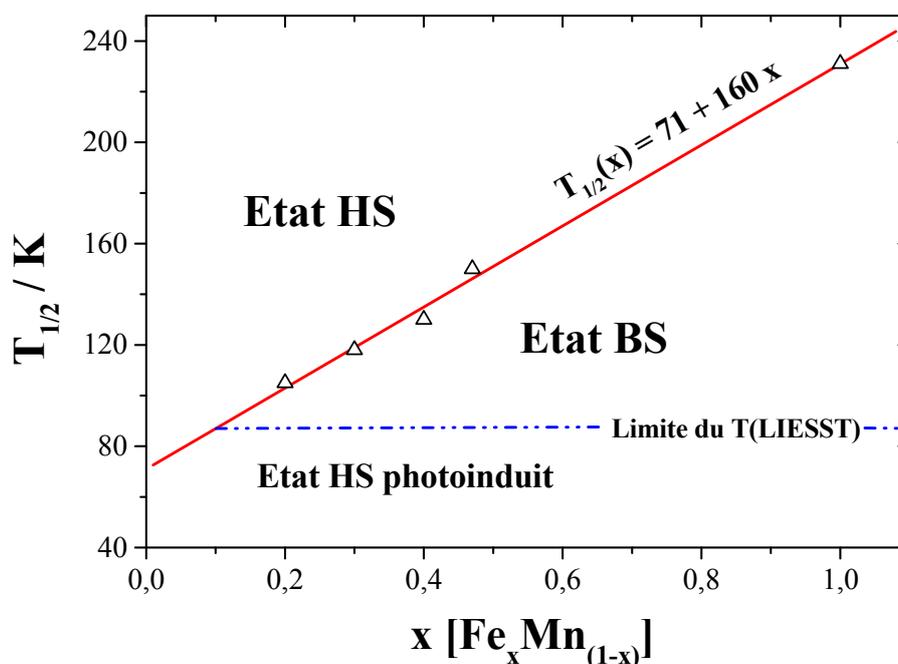
La figure II.37 rapporte les propriétés magnétiques et photomagnétiques de la série  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}]$ . La valeur du produit  $\chi_M^{\text{exp}} T$  atteinte après irradiation est identique à celle enregistrée à température ambiante pour tous les composés suggérant une population complète de l'état HS.



**Figure II. 37 :** Propriétés magnétiques et photomagnétiques pour la série  $[Fe_xMn_{1-x}]$ ; (o) mesure au cours du cycle thermique, ( $\blacktriangle$ ) pendant l'irradiation à 647 nm et à 10 K, ( $\diamond$ ) mesure expérimentale et (—) simulée du T(LIESST).

Les valeurs de T(LIESST) pour la série  $[Fe_xMn_{1-x}]$  ( $0,2 \leq x \leq 1$ ) sont listées dans le tableau II.11. Pour les composés les plus dilués ( $x \leq 0,1$ ), les valeurs de T(LIESST) n'ont pu être déterminées car ces composés restent HS sur toute la gamme de température. Pour tous les systèmes dilués, la valeur du T(LIESST) reste pratiquement constante et proche de 86 K. Signalons que dans cette série, le déplacement de la température de transition vers les basses températures est si important qu'il devient possible d'entrevoir la rencontre entre  $T_{1/2}$  et T(LIESST) pour les fortes dilutions. En effet, nous venons d'indiquer que  $T_{1/2}$  décroît linéairement avec le facteur de dilution,  $x$ . Cette décroissance obéit à la relation  $T_{1/2} = 71 + 160 x$ . Ainsi, si l'on considère la valeur limite T(LIESST) de 86 K, la rencontre avec  $T_{1/2}$  est attendue pour  $x = 0,1$  (figure.II.38). Par extension, il est attendu théoriquement que tous les composés dilués à plus 90% de Mn(II) ( $x \leq 0,1$ ) soient HS sur toute la gamme de température en raison de cette rencontre entre la région de métastabilité photo-induite (de longue durée de vie) et la région thermo-induite stable. Cette prédiction est validée par les résultats expérimentaux obtenus pour le composé  $[Fe_{0,1}Mn_{0,9}(bpp)_2](NCSe)_2$  qui reste HS sur toute la gamme de température. La figure II.38 présente la rencontre de T(LIESST) et de  $T_{1/2}$

et résume les limites entre les différentes zones HS, BS et HS photo-induite. Signalons que ce diagramme n'est pas un diagramme de phase car il mélange des notions statiques à l'équilibre (état HS, BS) et hors équilibre (HS photo-induit). Il est surtout à caractère pédagogique.



**Figure II. 38 :** Evolution de  $T_{1/2}$  en fonction de  $x$ , Limite du  $T(LIESST)$  et définition des différentes zones de stabilité et de métastabilité. Résultats relatifs à la série  $[Fe_xMn_{1-x}]$ .

Si l'on considère maintenant l'influence de la dilution sur le  $T(LIESST)$ , là encore, dans cette série, en dépit d'une forte variation de  $T_{1/2}$ , la température de photo-inscription reste inchangée.

Les cinétiques de relaxation HS→BS des complexes mixtes  $[Fe_xMn_{1-x}(bpp)_2](NCSe)_2$  ( $x = 0,47, 0,3$ ) ont été enregistrées et paramétrées. Les figures II.39 et II.40 présentent les cinétiques de relaxation à différentes températures et la représentation d'Arrhénius pour chaque composé. Le profil des cinétiques de relaxation suit un comportement de type exponentielle étirée suggérant une faible coopérativité de ces systèmes dilués. Ceci est cohérent avec les propriétés magnétiques (transition de spin graduelle) et optiques (disparition progressive de l'hystérésis LITH). Les divers paramètres cinétiques ( $E_a$ ,  $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$  et  $E_a^*$ ) issus de la modélisation des cinétiques de relaxation sont rassemblés dans le tableau II.11.

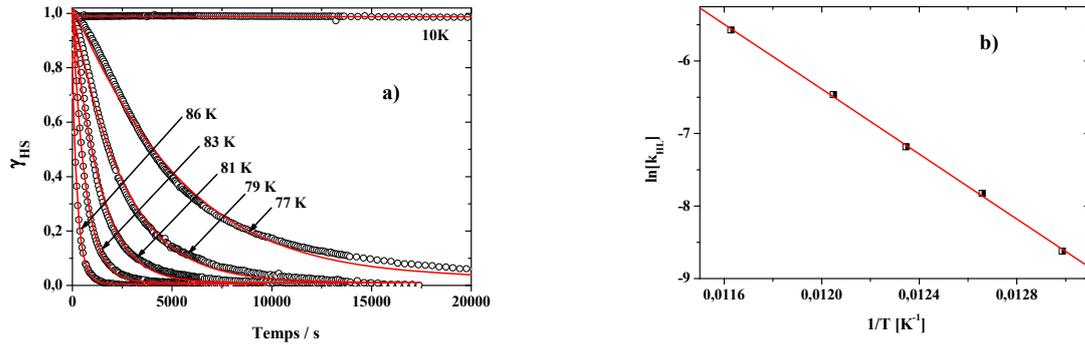


Figure II. 39 : a) Cinétiques de relaxation expérimentales; b) Variation de  $\ln[k_{HL}]$  en fonction de l'inverse de la température pour le composé  $[Fe_{0,47}Mn_{0,53}(bpp)_2](NCSe)_2$ .

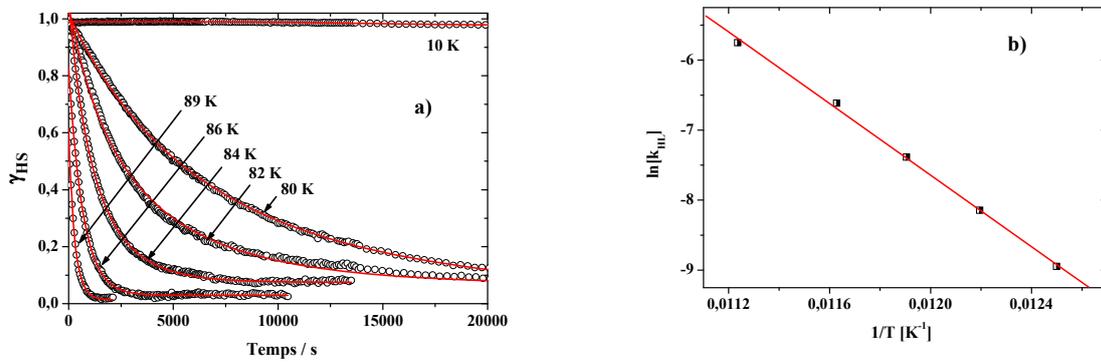


Figure II. 40 : a) Cinétiques de relaxation expérimentales; b) Variation de  $\ln[k_{HL}]$  en fonction de l'inverse de la température pour le composé  $[Fe_{0,3}Mn_{0,7}(bpp)_2](NCSe)_2$ .

Composés	$E_a$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\sigma(E_a)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$k_{HL}(T \rightarrow \infty)$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_{HL}(T \rightarrow 0)$ [s <sup>-1</sup> ]	$E_a^*$ [cm <sup>-1</sup> ]	T(LIESST) [K]
$[Fe(bpp)_2](NCSe)_2$	1190	27	$7,2 \cdot 10^6$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	130	75
$[Fe_{0,47}Mn_{0,53}(bpp)_2](NCSe)_2$	1560	25	$9,4 \cdot 10^8$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	4	84
$[Fe_{0,4}Mn_{0,6}(bpp)_2](NCSe)_2$	/	/	/	/	/	86
$[Fe_{0,3}Mn_{0,7}(bpp)_2](NCSe)_2$	1775	42	$9,7 \cdot 10^9$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	0	87
$[Fe_{0,2}Mn_{0,8}(bpp)_2](NCSe)_2$	/	/	/	/	/	87

Tableau II. 11 : Paramètres thermodynamiques et valeurs du T(LIESST) de la série de complexe  $[Fe_xMn_{1-x}(bpp)_2](NCSe)_2$ .

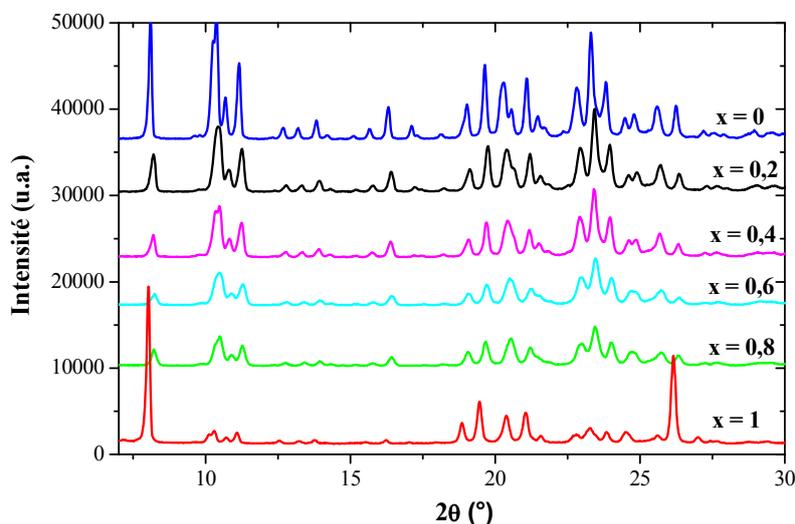
Les résultats du tableau II.11 semblent confirmer ceux obtenus pour la série  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  à savoir une augmentation de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel avec la dilution. Il semblerait que la faible variation du T(LIESST) enregistrée avec la dilution soit le résultat de la diminution progressive de  $E_a^*$ . Ainsi, on observe une augmentation du T(LIESST) avec la dilution croissante jusqu'à la perte totale de la coopérativité ( $E_a^* = 0 \text{ cm}^{-1}$ ), valeur à partir de laquelle T(LIESST) reste constant même pour des taux de dilution supérieurs (tableau II.11).

Afin de valider cette tendance, nous avons décidé de considérer l'effet de la dilution pour un ion métallique de volume plus petit que le Fe(II) HS. Notre choix s'est porté sur l'ion Ni(II).

### II.3.7. La série mixte $[\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$

#### a) Etudes cristallographiques et analyses quantitatives

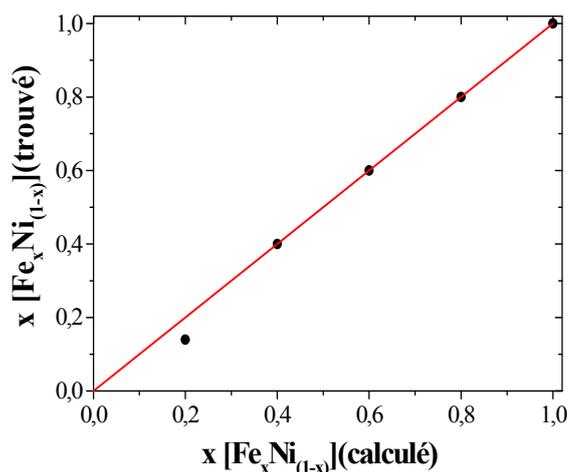
L'isostructuralité des composés de la série mixte  $[\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  a été vérifiée par comparaison des spectres de diffraction des rayons X sur poudre (figure II.41).



**Figure II. 41 :** *Diffraction X sur poudre à 293 K pour la série de complexes  $[\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ .*

Les résultats du dosage des éléments légers, C, H, N, S par analyse centésimale sont regroupés dans l'annexe 2. Le facteur de dilution x a été soigneusement déterminé à partir des

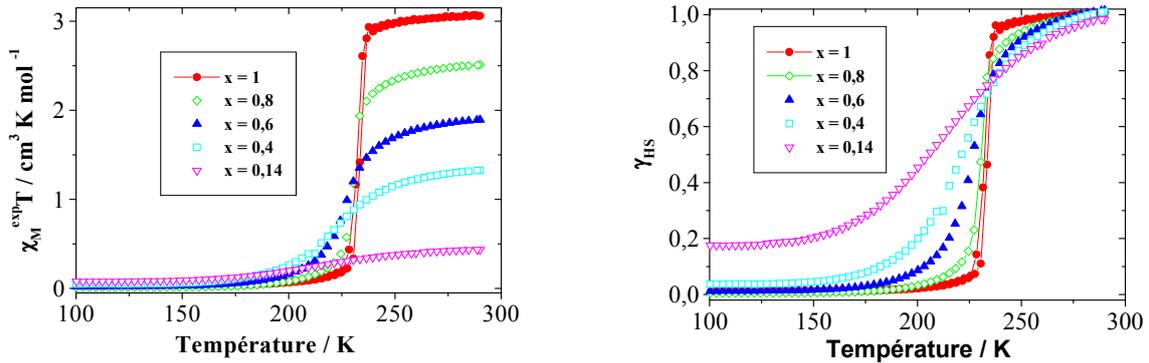
résultats de microanalyse par spectroscopie X . La figure II.42 montre la variation des valeurs de  $x$  obtenues à partir des résultats de microanalyse en fonction des valeurs attendues (quantités relatives des sels mis en solution). Ces deux valeurs sont en très bon accord, aucune divergence n'est observée.



**Figure II. 42 :** Facteur de dilution obtenu en fonction du facteur de dilution attendu pour la série de complexes  $[Fe_xNi_{1-x}(bpp)_2](NCSe)_2$ .

### b) Propriétés magnétiques

Les courbes expérimentales relatives au comportement magnétique des complexes mixtes  $[Fe_xNi_{1-x}(bpp)_2](NCSe)_2$  sont présentées sur la figure II.43. Les valeurs de  $\chi_M^{\text{exp}} T$ , expérimentalement mesurées à température ambiante sont, respectivement, de  $3,03 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour les composés purs  $[Fe(bpp)_2](NCSe)_2$  et  $[Ni(bpp)_2](NCSe)_2$ . Les produits  $\chi_M^{\text{exp}} T$  des espèces diluées  $[Fe_xNi_{1-x}]$  ont été également mesurées (Tableau II.12). Les résultats expérimentaux montrent que ce produit  $\chi_M^{\text{exp}} T$  diminue avec la dilution à haute température et augmente à basse température à cause de la contribution paramagnétique de l'ion Ni(II) ( $d^8$ ,  $S = 1$ ). Rappelons qu'à haute température les ions Fe(II) sont dans l'état HS et à basse température, ils sont dans l'état BS. La figure II.44 rapporte l'évolution de la température de transition en fonction du facteur de dilution.



**Figure II. 43 :** Evolution en fonction de la température du produit  $\chi_M^{Fe} T$  (à gauche) et de la fraction HS,  $\gamma_{HS}$  (à droite) pour différentes valeurs de  $x$ . Résultats relatifs aux complexes mixtes  $[Fe_x Ni_{1-x}(bpp)_2](NCSe)_2$ .

x	$T_{1/2\downarrow}$ (K)	$T_{1/2\uparrow}$ (K)	$\Delta T$ (K)	$\chi_M^{exp} T_{HS}$	$\chi_M^{exp} T_{BS}$	$\chi_M^{Fe} T_{HS}$
				( $cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot K$ )	( $cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot K$ )	( $cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot K$ )
1	231	233	2	3,03	0,01	3,03
0,8	229	229	0	2,69	0,19	2,51
0,6	226	226	0	2,24	0,37	1,89
0,4	221	221	0	1,86	0,58	1,32
0,14	214	214	0	1,35	0,99	0,43
0		HS	/	1	1	0

**Tableau II. 12 :** Température de transition de spin en mode refroidissement [ $T_{1/2\downarrow}$ ] et mode chauffage [ $T_{1/2\uparrow}$ ], largeur de l'hystérésis thermique [ $\Delta T$ ], valeurs de  $\chi_M^{exp} T$  à température ambiante et à basse température, valeurs de  $\chi_M^{Fe} T$  à température ambiante pour les complexes  $[Fe_x Ni_{1-x}]$ .

Une analyse fine des résultats magnétiques des composés  $[Fe_x Ni_{1-x}(bpp)_2](NCSe)_2$  regroupés dans le tableau II.12 et sur les figures II.43 et II.44 montre que la tendance est globalement identique à celle observée pour la série  $[Fe_x Mn_{1-x}(bpp)_2](NCSe)_2$  et confirment, là encore, les résultats rapportés dans la littérature pour d'autres systèmes (Gütlich, 1978 ;

Ganguli, 1982 ; Martin, 1994 ; Constant-Machado, 1996 ; Baldé, 2008) ; à savoir que  $T_{1/2}$  diminue avec l'effet de dilution.

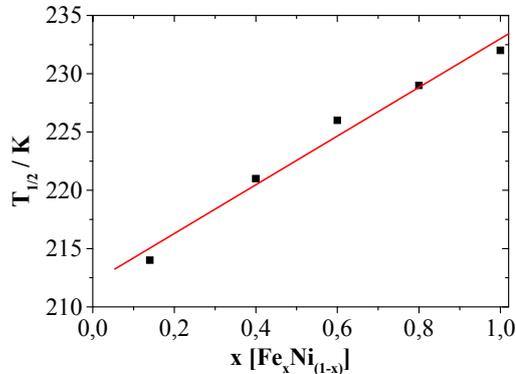


Figure II. 44 : Evolution de  $T_{1/2}$  en fonction de  $x$ .

Signalons par ailleurs que le déplacement de la température de transition vers les basses températures est moins important dans la série  $[\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}]$  que dans celle  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}]$  pour des dilutions comparables, en accord avec la taille de l'ion métallique considéré.

### c) Propriétés photo-induites

La figure II.45 présente le suivi du signal de réflectivité optique lors de la descente et de la montée en température à 647 nm pour la série  $[\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ . Nous observons à l'identique des séries mixtes  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  et  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  une photo-excitation quantitative avec une perte progressive de l'influence de la coopérativité (disparition du LITH) pour les fortes dilutions.

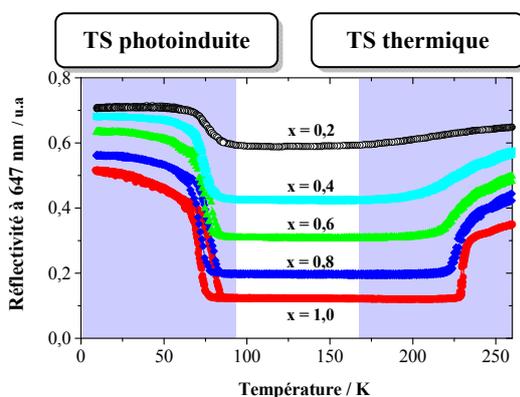
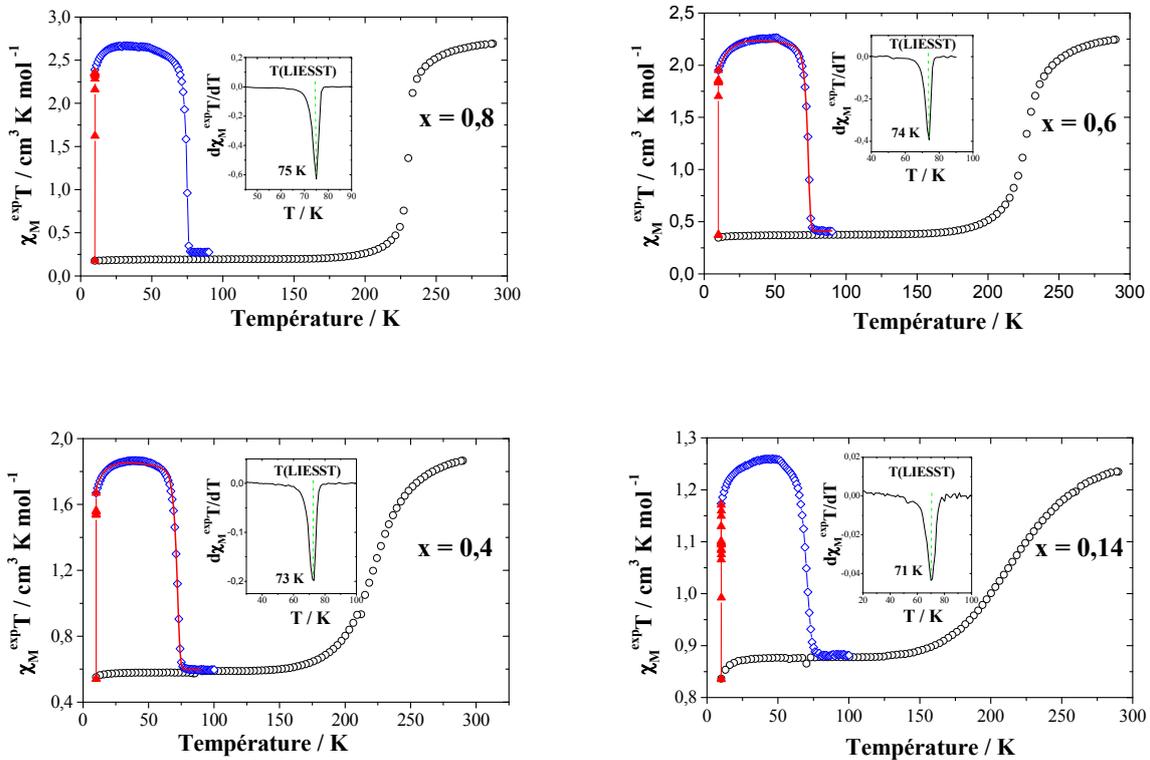


Figure II. 45 : Evolution de l'intensité réfléchie ( $\lambda = 647 \text{ nm}$ ) en fonction de la température pour la série  $[\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}]$ .

L'étude des propriétés photomagnétiques réalisée à  $\lambda = 647 \text{ nm}$  est rapportée sur la figure II. 46. Le tableau II.13 collecte l'ensemble des données T(LIESST) des systèmes dilués.

Cette étude confirme que l'effet de dilution n'affecte que très peu le T(LIESST). Simplement, il est intéressant de constater qu'à l'opposé des séries  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  et  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  où le T(LIESST) augmentait sensiblement, dans la série  $[\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  il diminue légèrement. La différence de rayon ionique entre l'ion hôte et l'ion Fe(II) HS ou BS pourrait bien être à l'origine de cette observation : à savoir lorsque la taille de l'ion hôte est inférieure à celle de l'ion Fe(II) HS ou BS, le T(LIESST) est sensiblement déplacé vers les basses températures, tandis que si la taille de l'ion hôte est supérieure à celle de l'ion Fe(II) HS alors le T(LIESST) est légèrement déplacé vers les hautes températures. Nous reviendrons sur ce point particulier lors de la discussion générale dans le chapitre II.4.



**Figure II. 46 :** Propriétés magnétiques et photomagnétiques pour la série  $[\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}]$  ; (o) mesure au cours du cycle thermique, ( $\blacktriangle$ ) pendant l'irradiation à 647 nm et à 10 K, ( $\diamond$ ) mesure expérimentale et (—) simulée du T(LIESST).

Les figures II.47 et II.48 présentent les cinétiques de relaxation HS→BS et la représentation d'Arrhénius. Les cinétiques ont été paramétrées à l'aide d'un traitement sigmoïdal. Les paramètres thermodynamiques obtenus sont regroupés dans le tableau II.13.

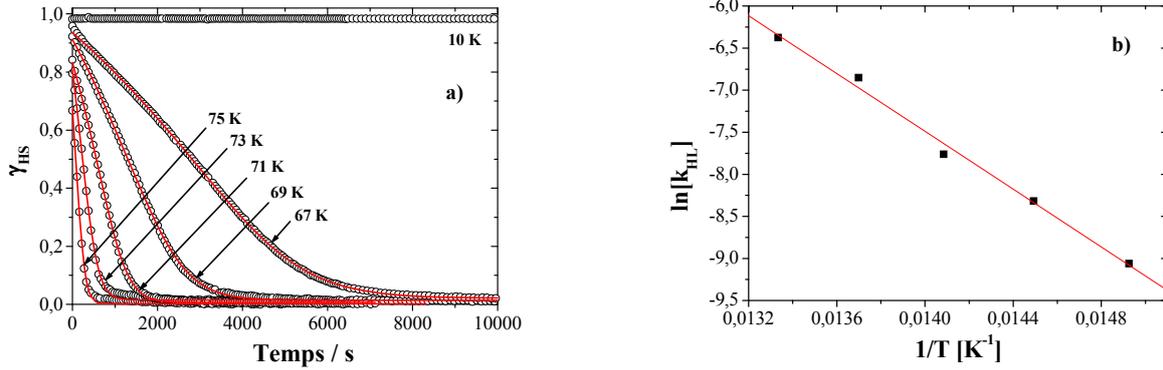


Figure II. 47 : a) Cinétiques de relaxation expérimentales; b) Variation de  $\ln[k_{HL}]$  en fonction de l'inverse de la température pour le composé  $[\text{Fe}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ .

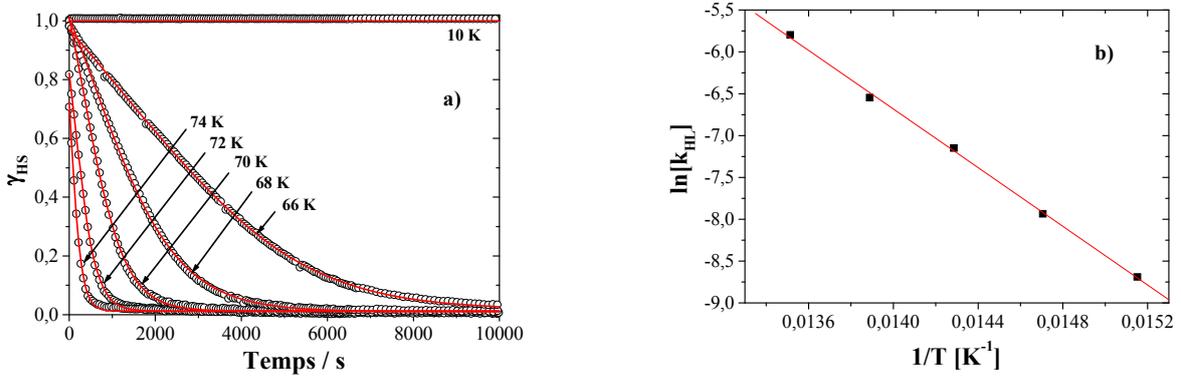


Figure II. 48 : a) Cinétiques de relaxation expérimentales; b) Variation de  $\ln[k_{HL}]$  en fonction de l'inverse de la température pour le composé  $[\text{Fe}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ .

Composés	$E_a$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\sigma(E_a)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$k_{HL}(T \rightarrow \infty)$ [s <sup>-1</sup> ]	$k_{HL}(T \rightarrow 0)$ [s <sup>-1</sup> ]	$E_a^*$ [cm <sup>-1</sup> ]	T(LIESST) [K]
$[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$	1190	27	$7,2 \cdot 10^6$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	130	75
$[\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$	/	/	/	/	/	75
$[\text{Fe}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$	1194	57	$1,5 \cdot 10^7$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	100	74
$[\text{Fe}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$	1210	24	$5,6 \cdot 10^7$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	55	73
$[\text{Fe}_{0,14}\text{Ni}_{0,86}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$	/	/	/	/	/	71

Tableau II. 13 : Paramètres thermodynamiques et valeurs du T(LIESST) de la série de complexe  $[\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ .

Les résultats relatifs à la série  $[\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}]$  révèlent que l'énergie d'activation,  $E_a$ , ne varie presque pas au cours de la dilution contrairement à la constante de vibration,  $k_{\text{HL}} (T \rightarrow \infty)$ , qui augmente légèrement avec la dilution. Quant au facteur de coopérativité,  $E_a^*$ , il diminue logiquement avec  $x$  (dilution croissante). Ceci confirme une fois de plus que la dilution conduit à une perte progressive de la coopérativité par éloignement des sites de Fe(II).

### **II.3.8. Conclusion**

Dans cette partie purement expérimentale, nous avons collecté différents types de résultats expérimentaux relatifs aux effets de la dilution. Les différentes techniques de caractérisation utilisées ont fourni des renseignements concernant l'évolution en fonction du facteur de dilution, des propriétés magnétiques, optiques et photomagnétiques. Le suivi de la transition de spin thermique et de la transition de spin photo-induite a été réalisé par susceptibilité magnétique et par réflectivité optique. Cette étude a confirmé les résultats historiquement connus (perte progressive de la coopérativité, déplacement de la température de transition vers les basses températures et apparition éventuelle de fractions résiduelles à basse et/ou haute température à mesure de la dilution). L'étude photomagnétique a été systématiquement réalisée et divers  $T(\text{LIESST})$  et paramètres thermodynamiques ont été déterminés. La pertinence de ces paramètres cinétiques déduits des études des relaxations HS $\rightarrow$ BS des différents matériaux présentés dans ce chapitre a été prouvée par simulation du  $T(\text{LIESST})$ .

Les effets de la dilution ont été étudiés dans deux familles de complexes  $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  ( $M = \text{Zn}, \text{Cd}$ ) et  $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  ( $M = \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Ni}$ ). Ces résultats ont fait l'objet de deux publications écrites (*Baldé et al., Dalton. Trans. 2008 ; Baldé et al., Inorg. Chim. Act. 2008*) et de cinq communications orales et par affiches. Une interprétation globale de tous ces résultats est proposée au chapitre II. 4.

## II.4. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION

Nous avons opté ici pour une analyse et une interprétation globale des différents résultats expérimentaux relatifs aux effets de la dilution. Dans cette partie, nous avons présenté les effets de la dilution sur les propriétés magnétiques et photomagnétiques des séries de complexes mononucléaires mixtes et isomorphes  $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$ ) et  $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Ni}$ ). Nous développons dans ce chapitre une analyse comparative et une interprétation compatible avec l'ensemble des résultats expérimentaux.

### II.4.1. Effets de la dilution sur les propriétés magnétiques

Le premier effet de la dilution est sans doute la perte progressive du caractère coopératif des transitions de spin du fait de l'inhibition des interactions responsables de la coopérativité. Ceci est dû à l'éloignement progressif des sites présentant une transition de spin. L'influence de la taille de l'ion hôte sur ces effets a déjà été décrite par Hendrickson *et al.*, Gutlich *et al.*, et Martin *et al.* (Haddad, 1980, 1981 ; Hendrickson, 1981 ; Gutlich, 1978 ; Martin, 1994). En d'autres termes, les ions plus volumineux que les ions Fe(II) HS stabilisent l'état HS et favorisent l'apparition de fractions résiduelles HS à basse température. A l'opposé, les ions de plus petits volumes c'est-à-dire de tailles semblables aux ions Fe(II) BS entraînent la stabilisation de l'état de plus petit volume (état BS) et une éventuelle fraction BS à haute température. Dans les deux cas, on assiste à une apparition de fraction résiduelle dont l'importance est liée à la différence entre les rayons ioniques du Fe(II) et l'ion hôte.

Le second effet de la dilution est consécutif à la stabilisation d'une forme de spin par rapport à l'autre induisant ainsi un déplacement de la température de transition vers les basses températures lorsque la forme HS est stabilisée et un déplacement vers les hautes températures quand la forme BS est stabilisée. Là encore, la taille de l'ion métallique considéré pour la dilution joue un rôle essentiel. La figure II.49 compare les rayons ioniques des différentes espèces utilisées dans ce mémoire.

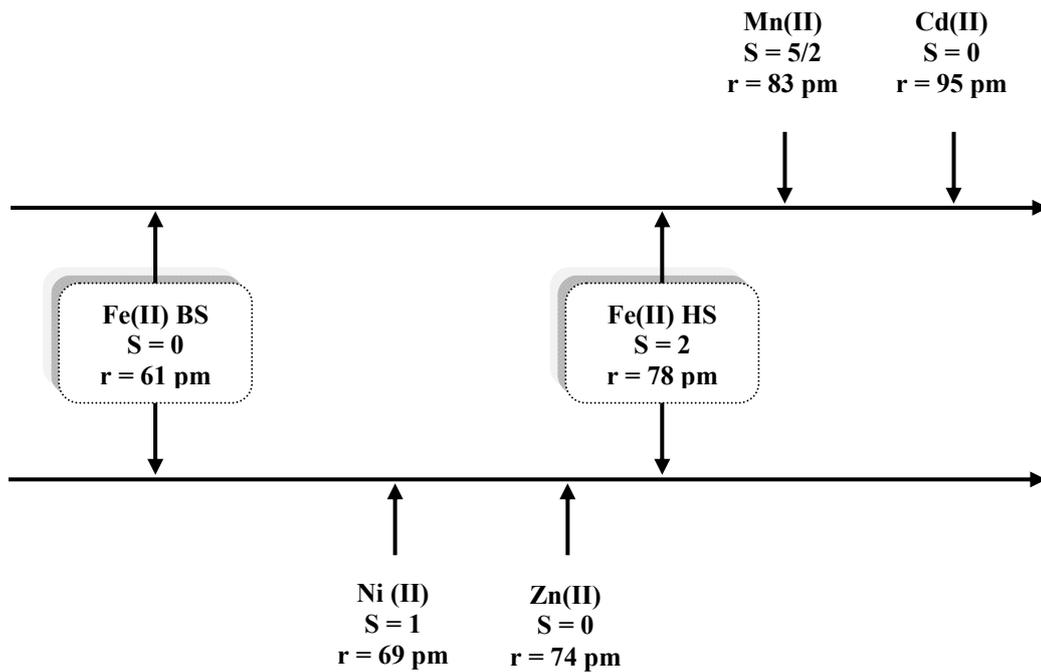


Figure II. 49 : Comparaison des rayons ioniques des différents ions métalliques utilisés.

En appliquant le raisonnement précédent aux différents ions indiqués sur la figure II.42, il en ressort que:

- Si l'ion hôte est le Ni(II), le fait que la différence entre les rayons ioniques du Fe(II) HS et du Ni(II) est de 9 pm et que celle entre les rayons ioniques du Fe(II) BS et du Ni(II) est de 8 pm conduit à une neutralisation des effets de stabilisation qui sont ici d'amplitude identique. Le Ni(II) a donc un effet neutre. Par conséquent aucune fraction résiduelle n'est attendue pour les séries  $[\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}]$  tant à haute température qu'à basse température, hormis les composés fortement dilués. Les résultats expérimentaux de la série  $[\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  confirment cette analyse.
- Si les ions hôtes sont les Cd(II) et Mn(II), la différence entre les rayons ioniques des Fe(II) HS et Cd(II) et entre les Fe(II) HS et Mn(II) sont, respectivement, de 17 et 5 pm. La différence entre les rayons ioniques des Fe(II) BS et Cd(II) et entre les Fe(II) BS et le Mn(II) est quant à elle respectivement, de 34 pm et de 22 pm. Par conséquent, les deux ions hôtes tendent à stabiliser la forme HS et il est anticipé une fraction résiduelle HS à basse température. Ceci est en parfait accord avec les

résultats magnétiques relatifs aux séries  $[\text{Fe}_x\text{Cd}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  et  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ .

- Si l'ion hôte est le Zn(II), le même raisonnement peut s'appliquer et on assiste à une stabilisation de l'état HS. L'amplitude entre les rayons ioniques du Fe(II) HS et du Zn(II) (4 pm) prévaut sur celle entre les rayons ioniques du Fe(II) BS et du Zn(II) (13 pm). Toutefois, dans ce cas on peut s'attendre à un effet plus faible que celui observé pour le Mn et Cd. Là encore, les résultats expérimentaux des séries  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  et  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  confirment cette prédiction.

En résumé, notre raisonnement à partir des rayons ioniques permet d'expliquer parfaitement les résultats expérimentaux rapportés dans ce manuscrit ; reste à savoir s'il s'applique à tous les systèmes dilués.

Si l'on considère par exemple la série  $[\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  rapportée par Ganguli *et al.* et représentée à la figure I.19. D'après notre raisonnement, les ions Co(II) stabiliseraient l'état HS et pourtant les résultats magnétiques montrent une présence de fractions résiduelles HS à basse température et BS à haute température. On pourrait expliquer cet écart à notre raisonnement en admettant que la taille de la maille des complexes de Co(II) est plus petite que celle des complexes de Fe(II). De ce fait, la pression exercée par les complexes de Co(II) force un certain pourcentage de complexes de Fe(II) à rester dans l'état BS à température ambiante, d'où l'apparition des résidus BS à haute température. Une telle hypothèse fut déjà émise par Hendrickson *et al.* (Haddad, 1980) et Martin *et al.* (Martin, 1994) pour justifier les effets de la dilution de complexes de Fe(III) par des ions Co(III).

Grâce à ce raisonnement qualitatif fondé à la fois sur les rayons ioniques et les paramètres cristallins, nous arrivons à une conclusion fondamentale. En effet, dans le cas des complexes de Fe(II), pour induire un déplacement de la température de transition vers les hautes températures au moyen de la dilution, il faudrait vraisemblablement :

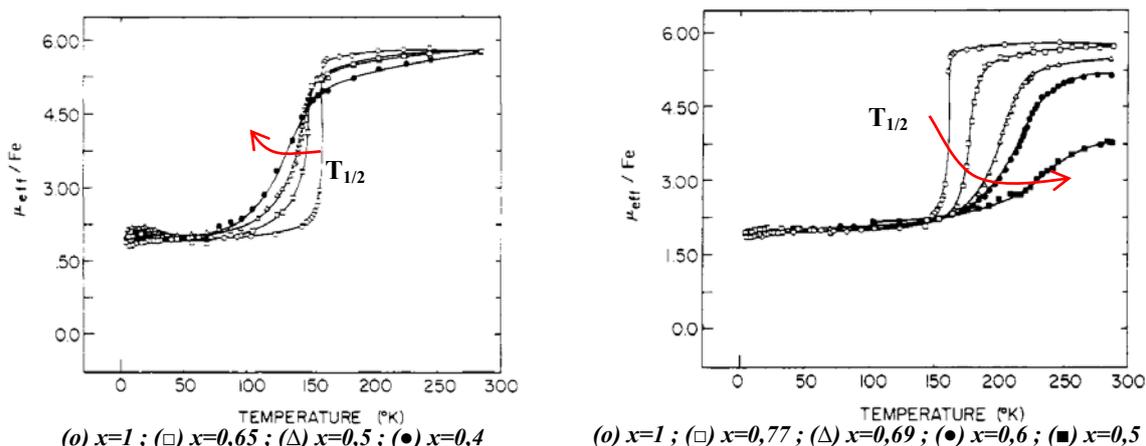
- ✓ utiliser des systèmes mixtes où les ions hôtes tels que Mn(II) ou Co(II) sont dans l'état BS sur toute la gamme de température. Ce sont les seuls ions à l'état BS qui stabiliseraient la forme BS. En effet la différence entre les rayons ioniques du Fe(II) HS et du Mn(II) BS et entre le Fe(II) HS et le Co(II) BS sont respectivement de 11 pm et 13 pm alors que la différence entre les rayons ioniques du Fe(II) BS et du Mn(II) BS et entre le Fe(II) BS et le Co(II) BS sont

respectivement de 6 pm et de 4 pm. Par conséquent, les deux ions hôtes tendront à stabiliser la forme BS et conduiront à un déplacement de la température de transition vers les hautes températures.

- ✓ travailler avec des systèmes dont les paramètres cristallins sont tels que la maille cristalline des complexes des ions hôtes soit plus petite que celle des complexes de Fe(II) quelque soit la taille de l'ion métallique hôte. Dans ce cas également, la forme BS serait stabilisée, ce qui conduirait à un déplacement de la température de transition vers les hautes températures.

Cependant, il a été observé expérimentalement que les ions Mn(II) et Co(II), placés dans le même environnement qu'un ion Fe(II) présentant une transition de spin, sont tous dans leur état HS. Ainsi la première condition reste irréalisable. Par conséquent, l'unique solution est de considérer les systèmes évoqués dans le second point. De tels systèmes conduiraient, sous pression physique externe, à un déplacement de  $T_{1/2}$  vers les basses températures alors qu'il est généralement anticipé un effet inverse. Donc le complexe  $[\text{Fe}(\text{phy})_2](\text{BF}_4)_2$  (phy = 1,10-phénanthroline-2-carbaldéhydephénylhydrazone) qui présente un déplacement de  $T_{1/2}$  vers les basses températures sous pression externe (*Levchenko, 2002*) pourrait être un bon candidat pour induire un déplacement de la température de transition vers les hautes températures avec la dilution.

D'autres systèmes intéressants à étudier dans le futur sont les complexes de Fe(III). Il a été observé expérimentalement un déplacement de la température de transition vers les hautes températures dans le cas de complexes mixtes de Fe(III). Hendrickson et Haddad ont ainsi rapporté l'exemple de complexes mixtes de Fe(III)  $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{3-OCH}_3\text{-SalEen})_2]\text{PF}_6$ , avec  $\text{M} = \text{Cr(III)}, \text{Co(III)}$  (figure II.50) (*Haddad, 1980, 1981, Hendrickson, 1981*). De façon plus précise, les auteurs ont constaté que dans le cas du dopage au Cr(III), la dilution entraînait un déplacement de la température de transition vers les basses températures, tandis que pour la dilution au Co(III),  $T_{1/2}$  est déplacé vers les hautes températures. Les auteurs justifient ce fait par la stabilisation d'un état de spin par rapport à un autre du fait de la dilution.



**Figure II. 50 :** Evolution du moment magnétique effectif par ion Fe(III) en fonction de la température pour les complexes  $[Fe_xM_{1-x}(3-OCH_3-SalEen)_2]PF_6$  avec  $M = Cr(III)$  à gauche et  $Co(III)$  à droite.

Il est intéressant de remarquer que dans cet exemple, notre raisonnement à partir des rayons ioniques s'applique parfaitement. La dilution avec le Co(III) BS ( $r_{BS} = 54,5$  pm) de rayon ionique semblable à celui du Fe(III) BS ( $r = 55$  pm), favorise la stabilisation de l'état de plus petit volume, l'état BS. Or, si la forme bas spin est stabilisée, l'énergie mise en jeu lors de la transition HS  $\rightarrow$  BS sera augmentée et donc la température de transition sera plus élevée d'où le déplacement de la température de transition vers les hautes températures pour la série mixte  $[Fe_xCo_{1-x}]$ . La dilution au Cr(III) ( $r = 62$  pm) de rayon ionique semblable à celui du Fe(III) HS ( $r_{HS} = 64,5$  pm), stabilise la forme HS et induit un déplacement de la température de transition vers les basses températures.

De façon générale, les résultats expérimentaux sur l'effet de la dilution des complexes à transition de spin de l'ion Fe(II) convergent vers la même conclusion, quelque soit la dimension du système étudié. Les effets de la dilution portent principalement sur la valeur de la température de transition de spin qui est continûment déplacée vers les basses températures quelque soit la taille de l'ion métallique utilisé pour la dilution. Aucun exemple ne montre un déplacement de la température de transition vers les hautes températures. Il convient donc dans le futur de se servir du raisonnement établi plus haut et de travailler par exemple avec les systèmes identifiés pour espérer réussir à déplacer  $T_{1/2}$  et donc  $T(LIESST)$  vers les hautes températures.

## II.4.2. Effet de la dilution sur les propriétés photomagnétiques

L'effet des différents facteurs cinétiques ayant été analysé, nous allons à présent analyser et interpréter l'évolution de ces paramètres avec la dilution pour chaque série de complexes. Une discussion générale sur  $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$  sera menée à la fin de ce manuscrit.

### a) La série $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$

Les résultats expérimentaux relatifs à la série  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  montrent que la dilution au moyen de l'ion Zn(II) ne conduit pas à une variation notable de l'énergie d'activation,  $E_a$  et du facteur pré exponentiel,  $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$ . L'introduction des ions Zn(II) de rayons ioniques semblables aux ions Fe(II) HS n'entraînent pas, d'un point de vue cristallographique, une forte variation de la longueur de liaison Fe–N lors de la transition de spin. Or, une variation d'énergie d'activation peut être reliée à une variation de  $\Delta_{T_{HL}}$ . Ceci pourrait donc expliquer le fait que l'énergie d'activation ne varie pratiquement pas dans cette série. En parallèle, nous avons montré que le remplacement progressif des ions Fe(II) par des ions Zn(II) n'affecte que très peu le couplage entre les vibrations des complexes voisins, ce qui se traduit par une faible variation de  $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$  avec la dilution. Ceci signifie vraisemblablement que l'aptitude du milieu cristallin à absorber les contraintes locales, engendrées par l'insertion de molécules de volumes différents, est important. Il en résulte de cette stabilité de  $E_a$  et de  $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$  lors de la dilution, que seul le facteur de la coopérativité  $E_a^*$  influe sur la valeur de  $T(\text{LIESST})$ . Cette influence étant très mineure, la valeur de  $T(\text{LIESST})$  ne varie que 2 à 3 K comme le montre la simulation rapportée à la figure II.30-d. Dans cette série,  $E_a^*$  varie de 90 à 0  $\text{cm}^{-1}$  conduisant à une augmentation de  $T(\text{LIESST})$  de 2 à 3 K.

### b) La série $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$

Les résultats expérimentaux relatifs à la série  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  montrent que la dilution au moyen de l'ion Mn(II) conduit à une augmentation de l'énergie d'activation,  $E_a$  et du facteur pré exponentiel,  $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$  et à une diminution de la coopérativité. Les simulations rapportées à la figure II.44 indiquent qu'une augmentation de  $E_a$  conduit à une augmentation du  $T(\text{LIESST})$  alors qu'une augmentation de  $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$  entraîne une diminution du  $T(\text{LIESST})$ . Sachant que les deux grandeurs varient dans le même sens, leurs effets se compensent et se neutralisent conduisant ainsi à une stabilisation du  $T(\text{LIESST})$ . Seul le

facteur de coopérativité, là encore, influe sur la valeur du T(LIESST). Ce dernier varie de  $130 \text{ cm}^{-1}$  pour le composé pur à  $0 \text{ cm}^{-1}$  pour les composés les plus dilués. Cette variation de  $E_a^*$  conduit à une augmentation de la valeur du T(LIESST) de l'ordre de 5 à 6 K. On pourrait justifier les variations des paramètres cinétiques par la taille de l'ion Mn(II). En effet l'ion Mn(II) étant plus volumineux que celui du Fe(II) HS, son insertion progressive conduit à une augmentation de  $\Delta r_{\text{HL}}$ , et donc à une augmentation de l'énergie d'activation. On pourrait également évoquer la taille de l'ion Mn(II) pour expliquer la forte modification du couplage entre les vibrations des complexes voisins engendrant ainsi l'augmentation de  $k_{\text{HL}}(T \rightarrow \infty)$  avec la dilution.

### **c) La série $[\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$**

L'ion Ni(II) ayant un volume intermédiaire entre l'ion Fe(II) HS et l'ion Fe(II) BS, la dilution au moyen de l'ion Ni(II) n'affecte pas de façon significative les distances de liaison Fe–N. L'énergie d'activation ne varie donc pratiquement pas avec la dilution. En revanche une augmentation de  $k_{\text{HL}}(T \rightarrow \infty)$  est observée avec la dilution, ce qui devrait engendrer une diminution du T(LIESST) selon la corrélation présentée en figure II.31. Cette diminution de la valeur du T(LIESST) peut être toutefois compensée par la perte progressive de la coopérativité. En conclusion, la valeur du T(LIESST) de la série  $[\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  diminue légèrement de 75 K pour le composé pur ( $x = 1$ ) à 71 K pour le composé le plus dilué ( $x = 0,14$ ).

### **d) La série $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$**

Un raisonnement analogue à celui qui a été exposé dans le paragraphe b) pour la série  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  conduit, dans le cas où l'ion hôte est le Zn(II), à une augmentation de  $E_a$  et de  $k_{\text{HL}}(T \rightarrow \infty)$  avec une dilution croissante. Ces deux effets étant antagonistes, ils entraînent une invariance du T(LIESST). La faible augmentation de la valeur du T(LIESST) est due à la diminution progressive du facteur de coopérativité à mesure de la dilution. Pourtant, on s'attendait à ce que l'insertion de l'ion Zn(II) de volume semblable à celui de l'ion Fe(II) HS n'entraîne pas de variation significative de  $E_a$  et de  $k_{\text{HL}}(T \rightarrow \infty)$ . Dans ce cas, il semble que l'aptitude du milieu cristallin à absorber les contraintes locales engendrées par l'insertion de Zn(II) soit faible.

### II.4.3. Conclusion

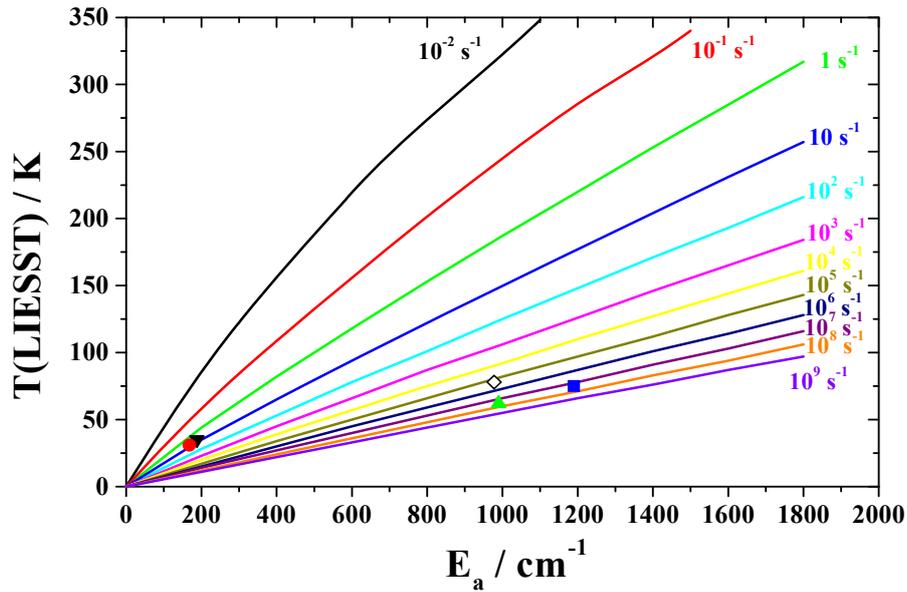
L'approche qualitative reposant sur la prise en compte la taille relative et les différences des rayons ioniques semble convenir pour la description des effets de la dilution à l'état solide des complexes  $[\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  et  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ , notamment sur l'allure de la transition de spin, le déplacement de la température de transition ou encore l'apparition de fractions résiduelles à basse et/ou haute température. Du point de vue photomagnétique, cette approche qualitative est corroborée par des résultats expérimentaux quantitatifs.

Cette deuxième partie de ce manuscrit a été consacrée à l'étude expérimentale des systèmes mixtes  $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  et  $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  avec ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Ni}$ ). Les propriétés magnétiques et photomagnétiques de tous les systèmes dilués ont été enregistrées, analysées, discutées et comparées. L'étude des cinétiques de relaxation a permis d'accéder aux paramètres cinétiques. La pertinence de ces paramètres déduits des mesures expérimentales a été vérifiée par simulation de l'expérience de mesure du T(LIESST).

Un traitement mathématique moyennant quelques approximations pertinentes a permis de cerner clairement l'influence de chaque paramètre sur le T(LIESST). Cette approche a permis de mettre sur pied un modèle dont la validité a été testée en ajoutant des points expérimentaux de différentes familles de composés étudiés au sein du groupe (fig. II.51).

Nous pouvons constater que l'accord est bon entre les valeurs de  $k_{\text{HL}}(T \rightarrow \infty)$  obtenues expérimentalement (où aucune approximation n'est réalisée) et celles issues du modèle (où  $E_a^*$  et  $k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0)$  sont négligés). Cette observation démontre non seulement la validité du modèle mais aussi la pertinence des approximations effectuées dans l'établissement de celui-ci.

Du point de vue de la transition thermique, nous avons observé que la dilution, en inhibant les interactions intermoléculaires, conduit à une perte progressive de la coopérativité qui se traduit par des transitions de plus en plus graduelles. La prise en compte de la taille relative et des différences des rayons ioniques a permis la description des effets de la dilution à l'état solide des complexes  $[\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  et  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ . Dans les séries étudiées, il apparaît clairement qu'il est impossible de déplacer la température de transition de spin vers les hautes températures au moyen de la dilution.



**Figure II. 51 :** Validation du modèle à l'aide des points expérimentaux des composés : (■)  $[Fe(bpp)_2](NCS)_2$  ( $k_{HL}(T \rightarrow \infty) \approx 10^7 s^{-1}$ ) ; (▲)  $[Fe(Phen)_2(NCS)_2]$  ( $k_{HL}(T \rightarrow \infty) \approx 2.10^7 s^{-1}$ ) ; (◇)  $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$  (phase abrupte) ( $k_{HL}(T \rightarrow \infty) \approx 10^6 s^{-1}$ ) ; (▼)  $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$  (phase graduelle) ( $k_{HL}(T \rightarrow \infty) \approx 3 s^{-1}$ ) et (●)  $[Fe(PM-AzA)_2(NCS)_2]$  ( $k_{HL}(T \rightarrow \infty) \approx 1,5 s^{-1}$ ).

Enfin, les travaux présentés dans cette partie ont montré que si la dilution influe fortement sur la température de transition de spin, il n'en est rien sur la température LIESST. Signalons cependant que cette conclusion se rapporte à des systèmes mononucléaires. Afin de compléter l'étude, la troisième et dernière partie de ce manuscrit sera consacrée à l'analyse des effets de la dilution sur des systèmes de dimensions supérieures polymériques voire polynucléaires.



**PARTIE III - AUTRES EXEMPLES DE  
DILUTION A L'ÉTAT SOLIDE DE  
MATÉRIAUX À TRANSITION DE SPIN :  
CAS DES COMPOSÉS POLYMÉRIQUES ET  
POLYNUCLÉAIRES**

<b>III.1. INTRODUCTION .....</b>	<b>125</b>
<b>III.2. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX RELATIFS AUX SÉRIES MIXTES</b>	
<b>[Fe<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>(btzp)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> et [Fe<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>(endi)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> .....</b>	<b>127</b>
<b>III.3. CAS DES COMPOSÉS POLYNUCLÉAIRES DE LA FAMILLE DES CLATHRATES D'HOFMANN .....</b>	<b>145</b>



### III.1. INTRODUCTION

Dans la partie précédente, nous avons analysé l'influence de la dilution sur  $T_{1/2}$  et sur  $T(\text{LIESST})$  et montré la décorrélation entre ces deux grandeurs comme un écart à la relation empirique  $T(\text{LIESST}) = T_0 - 0,3.T_{1/2}$ . Nous allons, dans cette partie, étendre notre étude à des systèmes polymériques à chaîne linéaire et à des composés polynucléaires.

Nous avons choisi de mener notre étude sur des systèmes à base de ligands tétrazoles. Les ligands sélectionnés sont le 1,2-bis(tétrazol-1-yl)propane (btzp) et le 1,2-bis(tétrazol-1-yl)éthane (endi) (Schéma III.1). Ces ligands sont connus pour constituer des ponts entre les sites métalliques de façon à former des chaînes linéaires 1D à l'image des systèmes  $[\text{Fe}(4\text{R}-1,2,4\text{-triazole})_3](\text{anion})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Kahn, 1996, 1992, 1998 ; Garcia, 1998 ; Verelst, 1998 ; van Koningsbruggen, 2000 ; Schweifer, 2002 ; Lavrenova, 1995, 1990, 1986 ; Kröber, 1993 ; Haasnoot, 2000 ; Roubeau, 2001), le groupe R pouvant être :  $-\text{H}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $-\text{NHCHO}$  ou  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . D'autres ligands triazoles forment des systèmes 2D ( $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCX})_2]$  avec  $\text{btr} = 4,4'$ -bis-1,2,4-triazole et  $\text{X} = \text{S}$  (Vreugdenhil, 1990, 1987) ou  $\text{Se}$  (Osarowski, 1991) et 3D ( $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$ ) (Garcia, 1999).

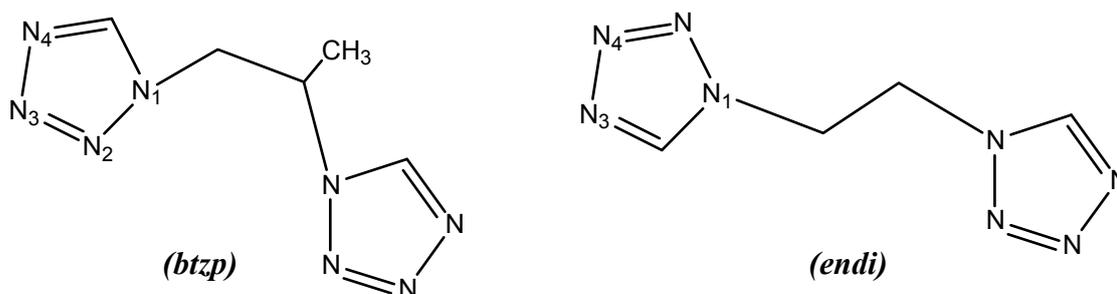
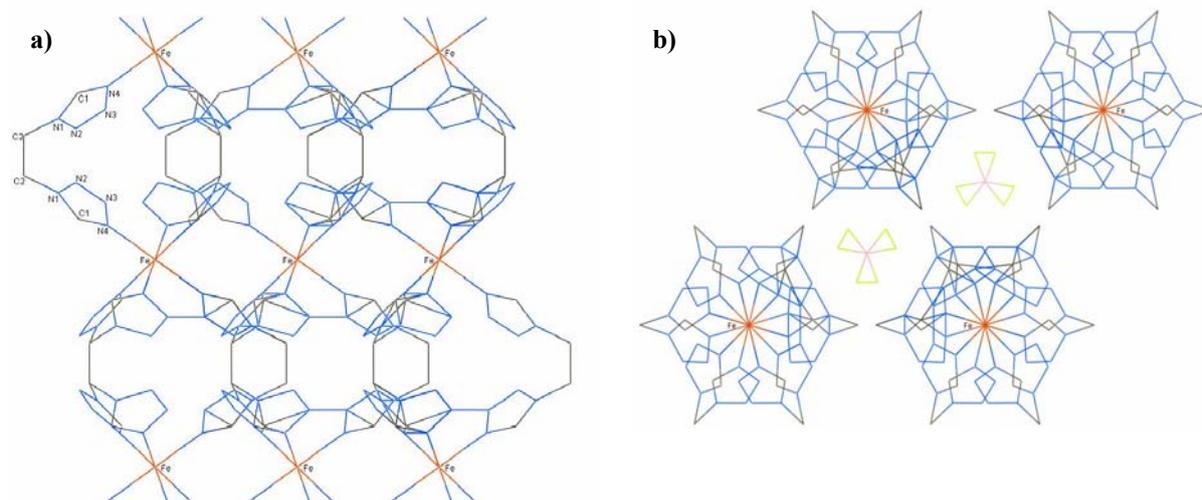


Schéma III.1 : Schéma des ligands 1,2-bis(tétrazol-1-yl)propane (btzp) et 1,2-bis(tétrazol-1-yl)éthane (endi).

Des études magnétiques et cristallographiques des complexes  $[\text{Fe}(\text{btzp})_3](\text{ClO}_4)_2$  et  $[\text{Fe}(\text{endi})_3](\text{BF}_4)_2$  ont déjà été rapportées dans la littérature (Schweifer, 2002 ; van Koningsbruggen, 2000). Les deux composés cristallisent dans le groupe d'espace  $\text{P-}3\text{c1}$  et ont des structures cristallines similaires. La structure consiste en une suite d'ions  $\text{Fe}(\text{II})$  en environnement octaédrique séparés par trois ponts de ligand organique pour former des chaînes cationiques parallèles à l'axe cristallographique  $c$ . En projection sur le plan  $ab$ , les

chaînes forment un réseau hexagonal compact. Les interstices laissés vacants par ces chaînes sont occupés par les anions (figure III.1) (Schweifer, 2002).



**Figure III. 1 :** Structure cristalline du composé  $[Fe(endi)_3](BF_4)_2$ : vue selon l'axe  $b$ , a) ; vue selon l'axe  $c$ , b).

Les études magnétiques des composés  $[Fe(btzp)_3](BF_4)_2$  et  $[Fe(endi)_3](BF_4)_2$  révèlent des transitions de spin graduelles avec des valeurs de  $T_{1/2}$  qui sont, respectivement, de l'ordre de 150 et 140 K (van Koningsbruggen, 2000 ; Schweifer, 2002).

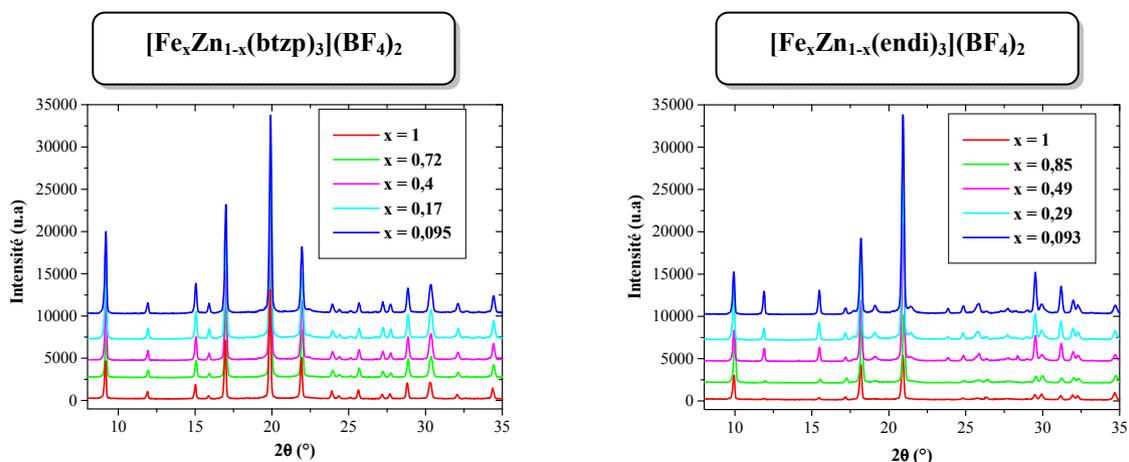
Rappelons que le  $[Fe(btzp)_3](ClO_4)_2$  est le premier exemple de composé polymérique à chaîne linéaire présentant une transition de spin et un effet LIESST (van Koningsbruggen, 2000) . Il nous a semblé intéressant de mener une études des effets de dilution au Zn(II) sur les complexes  $[Fe(btzp)_3](BF_4)_2$  et  $[Fe(endi)_3](BF_4)_2$ .

## III.2. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX RELATIFS AUX SÉRIES MIXTES $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btzp})_3](\text{BF}_4)_2$ et $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{endi})_3](\text{BF}_4)_2$

Avant de présenter les résultats expérimentaux, signalons que tous les composés qui seront présentés dans les deux prochains chapitres ont été synthétisés par le laboratoire du Pr. P. Gülich à Mainz en Allemagne. Toutes les synthèses ont été effectuées sous atmosphère d'azote selon les protocoles expérimentaux préalablement décrits par van Koningsbruggen *et al.* (van Koningsbruggen, 2000) et Schweifer *et al.* (Schweifer, 2002). En revanche, toutes les caractérisations ont été réalisées à l'ICMCB.

### III.2.1. Etudes cristallographiques et analyses quantitatives

Les spectres de diffraction des rayons X sur poudre ont été réalisés sur l'ensemble des composés des séries mixtes  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btzp})_3](\text{BF}_4)_2$  et  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{endi})_3](\text{BF}_4)_2$ . La figure III.2 montre l'évolution des intensités en fonction des angles de diffraction.



**Figure III. 2 :** Comparaison des diffractogrammes X sur poudre à 293 K des différents composés des séries mixtes  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btzp})_3](\text{BF}_4)_2$  et  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{endi})_3](\text{BF}_4)_2$ .

Au sein d'une même série de composés, les différents spectres sont tous semblables, signe que la substitution des atomes de fer par des atomes de zinc s'effectue sans changement significatif de la maille cristalline. Les différents taux de dilution ont été déterminés à partir des résultats fournis par la spectroscopie X. Des analyses C, H, N, ont permis de valider la composition chimique de chaque composé (voir annexe 2).

### III.2.2. Propriétés magnétiques

La figure III.3 présente l'évolution de  $\chi_M^{\text{exp}} T$  et de la fraction HS,  $\gamma_{\text{HS}}$ , des composés mixtes  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btzp})_3](\text{BF}_4)_2$  et  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{endi})_3](\text{BF}_4)_2$  en fonction de la température. Les valeurs expérimentales,  $\chi_M^{\text{exp}} T$  des composés purs  $[\text{Fe}(\text{btzp})_3](\text{BF}_4)_2$  et  $[\text{Fe}(\text{endi})_3](\text{BF}_4)_2$  sont, respectivement, de 3,6 et 3,4  $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 300 K. Ces valeurs sont en bon accord avec celles attendues théoriquement par la loi de Curie pour un ion Fe(II) HS, en considérant le facteur de Landé égal à 2,2. En d'autres termes, les composés purs sont entièrement haut spin ( $\gamma_{\text{HS}} = 1$ ).

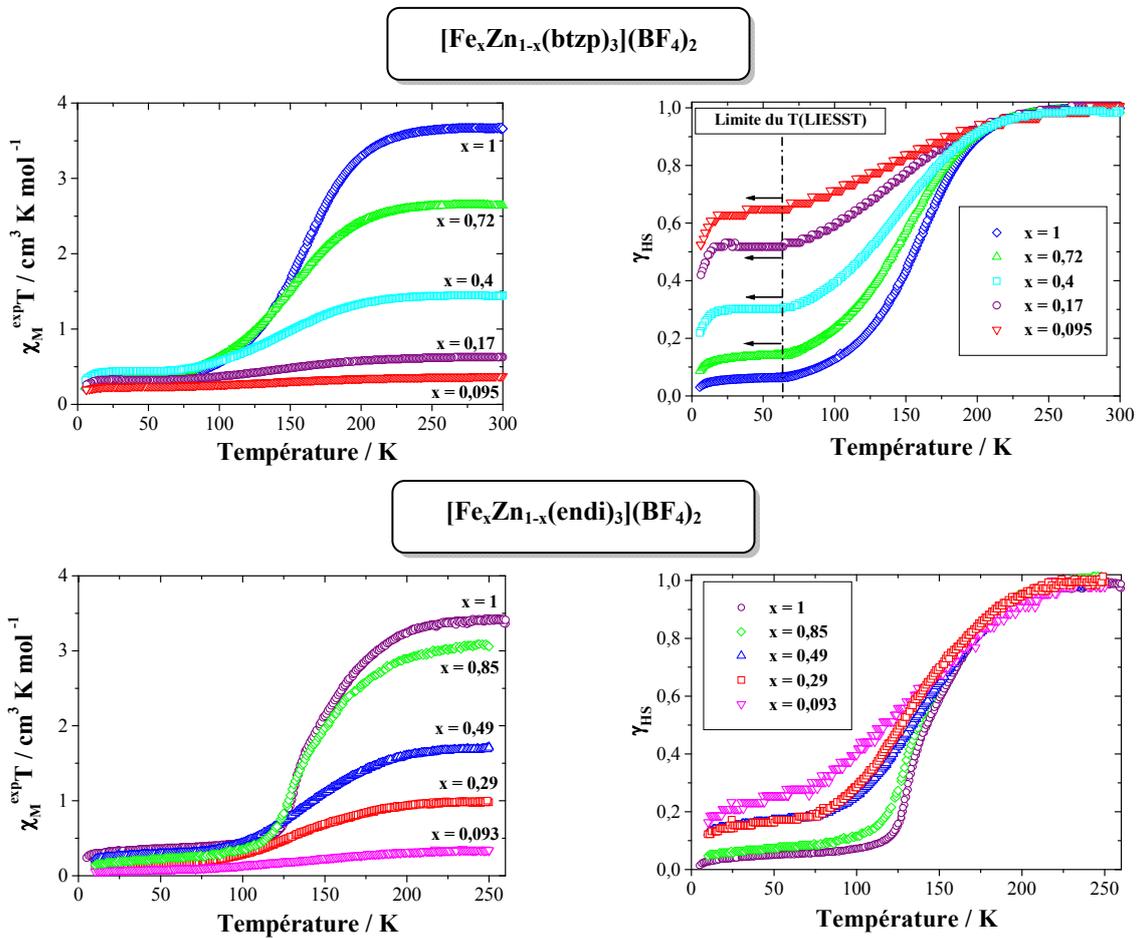
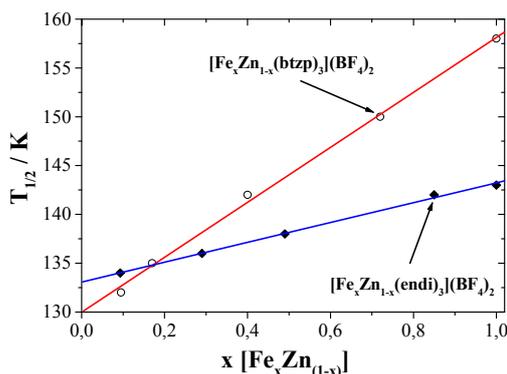
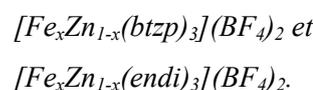


Figure III. 3 : Evolution en fonction de la température du produit  $\chi_M^{\text{exp}} T$  et de la fraction HS,  $\gamma_{\text{HS}}$  pour différentes valeurs de  $x$ . Résultats relatifs aux séries  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btzp})_3](\text{BF}_4)_2$  et  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{endi})_3](\text{BF}_4)_2$ .

Si l'on considère maintenant les composés dilués présentés à la figure III.3, le produit  $\chi_M^{\text{exp}} T$  indique un état HS à température ambiante. Une transition de spin est observée pour tous en mode refroidissement ou chauffage entre 160 K et 130 K. La figure III.4 présente l'évolution de la température de transition en fonction du facteur de dilution pour les deux séries de complexes.



**Figure III. 4 :** Evolution de la température de transition en fonction du facteur de dilution pour les séries

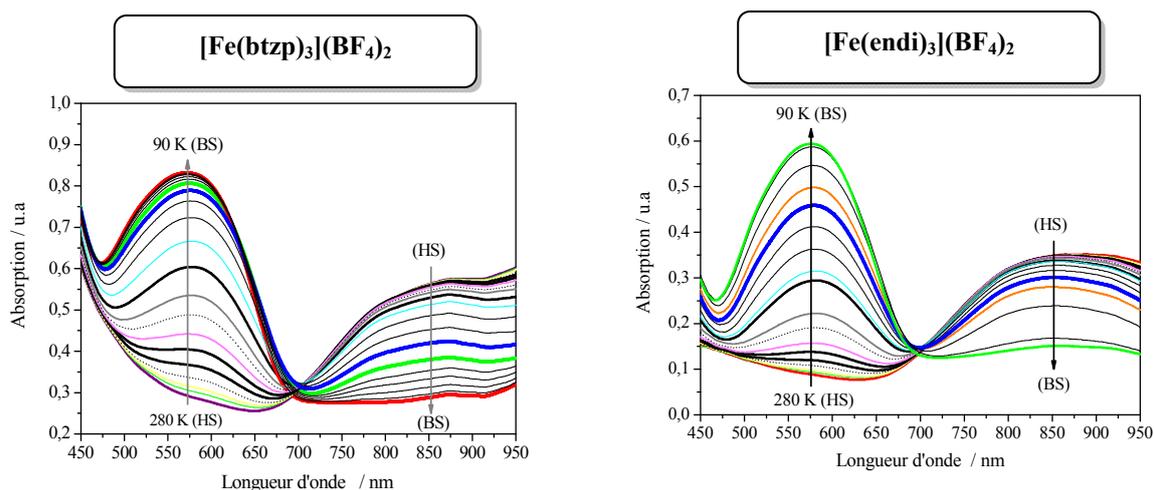


Comme pour les composés mononucléaires, la dilution conduit à des transitions de plus en plus graduelles, à un déplacement progressif de la température de transition vers les basses températures et à une apparition de résidu HS à basse température. Pour la série  $[Fe_xZn_{1-x}(btzp)_3](BF_4)_2$ , ce résidu est de l'ordre de 0,05 pour le composé pur ( $x = 1$ ), il augmente avec la dilution pour atteindre la valeur de 0,62 pour le composé le plus dilué ( $x = 0,095$ ). Cette fraction résiduelle HS à basse température est moins importante pour la série  $[Fe_xZn_{1-x}(endi)_3](BF_4)_2$ . Elle n'apparaît que pour les composés les plus dilués avec des valeurs de 0,11 pour  $x = 0,29$  et 0,18 pour  $x = 0,093$ . La figure III.4 montre que  $T_{1/2}$  varie linéairement avec le facteur de dilution  $x$  selon les relations :  $T_{1/2} = 130 + 28x$  pour la série btzp et  $T_{1/2} = 133 + 10x$  pour la série endi. La dilution affecte davantage la température de transition de la famille btzp que la famille endi. En effet, pour  $0,1 \leq x \leq 1$ ,  $T_{1/2}$  varie de 26 K pour la première famille et seulement de 9 K pour la deuxième.

### III.2.3. Propriétés optiques

Les propriétés optiques de tous les composés ont été systématiquement étudiées grâce à un appareil de réflectivité. Nous avons ainsi pu mesurer les spectres d'absorption entre 450 et 950 nm en fonction de la température des différents composés des séries  $[Fe_xZn_{1-x}(btzp)_3](BF_4)_2$  et  $[Fe_xZn_{1-x}(endi)_3](BF_4)_2$ . La figure III.5 compare l'absorption des

composés purs lors de la transition HS  $\rightarrow$  BS en mode refroidissement entre 280 K et 90 K. Nous observons la présence d'une bande d'absorption située à  $\sim 575$  nm pour l'état BS (90 K). Cette bande est attribuée à la transition d-d des complexes BS, plus précisément à la transition  $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$  en accord avec le diagramme de Tanabe-Sugano pour une configuration électronique  $d^6$  en champ de ligand octaédrique. Pour l'état HS, nous observons la présence d'une bande d'absorption située à  $\sim 850$  nm attribuée à la transition  $^5T_2 \rightarrow ^5E$ .



**Figure III. 5 :** Spectres d'absorption en fonction de la température entre 280 et 90 K pour les composés  $[Fe(btzp)_3](BF_4)_2$  et  $[Fe(endi)_3](BF_4)_2$ .

Cette expérience a permis de mettre en évidence l'influence de la lumière lors du refroidissement et du chauffage et de révéler l'existence d'une boucle LITH (Light Induced Thermal Hysteresis) notamment pour les systèmes purs. Ce phénomène résultant de la compétition entre l'irradiation (population) et la relaxation (dépopulation) de l'état HS a déjà été observé pour des systèmes mononucléaires ( $[Fe(PM-BiA)_2(NCS)_2]$ ) par Létard *et al.* (Létard, 1998) et pour des systèmes polymériques ( $[Fe(btr)_2(NCS)_2] \cdot H_2O$ ) par Varret *et al.* (Desaix, 1998). Ce phénomène peut être caractérisé par la différence d'absorption du matériau en mode refroidissement et en mode chauffage. La figure III.6 présente les spectres d'absorption des complexes purs à 50 K lors du cycle de refroidissement et de chauffage.

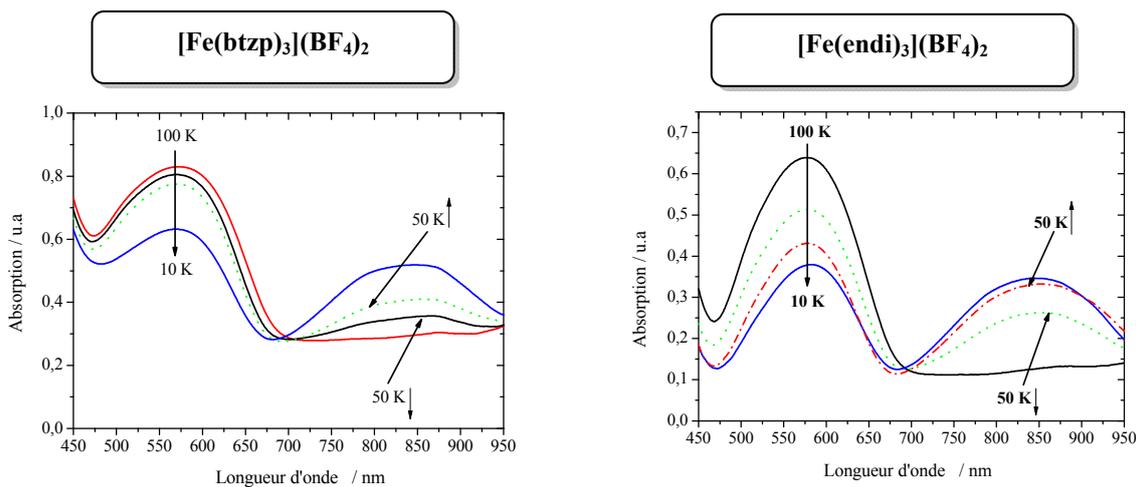


Figure III. 6 : Variation du spectre d'absorption lors du refroidissement et du chauffage pour les complexes  $[Fe(btzp)_3](BF_4)_2$  et  $[Fe(endi)_3](BF_4)_2$ .

Pour une comparaison plus aisée des propriétés optiques des différents composés dilués, nous avons représenté l'évolution du signal de réflectivité en fonction de la température à  $\lambda = 830$  nm pour tous les systèmes (figure III.7).

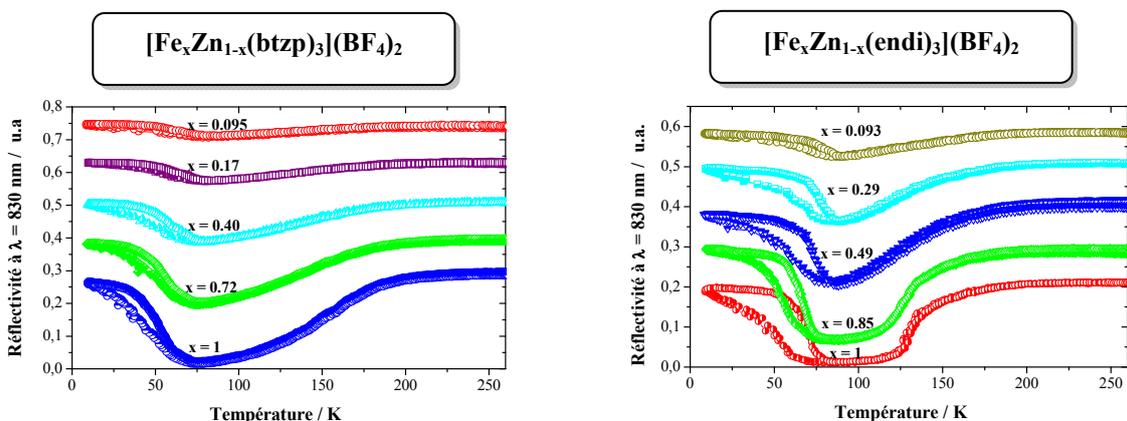


Figure III. 7 : Evolution de l'intensité réfléchie en fonction de la température à  $\lambda = 830$  nm pour les séries mixtes  $[Fe_xZn_{1-x}(btzp)_3](BF_4)_2$  et  $[Fe_xZn_{1-x}(endi)_3](BF_4)_2$ .

Les deux séries de complexes révèlent des comportements optiques similaires. Nous observons un effet thermochrome à haute température entre 250 et 100 K et un effet photochrome à basse température entre 100 et 10 K avec l'apparition d'une boucle LITH. L'observation de cycles LITH indique la présence d'interactions qui semblent cependant incompatibles avec le caractère peu coopératif de la transition thermique. Nous retrouvons, par ailleurs, les effets classiques de la dilution, à savoir, des transitions de plus en plus graduelles au fur et à mesure de la dilution et un rétrécissement puis une disparition de la

boucle LITH pour les fortes dilutions. Les valeurs des températures LITH et des températures de transition sont reportées dans le tableau III.1. Nous remarquons aussi que la stabilité de l'état photo-induit est légèrement modifiée. Ces résultats obtenus en surface restent à être confirmés par une étude photomagnétique en volume.

Complexes	x	T (LITH) / K			T <sub>1/2</sub> / K
		down	up	Δ	
btzp	1	44	52	8	158
	0,72	52	57	5	150
	0,4	57	60	3	142
	0,17	60	62	2	135
	0,095	64	64	0	132
endi	1	46	66	20	143
	0,85	53	68	15	141
	0,49	59	72	13	138
	0,29	66	76	10	136
	0,093	74	78	4	134

**Tableau III. 1 :** Valeurs expérimentales des températures LITH et T<sub>1/2</sub>. Résultats relatifs aux séries [Fe<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>(btzp)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> et [Fe<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>(endi)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

### III.2.4. Propriétés photomagnétiques

Nous avons mesuré expérimentalement la susceptibilité magnétique des séries [Fe<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>(btzp)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> et [Fe<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>(endi)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> en fonction de la température. A partir de l'état HS à 300 K, en abaissant la température, nous observons une transition de spin thermique. Dans l'état fondamental à 10 K, les composés sont irradiés avec une longueur d'onde λ = 532 nm. Après 2 heures d'irradiation, nous observons une transition de spin photo-induite quantitative avec un taux de conversion compris entre 60 et 80 % pour la série (btzp) et entre 60 et 86 % pour la série (endi). De cet état HS métastable, une augmentation de la température dans le noir permet d'observer la température T(LIESST).

Les figures III.8 et III.9 rapportent, respectivement, les mesures de  $T(\text{LIESST})$  des composés des séries  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btzp})_3](\text{BF}_4)_2$  et  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{endi})_3](\text{BF}_4)_2$ .

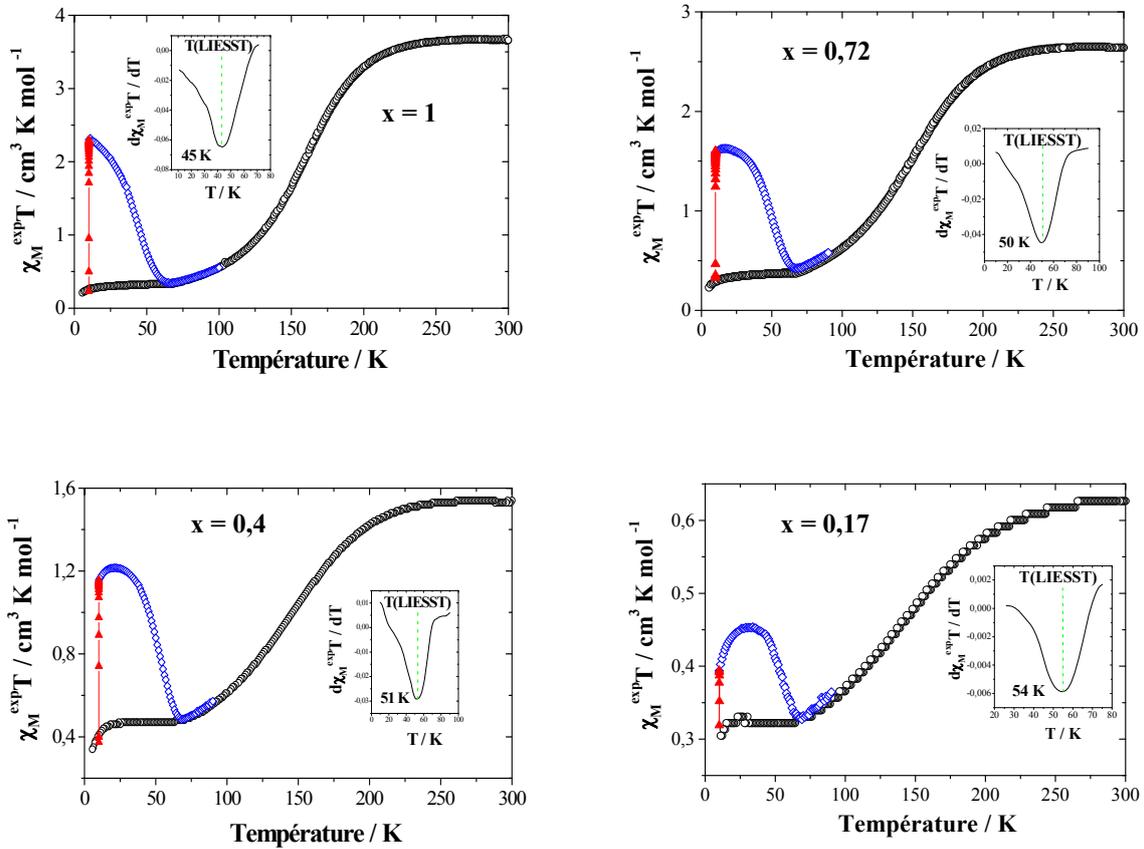


Figure III. 8 : Propriétés magnétiques et photomagnétiques des composés de la série  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btzp})_3](\text{BF}_4)_2$ .

Les figures III.8 et III.9 montrent que dans ces systèmes à chaîne polymérique, une dilution croissante conduit à un déplacement de la température de transition vers les basses températures alors que la durée de vie de l'état photo-induit s'allonge sensiblement. Brièvement, pour la série btzp,  $T(\text{LIESST})$  varie de 45 à 54 K quand  $x$  varie de 1 à 0,17, soit une augmentation de 9 K. Pour la série endi,  $T(\text{LIESST})$  varie de 61 K à 67 K, lorsque  $x$  varie de 1 à 0,29, soit une augmentation de 6 K. Les valeurs de  $T(\text{LIESST})$  des composés les plus dilués n'ont pu être déterminées en raison du faible signal magnétique lié à la faible concentration en Fe(II) dans ces échantillons.

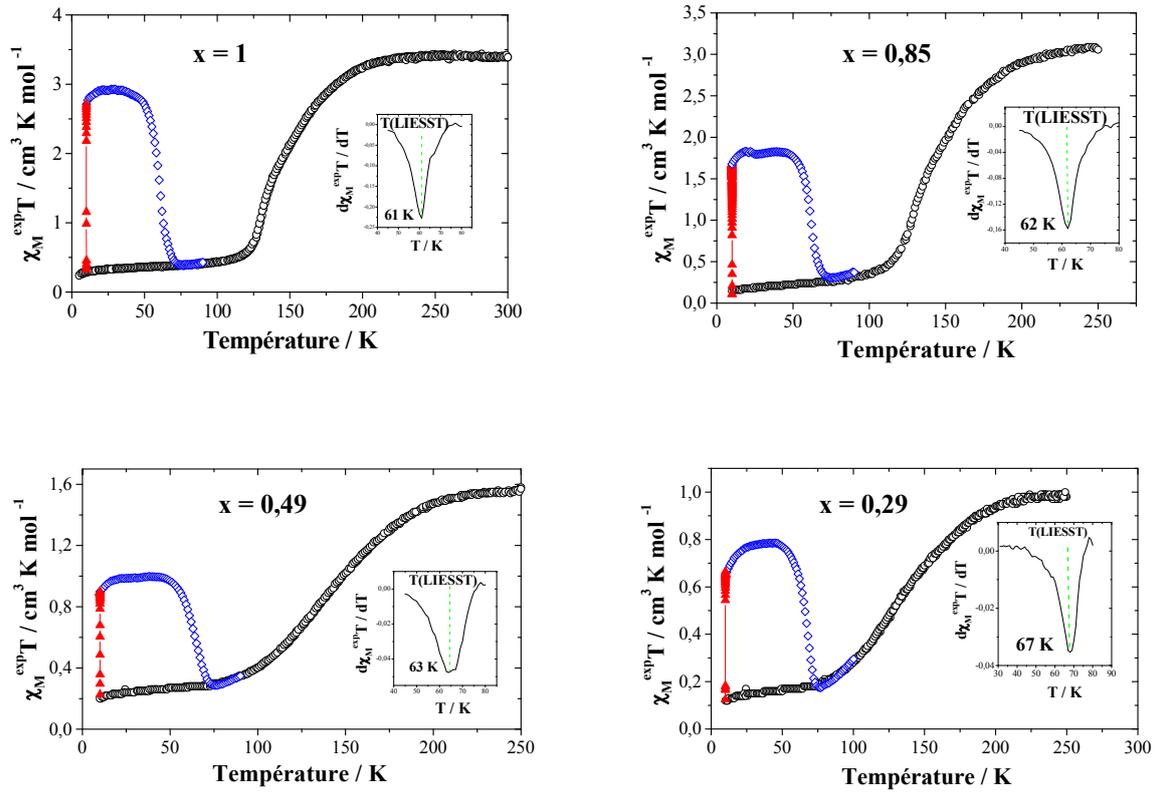


Figure III. 9 : Propriétés magnétiques et photomagnétiques des composés de la série  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{endi})_3](\text{BF}_4)_2$ .

A ce stade de notre raisonnement, il est intéressant de comparer l'évolution de T(LIESST) et de  $T_{1/2}$  en fonction de la dilution. La figure III.10 présente l'évolution du T(LIESST) en fonction de  $T_{1/2}$  pour les séries  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btzp})_3](\text{BF}_4)_2$  et  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{endi})_3](\text{BF}_4)_2$  en comparaison avec la relation empirique entre T(LIESST) et  $T_{1/2}$  (Marcén, 2002) et la base de données de Létard (Létard, 2005).

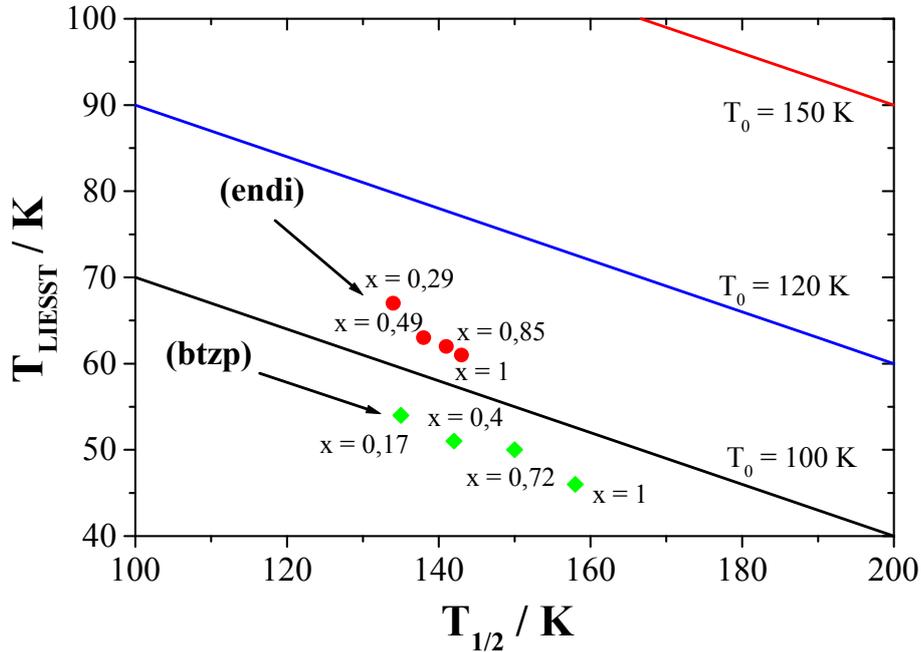


Figure III. 10 : Evolution du  $T(\text{LIESST})$  en fonction de  $T_{1/2}$  pour les séries  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btzp})_3](\text{BF}_4)_2$  et  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{endi})_3](\text{BF}_4)_2$ .

Les points expérimentaux des composés  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btzp})_3](\text{BF}_4)_2$  et  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{endi})_3](\text{BF}_4)_2$  se situent proches de la droite  $T_0 = 100$  conformément à la prédiction de la base de donnée de Létard pour des complexes bidentes. En d'autres termes, les valeurs de  $T(\text{LIESST})$  et  $T_{1/2}$  obéissent à la relation  $T(\text{LIESST}) = T_0 - 0,3 T_{1/2}$ . Ce résultat contraste avec celui obtenu pour les systèmes mononucléaires précédemment étudiés. Dans les systèmes polymériques, le rôle du réseau cristallin semble non négligeable. Signalons cependant, que la variation du  $T(\text{LIESST})$  de la série  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btzp})_3](\text{BF}_4)_2$  est plus nette que celle de la série  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{endi})_3](\text{BF}_4)_2$ .

Les figures III.11 et III.12 rapportent les cinétiques de relaxation de l'état métastable HS photoinduit, la représentation d'Arrhénius et les simulations des composés  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btzp})_3](\text{BF}_4)_2$  ( $x = 1 ; 0,72$  et  $0,4$ ) et  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{endi})_3](\text{BF}_4)_2$  ( $x = 1 ; 0,85$  et  $0,49$ ).

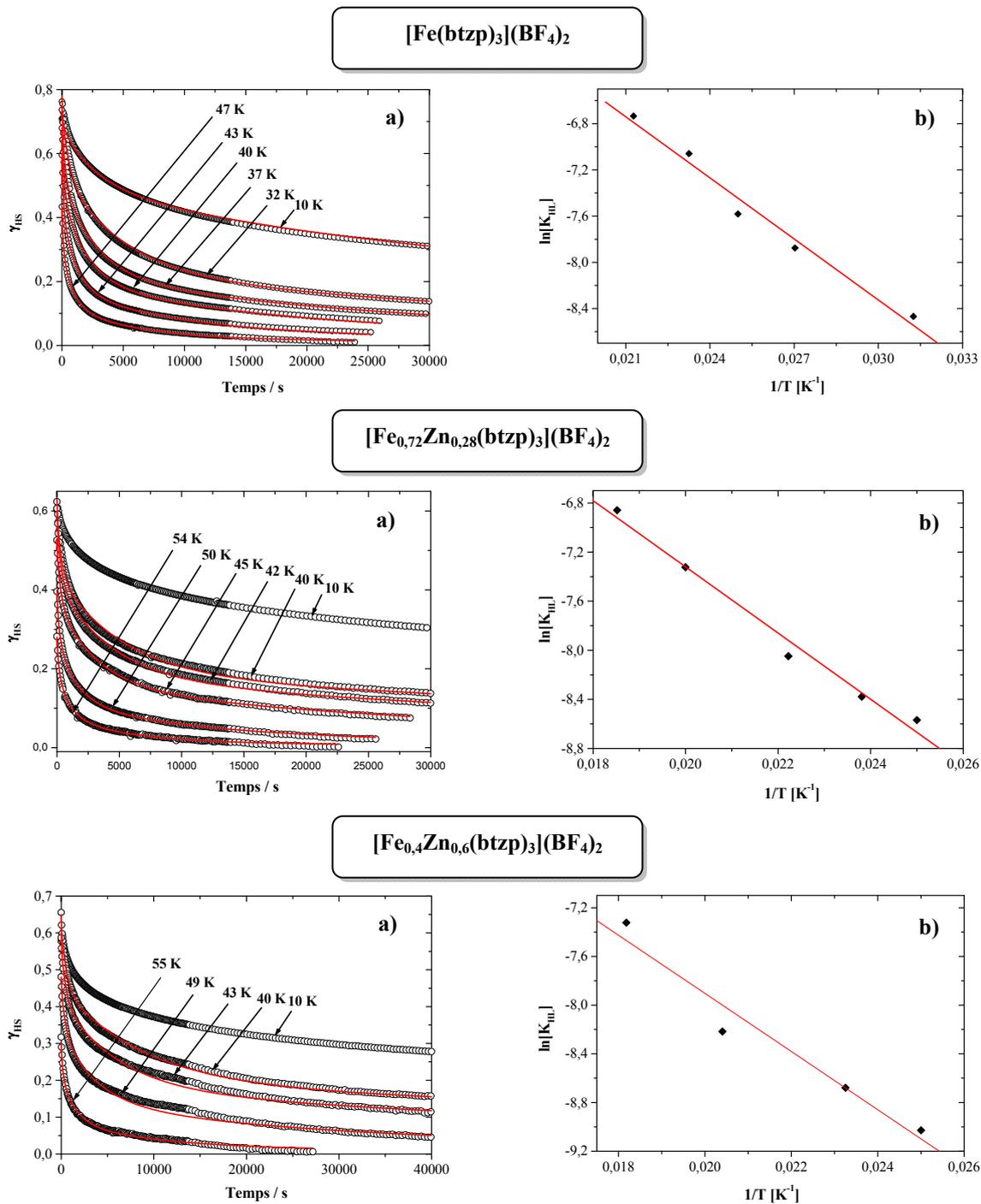


Figure III. 11 : a) Cinétiques de relaxation expérimentale; b) Variation de  $\ln[k_{HL}]$  en fonction de l'inverse de la température pour les composés  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btzp})_3](\text{BF}_4)_2$ .

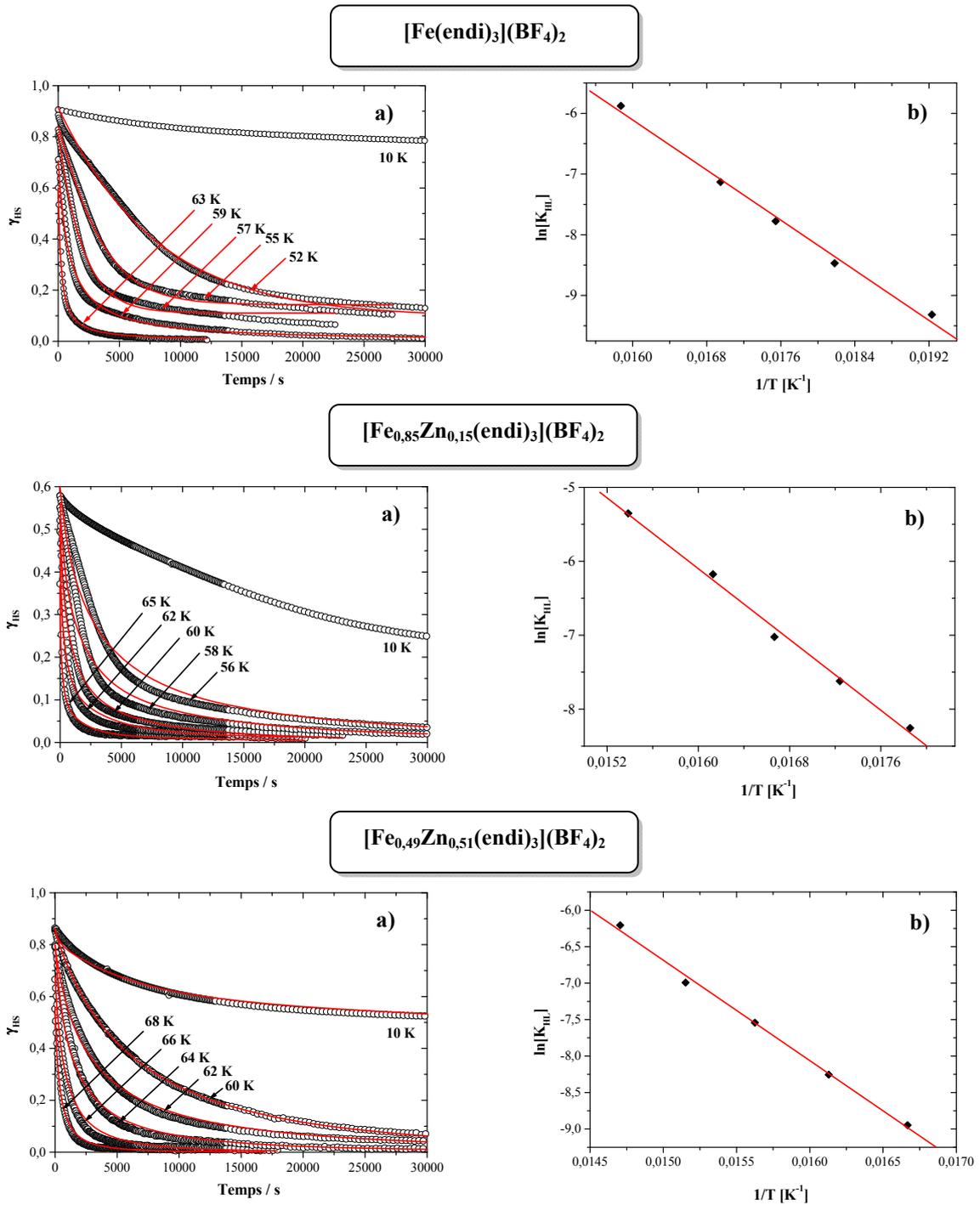


Figure III. 12 : a) Cinétiques de relaxation expérimentale; b) Variation de  $\ln[k_{\text{HL}}]$  en fonction de l'inverse de la température pour les composés  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{endi})_3](\text{BF}_4)_2$ .

La paramétrisation des cinétiques de relaxation à l'aide de l'équation I.14 (cf. I.3.3) a permis l'estimation des différents paramètres cinétiques. Le tableau III.2 résume les valeurs expérimentales de ces grandeurs physiques. La valeur de  $k_{\text{HL}}(T \rightarrow 0)$  a été estimée à environ  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

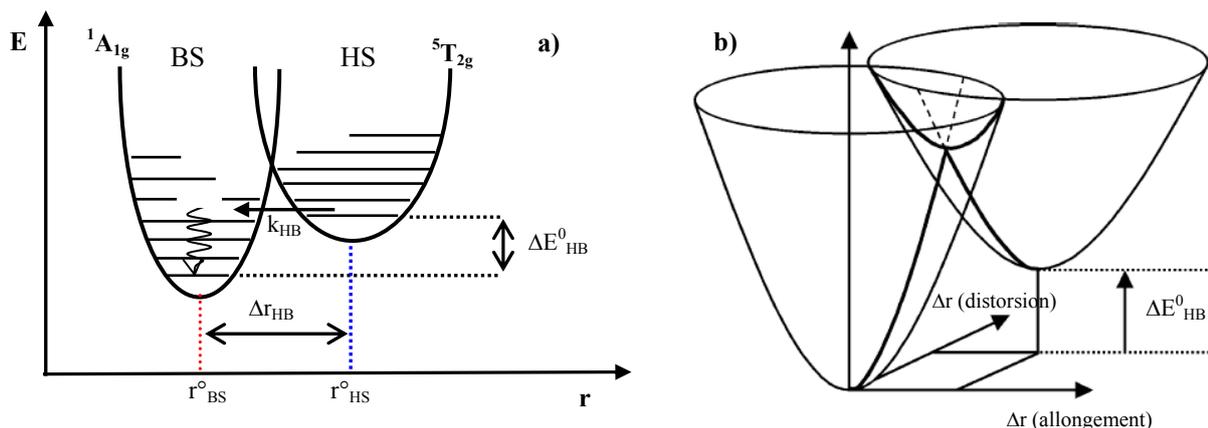
Série	x	E <sub>a</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	σ(E <sub>a</sub> ) [cm <sup>-1</sup> ]	k <sub>HL</sub> (T→∞) [s <sup>-1</sup> ]	T(LIESST) [K]
(btzp)	1	122	10	5.10 <sup>-2</sup>	46
	0,72	175	13	7.10 <sup>-2</sup>	50
	0,4	180	10	6.10 <sup>-2</sup>	51
(endi)	1	717	33	3,2.10 <sup>4</sup>	61
	0,85	831	35	4,6.10 <sup>5</sup>	62
	0,49	956	33	1.10 <sup>6</sup>	63

**Tableau III. 2 :** Paramètres cinétiques et valeurs du T(LIESST) des complexes des séries [Fe<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>(btzp)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> et [Fe<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>(endi)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Sur le tableau III.2, nous observons que pour la série (btzp), E<sub>a</sub> augmente avec la dilution alors que k<sub>HL</sub>(T→∞) ne varie presque pas. Ceci a pour conséquence une augmentation logique de T(LIESST). Concernant la série (endi), E<sub>a</sub> et k<sub>HL</sub>(T→∞) augmentent tous les deux avec la dilution. Sachant que lorsque ces deux grandeurs varient dans le même sens, leurs effets sur le T(LIESST) se compensent, nous observons ainsi une valeur de T(LIESST) quasi constante pour la série (endi).

Enfin, il est à noter que, malgré la grande similitude structurale entre les deux séries de composés endi et btzp, k<sub>HL</sub>(T→∞) présente des valeurs qui varient de plusieurs ordres de grandeur. Rappelons que Hauser sur la base de l'approche SCC (Single Configurational Coordinate) prédit des valeurs de k<sub>HL</sub>(T→∞) de l'ordre de 10<sup>6</sup>-10<sup>9</sup> s<sup>-1</sup> (Hauser, 1991, 1995, 1996, 1999, 2004 ; Gütlich, 1994). Dans la théorie SCC la distance Fe-Ligand est prise comme coordonnée de réaction avec un seul mode de vibration. Chaque état de spin est représenté par un puits de potentiel harmonique. Ces deux puits sont séparés horizontalement par Δr<sub>HL</sub> et verticalement par une énergie ΔE<sup>0</sup><sub>HL</sub> (figure III.13-a). Compte tenu des valeurs de k<sub>HL</sub>(T→∞), notamment celles relatives aux séries endi et btzp, il est raisonnable de présumer qu'une seule coordonnée de réaction peut ne pas suffire à décrire correctement la transformation HS→BS. Dès lors, l'approche SCC peut s'avérer insuffisante en particulier pour l'obtention de valeurs de k<sub>HL</sub>(T→∞) de l'ordre de 10<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>. Il devient donc indispensable d'envisager un système prenant en considération plusieurs modes de vibration pour décrire correctement la relaxation HS→BS. Un tel système a déjà été considéré par Bousseksou *et al.*, pour mieux décrire la relaxation du complexe [Fe(TRIM)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (TRIM = 4'-(4-

méthylimidazole)-2'-(2''-méthylimidazole)-imidazole) (Bonhommeau, 2005). Hauser a par ailleurs proposé un modèle avec deux modes de vibration (figure III.13-b) (Hauser, 2006). Par rapport à un système monomode, un système impliquant un mode de distorsion de faible énergie de vibration permet d'anticiper de faibles valeurs de  $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$ . En considérant nos résultats expérimentaux, il apparaît que le T(LIESST) reste quasi-constant en raison de la diminution simultanée de  $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$  et  $E_a$ .

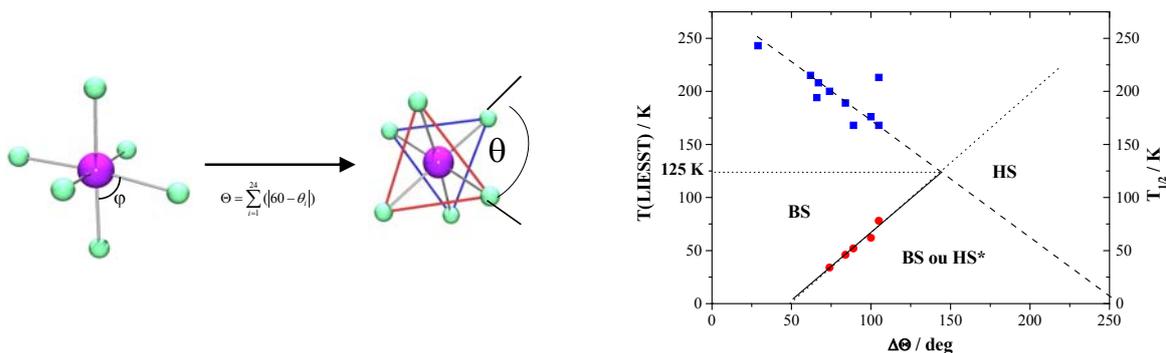


**Figure III. 13 :** Illustration des puits de potentiel des états BS et HS en fonction de la distance Fe-Ligand dans un système monomode a) et bi-mode (b).

D'un point de vue cristallographique, la théorie multimode qui prend en compte la notion de distorsion, est la plus adaptée pour décrire le phénomène de transition de spin. En effet, il a été établi une relation directe entre la variation de la distorsion de l'octaédre  $[FeN_6]$ ,  $T_{1/2}$  et T(LIESST) (figure III.14-b) (Marchivie, 2005). Il a notamment été montré que de façon quasi-systématique la sphère de coordination du métal évolue d'un octaédre ( $O_h$ ) plus ou moins régulier en BS vers une bipyramide à base triangulaire ( $D_{3h}$ ) (figure III. 14-a) en HS.

Le paramètre de corrélation utilisé représente la différence de distorsion  $\Theta$  [ $\Theta = \sum_{i=1}^{24} (|60 - \theta_i|)$ ]

entre l'état HS et l'état BS noté  $\Delta\Theta$ . Cette approche a été développée par Guionneau et *al.*, à partir des résultats collectés sur les séries  $[FeL_n(NCS)_2]$  (Marchivie, 2002, 2005 ; Létard, 2008). Les résultats rapportés à la figure III.14-b montrent que  $T_{1/2}$  augmente avec la distorsion alors que  $T_{1/2}$  varie en sens inverse. A cet égard, la théorie multimode et l'approche cristallographique sont en parfaite adéquation. Dès lors, il semble acquis que la description de la transition  $HS \rightarrow BS$  nécessite la prise en considération de la distorsion du polyèdre de coordination.



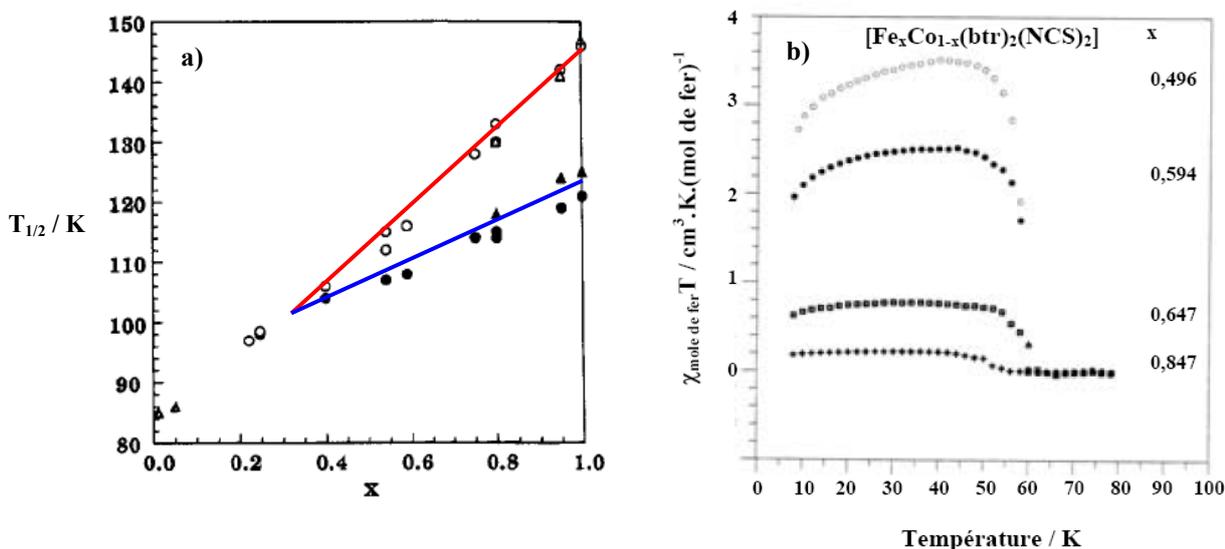
**Figure III. 14 :** a) Définition des angles  $\theta$  et  $\Theta$  dans la sphère de coordination du Fe(II) dans les séries  $[FeL_n(NCS)_2]$  ; b) Variation du  $T(LIESST)$  (●) et  $T_{1/2}$  (■) en fonction du paramètre structural  $\Delta\Theta$  pour la série  $[FeL_n(NCS)_2]$ . Trois zones ont été définies ; la zone (BS, HS\*) est la région où la photoconversion  $BS \rightarrow HS$  est possible.

### III.2.5. Conclusion et Remarques

Dans cette partie, nous avons rapporté les résultats expérimentaux relatifs aux études magnétiques et photomagnétiques des séries mixtes  $[Fe_xZn_{1-x}(btzp)_3](BF_4)_2$  et  $[Fe_xZn_{1-x}(endi)_3](BF_4)_2$ . La température de transition de spin et la température LIESST ont été déterminées et les propriétés de relaxation ont été étudiées.

Globalement, les effets de la dilution sur les propriétés magnétiques et photomagnétiques restent identiques à celles observées pour les composés mononucléaires en dehors du fait que les systèmes à chaîne polymérique 1D semblent respecter la relation empirique entre  $T(LIESST)$  et  $T_{1/2}$ . Rappelons que dans ces systèmes, les ions Fe(II) sont reliés entre eux par un système de liaisons covalentes ; dans les systèmes mononucléaires étudiés au chapitre précédent, ils n'étaient reliés que par des liaisons faibles de type  $\pi-\pi$  ou Van der Waals. Objectivement, même si les résultats relatifs aux composés des séries  $[Fe_xZn_{1-x}(btzp)_3](BF_4)_2$  et  $[Fe_xZn_{1-x}(endi)_3](BF_4)_2$  obéissent à la relation linéaire entre  $T(LIESST)$  et  $T_{1/2}$ , il n'en demeure pas moins que l'influence de la dilution sur le  $T(LIESST)$  semble mineure à l'image des systèmes mononucléaires étudiés dans la partie précédente. Il est donc très délicat de tirer une conclusion générale. D'autant que les travaux rapportés par Constant-Machado lors de sa thèse en 1997 sur la série  $[Fe_xCo_{1-x}(btr)_2(NCS)_2]$ , un système à chaîne polymérique 2D, ont montré que la durée de vie de l'état métastable reste constante

quelque soit la dilution alors que  $T_{1/2}$  est continûment déplacé vers les basses températures (figure III.15) (Constant-Machado, 1997). A cette époque, la notion de T(LIESST) n'avait pas été encore introduite. Signalons que ce travail s'attachait à étudier l'influence du taux de dopage sur la photo-excitation d'un matériau.



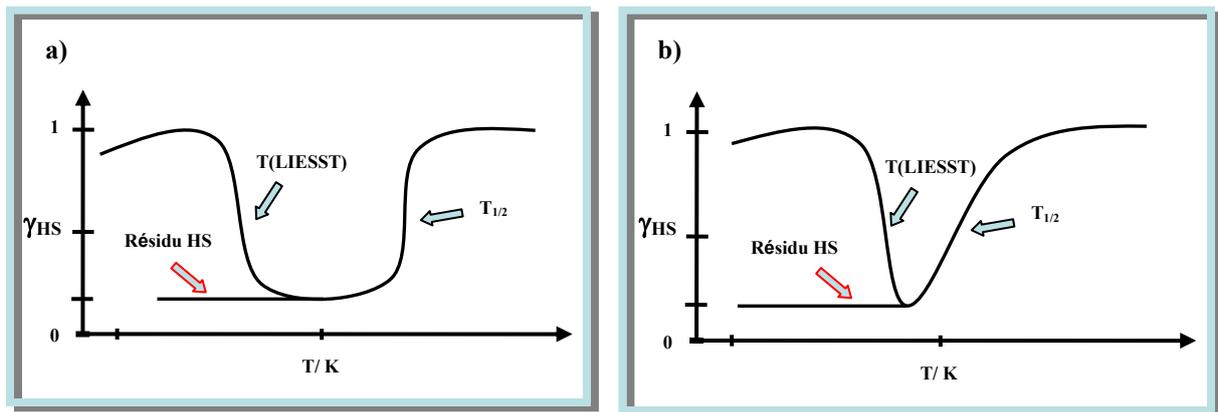
**Figure III. 15 :** a) Evolution de la température de transition en mode refroidissement (●, ▲) et en mode chauffage (○, Δ) ; b) Expérience de mesure du T(LIESST). Résultats relatifs à la série  $[Fe_xCo_{1-x}(btr)_2(NCS)_2]$ . Figures adaptées de (Martin, 1994 ; Constant-Machado, 1997).

Rappelons que pour l'ensemble des composés des séries (btzp) et (endi), nous avons observé une difficulté pour induire une photoconversion totale. Ce phénomène a déjà été observé pour des systèmes polynucléaires à base de Fe(II) et a été attribué à la coopérativité du réseau et à un effet de seuil (Varret, 2004). Le taux de photo-excitation a pu être amélioré soit par détection en surface (Varret, 2004) soit par augmentation de l'intensité (Garcia, 2000), ou encore par dilution comme le montre la figure III.15-b (Constant-Machado, 1997). Dans le cas des systèmes (btzp) et (endi), ce phénomène est vraisemblablement lié à la courte durée de vie de la zone tunnel avec une valeur de  $k_{HL}(T \rightarrow 0)$  de l'ordre de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ( $\tau = 3 \text{ h}$ ). Les cinétiques enregistrées à 10 K montrent que les molécules HS commencent à relaxer vers l'état BS dès le début de la mesure (figure III.11 et III.12).

Enfin, nous nous sommes attachés, ici, à comprendre l'origine des fractions résiduelles HS à basse température. Ce point a déjà été évoqué dans les parties précédentes. L'apparition des résidus HS à basse température a été attribuée à un effet de pression négative induite par

les ions métalliques utilisés pour la dilution. Dans certains cas, un effet cinétique peut également conduire à la présence de fractions résiduelles, comme dans la série  $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ . Dans le cas de la série  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{btzp})_3](\text{BF}_4)_2$ , il avait été observé que la fraction HS,  $\gamma_{\text{HS}}$ , était constante au-dessous de 55 K environ (figure III.3), donnant ainsi naissance à une fraction résiduelle HS à basse température. Cette température limite correspond à la valeur moyenne des températures  $T(\text{LIESST})$  observées pour ces composés. Au-dessous de la température  $T(\text{LIESST})$ , les molécules HS étant métastables avec une longue durée de vie, les fractions résiduelles HS pour ces composés s'expliquent donc par un effet cinétique.

A cet égard, et compte tenu de nos résultats expérimentaux, nous distinguons deux cas de figure justifiant l'apparition de résidu HS à basse température (figure III.16).



**Figure III. 16 :** Présence de résidu HS à basse température représentée schématiquement sous forme de dépendance : a ) de l'effet de la pression interne et b) de l'effet cinétique dû à la rencontre des métastabilités.

Le premier présente l'exemple d'un système avec un grand écart de température entre le  $T(\text{LIESST})$  (zone de métastabilité photo-induite) et la transition thermique. Dans ce cas le résidu est relatif à un effet de pression interne. La figure III.16-a représente schématiquement cette situation. Le second est typiquement caractéristique d'un effet cinétique avec notamment la rencontre des métastabilités (figure III.16-b). Dans ce dernier cas, l'effet cinétique peut être doublé d'un effet classique de pression interne inhomogène.

Il est cependant difficile d'estimer la fraction HS à basse température liée à un effet cinétique car même la spectrométrie Mössbauer n'échappe pas aux effets cinétiques. Seule la simulation par le modèle à deux niveaux de type Ising permettrait d'estimer les fractions résiduelles à l'équilibre, et d'obtenir par la même occasion des valeurs phénoménologiques de  $\Delta H$  et  $\Delta S$ .

Cet ensemble de résultats sur les séries endi et btzp a fait l'objet d'une publication écrite (*Baldé et al., Eur. J. Inorg. Chem. 2008*).



### III.3. CAS DES COMPOSÉS POLYNUCLÉAIRES DE LA FAMILLE DES CLATHRATES D'HOFMANN

Dans les chapitres précédents, nous avons présenté les effets de la dilution sur les propriétés magnétiques et photomagnétiques aussi bien sur des composés mononucléaires que sur des chaînes polymériques. Le dernier chapitre de ce manuscrit est dédié à l'étude de la dilution dans des « nano-clusters » de type clathrate d'Hofmann. L'étude est menée en collaboration avec des laboratoires des universités de Monash et de Sydney en Australie.

#### III.3.1. Un peu d'histoire

Les clathrates d'Hofmann font partie de la grande famille des « Bleu de Prusse ». Les premiers ont été synthétisés par Hofmann et Höchtlen en 1903 (Hofmann, 1903, 1906). Ce fut d'abord les complexes de type  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{G}]$  où G (= benzène, pyrrole, thiofène ou furanne) est une molécule incorporée ou invitée (de l'anglais Guest). La figure III.17 présente la structure moléculaire de ces clathrates d'Hofmann (Powell, 1949, 1952, 1958). La structure est un réseau bidimensionnel infini formé d'un anion Ni(II) diamagnétique en géométrie plan-carré  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  et d'un Ni(II) paramagnétique (S = 1) en environnement octaédrique. L'espacement d'environ 8 Å de ces deux types de Ni(II) permet l'incorporation de molécules invitées « Guest » assurant ainsi la stabilisation du réseau.

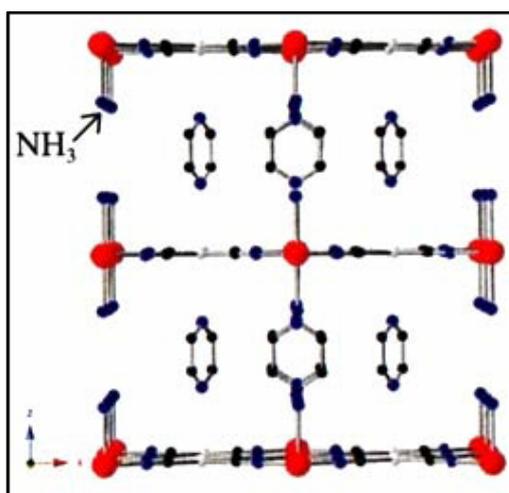
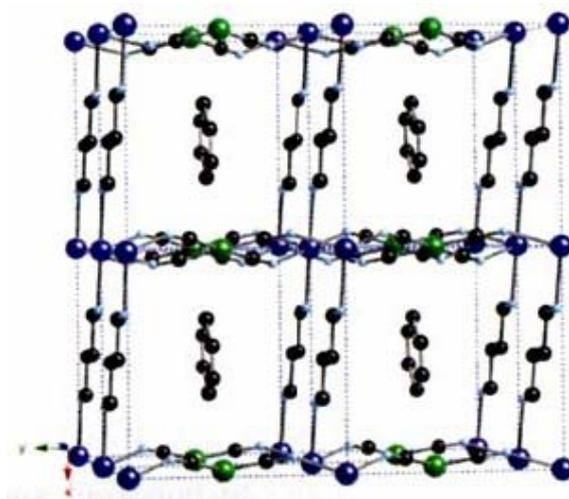


Figure III. 17 : Structure du clathrate d'Hofmann  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{G}]$  où G = benzène (Powell, 1949 ; Cobo, 2007).

Des complexes dérivés des clathrates  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{G}]$  ont été élaborés par la suite en substituant les atomes de Ni(II) octaédriquement coordonnés par d'autres métaux de transition tels que : Mn(II), Zn(II), Fe(II), Cu(II), Co(II), Ni(II) ou Cd(II) et/ou en remplaçant les molécules d'ammoniac par des ligands de type éthylènediamine, diaminobutane ou méthanolamine (Bauer, 1960 ; Iwamoto, 1972, 1984, 1996). Cette dernière technique a conduit à un changement de dimensionnalité notamment, le passage de 2D à 3D (figure III.18).



**Figure III. 18 :** Structure du clathrate d'Hofmann 3D  $[\text{Cd}(1,4\text{-diaminobutane})_2\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{benzène}$  (Iwamoto, 1972; Cobo, 2007).

Le premier système de type clathrate d'Hofmann présentant une transition de spin,  $\{\text{Fe}(\text{pyridine})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}$ , fut découvert en 1996 par Kitazawa (Kitazawa, 1996). Dans ce système 2D, les ligands ammoniac ont été substitués par des pyridines (figure III.19-a). Des systèmes 3D ont été obtenus en remplaçant le ligand pyridine monodente par un ligand pyrazine bidente (figure III.19-b) (Niel, 2001). La substitution de la molécule d'ammoniac par la pyridine beaucoup plus volumineuse, conduit à un rétrécissement de l'espace entre les plans formés par les atomes de fer et les groupes cyano d'une part et les atomes de nickel d'autre part ; d'où la difficulté d'incorporer des molécules « Guest » par rapport aux structures poreuses précédentes.

Signalons que d'un point de vue magnétique, les dérivés 3D  $\{\text{Fe}(\text{pyrazine})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$  présentent des transitions de spin plus coopératives et à plus hautes températures

( $T_{1/2\downarrow} = 222$  K et  $T_{1/2\uparrow} = 240$  K) que leurs homologues 2D  $\{\text{Fe}(\text{pyridine})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}$  ( $T_{1/2\downarrow} = 186$  K et  $T_{1/2\uparrow} = 196$  K) (Niel, 2001 ; Kitazawa, 1996 ; Cobo, 2007).

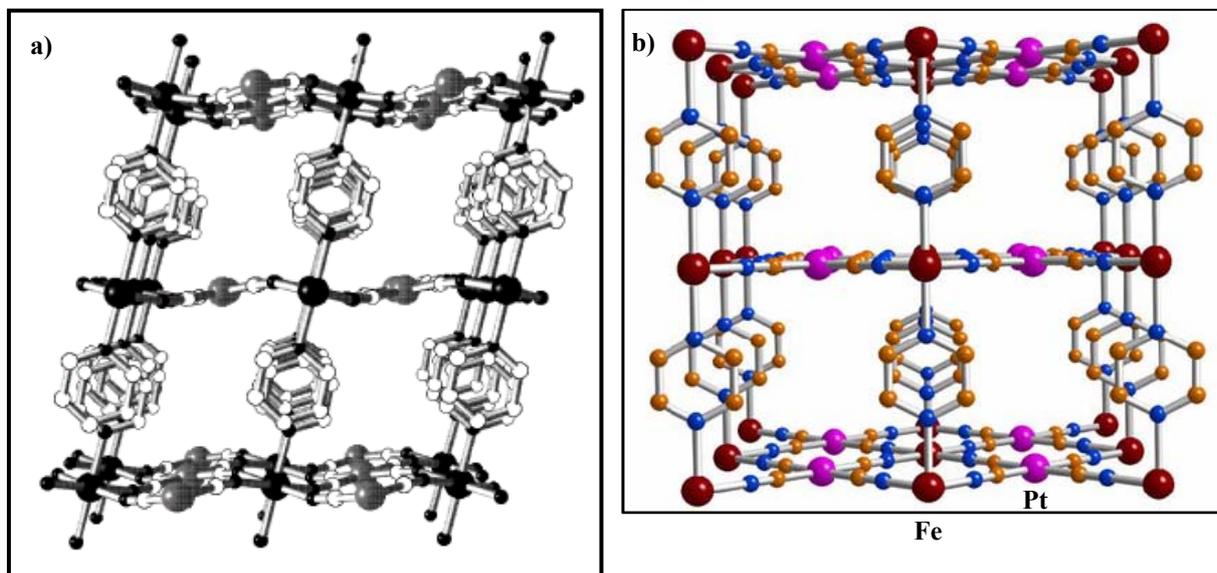


Figure III. 19 : Structures des complexes a)  $[\text{Fe}(\text{pyridine})_2\text{Ni}(\text{CN})_4]$  (2D) (Kitazawa, 1996) et b)  $\{\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$  (3D) (Niel, 2001).

Depuis la découverte du premier clathrate d'Hofmann à transition de spin, les équipes des professeurs J- A. Real à Valence en Espagne, C- J. Kepert et K- S. Murray en Australie et du Dr. A. Bousseksou à Toulouse, s'intéressent aux Metal-Organic Frameworks (MOFs) et aux Spin-crossover Frameworks (SCOFs) de structures comparables aux clathrates d'Hofmann (Bonhommeau, 2005, Niel, 2003 ; Augusti, 2008 ; Halder, 2002 ; Neville, 2007, 2008). Récemment, Real et al. ont mis en évidence des propriétés de transition de spin sur des systèmes homologues à base de ligands organiques 3-X-pyridine avec X = F, Cl, Br et I) et des ligands pontant métallo-anioniques de type  $[\text{M}^{\text{I}}(\text{CN})_2]^-$  avec  $\text{M}^{\text{I}} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{et Au}$  (figure III.20) (Augusti, 2008). Encore plus récemment, au moment de la rédaction de ce manuscrit, paraît un article de Neville *et al.* (Neville, 2008), mettant en évidence des propriétés de transition de spin sur des matériaux poreux. L'étude menée sur le  $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bped})_2] \cdot 3\text{EtOH}$  où bped = 1,2-bis(4'-pyridyl)-1,2-ethanediol, révèle par ailleurs l'influence des molécules « Guest » sur les propriétés physico-chimiques des SCOFs (figure III.21) (Neville, 2008).

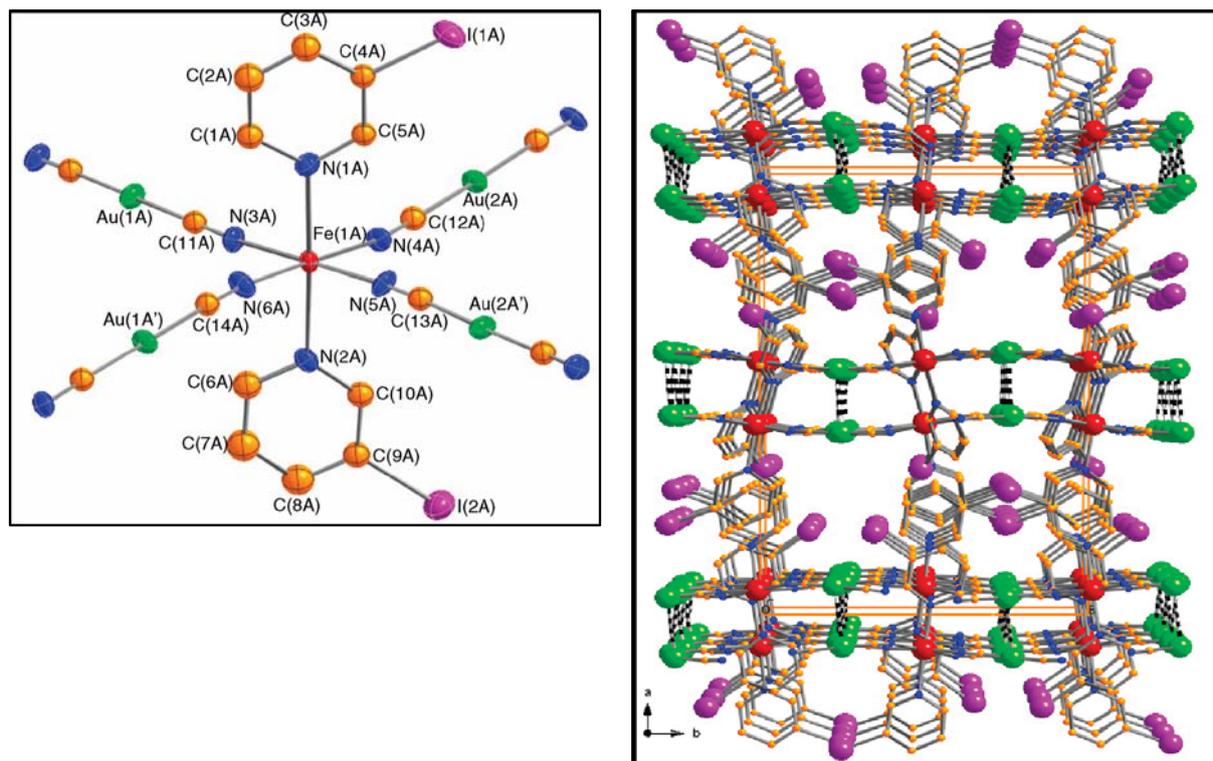


Figure III. 20 : a) Représentation de l'unité asymétrique et b) Représentation de la maille du composé  $\{Fe(3\text{-IPyridine})_2[Au(CN)_2]_2\} \cdot 1/2(3\text{-IPyridine})$ . Les molécules « Guest » (3-IPyridine) ne sont pas représentées.

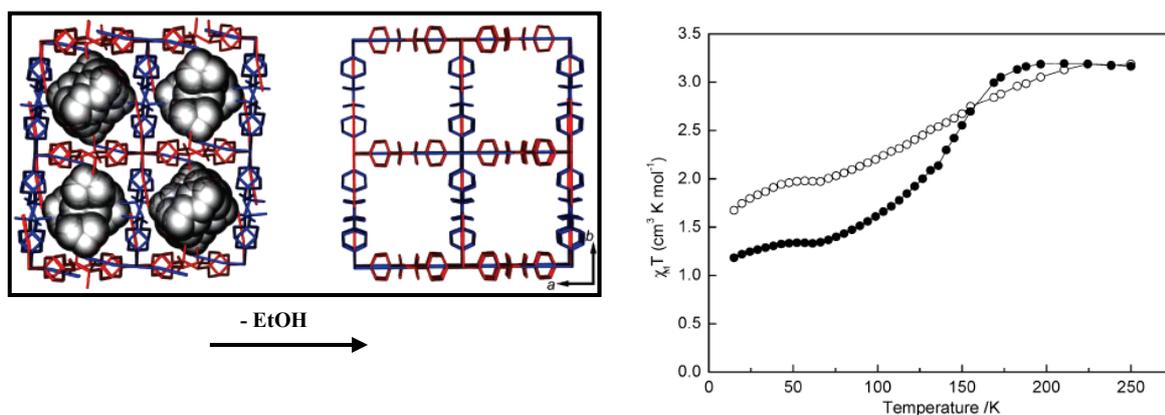


Figure III. 21 : a) Représentation de la transformation structurale au cours de la désolvation  $[Fe(NCS)_2(bped)_2] \cdot (EtOH) \rightarrow [Fe(NCS)_2(bped)_2]$  et b) Evolution en fonction de la température du  $\chi_M T$  pour  $[Fe(NCS)_2(bped)_2] \cdot (EtOH)$  (●) et  $[Fe(NCS)_2(bped)_2]$  (○) (Neville, 2008).

Ces rappels avaient pour but de montrer l'importance des composés de type Hofmann-Metal-Organic Frameworks dans le contrôle de la dimensionnalité d'une part et des propriétés de transition de spin d'autre part, en particulier l'étude de la coopérativité. En ce sens, ces systèmes font l'objet d'un intérêt croissant de la part de la communauté scientifique. De plus, dans certains cas, la structure poreuse des matériaux constitue un atout certain dans le stockage de l'énergie (hydrogène, méthane), dans la catalyse et dans d'innombrables autres applications (Yaghi, 2003).

Dans la suite de ce chapitre, nous présenterons les premières études magnétiques et photomagnétiques réalisées sur des matériaux supramoléculaires de type MOFs. Nous avons volontairement choisi de ne pas présenter ici les propriétés relatives à la catalyse et au stockage de l'énergie et/ou de solvants, afin de ne pas s'écarter de l'objectif fixé dans ce manuscrit ; à savoir l'effet de la dilution sur les propriétés magnétiques et photomagnétiques et la corrélation entre  $T(\text{LIESST})$  et  $T_{1/2}$ .

### **III.3.2. Etude des composés $[\text{Fe}^{\text{II}}_6(\text{Cu}^{\text{I}}\text{TP}^{4\text{py}})(\text{MeCN})]$**

#### **a) Synthèse et analyse structurale**

La chimie supramoléculaire repose sur l'assemblage de « briques » moléculaires dans des structures étendues. Les matériaux présentés dans cette partie ont l'avantage de posséder des fonctionnalités singulières pour des applications dans plusieurs domaines disciplinaires allant du stockage de l'énergie au stockage de l'information avec des propriétés de transition de spin. Dans la synthèse des composés  $[(\text{M}^{\text{II}}(\text{X})_2)_n(\text{Cu}^{\text{I}}\text{TP}^{4\text{py}})(\text{MeCN})]$ , une série de métaux de transition et d'anions ( $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{BF}_4)_2$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NCS})_2$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Pd}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Cd}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2$ ) a été utilisée pour des fonctions « à la carte ». Plus précisément, l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  a été sélectionné, entre autre, pour ces propriétés potentielles pour le stockage de gaz  $\text{H}_2$  et dans le stockage réversible d'une gamme de solvants organiques. Par ailleurs, la combinaison d'ions  $\text{Pd}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  et l'analogue  $\text{Fe}(\text{NCS})_2$  offre des potentialités de combiner TS et propriétés catalytiques. Le ligand de base utilisé dans l'élaboration de ces matériaux est le  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TP}^{4\text{py}})(\text{MeCN})]$  avec  $\text{Tp}^{4\text{py}} = \text{tris-[3-(4'-pyridyl)-pyrazol-1-yl]}$  hydroborate.

La synthèse repose sur une stratégie déjà exploitée dans le domaine des matériaux poreux MOFs (Moulton, 2001). Ceci permet d'accéder à une série de robustes composés nanoporeux et surtout fonctionnels qui seront appelés par la suite « nanoballs ». Le « nanoball » a été synthétisé en deux étapes par le laboratoire de Monash en Australie. Tout d'abord, le cation  $\text{Cu}^+$  est ajouté dans un rapport 1/1 au ligand,  $\text{Tp}^{4\text{-py}}$  synthétisé selon la technique rapportée par Ward et al. (Adams, 2005). Les métaux de transition ( $\text{Fe}(\text{NCS})_2$ ) sont ensuite immédiatement ajoutés au ligand préalablement complexé par le cuivre (figure III.22). Les cristaux sont obtenus au bout de 24 heures. Les données cristallographiques du « nanoball » sont rassemblées en annexe 4.

L'analyse cristallographique révèle que ces matériaux cristallisent dans un système cubique avec de très longs axes ( $a \approx 62 \text{ \AA}$ ) et surtout un volume colossal ( $\approx 238.10^3 \text{ \AA}^3$ ). Nous approchons ici des volumes observés en cristallographie des protéines. La supramolécule a une formule générale  $\{[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TP}^{4\text{-py}}(\text{MeCN})]_8[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NCS})_2]_{10/3}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NCS})(\text{MeCN})]_{8/3}\} \cdot (\text{ClO}_4)_{8/3} \cdot n(\text{MeCN})$  de sorte que, les 8 sites tétraédriques  $\text{Cu}^+$  sont géométriquement sur les sommets d'un cube et les 6 sites octaédriques  $\text{Fe}^{2+}$  sont situés sur les faces de ce cube. La coque rigide de la forme sphérique de la supramolécule a un diamètre de 3 nm. Les ions  $\text{Cu}^+$  sont situés dans l'interstice des ligands tris-pyrazoles et complètent leur coordination par une liaison avec une molécule d'acétonitrile,  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{TP}^{4\text{-py}}(\text{MeCN})$ . Les ions  $\text{Fe}^{2+}$  sont équatorialement coordonnés par des groupements pyridyle de 4 ligands  $\text{TP}^{4\text{-py}}$  différents et axialement par des molécules MeCN ou des contre-anions. Les complexes sont reliés les uns aux autres par des interactions électrostatiques.

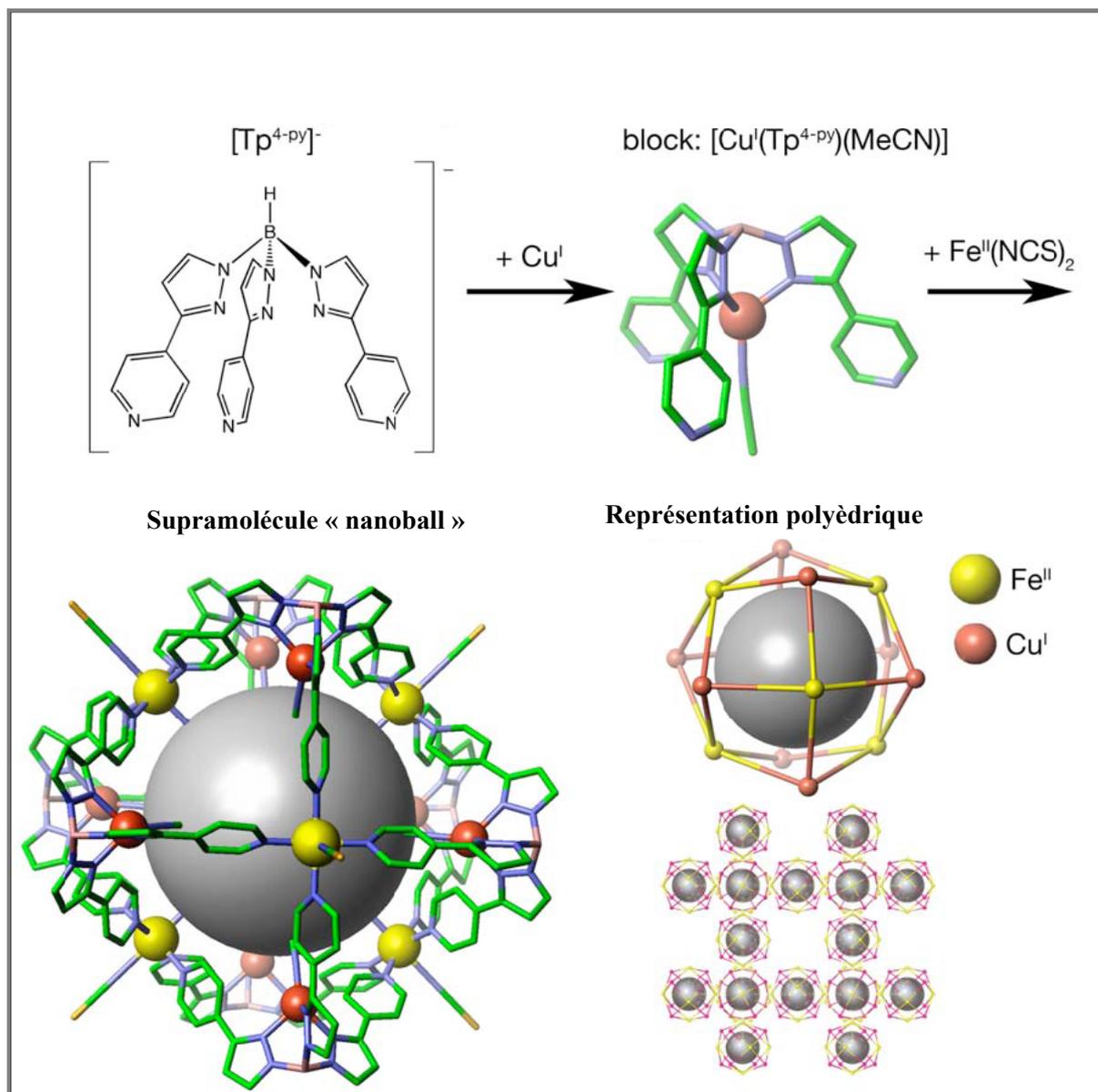


Figure III. 22 : Processus de synthèse, structure et arrangement des « nanoball ».

L'empilement des « nanoballs » présente des interstices correspondant à 30 % du volume du cristal. Ces interstices sont remplis de solvant acétonitrile (figure III.23). Des analyses thermogravimétriques ont permis d'étudier la stabilité thermique du « nanoball » et de confirmer la perte de solvant obtenue par chauffage sur la gamme 25 °C à 300 °C. Cette perte de solvant a des incidences sur les propriétés magnétiques du matériau (figure III.24).

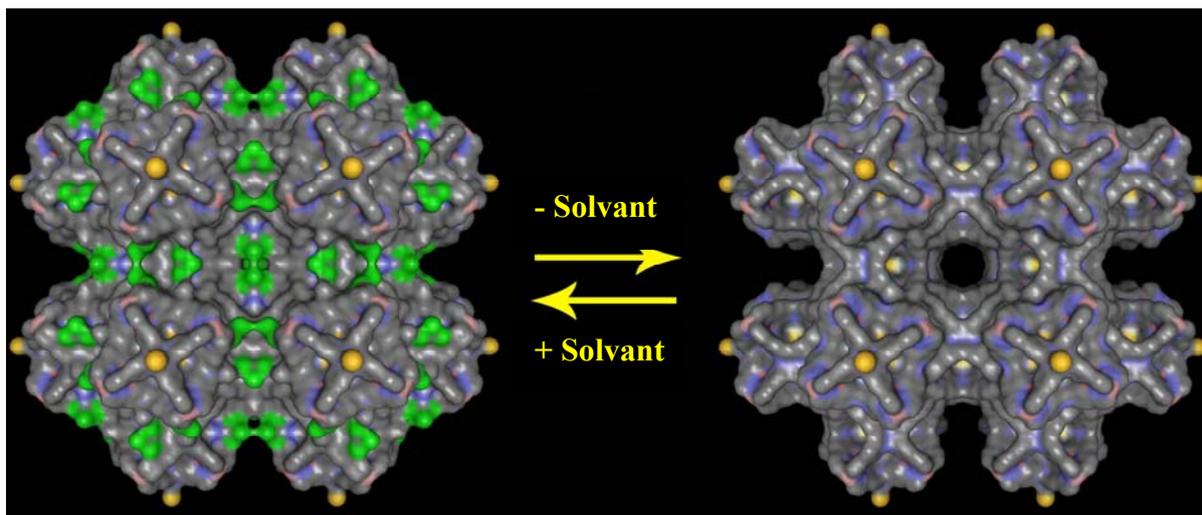


Figure III. 23 : Image de la désolvatation et de la resolvatation du « nanoball » obtenue par diffraction des rayons-X.

### b) Propriétés magnétiques du « nanoball »

Les analogues  $\text{Fe}(\text{NCS})_2$  ont été choisis pour complexer les ligands  $[(\text{Cu}^{\text{I}}\text{TP}^{4\text{-py}})(\text{MeCN})]$  afin de former un environnement de type  $[\text{FeN}_6]$  connu pour ses potentialités dans le domaine de la transition de spin (Gütlich, 2004). Toutefois, dans ce cas, le « nanoball » intègre deux types d'environnement en raison du déplacement de quelques thiocyanates par l'acétonitrile :  $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{py})_4]$  et  $[\text{Fe}(\text{NCS})(\text{MeCN})(\text{py})_4]$ . Les études magnétiques révèlent que seuls 50 % des sites de Fe(II) par « nanoball » présente des transitions de spin. Ceci se traduit par une variation du  $\chi_{\text{MT}}$  de 3,4 (à 300 K) à  $1,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  (à 10 K) (figure III.24). Pour identifier lequel des deux environnements présente une transition de spin, des études de spectroscopie Mössbauer ont été entreprises à basse température (4,2 K) (figure III.23-encart). Ces études révèlent la présence de trois doublets quadripolaires : 43 % d'une forme BS avec un déplacement isomérique  $\delta = 0,45 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  et un éclatement quadripolaire  $\Delta E_{\text{Q}} = 0,20 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ , 36 % d'une forme HS avec  $\delta = 1,19 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $\Delta E_{\text{Q}} = 1,37 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  et 21 % d'une autre forme HS avec  $\delta = 1,3 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $\Delta E_{\text{Q}} = 2,5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ; soit au total 43 % de sites BS et 57 % de sites HS. Les études cristallographiques montrent qu'il existe deux types de sites cristallographiques  $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{py})_4]$  et un seul site  $[\text{Fe}(\text{NCS})(\text{MeCN})(\text{py})_4]$ . Ainsi, il apparaît que les sites de Fe(II) responsables de la transition de spin thermique sont ceux de l'environnement  $[\text{Fe}(\text{NCS})(\text{MeCN})(\text{py})_4]$ .

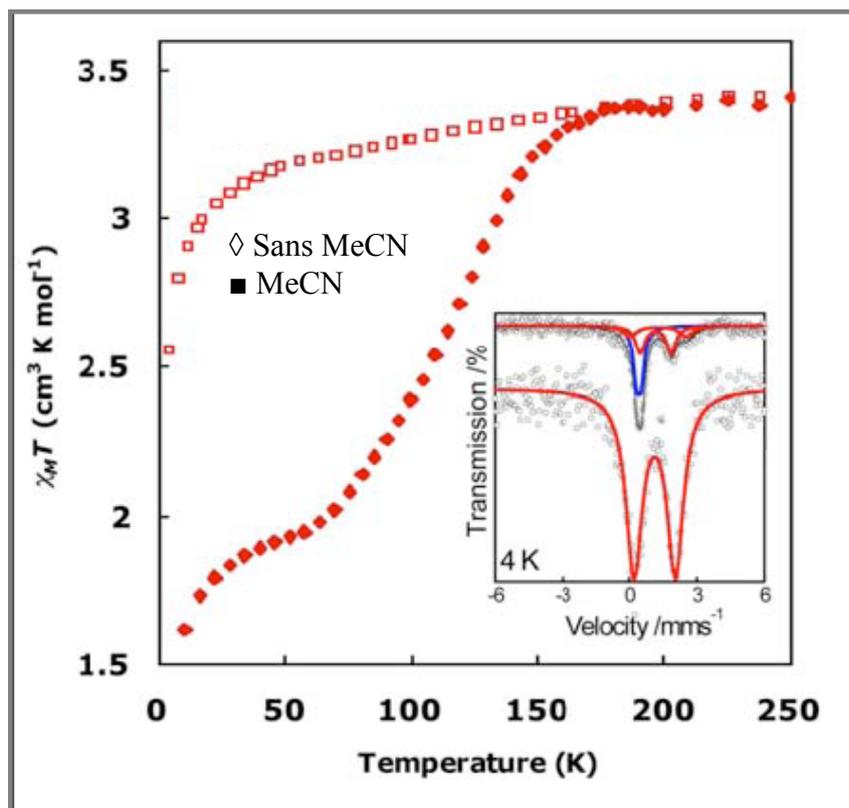


Figure III. 24 : Influence du solvant sur les propriétés magnétiques du « nanoball ». (■) Mesures magnétiques du composé solvaté et (◇) désolvaté. Encart : spectres Mössbauer à 4,2 K des formes solvatées en haut et désolvatées en bas.

### c) Propriétés optiques et photomagnétiques du « nanoball »

La figure III.25 présentent les spectres d'absorption et les mesures de réflectivité collectés à différentes températures. On constate qu'entre 240 et 90 K la bande à 550–600 nm caractéristique d'une transition MLCT de l'état BS augmente et celle à 800–850 nm attribuée à la transition d–d de l'état HS diminue. A basse température, le phénomène est inversé, ce qui indique la présence d'une transition de spin photo-induite.

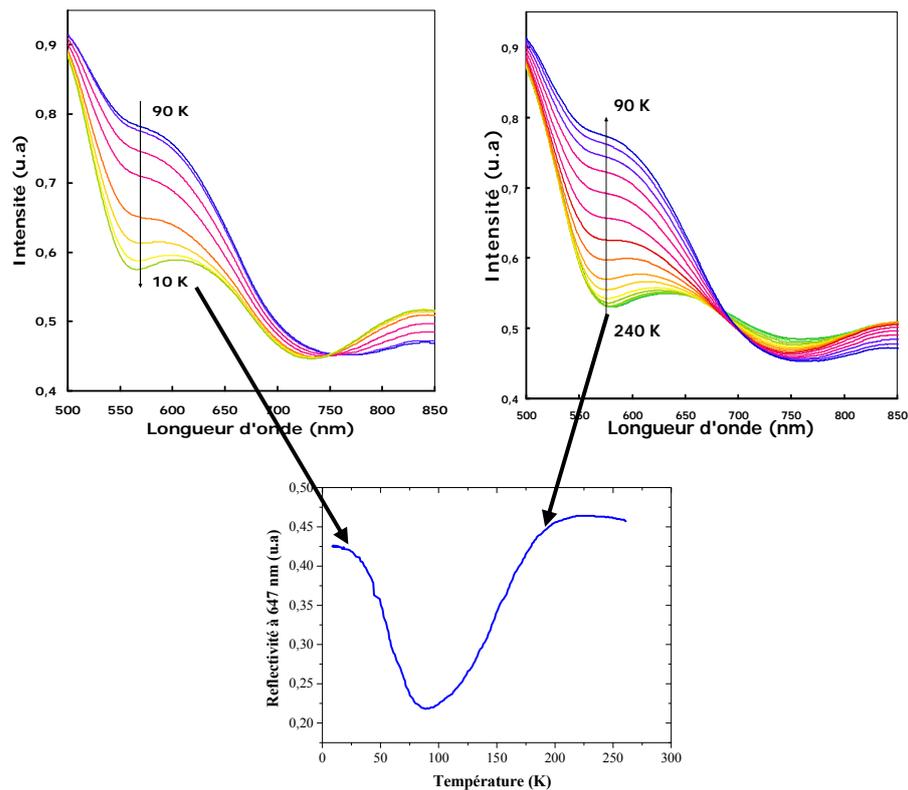
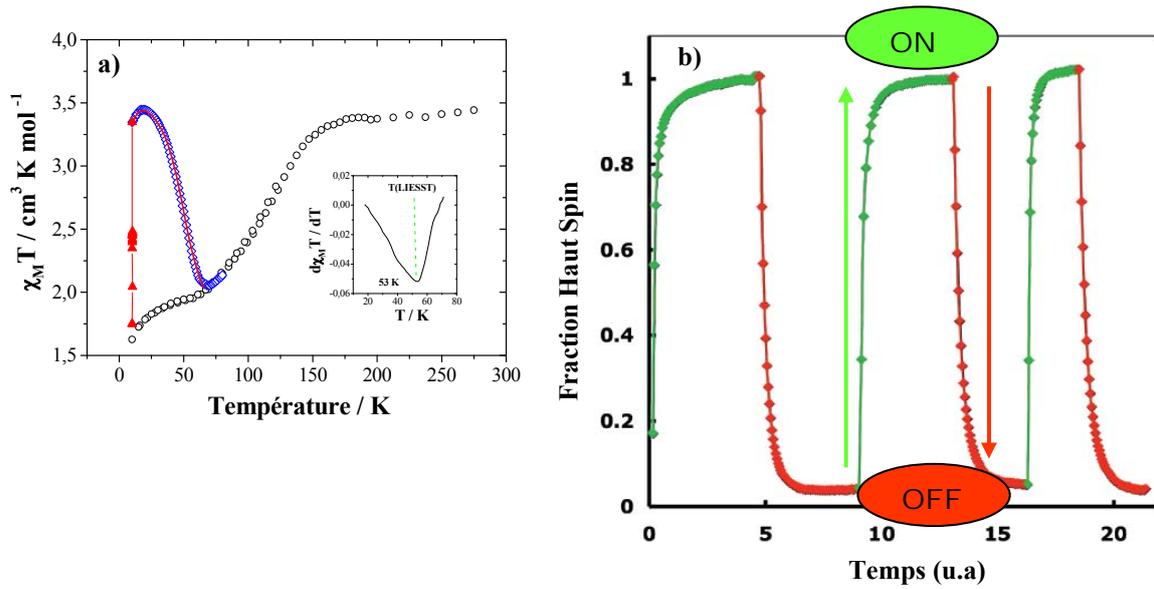


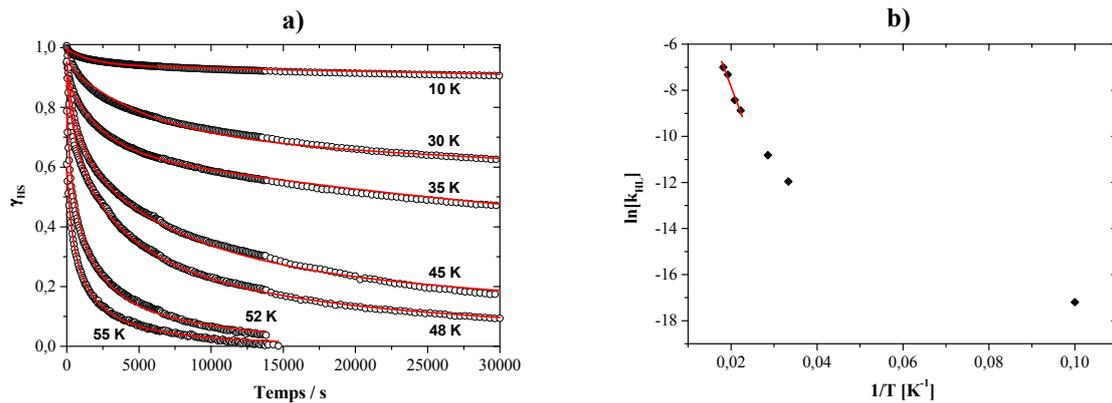
Figure III. 25 : Propriétés optiques du « nanoball ».

L'étude des propriétés photomagnétiques du « nanoball » a été réalisée et la figure III.26-a rapporte le processus de mesure du T(LIESST) qui est de 53 K. Il peut être constaté que l'irradiation dans le vert ( $\lambda = 514,5$  nm) à 10 K, conduit à une population quasi-complète de l'état HS métastable par comparaison au  $\chi_M T$  de l'état HS à 300 K thermiquement induit. En parallèle, nous avons démontré que cet état métastable HS photo-induit pouvait être effacé par irradiation à 10 K avec une diode laser à  $\lambda = 830$  nm (*reverse-LIESST*). Ainsi, nous avons réalisé divers cycles répétitifs d'écriture et d'effacement de l'information (figure III.26-b). De telles propriétés confirment les perspectives d'applications dans le domaine des mémoires optiques et des commutateurs photo-sensibles.



**Figure III. 26 :** a) Propriétés magnétiques et photomagnétiques des analogues du « nanoball » (o) mesure au cours du cycle thermique, (▲) pendant l'irradiation à 514,5 nm et à 10 K, (◊) mesure expérimentale et (–) simulée du T(LIESST). b) Processus réversible de la photo-commutation bidirectionnelle (BS→HS à  $\lambda = 514,5$  nm en vert et HS→ BS à  $\lambda = 830$  nm en rouge) à  $T = 10$  K.

Les cinétiques de relaxation de l'état HS métastable, généré à partir de l'état BS par irradiation lumineuse, sont présentées sur la figure III.27-a.

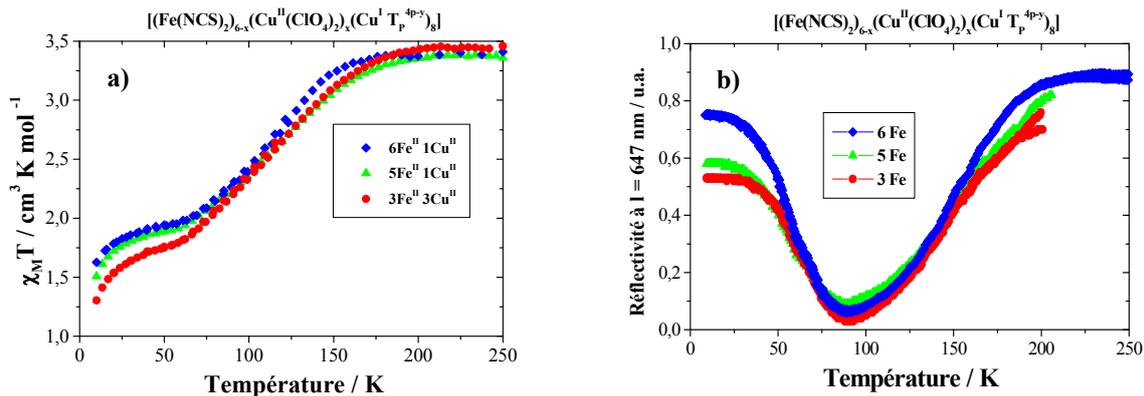


**Figure III. 27 :** a) Cinétiques de relaxation expérimentales; b) Variation de  $\ln[k_{HL}]$  en fonction de l'inverse de la température pour le « nanoball ».

La paramétrisation de ces cinétiques de relaxation au moyen d'une loi de type exponentielle étirée a permis d'estimer les paramètres thermodynamiques intrinsèques au matériau à partir de la régression linéaire du logarithme népérien de la constante de relaxation en fonction de l'inverse de la température (figure III.27-b). Les paramètres obtenus sont les suivants :  $E_a = 330 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sigma(E_a) = 10 \text{ cm}^{-1}$ ,  $k_{HL}(T \rightarrow \infty) = 10 \text{ s}^{-1}$  et  $k_{HL}(T \rightarrow 0) = 13.10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Cette valeur de  $E_a$  est relativement faible, comparé aux autres valeurs rapportées dans la littérature (Carbonera, 2006). En effet, il a été montré que dans des systèmes coopératifs à TS, les valeurs de  $E_a$  sont typiquement supérieures à  $1000 \text{ cm}^{-1}$  (Carbonera, 2006). Signalons par ailleurs que malgré le faible domaine d'estimation de ces paramètres (figure III.27-b), nous obtenons une bonne paramétrisation si l'on compare le T(LIESST) simulé et l'expérimental.

**d) Effet de la dilution sur les propriétés magnétiques et optiques du « nanoball » : la série  $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NCS})_2]_{6-x}[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2]_x(\text{Cu}^{\text{I}}\text{T}_p^{4\text{-py}})_8\}$**

Dans cette étude, une substitution des espèces  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NCS})_2$  par des analogues  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2$  a été menée. Les résultats magnétiques indiquent que la dilution s'opère a priori et préférentiellement dans les sites  $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{py})_4]$  plutôt que dans les sites  $[\text{Fe}(\text{NCS})(\text{MeCN})(\text{py})_4]$  responsables du phénomène de transition de spin. Ainsi, l'insertion progressive des  $\text{Cu}^{\text{II}}$  n'entraîne aucune variation significative des propriétés magnétiques et optiques du « nanoball » (figure III.28).



**Figure III. 28 :** a) Evolution en fonction de la température du produit  $\chi_M T$  pour différentes valeurs de  $x$ ; b) Evolution de la réflectivité en fonction de la température à  $\lambda = 647 \text{ nm}$ . Résultats relatifs à la série  $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NCS})_2]_{6-x}[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2]_x(\text{Cu}^{\text{I}}\text{T}_p^{4\text{-py}})_8\}$ .

### III.3.3. Conclusion

Les matériaux décrits ci-dessus constituent des exemples typiques de SCOFs. Le « nanoball » représente le premier exemple de matériau supramoléculaire avec des propriétés de transition de spin, de photo-commutation et de commutation induite par des molécules « Guest » jusque-là inexplorées. Ce système renferme un large éventail de fonctions, telles que le stockage de gaz et la catalyse. Les études physico-chimiques réalisées sur ce matériau présagent d'importants développements notamment dans les « switch » ou commutateurs photo-sensibles.

Dans cette section, nous avons mis en évidence l'influence du degré de solvation sur les propriétés magnétiques du « nanoball ». Il faut noter que la nature du solvant incorporé influe également fortement sur les propriétés magnétiques de ce système (figure III.29). Les études photomagnétiques en cours permettront de vérifier l'influence de la nature du solvant sur le T(LIESST). Ce travail a été publié dans *Angewandte Chemie* (Duriska, 2008).

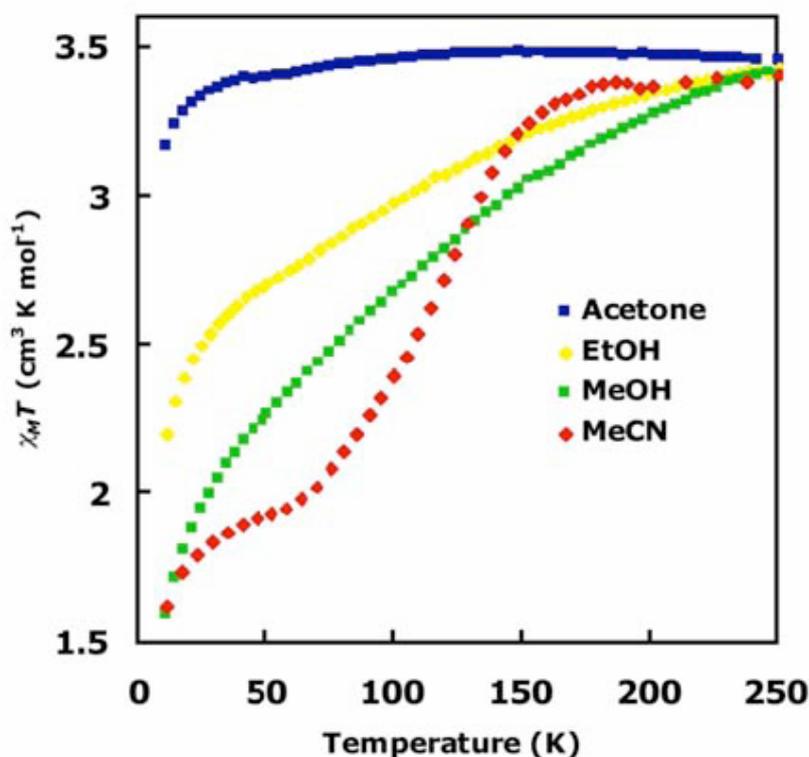


Figure III. 29 : Influence de la nature du solvant sur les propriétés magnétiques du « nanoball ».



## CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES



Ce travail de thèse présenté dans ce manuscrit a été consacré à l'étude des différents phénomènes associés aux effets de la dilution dans les matériaux à transition de spin mononucléaires, polymériques et polynucléaires. A notre connaissance, il s'agit de la première étude systématique des effets de dilution sur le T(LIESST).

La première partie de ce travail a été consacrée à la présentation du concept du phénomène de transition de spin et des mécanismes qui y sont associés. Les différentes stratégies développées dans le domaine de la photocommutation de matériaux à transition de spin ont été présentées. La notion de coopérativité a été traitée au travers de l'étude des différents processus de relaxation de l'état HS métastable. Enfin, un état de l'art sur la dilution à l'état solide de composés à transition de spin a été réalisé. Ce dernier rappel a constitué le point de départ de notre étude.

Dans la deuxième partie, nous avons présenté et discuté les résultats expérimentaux relatifs aux systèmes mononucléaires  $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$  ( $\text{M} = \text{Zn}$  et  $\text{Cd}$ ) et  $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$  ( $\text{M} = \text{Zn}$ ,  $\text{Mn}$ , et  $\text{Ni}$ ). La détermination des propriétés magnétiques de ces systèmes nous a permis de confirmer les travaux antérieurs de Ganguli *et al.*, Martin *et al.*, et Constant-Machado *et al.* (Ganguli, 1982 ; Martin, 1994 ; Constant-Machado, 1996), à savoir des transitions de plus en plus graduelles et un déplacement de la température de transition vers les basses températures à mesure que la dilution augmente. A partir des résultats magnétiques et photomagnétiques, nous avons pu démontrer que le T(LIESST) ne variait pas avec la dilution alors que  $T_{1/2}$  était continûment déplacé vers les basses températures. Ce résultat a constitué la première exception à l'évolution du T(LIESST) en fonction de  $T_{1/2}$ :  $T(\text{LIESST}) = T_0 - 0,3T_{1/2}$ . Cette constatation nous a conduit naturellement à analyser l'influence des paramètres cinétiques sur le T(LIESST). Nous avons ainsi montré que la variation de T(LIESST) provenait principalement de celles de  $E_a$  et de  $k_{\text{HL}}(T \rightarrow \infty)$ . Une relation analytique entre T(LIESST),  $E_a$  et de  $k_{\text{HL}}(T \rightarrow \infty)$  a été proposée. Cela nous a ensuite conduit à avancer une prédiction de l'évolution du T(LIESST) en fonction des paramètres cinétiques du matériau  $[E_a, k_{\text{HL}}(T \rightarrow \infty)]$ , qui a été par la suite validée par des résultats expérimentaux. Par ailleurs, nous avons constaté qu'une augmentation de  $E_a$  conduisait irrémédiablement à une augmentation du T(LIESST), tandis qu'à l'inverse une augmentation de  $k_{\text{HL}}(T \rightarrow \infty)$  entraînait une diminution de T(LIESST). De ce fait, nous avons proposé une explication au fait que T(LIESST) est inchangé ou faiblement modifié avec la dilution. Pour les séries  $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$ , il apparaît que  $E_a$  et  $k_{\text{HL}}(T \rightarrow \infty)$  ne varient pas avec la

dilution alors que pour les séries  $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{bpp})_2](\text{NCSe})_2$ , ces deux paramètres augmentent avec la dilution. Ces deux résultats favorisent la constance de  $T(\text{LIESST})$ . Signalons que la mise en place d'un appareil de réflectivité diffuse dynamique a permis de collecter des informations sur la dynamique des processus de relaxation aux temps courts.

Enfin, dans la troisième partie de ce manuscrit, nous avons étendu notre étude à des systèmes polymériques à chaîne linéaire  $[\text{Fe}(\text{btzp})_3](\text{BF}_4)_2$  et  $[\text{Fe}(\text{endi})_3](\text{BF}_4)_2$  et à un composé supramoléculaire, le « nanoball ». Globalement, les effets de la dilution sur les propriétés magnétiques et photomagnétiques restent identiques à ceux observées pour les composés mononucléaires même si les systèmes à chaîne polymérique 1D semblent respecter la relation empirique entre  $T(\text{LIESST})$  et  $T_{1/2}$ . Dans ces systèmes, la dilution conduit en effet à un abaissement de  $k_{\text{HL}}(T \rightarrow \infty)$  qui s'accompagne d'un abaissement de  $E_a$  qui ramène le  $T(\text{LIESST})$  à des valeurs compatibles avec l'état actuel de la base de données. En ce qui concerne le « nanoball », il constitue le premier exemple de matériau supramoléculaire avec des propriétés de transition de spin, de photo-commutation et de commutation induite par des molécules « Guest ». Ceci ouvre le champ d'investigation à d'autres systèmes avec un large éventail de fonctions.

En terme de perspectives, le modèle sur la prédiction du  $T(\text{LIESST})$  en fonction des paramètres cinétiques pourrait constituer une nouvelle base de données à enrichir dans l'objectif d'obtenir un matériau avec un facteur pré-exponentiel,  $k_{\text{HL}}(T \rightarrow \infty)$  de l'ordre  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  pour espérer obtenir un  $T(\text{LIESST})$  à l'ambiante. Le succès de la démarche décrite ici constituera par ailleurs une porte ouverte à l'étude de nombreux matériaux, non forcément moléculaires.

En résumé, nous avons cherché au cours de ce travail à apporter une meilleure compréhension des mécanismes associés aux changements d'état de spin dans des matériaux moléculaires et supramoléculaires. Même si aujourd'hui, il nous est encore impossible de savoir si les molécules, et si oui lesquelles, seront les meilleurs candidats en vue d'une application industrielle, nous pouvons cependant affirmer qu'il s'agit assurément d'une recherche passionnante qui nous apprendra de toute façon quelque chose. Si la tâche semble ardue, le jeu en vaut manifestement la chandelle et nous espérons que ce travail y aura pour une part aussi minime qu'elle soit, quelque peu contribué.

## BIBLIOGRAPHIE



## *References Bibliographique* (Classement Alphabétique)

- Adams D. M, Dei A, Rheingold A. L, Hendrickson D. N, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 8221.
- Adams D. M, Li B, Simon J. D, Hendrickson D. N, *Angew. Chem.Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 1481.
- Adams D. M, Hendrickson D. N, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 11515.
- Adams D. M, Noodleman L, Hendrickson D. N, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 3966.
- Adams H, Batten S. R, Davies G. M, Duriska M. B, Jeffery J. C, Jensen P, Lu J, Motson G. R, Coles S. J, Hursthouse M. B, Ward M. D, *Dalton. Trans.* (2005)1910.
- Adler P, Wiehl L, Meissner E, Köhler C. P, Spiering H, Gütlich. P, *J. Phys. Chem. Solids.* 48 (1987) 517.
- Adler P, Spiering H, Gütlich. P, *J. Phys. Chem. Solids.* 50 (1989) 587.
- Agustí G, Muñoz M. C, Gaspar A. B, Real J. A, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 2552.
- Bacci M, *Coord Chem Rev.* 86 (1988) 245.
- Baker W. A, Bobonich H. M, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 1184.
- Baldé C, Desplanches C, Wattiaux A, Guionneau P, Gütlich P, Létard J.F, *Dalton. Trans.* (2008) 2702.
- Baldé C, Desplanches C, Gütlich P, Freysz E, Létard J. F, *Inorg. Chim. Act.* 361 (2008) 3529.
- Baldé C, Desplanches C, Grunert M, Wei Y, Gütlich P, Létard J. F, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2008) 5382.
- Baranovic G, Babic D, *Spectrochim. Act., Part A.* 60 (2004) 1013.
- Bari R. A, Sivardièrre J, *J. Phys. Rev. B.* 5 (1972) 4466.
- Bauer R, Schwarzenbach G, *Helv. Chim. Acta.* 43 (1960) 842.
- Bausk N. V, Erenbourg S. B, Lavrenova L. G, Mazalov L. N, *J. Struct. Chem.* 36 (1995) 925.
- Beattie J. K, *Adv Inorg Chem.* 32 (1988) 1.
- Bhattacharjee A, Ksenofontov V, Sugiyarto K. H, Goodwin H. A, Gütlich P, *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 877.
- Bhattacharjee A, Kusz J, Ksenofontov V, Sugiyarto K. H, Goodwin H. A, Gütlich P, *Chem. Phys. Lett.* 431 (2006) 72.
- Biernacki S. W, Clerjaud B, *Phys. Rev. B.* 72 (2005) 024406-1.
- Bleuzen A, Escax V, Ferrier A, Villain F, Verdaguer M, Münsch P, Itié J. P, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 3728.
- Bleuzen A, Escax V, Itié J. P, Münsch P, Verdaguer M, *C. R. Chimie.* 6 (2003) 343.
- Boillot M. L, Chantraine S, Zarembowitch J, Lallemand J. Y, Prunet J, *New J. Chem.* 23 (1999) 179.
- Boillot M. L, Roux C, Audièrre J. P, Dausse A, Zarembowitch J, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 3975.
- Boillot M. L, Sour A, Delhaès P, Mingotaud C, Soyer H, *Coord. Chem. Rev.* 190 (1999) 47.
- Boillot M. L, Soyer H, *New J. Chem.* 21 (1997) 889.
- Boillot M. L, Roux C, Zarembowitch J, Sour A, *Top. Curr. Chem.* 234 (2004) 261.
- Bonhommeau S, Molnar G, Galet A, Zwick A, Real J. A, McGarvey J. J, Bousseksou A, *Angew. Chem., Int. Ed.* 44 (2005) 4069.
- Bonhommeau S, Bréfuel N, Pálfi V. K, Molnár G, Zwick A, Salmon L, Tuchagues J. P, Costa J. S, Létard J. F, Paulsen H, Bousseksou A, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 2909.
- Boukheddaden K, Shteto I, Hôo B, Varret F, *Phys. Rev B.* 62 (2000) 14796.
- Boukheddaden K, Linares J, Tanasa R, Chong C, *J. Phys. Condens. Matter.* 19 (2007) 106201.

- Bousseksou A, McGarvey J, Varret F, Real J. A, Tuchagues J. P, Dennis A, Boillot M. L, *Chem. Phys. Lett.* 318 (2000) 409.
- Bousseksou A, Machado H. C, Varret F, *J. Phys. I France.* 5 (1995) 747.
- Bousseksou A, Molnár G, Tuchagues J. P, Menéndez N, Codjovi E, Varret F, *C. R. Chimie.* 6 (2003) 329.
- Bousseksou A, Nasser J, Linares J, Boukheddaden K, Varret F, *J. Phys. I. France.* 2 (1992) 1381.
- Bousseksou A, Negre N, Goiran M, Salmon L, Tuchagues J. P, Boillot M. L, Boukheddaden K, Varret F, *Eur. Phys. J. B.* 13 (2000) 451.
- Bousseksou A, Varret F, Goiran M, Boukheddaden K, Tuchagues J. P, *Top. Curr. Chem.* 235 (2004) 65.
- Brehm G, Reiher M, Schneider S, *J. Phys. Chem. A.* 106 (2002) 12024.
- Brunner H, Scheck T, *Chem. Ber.* 125 (1992) 701.
- Buchanan R. M, Pierpont C. G, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4951.
- Buchen T, Gütllich P, *Chem. Phys. Lett.* 220 (1994) 262.
- Buchen T, Gütllich P, Goodwin H. A, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 4573.
- Buchen T, Gütllich P, Sugiyarto K. H, Goodwin H. A, *Chem. Eur. J.* 2 (1996) 1134.
- Buchen T, Poganiuch P, Gütllich P, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* (1994) 2285.
- Buhks E, Navon G, Bixon M, Jortner, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2918.
- Cambi L, Szegő L, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* 64 (1931) 167.
- Cantin C, Kliava J, Marbeuf A, Mikailitchenko D, *Eur. Phys. J. B.* 12 (1999) 525.
- Capes L, *thèse de doctorat*, Université Bordeaux 1, (2000).
- Carbonera C, Costa J. S, Money V. A, Elhaik J, Howard J. A- K, Halcrow M. A, Létard J. F, *Dalton Trans.* (2006) 3058.
- Chastanet G, *thèse de doctorat*, Université Bordeaux 1, (2002).
- Claude R, Zarembowitch J, Philoche- Levisalles. M, D'Yvoire F, *New. J. Chem.* 15 (1991) 635.
- Clemente-León M, Coronado E, Giménez-López M. C, Romero F. M, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 11266.
- Cobo S, *thèse de doctorat*, Université Paul Sabatier de Toulouse, (2007).
- Codjovi E, Menendez N, Jetric J, Varret F, *C. R. Acad. Sci. Chim.* 4 (2001) 181.
- Codjovi E, Sommier L, Kahn O, Jay C, *New. J. Chem.* 20 (1996) 503.
- Collet E, Buron-LeCointe M, Cailleau H, *J. Phys. Soc. Jpn.* 75 (2006) 011002-1.
- Constant-Machado H, Linares J, Varret F, Haasnoot J. G, Martin J. P, Zarembowitch J, Dworkin A, Bousseksou A, *J. Phys. I.* 6 (1996) 1203.
- Constant-Machado H, *thèse de doctorat*, Université de Paris VI, (1997).
- Coronado E, Giménez-Lopez M. C, Gimenez-Saiz C, Martinez-Agudo J. M, Romero F. M, *Polyhedron.* 22 (2003) 2375.
- Courcot E, *Stage Master*, Université Bordeaux 1 - ICMCB, (2006).
- Decurtins S, Gütllich P, Hasselbach K. M, Hauser A, Spiering H, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2174.
- Decurtins S, Gütllich P, Köhler C. P, Spiering H, Hauser A, *Chem. Phys. Lett.* 105 (1984) 1.
- Decurtins S, Gütllich P, Köhler C. P, Spiering H, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1985) 430.
- Degert J, Lascoux N, Montant S, Létard S, Freysz E, Chastanet G, Létard J. F, *Chem. Phys. Lett.* 415 (2005) 206.
- Desaix A, Roubeau O, Jetric J, Haasnoot J. G, Boukheddaden K, Codjovi E, Linares J, Nogués N, Varret F, *Eur. Phys. J. B.* 6 (1998) 183.

- Donnelly C. J, Imbush G. F, *Nato ASI Series, Series B (Ed. Bartolo) Physics*. 246 (1991)175.
- 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, *Angewandte. Chemie (2008) in press*.
- Ewald A. H, Martin R. L, Sinn E, White A. H, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 1837.
- Feringa B. L, Van Delden R. A, Koumura N, Geerstsema E. M, *Chem. Rev.* 100 (2000) 1789.
- Figg. D. C, Herber R. H, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 2170.
- Freysz E, Montant S, Létard S, Létard J. F, *Chem. Phys. Lett.* 394 (2004) 318.
- Gallois B, Real J. A, Hauw C, Zarembowitch J, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 1152.
- Ganguli P, Gütllich P, Müller E.W, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3429.
- Garcia Y, Gütllich P, *Top. Curr. Chem.* 234 (2004) 49.
- Garcia Y, van Koningsbruggen P. J, Codjovi E, Lapouyade R, Kahn O, Rabardel L, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 857.
- Garcia Y, van Koningsbruggen P. J, Lapouyade R, Fournés L, Rabardel L, Kahn O, Ksenofontov V, Levchenko G, Gütllich P, *Chem. Mater.* 10 (1998) 2426.
- Garcia Y, Ksenofontov V, Levchenko G, Schimtt G, Gütllich P, *J. Phys. Chem.* B104 (2000) 5045.
- Garcia Y, Ksenofontov V, Gütllich P, *C. R. Acad. Sci. Series. C* 4 (2001) 227.
- Garcia, Y, Kahn O, Rabardel L, Chansou B, Salmon L, Tuchagues J. P, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 4663.
- Gaultier J, Granier T, Gallois B, Real J. A, Zarembowitch J, *Hight. Press. Res.* 7 (1991) 336.
- Giménez-López M. C, Clemente-León M, Coronado E, Romero F. M, Shova S, Tuchages J. P, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 2783.
- Goodwin H. A, Sugiyarto K. H, *Chem. Phys. Lett.* 139 (1987) 470.
- Goodwin H. A, *Top. Curr. Chem.* 234 (2004) 23.
- Granier T, Gallois B, Gaultier J, Real J. A, Zarembowitch J, *Inorg.Chem.* 32 (1993) 5305.
- Grunert C. M, Goodwin H. A, Carbonera C, Létard J. F, Kusz J, Gütllich P, *J. Phys. Chem. B.* 111 (2007) 6738.
- Gu Z. Z, Sato O, Iyoda T, Hashimoto K, Fujishima A, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 18289.
- Gu Z. Z, Sato O, Iyoda T, Hashimoto K, Fujishima A, *J. Chem.Mater.* 9 (1997) 1092.
- 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.* 4 (2001) 161.
- Guillon T, Thèse Université Paul Sabatier Toulouse III (2007).
- Guionneau P, HDR, Université Bordeaux I, (2006).
- Guionneau P, Marchivie M, Bravic G, Létard J. F, Chasseau D, *Top. Curr. Chem.* 97 (2004) 234.
- Gütllich P, Garcia Y, Woike T, *Coord. Chem. Rev.* 219-221 (2001) 839-879.
- Gütllich P, Goodwin H. A (Eds.), Spin Crossover in TransitionMetal Compounds, *Top. Curr. Chem.*, vols. 233 et 235, *Springer-Verlag.* (2004).
- Gütllich P, Hauser A, Spiering H, *Angew. Chem. Int. Ed.* 33 (1994) 2024.
- Gütllich P, Hauser, A, Spiering H, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33 (1994) 2024.
- Gütllich P, Köppen H, Link R, Steinhäuser H. G, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2509.
- Gütllich P, Link R, Steinhäuser H. G, *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 3977.
- Gütllich P, *Structure and Bonding (Berlin).* 44 (1981) 83.
- Haasnoot J. G, *Coord. Chem. Rev.* 200 (2000) 131.
- Haasnoot J. G, Vos G, Groeneveld W. L, *Z. Naturforsch.* 32 b (1977) 1421.
- Haddad M. S, Federer W. D, Lynch M. W, Hendrickson D. N, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 131.
- Haddad M. S, Federer W. D, Lynch M. W, Hendrickson D. N, *J. Am. Chem.* 102 (1980) 1468.

- Halcrow M. A, *Corrd. Chem. Rev.* 249 (2005) 2880.
- Halder G. J, Kepert C. J, Moubaraki B, Murray K. S, Cashion J. D, *Science.* 298 (2002) 1762.
- Hauser A, Adler J. P, Gütlich P, *Chem. Phys. Lett.* 152 (1988) 468.
- Hauser A, Amstutz N, Delahaye S, Schenker S, Sadki A, Sieber R, Zerara M, *in: Th. Schonherr (Ed.), Structure and Bonding, Springer, Berlin,* 106 (2004) 81.
- Hauser A, *Chem. Phys. Lett.* 192 (1992) 65.
- Hauser A, *Comments Inorg. Chem.* 17 (1995) 17.
- Hauser A, Enachescu C, Daku M. L, Vargas A, Amstutz N, *Coord. Chem. Rev.* 250 (2006) 1642.
- Hauser A, Gütlich P, Spiering H, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4245.
- Hauser A, J. Jeftic, H. Romstedt, R. Hinek and H. Spiering, *Coord. Chem. Rev.* 190 (1999) 491.
- Hauser A, Jeftic J, Romstedt H, Hinek R, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 286 (1996) 217.
- Hauser A, *Top. Curr. Chem.* 234 (2004) 155.
- Hauser A, Vef A, Adler P, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 8710.
- Hauser A, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 2741.
- Hayami S, Gu Z, Einaga Y, Kobayasi Y, Ishikawa Y, Yamada A, Sato O, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 3240.
- Hendrickson D. N, Haddad M. S, Federer W. D, Lynch M. W, *Coord. Chem.* 21 (1981) 75.
- Herber R. H, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 173.
- Herber R. H, Casson L. M, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 847.
- Hofmann K. A, Arnildi H, *Chem. Ber.* 39 (1906) 339.
- Hofmann K. A, Höchtlen F, *Chem. Ber.* 36 (1903) 1149.
- Huby N, Guérin L, Collet E, Toupet L, Ameline JC, Cailleau H, Roisnel T, Tayagaki T, Tanaka K, *Phys. Rev.* B69 (2004) 020101.
- Irie M, Fukaminato T, sasaki T, Tamai T, Kawai T, *Nature.* 420 (2002) 759.
- Irler W, Ritter G, König E, Goodwin H. A, Nelson S. M, *Solid. Stat. Comm.* 29 (1979) 39.
- Iwamoto T, Atwood J. L, Davies J. E-D, MacNicols D. D, *Eds. Academic. London.* 1 (1984) 29.
- Iwamoto T, Atwood J. L, Davies J. E-D, MacNicols D. D, *Eds., Academic, London.* 5 (1996) 117.
- Iwamoto T, Shiver D. F, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 2570.
- Jakobi R, Spiering H, Gütlich P, *J. Phys. Chem. Solids.* 53 (1992) 267.
- Jakobi R, Spiering H, Wiehl L Gmelin E., Gütlich P, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 1823.
- Jay C, Groliere F, Kahn O, Kröber J, *Mol Cryst Liq Cryst.* 234 (1993) 255.
- Jeftic J, Hauser A, *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 10262.
- Jeftic J, Romstedt H, Hauser A. *J. Phys. Chem. Solids.* 57 (1996) 1743.
- Kahn O, Codjovi E, Garcia Y, van Koningsbruggen P. J, Lapouyade R, Sommier L, *Acs. Sym. Ser.* 644 (1996) 298.
- Kahn O, Codjovi E, *Phil. Trans. R. Soc. London A.* 354 (1996) 359.
- Kahn O, Jay-Martinez C, *Science.* 279 (1998) 44.
- Kahn O, Kröber J, Jay C, *Adv. Mater.* 4 (1992) 178.
- Kahn O, *Molecular Magnetism, VCH, New York.* (1993).
- Kitazawa T, Gomi Y, Takahashi M, Takeda M, Enomoto M, Miyazaki A, Enoki T, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 119.
- Köhler C.P, Jakobi R, Meisner E, Wiehl L, Spiering H, Gütlich P, *J. Phys. Chem. Solids.* 51 (1990) 239.
- Kohlhass T, Spiering H, Gütlich P, *Z. Phys. B.* 102 (1997) 455.

- Kolb J. S, Thomson M. D, Novosel M, Sénéchal-David K, Riviere E, Boillot M. L, Roskos H. G, *C. R. Chimie*. 10 (2007) 125.
- König E, Madeja K, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 48.
- König E, *Prog. Inorg. Chem.* 35 (1987) 527.
- König E, Ritter G, *Sol. State. Comm.* 18 (1976) 279.
- König E, Ritter G, Irler W, Goodwin H. A, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4681.
- König E, *Struct Bond.* 76 (1991) 51.
- Köppen H, M uler E.W, Köhler C. P, Spiering H, Meissner E, Gütlich P, *Chem. Phys. Lett.* 91 (1982) 348.
- Kröber J, Codjovi E, Kahn O, Groli ere F, Jay C, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 9810.
- Ksenofontov V, Levchenko G, Spiering H, Gütlich P, Létard J. F, Bouhedja Y, Kahn O, *Chem. Phys. Lett.* 294 (1998) 545.
- Ksenofontov V, Gaspar A. B, Real J. A, Gütlich P, *J. Phys. Chem.* B104 (2001) 5045.
- Ksenofontov V, Gaspar A. B, Gütlich P, *Top. Curr. Chem.* 235 (2004) 23.
- Ksenofontov V, Gaspar A. B, Levchenko G, Fitzsimmons B, Gütlich P, *J. Phys. Chem.* B108 (2004) 77203.
- Ksenofontov V, Gaspar A. B, Niel V, Reiman S, Real J. A, G utlich P, *Chem.Eur. J.* 10 (2004) 1291.
- Lavrenova L. G, Ikorskii V. N, Varnek V. A, Oglezneva I. M, Larionov S. V, *Koord. Khim.* 12 (1986) 207.
- Lavrenova L. G, Ikorskii V. N, Varnek V. A, Oglezneva I. M, Larionov S. V, *Koord. Khim.* 16 (1990) 654.
- Lavrenova L. G, Yudina N. G, Ikorskii V. N, Varnek V. A, Oglezneva I. M, Larionov S. V, *Polyhedron.* 14 (1995) 1333.
- Legrand V, *thèse de doctorat*, Université Henri Poincaré Nancy-I, (2005).
- Legrand V, Carbonera C, Pillet S, Souhassou M, Létard J. F, Guionneau P, Lecomte C, *J. Phys. Conf. Ser.* 21 (2005) 73.
- Legac F, *thèse de doctorat*, Université Bordeaux 1, (2008).
- Lejay J, Jansen A. G-W, Wyder P, *Phys. Rev. B.* 43 (1991) 8196.
- Létard J. F, Capes L, Chastanet G, Moliner N, Létard S, Real A, Kahn O, *Chem. Phys. Lett.* 313 (1999) 115.
- Létard J. F, Chastanet G, Nguyen O, Marcen S, Marchivie M, Guionneau P, Chasseau D, Gütlich P, *Monatsh. Chem.* 134 (2003) 165.
- Létard J. F, Guionneau P, Codjovi E, Lavastre O, Bravis G, Chasseau D, Kahn O, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 10861.
- Létard J. F, Guionneau P, Nguyen O, Sanchez Costa J, Marcen S, Chastanet G, Marchivie M, Capes L, *Chem. Eur. J.* 11 (2005) 4582.
- Létard J. F, Guionneau P, Rabardel L, Howard J. A. K, Goeta A, Chasseau D, Kahn O, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 4432.
- Létard J. F, Nguyen O, Soyer H, Mingotau C, Delha es P, Kahn. O, *Inorg. Chem.* 138 (1999) 3020.
- Létard J. F, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 2550.
- Létard J. F, Kollmansberger M, Carbonera C, Marchivie M, Guionneau P, *C. R. Chim.* (2008) *in press*.
- Levchenko G. G, Ksenofontof V, Stupakov A. V, Spiering H, Garcia Y, Gütlich P, *Chem. Phys.* 277 (2002) 125.
- Lin Y, Lang S. A- Jr, *J. Heterocycl. Chem.* 14 (1977) 345.

- Lindoy L. F, Livingstone S. E, *Coord. Chem. Rev.* 2 (1967) 173.
- Liu H. W, Matsuda K, Gu Z. Z, Takahashi K, Cui A. L, Nakajima R, Fujishima A, Sato O, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 167403.
- Madeja K, König E, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 25 (1963) 377.
- Marcen S, Lecren L, CapesL, Goodwin H. A, Létard J. F, *Chem. Phys. Lett.* 358 (2002) 87.
- Marcén S, *thèse de doctorat*, Université Bordeaux 1, (2002).
- Marchivie M, Guionneau P, Howard J. A-K, Chastanet G, Létard J. F, Goeta A. E, Chasseau D, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 194.
- Marchivie M, Guionneau P, Létard J. F, Chasseau D, *Acta. Cryst. B.* 61 (2005) 25.
- Martin J, *thèse de doctorat*, Université de Paris XI Orsay, (1993).
- Martin J. P, Zarembowifch J, Dworkin, A, Haasnoot J.G, Codjovil E, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 2617.
- Martin J. P, Zarembowitch J, Bousseksou A, Dworkin A, Haasnoot J. G, Varret F, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 6325.
- Matouzenko G. S, Létard J. F, Lecocq S, Bousseksou A, Capes L, Salmon L, Perrin M, Kahn O, Collet E, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 2935.
- Matsuda K, Irie M, *Chem. Eur. J.* 7 (2001) 3466.
- Matsuda K, Irie M, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 7195.
- Matsuda K, Irie M, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 9896.
- Matsuda K, Matsuo M, Mizoguti S, Higashiguchi K, Irie M, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 11218.
- Matsuda K, Takayama K, Irie M, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 482.
- McGarvey J. J, Lawthers I, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1982) 906.
- Meissner E, Köppen H, Spiering H, Gütlich P, *Chem. Phys. Lett.* 95 (1983) 163.
- Molnar G, Bousseksou A, Zwick A, McGarvey J. J, *Chem. Phys. Lett.* 367 (2003) 593.
- Morscheidt W, Jeftic J, Codjovi E, Linares J, Bousseksou A, Constant-Machado H, Varret F, *Meas. Sci. Technol.* 9 (1998) 1311.
- Moulton B, Lu J, Mondal A, Zaworotko M. J, *Chem. Comm.* (2001) 863.
- Müller W. E, Ensling J, Spiering H, Gütlich P, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2074.
- Negre N, Goiran M, Bousseksou A, Haasnoot J, Boukheddaden K, Askenazy S, Varret F, *Synthetic Metals.* 115 (2000) 289.
- Neville S. M, Halder G. J, Chapman K.W, Duriska M. B, Southon P. D, Cashion J. D, Létard J. F, Moubaraki B, Murray K. S, Kepert C. J, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 2869.
- Neville S. M, Moubaraki B, Murray K. S, Kepert C, *J. Angew. Chem., Int. Ed.* 46 (2007) 2059.
- Niel V, Martinez-Agudo J. M, Munoz M. C, Gaspar A. B, Real J. A, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 3839.
- Niel V, Thompson A. L, Munoz M. C, Galet A, Goeta A. S-E, Real J. A, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 3760.
- Nishino M, Miyashita S, Boukheddaden K, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 4594.
- Ogawa Y, Koshihara S, Koshino K, Ogawa T, Urano C, Takagi H, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 3181.
- Ozarowski A, Yu S. Z, McGarvey B. R, Mislankar A, Drake J. E, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 3167.
- Paulsen H, Duelund L, Winkler H, Toftlund H, Trautwein A. X, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 2201.
- Paulsen H, Trautwein A. X, *Top. Curr. Chem.* 235 (2001) 197.
- Pillet S, Hubsch J, Lecomte C, *Eur. J. Phys. B.* 38 (2004) 541.
- Powell H. M, Rayner J. H, *J. Chem. Soc.* (1952) 319.
- Powell H. M, Rayner J. H, *J. Chem. Soc.* (1958) 3412.
- Powell H. M, Rayner J. H, *Nature (London).* 163 (1949) 566.

- Purcell K. F, Edwards M. P, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2620.
- Qi Y, Müller E. W, Spiering H, Gütlich P, *Chem. Phys. Lett.* 101 (1983) 503.
- Rao P.S, Mc Garvey B.R, Ganguli P, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3682.
- Rao P.S, Reuveni A, Mc Garvey B.R, Ganguli P, Gütlich P, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 204.
- Real J. A, Bolvin H, Bousseksou A, Dworkin A, Kahn O, Varret F, Zarembowitch J, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 4650.
- Real J. A, Gallois B, Granier T, Suezpanama F, Zarembowitch J, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 4972.
- Reiher M, Salomon O, Hess B. A, *Theor. Chem. Acc.* 107 (2001) 48.
- Renz F, Spiering H, Goodwin H. A, Gütlich P, *Hyperfine Interact.* 126 (2000) 155.
- Romstedt H, Hauser A, Spiering H, *J. Phys. Chem. Solids.* 59 (1998) 265.
- Ronayne K. L, Paulsen H, Höfer A, Dennos A. C, Wolny J. A, Chumakov A. I, Schünemann V, Winkler H, Spiering H, Bousseksou A, Gütlich P, Trautwein A. X, McGarvey J. J, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 4685.
- Roubeau O, Gomez J. M-A, Balskus E, Kolnaar J. J-A, Haasnoot J. G, Reedijk J, *New J. Chem.* 25 (2001) 144.
- Roux C, Zarembowitch J, Gallois B, Granier T, Claude R, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 2273.
- Sanner I, Meissner E, Köppen H, Spiering H, Gütlich P, *Chem. Phys.* 86 (1984) 227.
- Sasaki N, Kambara T, *J. Phys. C : Solid State Phys.* 1 (1982) 1035.
- Sato O, Hayami S, Gu Z-Z, Seki K, Nakajima R, Fujishima A, *Chem. Lett.* (2001) 874.
- Sato O, Hayami S, Gu Z-Z, Takahashi K, Nakajima R, Fujishima A, *Phase Transitions.* 75 (2003) 779.
- Sato O, *J. Photochem. Photobiol. C. Photo. Chem. Rev.* 5 (2004) 203.
- Sato O, Iyoda T, Fujishima A, Hashimoto K, *Science.* 272 (1996) 704.
- Sato O, Ohkoshi S, Hashimoto K, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 4834.
- Schweifer J, Weinberger P, Mereiter K, Boca M, Reichl C, Wiesinger G, Hilscher G, van Koningsbruggen P. J, Kooijman H, Grunert M, Linert W, *Inorg. Chim. Act.* 339 (2002) 297.
- Sénéchal-David K, Boillot M. L, Zaman N, Rivière E, Guillot R, *GDR, Magnétisme et Commutation Moléculaire*, 3-5 Décembre (2007) Gif-sur-Yvette.
- Shannon R. D, *Acta Crystallographica.* 32 (1976) 751.
- Shimamoto N, Ohkoshi S. S, Sato O, Hashimoto K, *Chem Lett.* 31 (2002) 486.
- Shimamoto N, Ohkoshi S. S, Sato O, Hashimoto K, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 678.
- Slichter C. P, Drickamer H. G, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 2142.
- Sorai M, Ensling J, Gütlich P, *Chem. Phys. Lett.* 18 (1976) 199.
- Sorai M, Seki S, *J. Phys. Chem. Solids.* 35 (1974) 555.
- Sorai M, Seki S, *J. Phys. Soc. Japan.* 33 (1972) 575.
- Sorai M, *Top. Curr. Chem.* 235 (2004) 153.
- Sour A, Boillot M. L, Lesot P, Eur. J. *Inorg. Chem.* (1999) 2117.
- Soyer H, Mingotaud C, Boillot M. L, Delhaés P, *Langmuir.* 14 (1998) 5890.
- Spiering H, Colas T, Romstedt H, Hauser A, Bruns-Yilmaz C, Gütlich P, *Coord. Chem. Rev.* 190/192 (1999) 629.
- Spiering H, Meissner E, Köppen H, Müller E.W, Gütlich P, *J. Chem. Phys.* 68 (1982) 65.
- Spiering H, Willenbacher N, *J. Phys. Condens. Matter* 1 (1989) 1089.
- Spiering H, Boukheddaden K, Linares J, Varret F, *Phys. Rev. B.* 70 (2004) 184106.
- Sugiyarto K. H, Craig D. C, Rae A. D, Goodwin H. A, *Aust. J. Chem.* 47 (1994) 869.

- Sugiyarto K. H, Goodwin H. A, *Aust. J. Chem.* 41 (1988) 1645.
- Sugiyarto K. H, McHale W. A, Craig D. C, Rae A. D, Scudder M. L, Goodwin H. A, *Dalton Trans.* (2003) 2443.
- Sugiyarto K. H, Scudder M. L, Craig D. C, Goodwin H. A, *Aust. J. Chem.* 53 (2000) 755.
- Sugiyarto K. H, Weitzner K, Craig D. C, Goodwin H. A, *Aust. J. Chem.* 50 (1997) 869.
- Takemoto J. H, Hutchinson B, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 705.
- Takemoto J. H, Hutchinson B, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 8 (1972) 769.
- Takemoto J. H, Streusand B, Hutchinson B, *Spectrochim. Acta A.* 30 (1974) 827.
- Tayagaki T, Galet A, Mólnar G, Muños M. C, Zwick A, Tanaka K, Real J. A, Bousseksou A, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 14859.
- Toftlund H, *Coord. Chem. Rev.* 97 (1989) 67.
- Tritt-Goc J, Pislewski N, Hoffmann S. K, *Chem. Phys. Lett.* 268 (1997) 471.
- Tsuchiya N, Tsukamoto A, Ohshita T, Isobe T, Senna M, Yoshioka N, Inoue H, *J. Solid. State. Chem.* 153 (2000) 82.
- Tsuchiya N, Tsukamoto A, Ohshita T, Isobe T, Senna M, Yoshioka N, Inoue H, *Solid. State. Sciences.* 3 (2001) 705.
- Tuchagues J. P, Bousseksou A, Molnar G, McGarvey J. J, Varret F, *Top. Curr. Chem.* 235 (2004) 85.
- van Koningsbruggen P. J, Garcia Y, Codjovi E, Lapouyade R, Kahn O, Fournés L, Rabardel L, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 2069.
- van Koningsbruggen P. J, Maeda Y, Oshio H, *Top. Curr. Chem.* 233 (2004).
- van Koningsbruggen P. J, Garcia Y, Kahn O, Fournés L, Kooijman H, Spek A. L, Haasnoot J. G, Moscovici J, Provost K, Michalowicz A, Renz F, Gütlich P, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 1891.
- Varma V, Fernández J. R, *Chem. Phys. Lett.* 167 (1990) 367.
- Varnek V. A, Lavrenova L. G, *J. Struct. Chem.* 35 (1994) 842.
- Varret F, Boukheddadan K, Codjovi E, Enachescu C, Linares J, *Top. Curr. Chem.* 234 (2004) 199.
- Varret F, Nogues M, Goujon A, in: J.S. Miller, M. Drillon (Eds.), *Magnetism: Molecules to Materials*, Wiley-VCH. (2001) 257.
- Verdaguer M, *Science.* 272 (1996) 698.
- Verelst M, Sommier L, Lecante P, Mosset A, Kahn O, *Chem. Mater.* 10 (1998) 980.
- Vreugdenhil W, Gorter S, Haasnoot J. G, Reedijk J, *Polyhedron.* 4 (1985) 1769.
- Vreugdenhil W, Haasnoot J. G, Kahn O, Thudry P, Reedijk, *J. J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5272.
- Vreugdenhil W, van Diemen J. H, de Graaff R.A-G, Haasnoot J. G, Reedijk J, van der Kraan A. M, Kahn O, Zarembowitch J, *Polyhedron.* 9 (1990) 2971.
- Wajnflasz J, *J. Phys. Stat. Solidi.* 40 (1970) 537.
- Xie C. L, Hendrickson N. D, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6981.
- Yaghi O. M, O’Keeffe M, Ockwig N. W, Chae H. K, Eddaoudi M, Kim J, *Nature.* 423 (2003) 705.
- Zaman N, Sénéchal-David K, Boillot M. L, Rivière E, Guillot R, Pei Y, ferings B. L, *GDR, Magnétisme et Commutation Moléculaire*, 3-5 Décembre (2007) Gif-sur-Yvette.
- Zarembowitch J, C. Roux C, *Brevet Français 9205928*, (1992).
- Zarembowitch J, Kahn O, *New J. Chem.* 15 (1991) 181.
- Zarembowitch J, Roux C, Boillot M. L, Claude R, Itie J. P, Polian A, Bolte M, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 234 (1993) 247.
- Zelentsov V. V, *Sov. Sci. Rev B. Chem.* 81 (1981) 543.
- Zimmerman R, König E, *J. Phys. Chem. Solids.* 38 (1977) 779.

# ANNEXES



## *Annexe 1* – Techniques Expérimentales de Caractérisation

### Analyses Élémentaires

- **Analyse centésimale CHNS**

Les analyses élémentaires C, H, N et S ont été réalisées sur un analyseur élémentaire automatique FlashEA™ 1112. L'échantillon est pesé minutieusement (1 à 2 mg) dans des capsules d'étain, puis placé dans un four d'oxydation / réduction à 900 °C. La réaction de l'oxygène avec les capsules d'étain à haute température génère une réaction exothermique qui élève la température à 1800 °C pendant quelques secondes. A cette température, les composés organiques et inorganiques sont convertis en gaz élémentaire. Ces même gaz, après plusieurs réductions, sont séparés par chromatographie sur colonne, et finalement décelés par un détecteur de conductivité thermique hautement sensible.

- **Analyse des métaux par Microsonde-X**

Les mesures ont été réalisées sur une microsonde électronique à émission de RX (CAMECA SX 100) avec 3 spectros WDS et un EDS-SDDD (Brüker AXS) du « Centre de Caractérisation des Matériaux Avancés » - CeCaMA de L'ICMCB.

### Spectroscopie Mössbauer

Les spectres Mössbauer ont été étudiés en utilisant un spectromètre de type HALDER à accélération constante mettant en œuvre une source de  $^{57}\text{Co}$  (matrice de Rhodium) à température ambiante et à basse température ( $T = 4.2 \text{ K}$ ) au sein d'un cryostat à circulation d'hélium liquide. Le calcul des spectres a été réalisé en une ou deux étapes à l'aide de deux programmes de calcul. La première méthode de calcul permet d'ajuster les spectres à l'aide de raies de profil lorentzien. La position, l'amplitude et la largeur de chaque raie sont des paramètres pouvant être affinés. Cette première approche permet de déduire les paramètres hyperfins expérimentaux des différents sites du fer. Le second mode de calcul permet de dépouiller les spectres en termes de distribution de paramètres hyperfins  $P(\Delta)$  et  $P(B)$  par la méthode de Hesse et Rubartsch. Cette méthode est souvent utilisée pour des composés désordonnés et dont la forme peut s'écarter d'un profil lorentzien. Ce travail a été réalisé par A. Wattiaux (ICMCB).

## **Diffraction des Rayons-X sur poudre et sur monocristaux**

Les enregistrements des diffractogrammes sur poudre ont été réalisés par E. Lebraud (ICMCB) à l'aide de diffractomètres (Philips PW1820, PANalytical X'Pert) avec une géométrie Bragg-Bentano ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Le domaine angulaire s'étend de 5 à 60° en  $\theta$  avec une vitesse de 0,02°/s. L'indexation des pics de diffraction a été réalisée à l'aide des logiciels DICVOLGV et TREOR.

Les données de diffractions X sur monocristal ont été enregistrées par F. Legac et P. Guionneau à l'aide d'un diffractomètre Bruker-Nonius K-CCD ( $\lambda = 0,7170 \text{ \AA}$ ). Les structures cristallines ont été déterminées par les méthodes directes et les paramètres atomiques ont été affinés à l'aide des programmes SHELX-97 et SIR97 dans l'environnement  $\gamma$ WINGX.

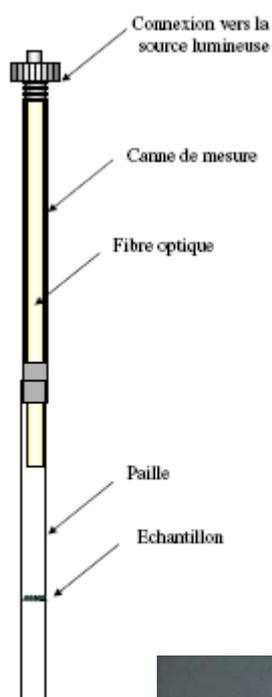
## **Mesures Optiques par Réflectivité**

L'appareil de réflectivité, mis au point à l'ICMCB, est constitué d'une lampe halogène (Fiber Optic Illuminator Model 77501) équipée d'un filtre passe-bande centré à 530 nm. L'échantillon, placé dans une nacelle en quartz, est continuellement éclairé en surface par la lumière blanche émise par la lampe halogène. L'appareil est équipé d'un spectromètre SM240 (Opton Laser International) et couplé à un système cryogénique à hélium. Cet équipement permet d'enregistrer simultanément, les spectres d'absorption diffusés entre 450 et 950 nm à une température donnée mais aussi l'évolution en fonction de la température (10 – 290 K) du signal réfléchi. La vitesse de balayage est de 3 K/min. Le spectre de la lumière réfléchie a été calibré avec du noir de charbon comme standard noir et du sulfate de Baryum ( $\text{BaSO}_4$ ) comme standard blanc.

## **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. Les mesures peuvent être effectuées entre 1,7 K et la température ambiante pour des champs magnétiques appliqués allant de 0 à 5 T. Le contact thermique entre l'échantillon et le réservoir d'hélium se fait au moyen du gaz d'échange (hélium) qui circule dans le compartiment de l'échantillon. Les températures inférieures à 4,2 K sont atteintes grâce à un dispositif de pompage du réservoir d'hélium.

Les expériences de photomagnétisme sont réalisées à l'aide de l'appareillage SQUID couplé à une source lumineuse qui peut être soit un LASER (Krypton,  $Kr^+$ ) aux longueurs d'ondes 514,5 nm, (501,7–472,2 nm), 647 nm, (676,4–752,5 nm); soit une diode laser qui émet à 830 nm. La canne de mesure du SQUID permet le passage d'une fibre optique qui guide le faisceau vers l'échantillon déposé sur une paille fixée à l'extrémité de la canne. Le composé est déposé en fine couche (la quantité de produit est estimée autour de 0,3 mg) sur un support horizontal à l'intérieur de la paille (voir figure ci-dessous). Cette technique de préparation de l'échantillon permet de minimiser les effets d'absorption. Par contre le peu de matière présente nécessite l'utilisation d'un champ magnétique important (2 T dans notre cas) et ne permet pas une estimation précise de la masse de produit. Pour cela, la mesure magnétique réalisée est comparée à la TS enregistrée préalablement à partir d'une masse  $m$  pesée exactement. L'intensité de l'irradiation est établie autour de  $5 \text{ mW/cm}^2$  afin de minimiser les effets de chauffage de l'échantillon. Le choix de la longueur d'onde d'irradiation nécessite la connaissance du spectre d'absorption du composé.



## Mesures Optiques par Réflectivité Diffuse Dynamique



La réflectivité diffuse dynamique met un jeu un LASER Nd : YAG de classe 4 (dispositifs de haute puissance, supérieure à 0,5 mW dans le visible).

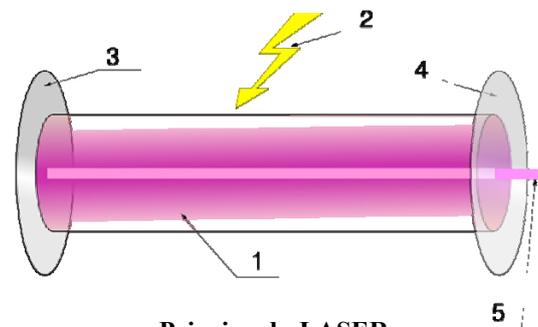
Les caractéristiques de notre LASER sont reportées dans le tableau ci-dessous.

L'utilisation de LASER dans un laboratoire impose alors certaines précautions car il peut provoquer des brûlures ou lésions aux yeux. Afin d'éviter ce risque, des lunettes permettant de protéger les yeux du faisceau LASER pendant 10 secondes de densité optique minimale de 5 doivent être portées, et le port de bijoux est interdit au cours de la manipulation, afin d'éviter toute réflexion inattendue. Le LASER est fixé à la table d'optique et son parcours optique est délimité par des plaques noires. La salle où se trouve le LASER est signalée par un logo et dès que le LASER fonctionne, un panneau est placé et la lumière rouge allumée.

Longueur d'onde	Energie	Puissance Crête	Puissance moyenne	Durée du pulse
1064 nm	50 mJ	8,3 MW	750 mW	5-7 ns
532 nm	25 mJ	6,3 MW	375 mW	3-5 ns
355 nm	4 mJ	1 MW	60 mW	3-5 ns

### Caractéristiques du LASER.

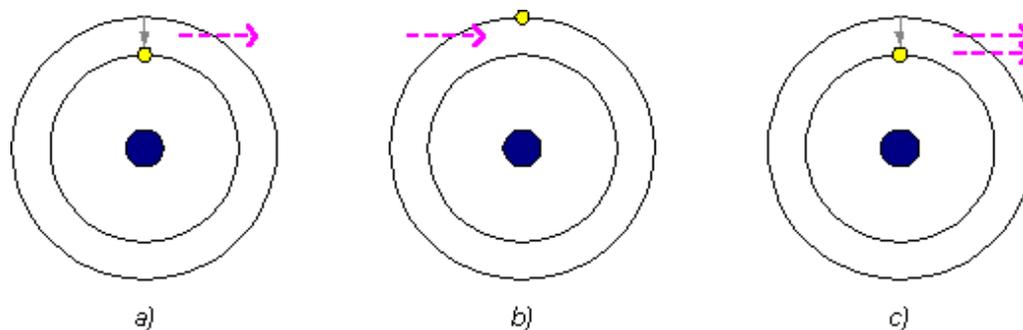
Le LASER est un dispositif qui amplifie tout rayonnement électromagnétique. Une source Laser associe un amplificateur à une cavité optique généralement constituée de deux miroirs (3-4), dont au moins l'un des deux est semi-réfléchissant, c'est à dire qu'une partie de la lumière sort de la cavité (5) et l'autre partie est réinjectée vers l'intérieur de la cavité



Principe du LASER.

laser (figure ci-contre). Les caractéristiques géométriques de cet ensemble impliquent que la géométrie du faisceau émis est directionnel et cohérent, spatialement et temporellement. De plus le rayonnement émis est d'une grande pureté puisqu'il ne contient, dans le pire des cas, que des longueurs d'ondes très proches les unes des autres. De ce fait, le faisceau d'un LASER est monochromatique et toujours dirigé dans la même direction. La lumière LASER est le résultat de deux phénomènes concomitants qui sont : l'émission stimulée (figure ci-dessus) et l'inversion de population. L'émission stimulée se produit dans le milieu actif (1) quand il y a inversion de population (la majorité des particules est excitée) dans celui-ci. Le photon stimulé prend strictement les mêmes caractéristiques (couleur, direction de la

trajectoire et phase) que le photon incident, comme si le second était la copie du premier. En répétant ce phénomène, il est alors possible de créer une lumière qui est composée de photons tous identiques, de même couleur, émis en même temps et dans la même direction, caractéristiques de la lumière LASER.



*Processus de l'émission stimulée. Le niveau le plus énergétique est celui qui est le plus éloigné du noyau de l'atome. a) un atome est désexcité par émission spontanée et émet un photon (en rose); b) le photon émis interagit avec un atome excité; c) cet atome se désexcite en émettant un photon identique au photon incident.*

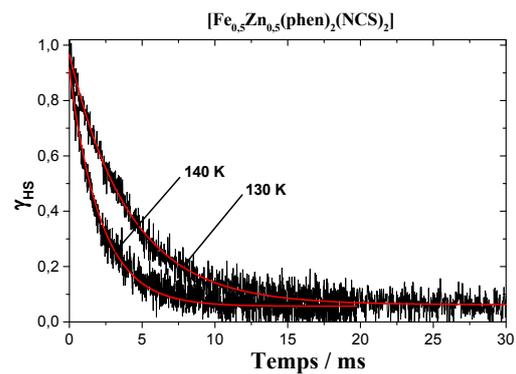
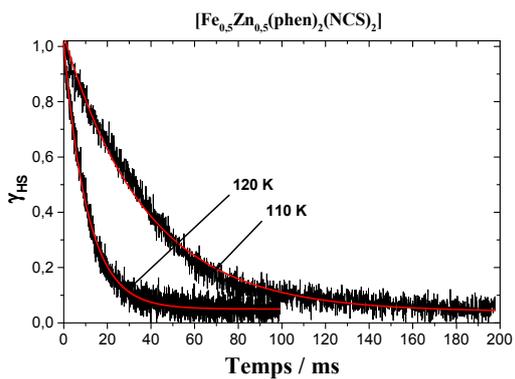
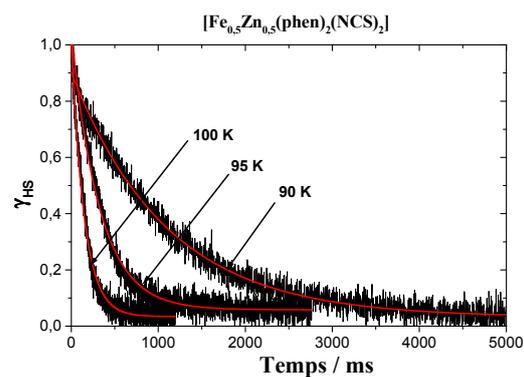
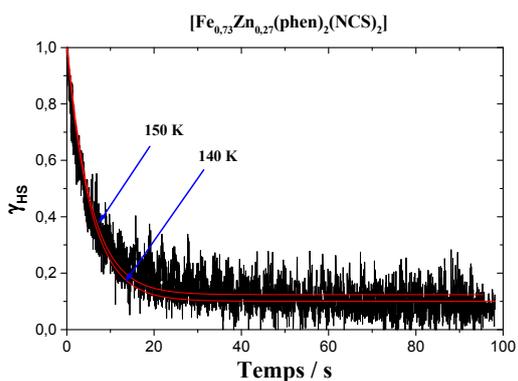
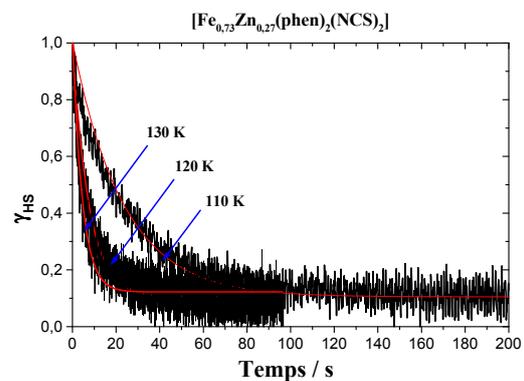
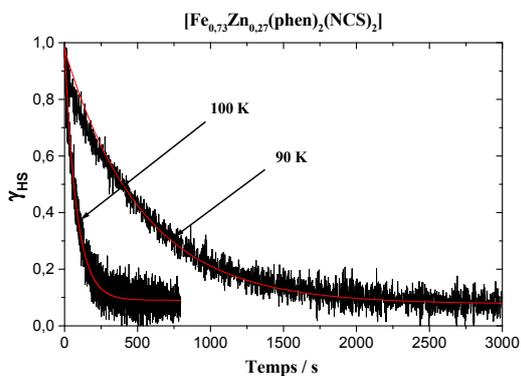


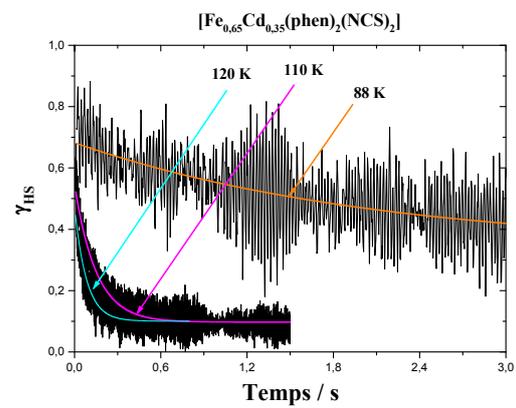
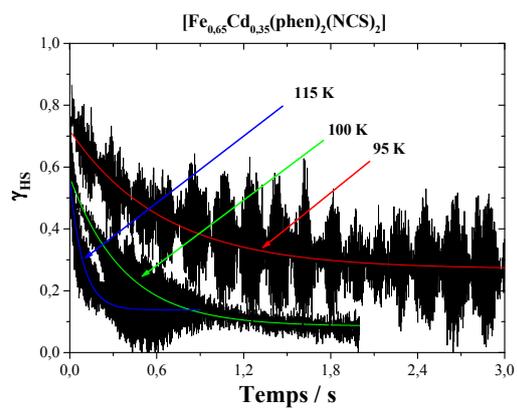
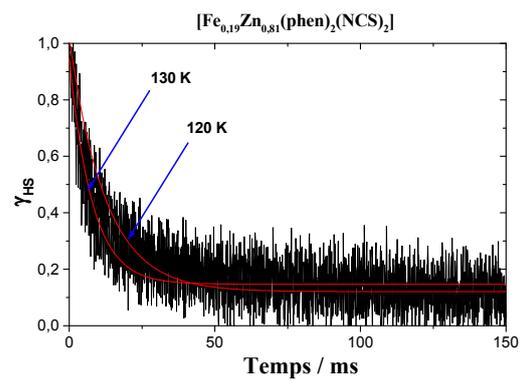
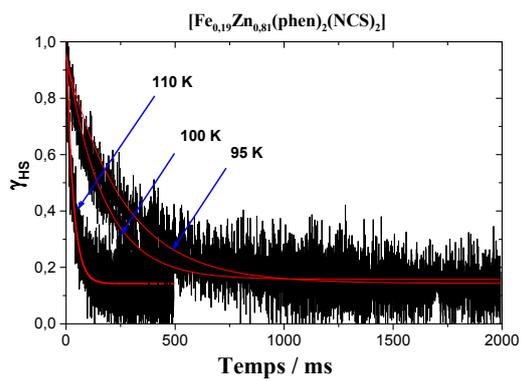
## *Annexe 2* - Analyses Centésimales

Composé	Expérimentales (%)			Calculées (%)		
	C	H	N	C	H	N
[Fe(bpp) <sub>2</sub> ](NCSe) <sub>2</sub>	41,55	2,62	24,46	41,88	2,63	24,42
[Fe <sub>0,8</sub> Zn <sub>0,2</sub> (bpp) <sub>2</sub> ](NCSe) <sub>2</sub>	41,23	2,60	24,40	41,76	2,63	24,35
[Fe <sub>0,6</sub> Zn <sub>0,4</sub> (bpp) <sub>2</sub> ](NCSe) <sub>2</sub>	41,52	2,61	24,30	41,65	2,62	24,28
[Fe <sub>0,45</sub> Zn <sub>0,55</sub> (bpp) <sub>2</sub> ](NCSe) <sub>2</sub>	41,51	2,59	24,25	41,56	2,61	24,23
[Fe <sub>0,22</sub> Zn <sub>0,78</sub> (bpp) <sub>2</sub> ](NCSe) <sub>2</sub>	41,20	2,61	24,18	41,43	2,61	24,16
[Fe <sub>0,11</sub> Zn <sub>0,89</sub> (bpp) <sub>2</sub> ](NCSe) <sub>2</sub>	40,96	2,58	24,28	41,37	2,60	24,12
[Fe <sub>0,47</sub> Mn <sub>0,53</sub> (bpp) <sub>2</sub> ](NCSe) <sub>2</sub>	41,38	2,54	24,40	41,91	2,64	24,44
[Fe <sub>0,4</sub> Mn <sub>0,6</sub> (bpp) <sub>2</sub> ](NCSe) <sub>2</sub>	41,81	2,65	24,5	41,91	2,64	24,44
[Fe <sub>0,3</sub> Mn <sub>0,7</sub> (bpp) <sub>2</sub> ](NCSe) <sub>2</sub>	41,61	2,50	24,42	41,92	2,64	24,44
[Fe <sub>0,2</sub> Mn <sub>0,8</sub> (bpp) <sub>2</sub> ](NCSe) <sub>2</sub>	41,73	2,62	24,60	41,93	2,64	24,45
[Fe <sub>0,1</sub> Mn <sub>0,9</sub> (bpp) <sub>2</sub> ](NCSe) <sub>2</sub>	41,91	2,68	24,50	41,93	2,64	24,45
[Fe <sub>0,8</sub> Ni <sub>0,2</sub> (bpp) <sub>2</sub> ](NCSe) <sub>2</sub>	41,63	2,61	24,45	41,84	2,63	24,40
[Fe <sub>0,6</sub> Ni <sub>0,4</sub> (bpp) <sub>2</sub> ](NCSe) <sub>2</sub>	41,80	2,61	24,52	41,81	2,63	24,38
[Fe <sub>0,4</sub> Ni <sub>0,6</sub> (bpp) <sub>2</sub> ](NCSe) <sub>2</sub>	41,62	2,61	24,52	41,78	2,63	24,36
[Fe <sub>0,14</sub> Ni <sub>0,86</sub> (bpp) <sub>2</sub> ](NCSe) <sub>2</sub>	41,48	2,60	24,50	41,73	2,62	24,33
[Fe(btzp) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	23,17	3,10	43,40	23,40	3,14	43,66
[Fe <sub>0,72</sub> Zn <sub>0,28</sub> (btzp) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	23,10	3,08	43,33	23,32	3,13	43,51
[Fe <sub>0,4</sub> Zn <sub>0,6</sub> (btzp) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	22,50	3,02	42,11	23,23	3,12	43,34
[Fe <sub>0,17</sub> Zn <sub>0,83</sub> (btzp) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	22,21	3,01	42,08	23,16	3,11	43,22
[Fe <sub>0,095</sub> Zn <sub>0,905</sub> (btzp) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	22,20	3,00	42,01	23,14	3,11	43,18
[Fe(endi) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	19,70	2,49	45,53	19,80	2,49	46,18
[Fe <sub>0,85</sub> Zn <sub>0,15</sub> (endi) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	19,75	2,48	45,68	19,76	2,49	46,09
[Fe <sub>0,49</sub> Zn <sub>0,51</sub> (endi) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	19,58	2,46	45,38	19,67	2,47	45,87
[Fe <sub>0,29</sub> Zn <sub>0,71</sub> (endi) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	19,52	2,45	45,29	19,62	2,47	45,75
[Fe <sub>0,093</sub> Zn <sub>0,907</sub> (endi) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	19,53	2,47	45,10	19,57	2,46	45,64

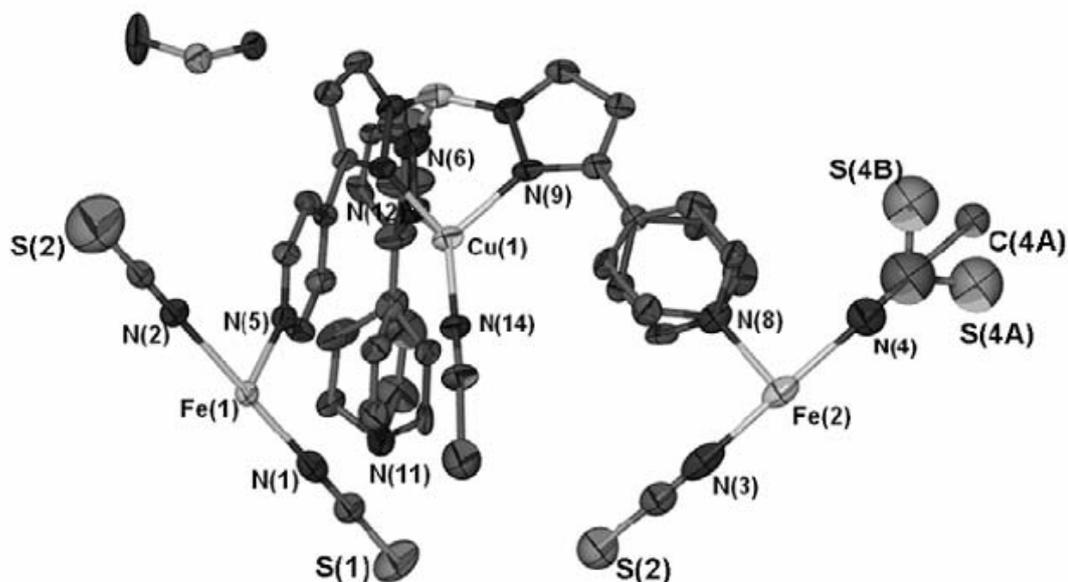


*Annexe 3* – Cinétiques de relaxation enregistrées à la RDD. Résultats relatifs à la série  $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$





*Annexe 4* – Données cristallographiques du « nanoball »



Représentation ORTEP (30 %) de l'unité asymétrique du Fe-nanoball.

Table 1 : Données cristallographiques du « nanoball »

Compound	Fe-nano	
<i>T</i> /K	200(2)	100(2)
Formula	C <sub>716</sub> H <sub>600</sub> B <sub>24</sub> Cl <sub>8</sub> Cu <sub>24</sub> Fe <sub>18</sub> N <sub>300</sub> O <sub>40</sub> S <sub>28</sub>	C <sub>716</sub> H <sub>600</sub> B <sub>24</sub> Cl <sub>8</sub> Cu <sub>24</sub> Fe <sub>18</sub> N <sub>300</sub> O <sub>40</sub> S <sub>28</sub>
FW/gmol <sup>-1</sup>	18017.94	18017.94
Crystal System (Space Group)	cubic (Fm $\bar{3}$ c)	cubic (Fm $\bar{3}$ c)
<i>a</i> /Å	63.445(7)	63.007(7)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	255383(49)	250130(48)
$\rho_{\text{calc}}$ /Mgm <sup>-3</sup>	0.937	0.957
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	0.700	0.715
R( <i>F</i> )/% { <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> ), all}	0.0832, 0.0978	0.0884, 0.0992
R <sub>w</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )/% { <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> ), all}	0.2460, 0.2600	0.2623, 0.2724
GoF	1.061	1.082

**Table 2 : Longueurs et angles de liaisons du « nanoball » à 200 K**

Bond	(Å)	Angle	(°)
Fe(1)-N(1)	2.119(11)	N(1)-Fe(1)-N(5)	92.95(10)
Fe(1)-N(2)	2.337(10)	N(2)-Fe(1)-N(5)	87.05(10)
Fe(1)-N(5)	2.160(4)	N(5)-Fe(1)-N(5)	89.839(11)
Fe(2)-N(3)	2.077(12)	N(3)-Fe(2)-N(8)	92.1(2)
Fe(2)-N(4)	2.226(10)	N(3)-Fe(2)-N(11)	92.8(2)
Fe(2)-N(8)	2.168(5)	N(4)-Fe(2)-N(8)	88.3(2)
Fe(2)-N(11)	2.191(5)	N(8)-Fe(2)-N(8)	88.2(3)
		N(4)-Fe(2)-N(11)	86.8(2)
		N(8)-Fe(2)-N(11)	90.85(19)
Cu(1)-N(6)	2.087(4)	N(6)-Cu(1)-N(9)	91.67(15)
Cu(1)-N(9)	2.101(4)	N(6)-Cu(1)-N(12)	90.54(15)
Cu(1)-N(12)	2.095(4)	N(6)-Cu(1)-N(14)	123.76(18)
Cu(1)-N(14)	1.870(5)	N(12)-Cu(1)-N(14)	124.22(19)
		N(9)-Cu(1)-N(14)	124.44(18)

**Table 3 : Longueurs et angles de liaisons du « nanoball » à 100 K**

Bond	(Å)	Angle	(°)
Fe(1)-N(1)	2.107(11)	N(1)-Fe(1)-N(5)	93.05(11)
Fe(1)-N(2)	2.336(12)	N(2)-Fe(1)-N(5)	86.95(11)
Fe(1)-N(5)	2.135(4)	N(5)-Fe(1)-N(5)	89.844(12)
Fe(2)-N(3)	2.009(13)	N(3)-Fe(2)-N(8)	92.0(3)
Fe(2)-N(4)	2.216(11)	N(3)-Fe(2)-N(11)	93.2(3)
Fe(2)-N(8)	2.123(6)	N(4)-Fe(2)-N(8)	88.5(3)
Fe(2)-N(11)	2.154(7)	N(8)-Fe(2)-N(8)	87.2(3)
		N(4)-Fe(2)-N(11)	86.3(3)
		N(8)-Fe(2)-N(11)	91.3(2)
Cu(1)-N(6)	2.066(5)	N(6)-Cu(1)-N(9)	92.17(17)
Cu(1)-N(9)	2.101(5)	N(6)-Cu(1)-N(12)	90.45(17)
Cu(1)-N(12)	2.102(5)	N(6)-Cu(1)-N(14)	123.65(19)
Cu(1)-N(14)	1.866(5)	N(12)-Cu(1)-N(14)	124.0(2)
		N(9)-Cu(1)-N(14)	124.3(2)



## **Etude des propriétés optiques, magnétiques et photo-induites dans les matériaux à transition de spin : effets de la dilution de l'ion métallique.**

### **Résumé :**

De nombreux travaux ont été dédiés ces dernières années aux matériaux à transition de spin qui présentent des potentialités pour le stockage de l'information en raison de leurs propriétés physiques commutables : métastabilité thermique et optique.

Ce travail est relatif au mécanisme photo-induit dans les systèmes à transition de spin et, plus précisément, à l'étude des effets de dilution sur la température LIESST. L'objectif principal est de mieux cerner les paramètres qui gouvernent  $T(\text{LIESST})$ .

Diverses études expérimentales ont été réalisées sur des composés mononucléaires 0D, polymériques 1D et polynucléaires. L'analyse de l'ensemble des propriétés photomagnétiques a permis de montrer que  $T(\text{LIESST})$  est indépendant de la dilution et suggère que cette grandeur est gérée par la molécule et dépend très peu des interactions intermoléculaires.

**Mots clés :** Transition de spin, Photomagnétisme, Commutation moléculaire, Dilution à l'état solide, Coopérativité, Chimie de coordination.

### **Summary :**

In the last few years, many studies have been dedicated to spin-crossover compounds because of their potential application in data-storage systems. In such systems, optical switching is particularly promising.

This work deals with the photo-induced phenomenon encountered in spin crossover systems, more specifically, the effects of metal dilution on the LIESST temperature. The main objective is to better define the parameters that govern  $T(\text{LIESST})$ .

Various experimental studies were performed on mononuclear 0D compounds, polymeric 1D systems and polynuclear systems. The analysis of all photomagnetic properties has shown that  $T(\text{LIESST})$  is not affected by the dilution and suggests that this parameter is governed at the molecular scale and depends very few of intermolecular interactions.

**Keywords :** Spin crossover, Photomagnetism, Molecular switching, Metal dilution, Cooperativity, Coordination chemistry.

2008

**Etude des propriétés optiques, magnétiques et photo-induites dans les matériaux à transition de spin :  
effets de la dilution de l'ion métallique**

**Chérif Baldé**