



**HAL**  
open science

# Propriétés magnétiques et photomagnétiques de composés de coordination construits à partir de briques cyanométallates

Rémy Le Bris

► **To cite this version:**

Rémy Le Bris. Propriétés magnétiques et photomagnétiques de composés de coordination construits à partir de briques cyanométallates. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2008. Français. NNT: . tel-00402628

**HAL Id: tel-00402628**

**<https://theses.hal.science/tel-00402628>**

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 : 3666

# THÈSE

PRÉSENTÉE A

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Rémy LE BRIS

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

## **Propriétés magnétiques et photomagnétiques de composés de coordination construits à partir de briques cyanométallates**

Sous la direction de : Corine MATHONIERE

Soutenue le : 21 novembre 2008

Devant la commission d'examen formée de :

M. Claude DELMAS	Directeur de recherche	ICMCB Bordeaux	Président
Mme Anne BLEUZEN	Professeur	ICMMO Orsay	Rapporteurs
M. Kamel BOUKHEDDADEN	Professeur	GEMaC Versailles	
Mme Corine MATHONIERE	Maître de Conférences	ICMCB Bordeaux	Examineurs
M. Claude COULON	Professeur	CRPP Bordeaux	
M. Marc DRILLON	Directeur de recherche	IPCMS Strasbourg	
M. Jean-François LETARD	Directeur de recherche	ICMCB Bordeaux	Invité



*« Soit  $A$  un succès dans la vie. Alors  $A = x + y + z$ ,  
où  $x = \text{travailler}$ ,  $y = \text{s'amuser}$  et  $z = \text{se taire}$  »*  
*A. Einstein*



Ce travail de recherche a été réalisé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux avec le soutien financier du ministère de la recherche et de l'enseignement supérieur.

Je tiens tout à remercier Monsieur Claude Delmas, directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux pour m'avoir accueilli durant ces trois années de thèse au sein de son institut.

Je remercie Mme Anne Bleuzen, Professeur à l'Université d'Orsay et Mr Kamel Boukheddaden, Professeur à l'Université de Versailles qui ont bien voulu examiner ce travail en tant que rapporteurs. Mes remerciements vont également à Mr Marc Drillon, Directeur de l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg ainsi qu'à Mr Claude Coulon, Professeur à l'Université de Bordeaux pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie Jean-François Létard pour m'avoir accueilli chaleureusement au sein du groupe des Sciences Moléculaires. Mais j'aimerais surtout exprimer toute ma reconnaissance à « Jeff », les remerciements qui lui sont destinés devraient prendre au moins 15 minutes, alors pour lui faire plaisir je m'efforcerai de faire passer le message en 5 secondes : « Merci ! »

Et bien évidemment il y a Corine Mathonière à qui j'exprime toute ma gratitude pour ces trois années et un peu plus passées sous sa direction. J'ai conscience de l'investissement personnel qu'elle a fourni, de ses encouragements et de toute l'aide qu'elle a pu m'apporter. Pour tout ceci je lui dois ma plus grande reconnaissance. J'ai apprécié travailler avec toi Corine et j'espère qu'à l'avenir l'expérience pourra être renouvelée.

Mais la science ne s'arrête pas aux portes du groupe des Sciences Moléculaires, si ce travail a pu être développé c'est également grâce à de nombreuses collaborations en France mais aussi à l'étranger. Dans ce cadre je tiens à remercier Shin-Ichi Ohkoshi, de l'université de Tokyo pour les discussions fructueuses autour des réseaux octacyanométallates.

Je tiens également à remercier le groupe du Professeur Anne Bleuzen à l'Institut de Chimie des Matériaux Moléculaires d'Orsay pour les synthèses des analogues de bleu de Prusse. Je pense en particulier à mon ancien collègue du master SPMI de Bordeaux Jean-Daniel Cafun.

L'interaction avec Rodolphe Clérac et Claude Coulon du Centre de Recherche Paul Pascal, qui a permis la résolution et la compréhension des propriétés du composé synthétisé par l'équipe de Steve Holmes à l'Université du Kentucky.

La collaboration avec le professeur Barbara Sieclucka, qui m'a permis de séjourner durant une quinzaine de jours au sein de son groupe de recherche à l'université Jagiellonien à

Cracovie afin de synthétiser de nouveaux complexes photosensibles. J'en profite aussi pour remercier les membres de son groupe Robert Podgajny, Tomasz Korzeniack, Beata Nowicka et Marcin Koziel pour leur merveilleux accueil en Pologne.

Les collaborations se sont également les stagiaires qui ont participé à l'évolution de ce travail, et je tiens ici à tous les remercier de leur aide : Konstanze, Julien, Céline, Hirokazu, Bruno, Bérengère, Isabelle, Brice, et bien sûr je ne saurais oublier Magali qui a courageusement effectué deux stages avec moi, alors rien que pour toi Chouchou j'aurai toujours la main qui chauffe.

Mes remerciements vont également à l'ensemble des permanents et non-permanents du groupe 6 : Cédric Desplanches, Daniel Chasseau, Patrick Rosa, Philippe Guionneau, Samir Matar, notre très appréciée adjudant-chef Nathalie Daro et son estafette Cindy Mauriac, Abdellah Kaïba, Mehdi Zeggar, Lara Kabalan, Adel Al Alam ainsi qu'Olivier Nguyen qui m'ont fait comprendre que la chimie et la science en général sont des disciplines où les interactions sont permanentes et nécessaires. Je les remercie tous pour m'avoir éclairé lors de mes interrogations.

Mais trois de années de thèse dans un labo ne sont pas uniquement trois ans de travail c'est pour cela que j'adresse un salut particulier à mes trois compères : Freddo, le Ché et Thibal, nos réunions « scientifiques » vont me manquer les gars. Merci également à tous ceux qui se sont succédés au sein du bureau de l'ADoC et lors des réunions de l'AquiDoc, tout ça a également été deux ans d'une sacré aventure, beaucoup de travail dans ces deux assos mais extrêmement enrichissants, bonne chance aux futur(e)s président(e)s.

Pour terminer j'adresse un merci très personnel à mes parents mais également à Pauline qui a fait beaucoup pour me mettre dans de très bonnes conditions de rédaction.

# Table des matières

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I - LE PHOTOMAGNÉTISME DANS LES COMPOSÉS MOLÉCULAIRES</b>	<b>7</b>
<b>I.1. Etat de l'art sur les grandes familles de matériaux moléculaires photomagnétiques</b>	<b>10</b>
I.1.1. Quelques définitions	10
I.1.2. Les matériaux présentant une conversion de spin	12
I.1.3. Les matériaux présentant un transfert de charge	15
I.1.3.1 définition	15
I.1.3.2 le transfert de charge métal - métal : les composés à valence mixte	15
a) <u>les complexes à base de précurseurs octacyanométallates</u>	16
b) <u>les complexes à base de précurseurs hexacyanométallates</u>	25
I.1.4. Les matériaux présentant un transfert de charge associé à une transition de spin : les matériaux CTIST	28
I.1.4.1 les analogues du bleu de Prusse FeCo	28
I.1.4.2 les clusters moléculaires	32
I.1.4.3 les octacyanométallates présentant un effet CTIST	33
I.1.4.4 la tautomérie de valence dans les complexes de cobalt	36
I.1.5. Vue d'ensemble des composés photomagnétiques	38
<b>I.2 Etudes des états métastables</b>	<b>40</b>
I.2.1. La population de l'état métastable : l'effet LIESST	40
I.2.2. La relaxation de l'état métastable	41
I.2.2.1 aspects généraux : le processus multiphonon non-adiabatique	41
I.2.2.2 cas des systèmes peu coopératifs	44
I.2.2.3 cas des systèmes coopératifs	45
I.2.3. Compétition entre population et relaxation : définition de l'effet Light-Induced Thermal Hysteresis (LITH)	46
I.2.4. Etablissement du protocole T(LIESST)	48
I.2.5. La relaxation dans les composés CTIST	50
<b>I.3 Résumé et motivations de notre travail</b>	<b>52</b>
<b>Références</b>	<b>53</b>

---

**CHAPITRE II - ETUDES DE MATÉRIAUX CONSTRUITS À PARTIR DE LA BRIQUE HEXACYANOFERRATE ET DE L'ION  $C_0$**  **57**

**II.1 Les analogues de bleu de Prusse photomagnétiques de formule générale  $(Cat)_xCo_4[Fe(CN)_6]_{(8+x)/3} \bullet nH_2O$**  **60**

II.1.1. Synthèses et caractérisations de poudres d'analogues du bleu de Prusse (ICMMO)	60
II.1.1.1. synthèses	60
II.1.1.2. études par diffraction de RX et spectroscopie infrarouge	61
II.1.2. Etudes magnétiques et optiques	63
II.1.2.1. études par magnétométrie à SQUID	63
II.1.2.2. études par réflectivité hélium	64
II.1.3. Caractérisations des états métastables photo-induits dans les composés $Na_2$ et $Rb_2$	68
II.1.3.1. enregistrement dans l'obscurité par magnétométrie à SQUID du comportement en température d'un état photo-induit	68
II.1.3.2. enregistrement sous irradiation lumineuse permanente du comportement en température de la Phase PI par magnétométrie à SQUID	71
II.1.3.3. études des cinétiques de relaxation des Phases PI	73
II.1.3.4. simulations de l'expérience du T(LIESST)	76

**II.2 Nouveaux clusters moléculaires photomagnétiques** **79**

II.2.1. Synthèse et description de la structure (Groupe de S. Holmes)	80
II.2.2. Caractérisations magnétiques et optiques d'une poudre microcristalline du composé $Fe_4Co_4$	82
II.2.2.1. études des propriétés magnétiques	83
II.2.2.2. études des propriétés optiques	84
II.2.3. Caractérisations magnétiques et optiques de cristaux du composé $Fe_4Co_4$	86
II.2.3.1. études des propriétés magnétiques (Groupe de R. Clérac)	87
II.2.3.2. études des propriétés optiques	88
II.2.3.3. caractérisations magnétiques des états métastables	89
II.2.3.4. études de la relaxation de la Phase TT	92

**II.3 Comparaisons Réseaux/Molécules Fe-Co** **95**

**II.4 Conclusions** **97**

**Références** **98**

---

**CHAPITRE III - ETUDES DE MATÉRIAUX CONSTRUITS À PARTIR DE LA BRIQUE OCTACYANOTUNGSTATE ET DE L'ION  $C_0$**  **99**

**III.1 Synthèses, analyses structurales et caractérisations optiques et magnétiques des composés octacyanotungstes** **102**

III.1.1. Etudes structurales des composés $CoW$ et $Co_3W_2$ (groupe de S.-I. Ohkoshi)	102
III.1.2. Synthèses et caractérisations des poudres $CoW$ et $Co_3W_2$	105
III.1.2.1. synthèses	105
III.1.2.2. études par diffraction de RX	106
III.1.3. Résumé des études magnétiques : comparaison des deux systèmes.	107

<b>III.2 Propriétés électroniques. Différentes techniques pour observer une phase métastable piégée à basse température</b>	<b>109</b>
III.2.1. Etudes des propriétés optiques par réflectivité hélium	109
III.2.2. Apport de la spectroscopie Raman dans l'étude des composés type octacyanométallates (LCC).	111
III.2.2.1 description des Phases stables BT et HT	111
III.2.2.2 obtention de Phases métastables par irradiation lumineuse et par trempe thermique	112
III.2.3. Etudes en température de la structure cristalline du composé CoW par diffraction neutronique sur poudre	116
III.2.3.1 caractérisations des Phases stables BT, HT et métastable TT	116
III.2.3.2 comportement en température de la Phase TT	118
III.2.3.3 cinétique de relaxation à 100 K	120
III.2.4. Comportement en température des phases métastables obtenues dans les composés CoW et Co <sub>3</sub> W <sub>2</sub> par magnétométrie SQUID	122
III.2.4.1 études des réseaux 2D CoW et 3D Co <sub>3</sub> W <sub>2</sub>	122
III.2.4.2 études de la relaxation des Phases métastables dans les réseaux CoW et Co <sub>3</sub> W <sub>2</sub>	125
<b>III.3 Conclusions aux différentes caractérisations des composés</b>	<b>127</b>
<b>Références</b>	<b>128</b>
<b><i>CHAPITRE IV - ETUDES DES CINÉTIQUES DE RELAXATION DANS LES COMPOSÉS OCTACYANOTUNGSTATES Co/W(CN)<sub>8</sub></i></b>	
<b>IV.1 Utilisation du modèle décrit par Hauser pour paramétrer les cinétiques de relaxation de type sigmoïdal</b>	<b>132</b>
IV.1.1. Paramétrages	132
IV.1.2. Simulations	136
<b>IV.2 Le paramétrage des déclins sigmoïdaux à l'aide d'un modèle de nucléation-croissance</b>	<b>139</b>
IV.2.1. Description du modèle	139
IV.2.2. Paramétrages à l'aide d'un modèle de nucléation / croissance	141
IV.2.3. Simulations	143
<b>IV.3 Discussion sur la validité des modèles</b>	<b>145</b>
<b>IV.4 Conclusions</b>	<b>148</b>
<b>Références</b>	<b>149</b>

---

<b>CHAPITRE V - SYNTHÈSES DE NOUVEAUX MATÉRIAUX MOLÉCULAIRES CONSTRUITS À PARTIR DE PRÉCURSEURS OCTACYANOMÉTALLATES</b>	<b>151</b>
<b>V.1 Variations autour du système CsCo[W(CN)<sub>8</sub>]</b>	<b>154</b>
V.1.1 Modifications chimiques : modifications dans la sphère de coordination de l'ion Co	154
V.1.1.1 synthèses et analyses IR	155
V.1.1.2 propriétés optiques	156
V.1.2 Modifications chimiques : variations de la stoechiométrie W/Co	158
<b>V.2 Contrôle de la taille des particules du système CsCo[W(CN)<sub>8</sub>]</b>	<b>163</b>
V.2.1 Limitation de croissance par un polymère	163
V.2.2 Méthode des micelles inverses	166
V.2.3 Utilisation d'un solvant organique polaire	168
V.2.4 Résumé aux méthodes d'obtention des nanoparticules	169
<b>V.3 Conclusions</b>	<b>170</b>
<b>Références</b>	<b>171</b>
 <b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b>	 <b>173</b>
 <b>ANNEXES</b>	 <b>180</b>

## Liste des publications

Certains résultats exposés dans ce mémoire ont fait l'objet de publications auxquelles le lecteur pourra se référer :

1. Cooperative relaxation of the metastable states in the photomagnetic octacyanotungstate  $\text{Cs}^{\text{I}}[\{\text{Co}^{\text{II}}(3\text{-CN-py})_2\}\{\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8\}]\bullet\text{H}_2\text{O}$   
R. Le Bris, C. Mathonière, J.-F. Létard, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 426, 380
2. Magnetic and optical bistability driven by thermally and photoinduced intramolecular electron transfer in a molecular cobalt-iron prussian blue analogue  
D. Li, R. Clérac, O. Roubeau, E. Harté, C. Mathonière, R. Le Bris, S. M. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 252
3. Reversible photomagnetic properties of the molecular compound  $[\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bipy})_2\}_2\{\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8\}]\bullet 9\text{H}_2\text{O}\bullet\text{CH}_3\text{OH}$   
C. Mathonière, H. Kobayashi, R. Le Bris, A. Kaïba, I. Bord, *C. R. Chimie* **2008**, 11, 665

## Liste des collaborations

- Synthèse des analogues de bleu de Prusse :

Jean-Daniel Cafun et Anne Bleuzen  
CNRS, Institut de Chimie des Matériaux Moléculaires d'Orsay  
Université de Paris Sud

- Synthèse du cluster moléculaire  $\text{Fe}_4\text{Co}_4$  :

Dong-Feng Li et Steve Holmes  
University of Kentucky

- Mesures magnétiques :

Rodolphe Clérac et Claude Coulon  
CNRS, Centre de Recherche Paul Pascal  
Université de Bordeaux

- Structure cristalline des octacyanotungstates :

Shin-Ichi Ohkoshi  
Department of Chemistry - School of Science  
University of Tokyo

- Microspectroscopie Raman :

Gabor Molnar, Nawel Ould Moussa et Azzedine Bousseksou  
CNRS, Laboratoire de Chimie de Coordination  
Université de Toulouse

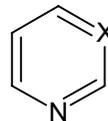
- Diffraction de neutrons sur poudre :

Antoine Goujon, Gilles André et Béatrice Gillon  
Laboratoire Léon Brillouin  
CEA Saclay

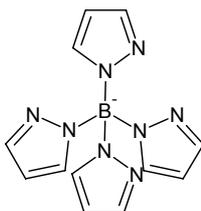
# Glossaire

## Ligands :

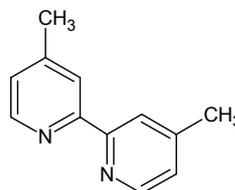
- Pyrimidine = prm (X = N)
- Pyridine = py (X = C-H)
- 3-nitropyridine = 3-NO<sub>2</sub>py (X = C-NO<sub>2</sub>)
- 3-cyanopyridine = 3-CNpy (X = C-CN)



- Tétrapyrazolyborate = pzTp



- 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine = 4-4'-dmbipy



- Ifralan<sup>®</sup> = mélange de deux tensio-actifs CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>5</sub>-OH avec n = 9 et 11
- Poly(vinylpyrrolidone) = PVP (-CH(NC<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O)CH<sub>2</sub>-)<sub>n</sub>

## Acronymes utilisés :

- LIESST : Light-Induced Spin State Trapping
- CTIST : Charge Transfer-Induced Spin Transition
- MLCT (ou MMCT) : bande de transfert de charge métal-ligand (ou métal-métal)
- Etat BS (ou HS) : Etat Bas Spin (ou Haut Spin)
- Phase TT : Phase Trempée Thermiquement
- Phase HT : Phase Haute Température
- Phase BT : Phase Basse Température
- Phase PI : Phase Photo Induite

## Composés étudiés :

- Cat<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3,3</sub>•14H<sub>2</sub>O avec Cat = Na et Rb : composés tridimensionnels
- [(pzTp)Fe(CN)<sub>3</sub>Co(pz)<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>OH]<sub>4</sub>[ClO]<sub>4</sub>•13DMF•4H<sub>2</sub>O : cluster moléculaire
- Cs[{Co(3-CNpy)<sub>2</sub>}{W(CN)<sub>8</sub>}]•H<sub>2</sub>O : composé bidimensionnel
- Co<sub>3</sub>[{W(CN)<sub>8</sub>}]<sub>2</sub>•4prm•6H<sub>2</sub>O : composé tridimensionnel



# **Introduction générale**



L'époque dans laquelle nous vivons est celle du *tout électronique*. Nous sommes entourés au quotidien d'appareils nous permettant de communiquer, de nous distraire ou bien plus simplement de nous faciliter la vie. Ces marchés économiques génèrent une concurrence telle qu'il est nécessaire d'innover en permanence afin de rester performants. L'objectif affiché est bien sûr la course vers la miniaturisation : les appareils que l'on retrouve dans les foyers doivent pouvoir nous accompagner à l'extérieur. Les ordinateurs, les consoles de jeux sont devenus portables, les systèmes électroniques se sont multipliés dans les voitures, que ce soit les systèmes embarqués tel que l'ABS, ou alors les ordinateurs de bord, les appareils GPS, ou même les lecteurs de DVD.

Jusqu'à présent, la technologie actuelle du silicium a pu répondre à cette recherche permanente vers un rendement « capacité de stockage / taille » toujours plus grand. L'exemple le plus marquant est le téléphone portable, les appareils sont de plus en plus petits et les fonctionnalités toujours plus nombreuses. Depuis 1965, cette évolution correspond à la loi énoncée par Gordon Moore, co-fondateur d'Intel, prédisant de doubler la quantité de transistors dans un microprocesseur tous les deux ans [1]. Cependant, lors de l'Intel Developer Forum de septembre 2007, Moore prédit que sa loi deviendra caduque d'ici dix à quinze ans [2]. En effet, les industriels s'approchent de plus en plus des limites physiques de la micro-électronique et se heurtent déjà à des problèmes de dissipation de chaleur qui abaissent le rendement des appareillages.

Il est alors nécessaire de s'orienter vers des technologies nouvelles et des méthodes de conception innovantes. C'est aux alentours de 2015, date prédite à laquelle la loi de Moore ne sera plus valide, que les analystes, financiers et scientifiques, envisagent un essor des nanotechnologies qui deviendront ainsi un élément important de la vie courante [3].

Une piste envisagée comme nouvelle voie de stockage de l'information est celle de l'électronique moléculaire. En effet, certains matériaux moléculaires peuvent exister sous deux états différents. Ainsi, on recense dans la littérature : des molécules organiques photosensibles (diaryléthène, fullerène) permettant de coupler sous commande deux radicaux entre eux et ainsi de faire varier les propriétés optiques et magnétiques [4 ; 5] ; des assemblées supramoléculaires, construits à partir de molécules organiques riches en électrons  $\pi$ , au sein desquelles apparaît et disparaît une bande de transfert de charge en fonction des potentiels électriques appliqués [6] ; des complexes de coordination à base de terres rares dont les propriétés optiques sont ajustées en fonction du pH [6]. Les propriétés électroniques sont ainsi ajustables par des perturbations (lumière, température, pression, champ électromagnétique,...) et le passage entre deux états électroniques différents peut s'effectuer de façon réversible. On peut alors associer à ce passage des changements de couleur du matériau, des changements de moment magnétique ou bien également des changements structuraux avec des variations de volume du composé.

En terme de stockage de l'information, ces matériaux moléculaires deviennent intéressants, à la condition qu'ils présentent deux états électroniques différents dans des conditions environnementales identiques (pression, température,...). Les deux états peuvent alors être codés sous une forme binaire, l'information peut être écrite et effacée à volonté en appliquant les perturbations extérieures correspondantes.

Dans cette grande famille, les composés de coordination jouent un grand rôle. Ainsi, les travaux sont axés principalement autour des deux familles de composés de coordination : les composés à conversion de spin, généralement des complexes mononucléaires construits à partir d'ion  $\text{Fe}^{2+}$  ; les composés à transfert de charge, habituellement des complexes polymétalliques. L'obtention de ces systèmes moléculaires s'effectue par des voies de chimie douce à l'aide d'une approche de type Bottom-Up [7]. Le principe consiste en une croissance progressive de la taille des objets pour observer des matériaux de dimensionnalités variées tels que des clusters moléculaires, des chaînes unidimensionnelles ou bien des réseaux bi- (ou tri-) dimensionnels.

Le travail effectué au cours de cette thèse s'inscrit dans cette optique avec l'étude de composés moléculaires polynucléaires dont, les propriétés électroniques sont contrôlables par une perturbation extérieure. Nous avons focalisé essentiellement nos travaux sur l'influence d'une irradiation lumineuse sur la propriété magnétique de composés présentant des dimensionnalités différentes. Ce manuscrit s'articule ainsi autour de cinq chapitres.

Dans le premier chapitre, nous définirons en guise d'introduction la notion du photomagnétisme qui consiste en une interaction entre une onde électromagnétique et la matière, dotée de propriétés magnétiques. Puis, nous présenterons dans une première partie les grandes familles de matériaux moléculaires montrant des effets photomagnétiques. Les matériaux seront répertoriés en fonction des processus électroniques photo-induits. Dans la deuxième partie, nous aborderons les phénomènes physiques et les interprétations théoriques liés à cette interaction rayonnement / matière. Un accent particulier sera mis sur l'évolution de la propriété magnétique après l'irradiation du matériau et plus exactement sur l'étude de la relaxation entre un état métastable photo-induit et l'état stable.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons les études effectuées sur des composés moléculaires, obtenus à partir des précurseurs hexacyanoferrates  $[\text{Fe}(\text{CN})]_6$ , et contenant des ions métalliques Co. Nous présenterons les études optiques et magnétiques ainsi que l'évolution de ces propriétés avant, pendant et après perturbation par irradiation lumineuse. Nous comparerons également les propriétés photomagnétiques de systèmes étendus, des

analogues de bleu de Prusse et celle présentées par un matériau de dimensionnalité finie : un cluster moléculaire octanucléaire.

Le troisième chapitre sera consacré aux études effectuées sur des composés construits à partir de précurseurs octacyanotungstates  $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$ , et d'ions métalliques Co. L'influence de la lumière sur ces composés sera mise en évidence par des techniques spectroscopiques, des analyses structurales ainsi que par un suivi des propriétés optiques et magnétiques. L'apport de chaque technique pour la compréhension des phénomènes photomagnétiques sera discuté.

L'interprétation des processus de relaxation des états métastables, générés par irradiation lumineuse ou par trempe thermique dans les composés étudiés au chapitre III, sera effectuée dans le chapitre IV. Afin de rendre compte des processus de relaxation dans ces systèmes, deux modèles seront utilisés : le modèle de Hauser basé sur une approximation en champ moyen [8] et le modèle d'Avrami réadapté, basé sur les principes de nucléation / croissance [9].

Le cinquième chapitre se veut très prospectif. Nous présenterons les différentes voies de synthèses explorées pour obtenir de nouveaux matériaux moléculaires construits à partir d'une brique octacyanotungstate et présentant des propriétés nouvelles.

Finalement, nous concluerons ce travail en dégageant les résultats les plus pertinents, puis nous évoquerons les perspectives et les suites à donner à ce travail.

## Références

- [1] G.E. Moore, *Electronics* **1965**, 38
- [2] G.E. Moore, *Intel Developer forum*, **2007**
- [3] [www.agence-nationale-recherche.fr/AAPProjetsOuverts?NodId=17&lngAAPIId=156](http://www.agence-nationale-recherche.fr/AAPProjetsOuverts?NodId=17&lngAAPIId=156)
- [4] K. Matsuda, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7195
- [5] K. Teki, *Polyhedron* **2005**, 24, 2299
- [6] F. M. Raymo, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 401
- [7] M. Wautelet et coll., *Les nanotechnologies* **2003**, Ed. Dunod
- [8] A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, 111, 275
- [9] A.Pénicaud, O. Carreon, A. Perrier, D.J. Watkin, C. Coulon, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 913

# **Chapitre I**

## **Le photomagnétisme dans les composés moléculaires**

<b>I.1. Etat de l'art sur les grandes familles de matériaux moléculaires photomagnétiques</b>	<b>10</b>
I.1.1. Quelques définitions	10
I.1.2. Les matériaux présentant une conversion de spin	12
I.1.3. Les matériaux présentant un transfert de charge	15
I.1.4. Les matériaux présentant un transfert de charge associé à une transition de spin : les matériaux CTIST	28
I.1.5. Vue d'ensemble des composés photomagnétiques	38
<b>I.2 Etudes des états métastables</b>	<b>40</b>
I.2.1. La population de l'état métastable : l'effet LIESST	40
I.2.2. La relaxation de l'état métastable	41
I.2.3. Compétition entre population et relaxation : définition de l'effet Light-Induced Thermal Hysteresis (LITH)	46
I.2.4. Etablissement du protocole T(LIESST)	48
I.2.5. La relaxation dans les composés CTIST	50
<b>I.3 Résumé et motivations de notre travail</b>	<b>52</b>
<b>Références</b>	<b>53</b>



Le photomagnétisme est la discipline scientifique qui décrit l'influence de la lumière sur les propriétés magnétiques d'un matériau. Cette évolution de la propriété magnétique sous irradiation lumineuse a été observée dans des composés inorganiques, principalement des oxydes [1]. Nous pouvons également citer les travaux reportés entre autres par Huthinen et Seki sur des structures de type spinelle [2] ou perovskite [3]. Au sein de ces composés, la lumière génère des interactions magnétiques entre les différents sites métalliques.

Le photomagnétisme est devenu aujourd'hui un champ d'étude important pour les matériaux moléculaires. En 1982, McGarvey montre dans des composés à conversion de spin qu'une irradiation laser permet de faire varier les propriétés électroniques des matériaux [4]. Cependant, à ce moment-là, nous ne pouvons pas vraiment parler de photomagnétisme, car ce n'est pas la propriété magnétique qui est sondée mais la propriété optique. Les premières études couplant magnétométrie et irradiation lumineuse apparaissent dans les composés à conversion de spin avec la découverte de l'effet Light-Induced Excited Spin State Trapping (effet LIESTT) [5]. Cependant, il faut réellement attendre 1996, et les études sur les réseaux de coordination de type bleu de Prusse [6 ; 7] pour voir l'ouverture de la thématique à des composés très diversifiés.

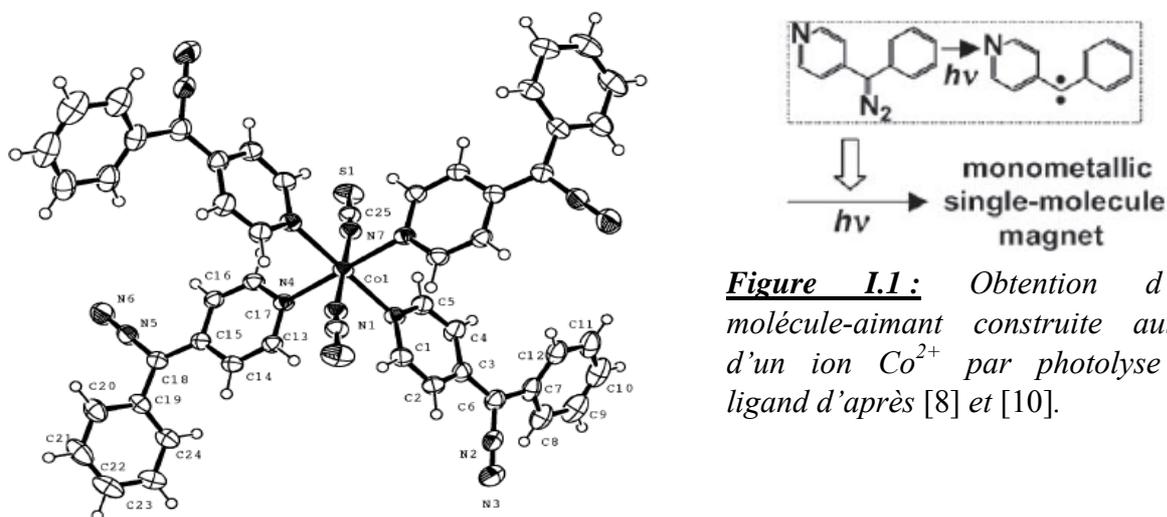
Ce chapitre est construit autour de deux grandes parties. Dans un premier temps, nous présenterons les grandes familles de composés moléculaires photomagnétiques. Puis, dans un second temps, nous reporterons les études menées sur les mécanismes de relaxation des états piégés par irradiation lumineuse ainsi que les modèles permettant de déterminer la durée de vie de ces états piégés.

## I.1. Etat de l'art sur les grandes familles de matériaux moléculaires photomagnétiques

### I.1.1. Quelques définitions

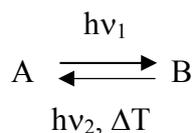
Dans les matériaux moléculaires, un système est dit « photomagnétique » s'il possède deux états magnétiques A et B différents et que le passage d'un état à l'autre peut s'effectuer par la lumière. On peut cependant distinguer deux cas : le photomagnétisme irréversible et le photomagnétisme réversible :

- dans le premier cas, le système passe d'un état A à un état B plus stable. Ce passage induit des changements structuraux et chimiques importants qui deviennent un obstacle pour observer la réversibilité du processus. Citons l'exemple des molécules à haut spin obtenues par photolyse [8]. Comme le montre la **Figure I.1**, une irradiation du composé  $[\text{Co}\{4-(\alpha\text{-diazobenzyl})\text{pyridine}\}_4(\text{NCS})_2]$  en solution entraîne la photolyse du ligand avec un départ du groupement  $\text{N}_2$  pour obtenir un ligand radicalaire lié à un ion Co. La molécule photo-induite présente un spin élevé et des propriétés de relaxation lente de l'aimantation typique des molécules-aimants [9].



**Figure I.1 :** Obtention d'une molécule-aimant construite autour d'un ion  $\text{Co}^{2+}$  par photolyse du ligand d'après [8] et [10].

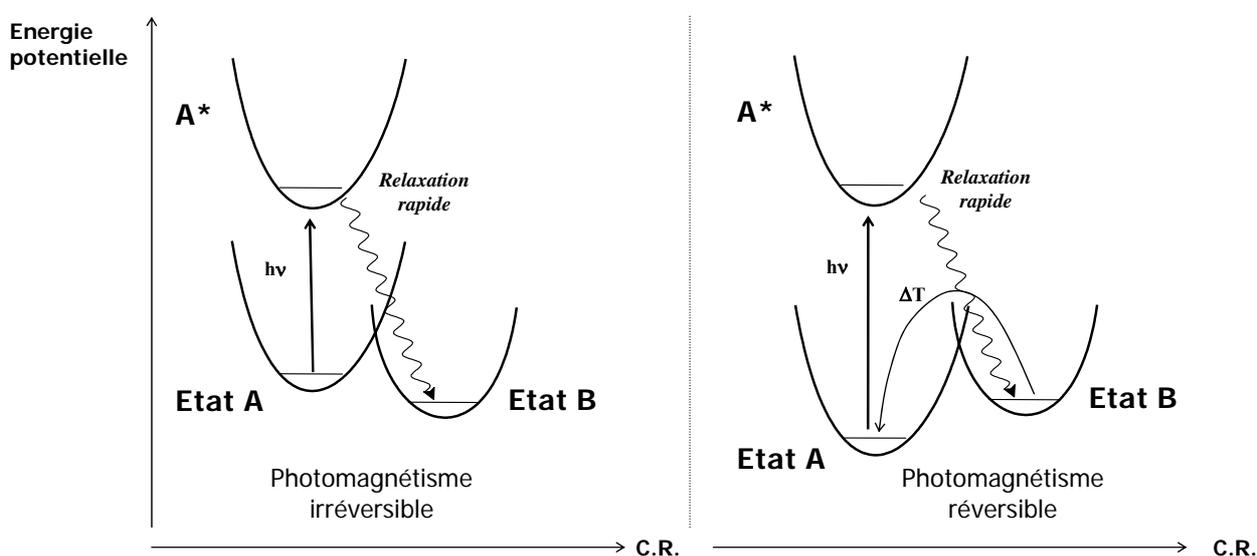
- dans le deuxième cas, il est possible d'obtenir la réversibilité du photomagnétisme par application de nouveaux stimuli externes tels qu'une nouvelle irradiation lumineuse ou une variation de la température  $\Delta T$ .



Dans cette bistabilité, l'un des deux états est stable et l'autre est métastable. Ainsi, l'état B obtenu est un état hors équilibre. Il y aura donc au cours du temps une relaxation de l'état B métastable vers l'état A stable. Ce retour est associé à un temps caractéristique de

relaxation, dépendant non seulement, des techniques utilisées pour la caractérisation des propriétés électroniques mais également des conditions expérimentales (température, pression, conditions d'irradiation). Bien évidemment, ces paramètres extérieurs ne sont pas les seuls à gouverner la relaxation au sein de ces systèmes. En effet, la durée de vie de l'état métastable est surtout dépendante de toutes les interactions, fortes et faibles, liées à la composition et à la structure du matériau. Il est alors possible de jouer sur la chimie des composés et d'observer, pour des matériaux pourtant similaires, des comportements très différents.

Ces deux cas de photomagnétisme peuvent être décrits à l'aide des puits de potentiel de la façon suivante (*Figure I.2*)



**Figure I.2 :** Schéma représentant les puits de potentiel des états A et B pour des systèmes photomagnétiques irréversibles et réversibles (C.R. est la coordonnée de réaction, usuellement une distance métal-ligand dans les composés de coordination).

Dans la suite, nous nous sommes attachés à décrire les systèmes photomagnétiques réversibles dont une des applications potentielles est le stockage de l'information.

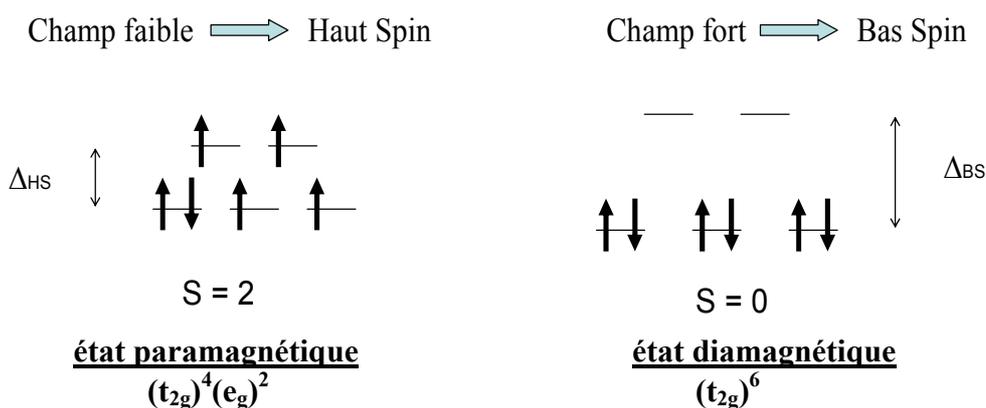
Dans un premier temps, nous évoquons, et ce à travers plusieurs familles de composés moléculaires, les deux processus électroniques photo-induits connus aujourd'hui pour présenter des effets photomagnétiques réversibles. Nous choisissons donc de classer les divers exemples en trois parties : les matériaux présentant une conversion de spin, les matériaux présentant un transfert d'électron et pour finir les matériaux combinant les deux mécanismes. L'objectif n'est pas d'établir une revue exhaustive de tous les composés moléculaires photomagnétiques, mais de présenter ceux pour lesquels les propriétés sont clairement

établies par des mesures de magnétisme couplées à des mesures spectroscopiques et/ou à des études structurales.

### I.1.2. Les matériaux présentant une conversion de spin

Avant de présenter la conversion de spin photo-induite, attardons-nous sur la conversion de spin thermo-induite. En 1964, Baker et Bobonich mettent en évidence la première conversion de spin de l'ion  $Fe^{2+}$  à l'état solide sur des composés de type  $[Fe(phen)_2(NCX)_2]$  où phen = 1,10-phenantroline et X = S, Se [11].

Ce phénomène s'explique dans le cadre de la théorie du champ cristallin. L'ion libre  $Fe^{2+}$  possède 6 électrons sur ses orbitales d. Lorsque l'ion est dans un environnement octaédrique, la dégénérescence des 5 orbitales d est levée en 2 niveaux : 3 orbitales de plus basse énergie ( $t_{2g}$ ) et deux orbitales de plus haute énergie ( $e_g$ ). La **Figure I.3** montre que nous pouvons ainsi obtenir deux états de spin suivant la force du champ cristallin : état Bas Spin (BS) pour un champ fort et état Haut Spin (HS) pour un champ faible.

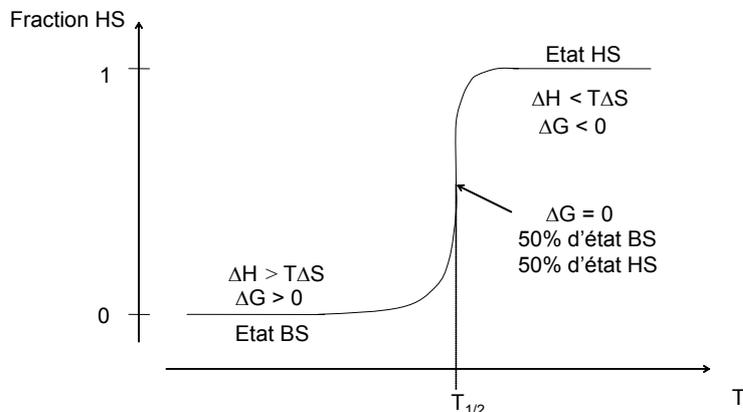


**Figure I.3 :** Schéma des configurations électroniques possibles pour un ion  $Fe^{2+}$  en fonction de la force du champ de ligand

Toujours en 1964, Ewald et coll. [12] introduisent la notion de croisement de spin. Les auteurs proposent un changement d'état de spin lorsque l'énergie du champ de ligand est de grandeur comparable à l'énergie moyenne d'appariement des électrons dans les orbitales d. D'un point de vue macroscopique, ce sont les lois de la thermodynamique qui régissent la transition de spin. Le changement d'état de spin correspond à un équilibre entre deux espèces, les états BS et HS. Ce changement est régi par la variation d'enthalpie libre  $\Delta G$  exprimée en fonction des variations d'enthalpie  $\Delta H$  et d'entropie  $\Delta S$  (**Equation I.1**).

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

Le passage entre les états HS et BS est caractérisé par une température à laquelle il existe autant d'espèces dans l'état BS que dans l'état HS. Les enthalpies libres des états HS et BS sont les mêmes d'où  $\Delta G = 0$ , et par conséquent  $\Delta H = T\Delta S$ . Il est ainsi défini une température  $T_{1/2} = \Delta H/\Delta S$ .

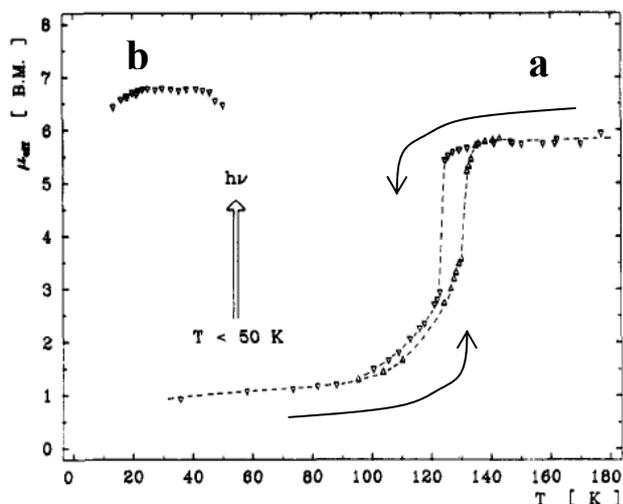


**Figure 1.4 :** Schéma représentant la conversion de spin thermique et l'équilibre thermodynamique autour de la température de conversion de spin thermique  $T_{1/2}$

On observe sur la **Figure 1.4** qu'une augmentation de la température mène à la stabilisation de l'état HS, en raison d'un gain entropique lors du passage  $BS \rightarrow HS$ . La conversion de spin thermo-induite est par conséquent un processus moléculaire régi par l'entropie [13]. En réalité, la zone énergétique permettant une telle conversion est très étroite et donc, une simple variation de la nature du composé (modification du ligand, de la nature du solvant et du contre-ion) peut entraîner une perte de la conversion. Dans ces composés, des perturbations extérieures, telles que la température, la pression, un champ magnétique ou la lumière, peuvent stabiliser l'un des deux états, générant ainsi une modification de l'état de spin du métal [14].

La conversion photo-induite entre l'état stable BS et l'état métastable HS a été observée pour la première fois à l'état solide en 1984 par Decurtins et coll. [5] sur le composé  $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$  ( $ptz = 1$ -propyltétrazole). Dans ce complexe moléculaire, l'ion  $Fe^{2+}$  se trouve en symétrie octaédrique, entouré par 6 ligands  $ptz$  monodentes ; la charge est compensée par deux ions  $BF_4^-$ . Le phénomène permettant l'obtention de cet état excité à basse température après irradiation lumineuse est appelé effet Light-Induced Excited Spin State Trapping (effet LIESST). La **Figure 1.5** présente les variations de la propriété magnétique du composé en fonction de la température et sous irradiation. De façon pratique, le cristal se trouve dans son état stable BS ( $S = 0$ ) à basse température (20 K) puis est irradié quelques minutes à l'aide d'une lumière verte ( $\lambda = 514,5$  nm) pour obtenir l'état métastable HS ( $S = 2$ ). La durée de vie de cet état est supérieure à une dizaine de jours à 10 K. Cependant, au-delà de 50 K, l'état HS métastable relaxe rapidement vers l'état stable BS.

En 1986, Hauser a démontré sur ce même composé la réversibilité du processus, effet appelé reverse-LIESST ou LIESST inverse, par lequel il est possible d'obtenir l'état stable BS à l'aide d'une irradiation lumineuse ( $\lambda = 820$  nm) du cristal depuis son état excité HS [15].



**Figure 1.5 :** Variation du moment magnétique effectif ( $\mu_{\text{eff}}$ ) du composé  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  en fonction de la température (a) et après irradiation lumineuse à 20 K (b) [5].

La majorité des composés présentant l'effet LIESST sont des composés mononucléaires à base d'ions  $\text{Fe}^{2+}$ . Les premiers exemples rapportés concernent des matériaux dans lesquels la sphère de coordination du  $\text{Fe}^{2+}$  est constituée de 6 atomes issus de ligands monodentes, comme dans le cas du composé décrit précédemment. Mais le fort intérêt de la communauté scientifique pour les composés à base de  $\text{Fe}^{2+}$  a permis d'observer l'effet LIESST dans des composés à architecture plus complexe avec des ligands à denticité plus élevée [16], des composés binucléaires [17], des ligands de type macrocycle [18] ou bien des polymères de coordination [19]. On recense également quelques composés contenant des ions  $\text{Fe}^{3+}$  de la famille  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{pap})_2]\text{X}\cdot\text{solvant}$  (où  $\text{Hpap}$  = bis[2-hydroxyphenyl-(2pyridyl)-methaneimine et  $\text{X} = \text{PF}_6, \text{BF}_4, \text{ClO}_4$ ) [20a]. Des études ont été menées sur des composés construits à partir des ions  $\text{Co}^{2+}$ , cependant la durée de vie des états piégés par irradiation lumineuse reste très faible, de l'ordre de 400  $\mu\text{s}$  à la température de 10 K [20b]. Finalement, excepté les composés  $\text{Fe}^{2+}$ , il existe peu d'exemples de composés à conversion de spin présentant l'effet LIESST, car son observation repose en partie sur la variation de la longueur de liaison métal – ligand ( $\Delta l_{\text{ML}}$ ) au cours de la conversion de spin. Dans le cas des ions  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\Delta l_{\text{ML}}$  vaut 0,2 Å alors que, pour les ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Co}^{2+}$ , la variation  $\Delta l_{\text{ML}}$  entre l'état BS et l'état HS est plus faible, respectivement 0,14 Å et 0,10 Å [21]. Cette différence a une influence directe sur les deux facteurs importants régulant le passage entre les deux états HS et BS. Dans l'approche Single Configurational Coordinate (approche SCC) une diminution de  $\Delta l_{\text{ML}}$  « rapproche » les puits de potentiel des états HS et BS<sup>i</sup>. L'état excité métastable HS des ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  relaxe alors plus rapidement vers l'état BS, l'état HS ne pouvant pas être piégé, même à basse température [21].

Depuis près de quarante ans, de nombreux groupes de recherche se sont intéressés aux composés à conversion de spin. Ces derniers s'obtiennent par voie de chimie douce et leurs propriétés électroniques facilement contrôlables peuvent être suivies par différentes

<sup>i</sup> L'influence de ce paramètre sur la relaxation des états piégés sera discutée plus en détail dans la partie I.2

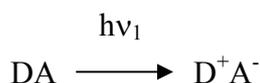
techniques spectroscopiques ou bien magnétiques. Depuis une vingtaine d'années, la découverte de l'effet LIESST au sein de ces matériaux a ouvert de nouvelles perspectives et l'étude systématique des propriétés électroniques de nouveaux composés à conversion de spin a permis d'augmenter la zone de bistabilité de 50 K [5] à près de 135 K [18].

Une des principales stratégies développées aujourd'hui pour augmenter encore les durées de vie est de travailler sur la sphère de coordination de l'ion Fe. En effet, les études successives sur les composés à conversion de spin montrent une relation entre la denticité du ligand et la zone de température où l'état HS métastable est piégé durablement. Une augmentation de la « rigidité » du complexe permettrait de conserver l'état métastable à des températures supérieures [22 ; 23].

### **I.1.3. Les matériaux présentant un transfert de charge**

#### I.1.3.1 définition

Une voie pour obtenir des systèmes photomagnétiques est l'obtention de composés à transfert de charge. Ces composés présentent deux Isomères de Valence, notés IV1 et IV2, proches en énergie, qui résultent d'un transfert d'électron entre un site donneur D et un site accepteur A. Une irradiation dans la bande de transfert de charge induit le transfert électronique et le passage d'un isomère à l'autre.



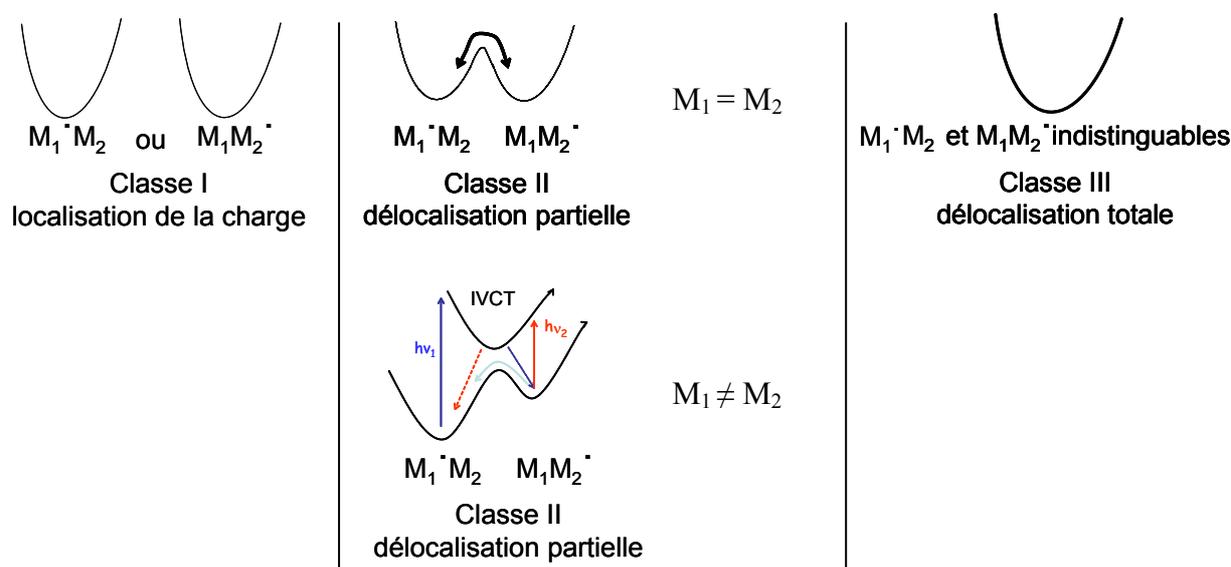
Dans les systèmes photomagnétiques présentant un transfert de charge, deux mécanismes sont à l'origine des variations des propriétés magnétiques : le transfert de charge entre deux sites métalliques et le transfert de charge entre un site métallique et un ligand organique.

#### I.1.3.2 le transfert de charge métal - métal : les composés à valence mixte

Dans les composés à valence mixte, le transfert d'électron se produit entre ions métalliques. En 1967, Robin et Day ont proposé une classification basée sur la force du champ de ligand entre les sites métalliques. Ils séparent ainsi les composés à valence mixte en trois classes distinctes, suivant la nature de la délocalisation électronique entre les sites métalliques, présentées sur la **Figure I.6** [24] :

- si les sites métalliques  $M_1$  et  $M_2$  ont des champs de ligand très différents, la charge est localisée sur  $M_1$  ou sur  $M_2$  (classe I)

- si les sites  $M_1$  et  $M_2$  sont très similaires, symétrie et champ de ligand, la charge est délocalisée entre les deux sites (classe III)



**Figure 1.6 :** Schéma récapitulant les 3 classes de composés à valence mixte

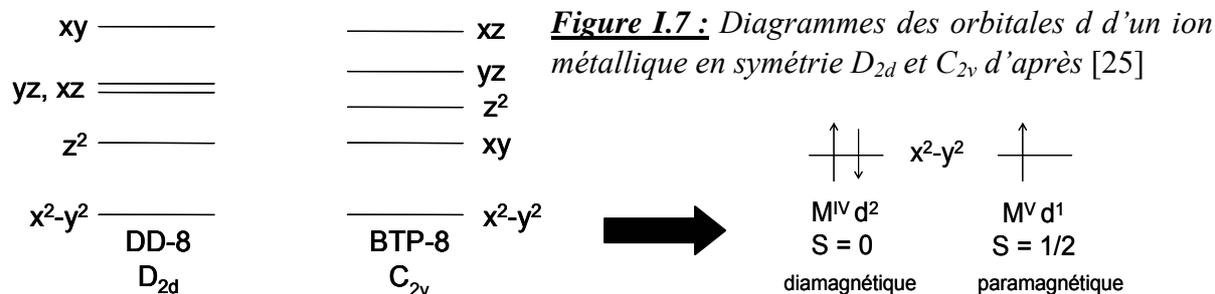
- la classe II correspond à une délocalisation partielle de l'électron. Si  $M_1 = M_2$ , la différence d'énergie potentielle est nulle, les états de départ et d'arrivée sont identiques. Si  $M_1 \neq M_2$ , il existe une différence d'énergie potentielle permettant de discriminer les deux états. Il faut franchir une barrière énergétique pour forcer l'électron à passer d'un site à l'autre. Cette énergie peut être apportée de façon thermique ou optique. Il est possible de transférer un électron d'un site métallique à un autre en irradiant dans la bande d'intervalle IVCT (InterValence Charge Transfer), nommée par la suite bande MMCT (Metal-Metal Charge Transfer).

Les composés à valence mixte les plus étudiés sont les complexes construits à partir de précurseurs de type cyanométallate. Nous décrivons ici en particulier les composés octacyanométallates ainsi que les composés hexacyanométallates nommés également analogues du Bleu de Prusse.

### **a) les complexes à base de précurseurs octacyanométallates**

Les composés de classe II construits à partir de briques octacyanométallates présentent pour la plupart des propriétés électroniques très intéressantes grâce en grande partie à leurs précurseurs  $[M(CN)_8]^{3-/4-}$  (avec  $M = Mo, W$  ou  $Nb$ ) [25]. Les symétries les plus courantes pour ces précurseurs sont la symétrie dodécaédrique ( $D_{2d}$ ) comme pour le composé  $K_4[M^{IV}(CN)_8] \cdot 2H_2O$  ou bien une symétrie de type prisme trigonal bicoiffé ( $C_{2v}$ ) pour le composé  $Cs_3[M^V(CN)_8] \cdot 2H_2O$ . Les différents arrangements montrent que dans le cas d'un

ion  $M^{4+}$  ( $d^2$ ), deux électrons sont appariés sur l'orbitale de plus basse énergie ; la brique  $[M^{IV}(\text{CN})_8]^{4-}$  est donc diamagnétique. Dans le cas d'un ion  $M^{5+}$  ( $d^1$ ), il y a un seul électron sur l'orbitale la plus stable ; la brique  $[M^V(\text{CN})_8]^{3-}$  est paramagnétique (**Figure I.7**).



Des mesures de magnétométrie et de RPE ont été effectuées par Rombaut et coll., sur le précurseur  $\text{K}_4[\text{Mo}^{IV}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [26]. Les auteurs ont montré le caractère photosensible du composé avec la transformation, sous irradiation UV, entre un état initial diamagnétique  $\text{Mo}^{4+}$  ( $4d^2$ ,  $S = 0$ ) et un état photo-excité paramagnétique, identifié par RPE comme constitué d'un ion  $\text{Mo}^{5+}$  ( $4d^1$ ,  $S = 1/2$ ).

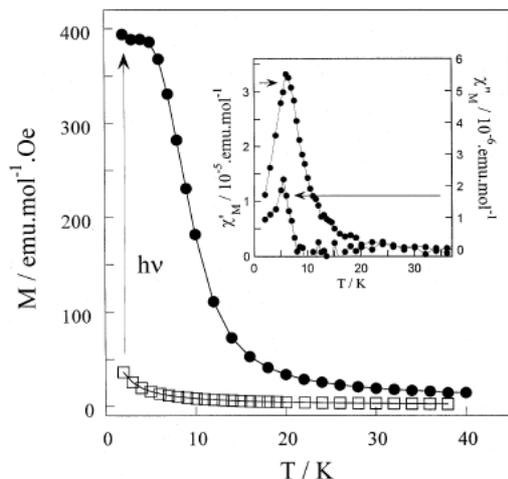
La stratégie pour obtenir des composés à valence mixte est de faire réagir ces précurseurs photosensibles avec différents sels métalliques. La latitude est importante puisqu'il est possible d'obtenir un grand nombre de composés moléculaires très différents de par leur composition, leur structure et donc leurs propriétés électroniques. Il est par conséquent très difficile d'inventorier ici la totalité de ces composés. Pour une description plus complète le lecteur pourra se référer aux récentes revues publiées par l'équipe de recherche du professeur Sieklucka et traitant de cette famille de matériaux [25 ; 27]. Dans la suite, nous évoquons les exemples de cette famille qui nous semblent les plus représentatifs.

a•1 obtention d'édifices moléculaires à valence mixte

•  **$\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$**

Le composé le plus connu dans cette famille est certainement  $\text{Cu}^{II}_2[\text{Mo}^{IV}(\text{CN})_8] \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$ , analysé parallèlement par Rombaut et coll. [28] ainsi que par Ohkoshi et coll. [29]. Une poudre de couleur mauve est obtenue par réaction en solution aqueuse entre le précurseur  $[\text{Mo}^{IV}(\text{CN})_8]^{4-}$  et un sel de  $\text{Cu}^{2+}$ . Ce composé forme un réseau tridimensionnel présentant un diffractogramme de rayons X sur poudre mal défini. Par des techniques de spectroscopie infrarouge, diffusion de rayons X aux grands angles (WAXS) et absorption X (XANES et EXAFS), Rombaut et coll. ont pu produire quelques éléments de réponse quant à la structure du composé [30 ; 31]. Ils ont ainsi pu mettre en évidence que les 8 cyanures du molybdène sont impliqués dans des liaisons avec le cuivre. Ils montrent

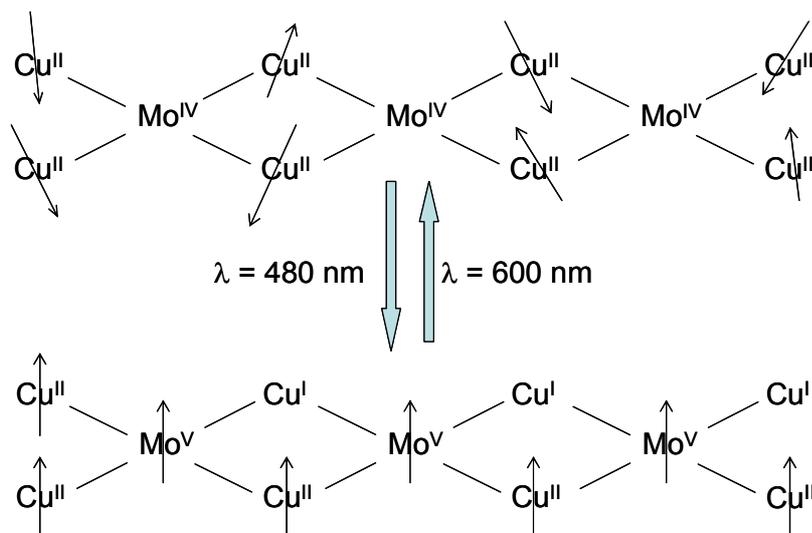
également que le cuivre se trouve probablement dans une symétrie octaédrique distordue due à l'effet Jahn-Teller [32]. Des études par spectroscopie UV-Visible en solution [33] et en phase solide [29] ont révélé l'existence d'une bande de transfert de charge MMCT aux alentours de 500 nm. Des études de photomagnétisme (**Figure I.8**) ont été effectuées sur ce composé et montrent de fortes variations du signal magnétique à basse température sous irradiation lumineuse dans le domaine de la MMCT. En effet, le composé, initialement paramagnétique, devient ferromagnétique après irradiation avec l'apparition d'un ordre en dessous de 20 K [31].



**Figure I.8 :** Variation de l'aimantation du composé  $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$  ( $\square$ ) avant irradiation ( $\bullet$ ) après irradiation. En encart mesure ac (partie réelle et imaginaire de la susceptibilité alternative) après irradiation [31]

L'effet photomagnétique de ce système a été expliqué par un transfert d'électron entre l'ion  $\text{Mo}^{4+}$  ( $4d^2$ ,  $S = 0$ ) et un ion  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9$ ,  $S = 1/2$ ) pour obtenir un molybdène au degré d'oxydation +5 ( $4d^1$ ,  $S = 1/2$ ) ainsi qu'un ion cuivre au degré d'oxydation +2 et un ion cuivre au degré d'oxydation +1 ( $3d^{10}$ ,  $S = 0$ ) :  $\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Mo}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{I}}\text{Mo}^{\text{V}}$ . Ce résultat a été confirmé par des mesures d'absorption X, effectuées sur l'échantillon avant et après irradiation [34]. Les auteurs montrent la réduction de  $\text{Cu}^{2+}$  en  $\text{Cu}^+$  après photo-excitation validant en partie le transfert électronique entre les deux sites Mo et Cu.

Avant irradiation, le composé ne présente pas d'interaction entre les deux sites  $\text{Cu}^{2+}$  car ils sont trop éloignés l'un de l'autre. Le magnétisme résultant est lié aux spins isolés des ions  $\text{Cu}^{2+}$ . Le composé est paramagnétique. Après irradiation, les deux centres magnétiques  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Mo}^{5+}$ , chacun porteur d'un spin  $S = 1/2$  interagissent de façon ferromagnétique. Un traitement thermique à 200 K [31] ou une irradiation lumineuse dans le rouge [35] permet de retrouver l'état initial. La **Figure I.9** résume le comportement photomagnétique du système.

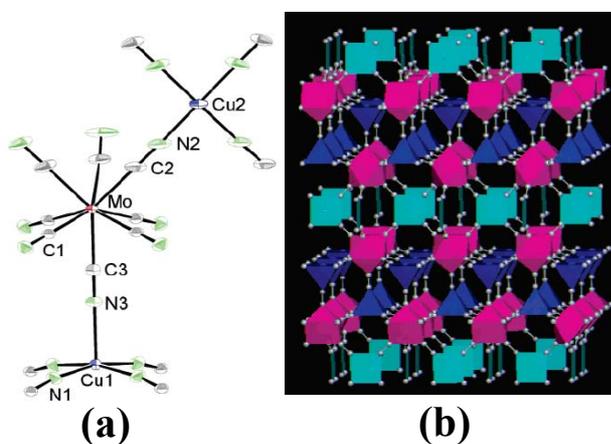


**Figure I.9 :** Schéma représentant le comportement magnétique du système  $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$  avant et après irradiation.

Passage réversible entre les états  $\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Mo}^{\text{IV}}$  et  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}\text{Mo}^{\text{V}}$  par irradiation lumineuse dans la bande MMCT d'après [31]

•  $\text{Cs}_2\text{Cu}_7[\text{Mo}(\text{CN})_8]_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Dans la même famille de composés à valence mixte Cu/Mo, des cristaux de  $\text{Cs}_2\text{Cu}_7[\text{Mo}(\text{CN})_8]_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ont également été obtenus [36]. La **Figure I.10** présente le réseau tridimensionnel caractérisé par une structure tétragonale dans le groupe d'espace  $I4/mmm$ . Le molybdène adopte une symétrie de type prisme trigonal bicoiffé alors que les ions  $\text{Cu}^{2+}$  s'inscrivent dans une symétrie pyramide à base carrée (coordinnence 5) ou plan carré (coordinnence 4).

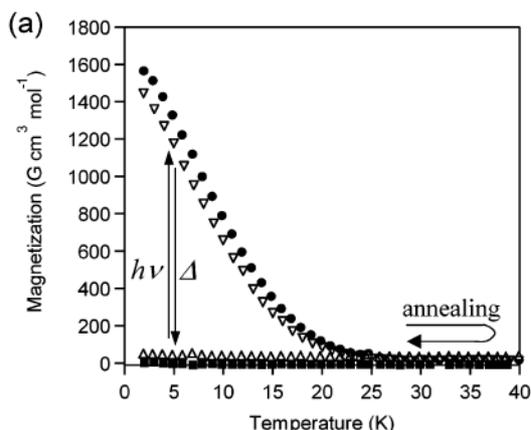


**Figure I.10 :** Représentation structurale du composé  $\text{Cs}_2\text{Cu}_7[\text{Mo}(\text{CN})_8]_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  :

a- Environnements du site Mo et des deux sites cristallographiques Cu1 et Cu2

b- Polyèdres rose, bleu et cyan représentant respectivement  $\text{MoC}_8$ ,  $\text{Cu1N}_5$  et  $\text{Cu2N}_4$ . Pour plus de clarté les ions Cs et les molécules d'eau ne sont pas représentés [36]

La spectroscopie UV-Visible a révélé la présence d'une bande de transfert de charge MMCT centrée autour de 520 nm. La **Figure I.11** présente les études de photomagnétisme ( $\lambda = 450\text{-}500\text{ nm}$ ) effectuées à 5 K. Un état métastable est obtenu et l'établissement d'un ordre ferromagnétique avec une température de Curie de 23 K est observé [36]. Ces résultats sont expliqués par un transfert d'électron entre un site  $\text{Mo}^{4+}$  et un site  $\text{Cu}^{2+}$  :  $\text{Cs}_2\text{Cu}^{\text{II}}_7[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]_4 \rightarrow \text{Cs}_2\text{Cu}^{\text{I}}_3\text{Cu}^{\text{I}}_4[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_4$ .



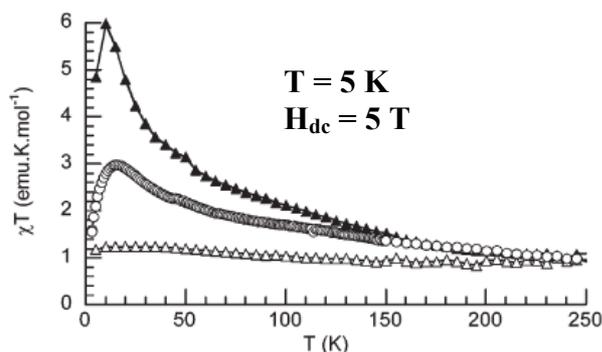
**Figure I.11 :** Evolution de l'aimantation du composé  $Cs_2Cu_7[Mo(CN)_8]_4 \bullet 6H_2O$  en fonction de la température [36] :

- (■) avant irradiation
- (●) après irradiation
- (△) aimantation rémanente après irradiation lors de la descente en température avec  $H = 10 G$
- (▽) après traitement thermique à 200 K

• **nanoparticules de  $Cu_2[Mo(CN)_8]$**

Pour optimiser l'interaction entre la matière et une onde électromagnétique, le chimiste peut jouer sur la composition d'un matériau mais également sur sa mise en forme. Dans ce sens, Catala et coll. ont pu synthétiser des nanoparticules du réseau de coordination tridimensionnel  $Cu_2[Mo(CN)_8]$  [37]. Lors de la synthèse, une solution contenant un sel de cuivre et un polymère (polyvinylpyrrolidone) est ajoutée à une solution de précurseur  $K_4[Mo^{IV}(CN)_8]$  pour obtenir des bâtonnets de taille nanométrique (11 nm de largeur sur 70 nm de longueur). Les mesures de spectroscopie UV-Visible des nanoparticules dispersées en solution dans l'éthanol montrent la présence d'une bande d'intervalence MMCT vers 530 nm. Lors de ces synthèses, le polymère permet d'obtenir un film, contenant des nanoparticules, et qui est directement étudié en photomagnétisme.

Le comportement photomagnétique d'un film de nanoparticules est décrit sur la **Figure I.12**



**Figure I.12 :** Evolution du produit  $\chi_m T$  du composé  $Cu_2[Mo(CN)_8] \bullet xH_2O$  en fonction de la température [37] :

- (△) film de nanoparticules avant irradiation
- (▲) film de nanoparticules après irradiation
- (○) massif après irradiation

Une irradiation laser ( $\lambda = 406-415 \text{ nm}$ ) à  $T = 5 \text{ K}$  génère sur le composé massif et sur le film un état métastable correspondant à un transfert d'électron entre  $Mo^{4+}$  ( $4d^2, S = 0$ ) et  $Cu^{2+}$  ( $3d^9, S = 1/2$ ) pour obtenir une paire  $Mo^V(4d^1, S = 1/2)-CN-Cu^I(3d^{10}, S = 0)$ . Un traitement thermique à 200 K permet de retrouver l'état initial.

Des différences notables apparaissent entre les propriétés photomagnétiques du film polymère et du matériau massif. Tout d'abord, il n'y a pas d'ordre ferromagnétique apparaissant à basse température dans le film. Ce point a été expliqué par la diminution de

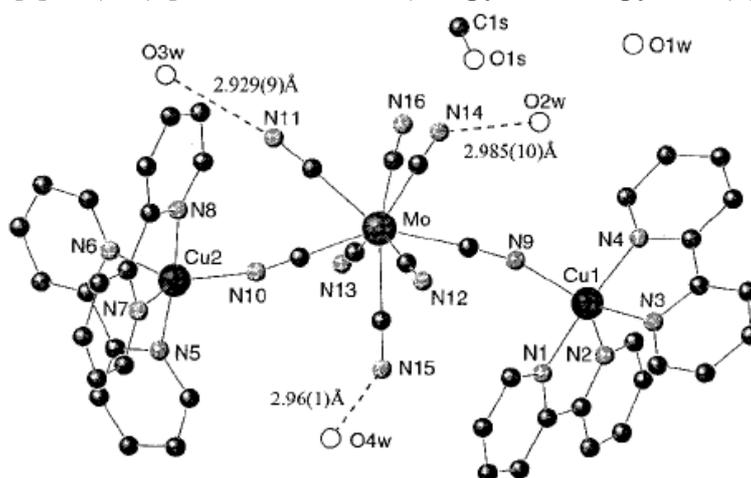
taille entre le matériau massif et les nanoparticules. De plus, le taux de photoconversion (ou création de triades  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Mo}^{\text{V}}\text{-Cu}^{\text{I}}$ ) dans le cas des nanoparticules est supérieur à celui du matériau massif. Cette différence s'explique par la mise en forme du film permettant une meilleure propagation de la lumière, et donc une meilleure photo-conversion.

a•2- obtention de clusters moléculaires

Ce sont des complexes de  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8$  pour lesquels les sites de coordination autour du Cu sont bloqués par des ligands organiques permettant de synthétiser des systèmes de faible dimensionnalité.

•  **$[\text{Cu}(\text{bpy})_2]_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$**

Le premier exemple de composés moléculaires à valence mixte est le composé de formule  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (où bpy = 2,2'-bipyridine) [31].



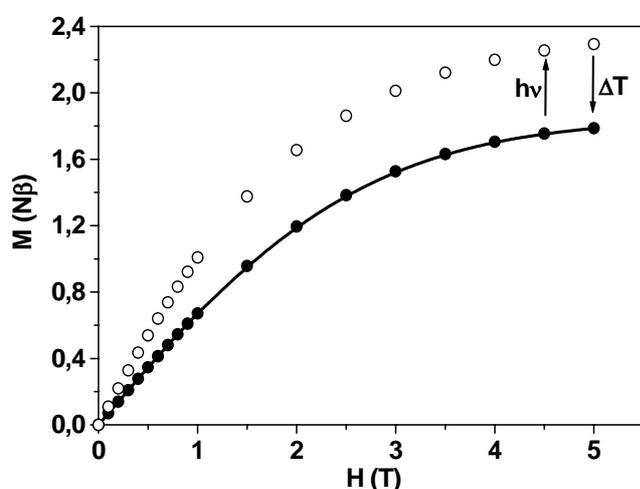
**Figure I.13 :** Représentation de l'unité asymétrique du composé  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

Le système cristallise dans le groupe d'espace  $\text{P}\bar{1}$  et contient 3 sites métalliques : un molybdène au degré d'oxydation + IV et deux cuivres au degré d'oxydation + II. L'ion  $\text{Mo}^{4+}$  est entouré par 8 groupements cyanures, dont 2 sont engagés dans des liaisons avec le cuivre, formant ainsi une triade  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-NC-Mo}^{\text{IV}}\text{-CN-Cu}^{\text{II}}$ . La sphère de coordination de l'ion métallique de transition consiste en une bipyramide trigonale distordue.

Le spectre UV-Visible en phase solide ne permet pas d'identifier clairement une bande de transfert de charge. Les auteurs proposent alors d'étudier, dans un premier temps, la réponse photomagnétique du composé en se basant sur le comportement sous irradiation du précurseur  $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$  [26]. Ainsi, après 15 heures d'irradiation, à  $T = 10 \text{ K}$ , dans la région UV ( $\lambda = 337\text{-}356 \text{ nm}$ ), une augmentation du moment magnétique effectif est observée. Cependant,

après un traitement thermique à 300 K l'état photo-induit est maintenu, le comportement est irréversible.

Récemment, les propriétés optiques et photomagnétiques du composé  $[\{Cu^{II}(bpy)_2\}_2\{Mo^{IV}(CN)_8\}] \bullet 9H_2O \bullet CH_3OH$  ont été réétudiées [38]. Une étude comparative des spectres UV-Visible en solution et à l'état solide a révélé la présence d'une bande de transfert de charge MMCT à 570 nm. Les propriétés photomagnétiques ont été sondées en irradiant le composé à 488 nm à la température de 10 K pendant 4 heures. Une augmentation importante du signal magnétique est observée, un photo-produit est obtenu. Après excitation lumineuse, un traitement thermique à 300 K a montré la réversibilité du processus (**Figure V.14**). La réversibilité a également été observée par une irradiation du photo-produit à 647 nm conduisant à la décroissance du moment magnétique.

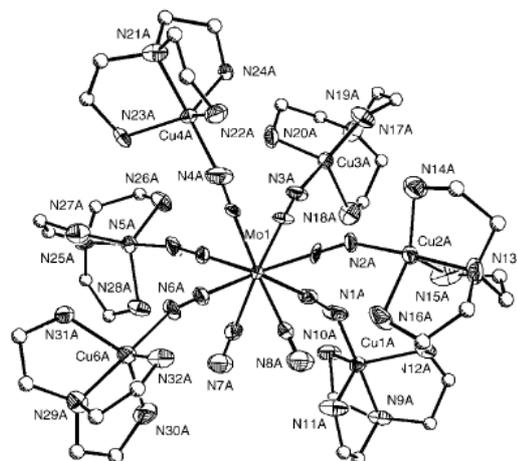


**Figure I.14 :** Variation de l'aimantation du composé  $[Cu(bpy)_2]_2[Mo(CN)_8] \bullet 9H_2O \bullet CH_3O$   $H$  en fonction du champ magnétique :  
 (●) avant irradiation ;  
 (○) après irradiation ;  
 (—) après irradiation et traitement thermique à 300 K [38]



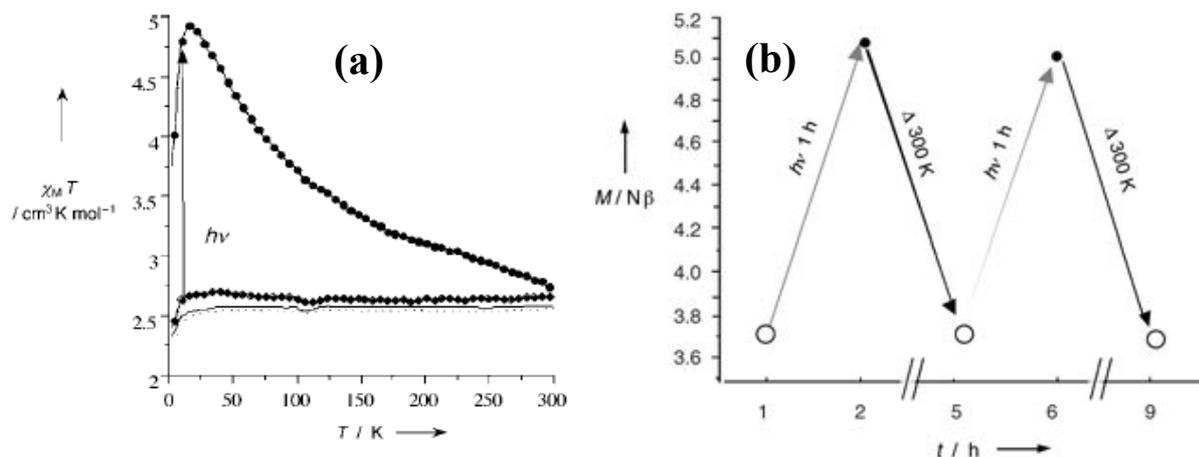
Un des objectifs dans la synthèse des composés octacyanométallates est l'obtention de systèmes à spin élevé, dans le but principal d'obtenir des molécules-aimants photomagnétiques. En 2004, l'équipe de V. Marvaud à Paris obtient un complexe heptanucléaire  $cis-[Mo^{IV}(CN)_2\{\mu-CN)Cu^{II}(tren)\}_6] \bullet 8ClO_4 \bullet 4,5H_2O$ , noté *cis*-MoCu6 ci-après (où tren = tris-(2-aminoéthylamine)) [39]. La stratégie est similaire au composé précédent. Ici, le ligand tren joue le rôle de ligand bloquant pour limiter la dimensionnalité du système. Cependant, dans le composé  $[Cu(bpy)_2]_2[Mo(CN)_8] \bullet 5H_2O \bullet CH_3OH$ , la présence de cycles aromatiques rend le ligand bpy plus encombrant que le ligand tren. La connectivité du Mo en est ainsi affectée. Le ligand bpy permet l'obtention de composés trinucéaires alors que le ligand tren permet d'obtenir des composés heptanucléaires.

Le complexe, représenté sur la **Figure I.15**, cristallise dans une symétrie monoclinique (groupe d'espace  $Pc$ ) et contient 7 sites métalliques : un molybdène au degré d'oxydation + IV et six cuivres au degré d'oxydation + II. L'ion  $Mo^{4+}$  est entouré par 8 groupements cyanures, dont 6 sont engagés dans des liaisons avec le cuivre et 2 sont des groupements cyanures libres. La sphère de coordination de l'ion  $Cu^{2+}$  consiste en une bipyramide trigonale.



**Figure I.15 :** Représentation de l'unité asymétrique du composé *cis-MoCu<sub>6</sub>* [39]

Ce composé présente une bande de transfert de charge MMCT attendue, centrée à 440 nm. La courbe  $\chi_m T$  en fonction de la température (**Figure I.16**) montre une valeur constante de l'ordre de  $2,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  sur la gamme de température 2 K-300 K. Ce résultat est en accord avec la valeur théorique attendue pour six centres paramagnétiques  $Cu^{2+}$  ( $S = 1/2$ ) sans interaction entre eux.



**Figure I.16 :** -a- Variation du produit  $\chi_m T$  du composé *cis-MoCu<sub>6</sub>* en fonction de la température : avant irradiation (-) ; après irradiation (•)  
 -b- Cycles « irradiation - traitement thermique » : (•) après une heure d'irradiation ; après chauffage à 300 K (○) [39]

Après 10 heures d'irradiation ( $\lambda = 406\text{-}415 \text{ nm}$ ) à  $T = 10 \text{ K}$ , le signal magnétique augmente pour atteindre une valeur constante  $\chi_m T = 4,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , un état métastable est obtenu. Cet état excité est conservé jusqu'à la température ambiante où le système retourne à son état initial, prouvant ainsi la réversibilité thermique du processus. La courbe d'aimantation à 5 K après irradiation a été paramétrée par une fonction de Brillouin pour un

spin total  $S = 3$ , correspondant à un couplage ferromagnétique pour 6 porteurs de spin  $S = \frac{1}{2}$  et un taux de conversion de 75%. Cette évolution a été expliquée par un transfert d'électron entre l'ion  $\text{Mo}^{4+}$  ( $4d^2$ ,  $S = 0$ ) et un des six ions  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9$ ,  $S = \frac{1}{2}$ ) pour générer des interactions ferromagnétiques entre un ion  $\text{Mo}^{5+}$  ( $4d^1$ ,  $S = \frac{1}{2}$ ) et les cinq ions  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9$ ,  $S = \frac{1}{2}$ ) restants. De plus, les auteurs ont montré la réversibilité et la reproductibilité du processus après plusieurs cycles (irradiation, traitement thermique).

Ce composé *cis*- $\text{MoCu}_6$  est une molécule à spin  $S \geq 3$  photocommutable. Comme les composés décrits précédemment, ce complexe présente un effet photo-induit permettant la commutation entre deux états à basse température mais possède surtout une température de relaxation proche de la température ambiante.

### a•3- bilan sur les systèmes photomagnétiques $\text{Cu}^{\text{II}}/[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$

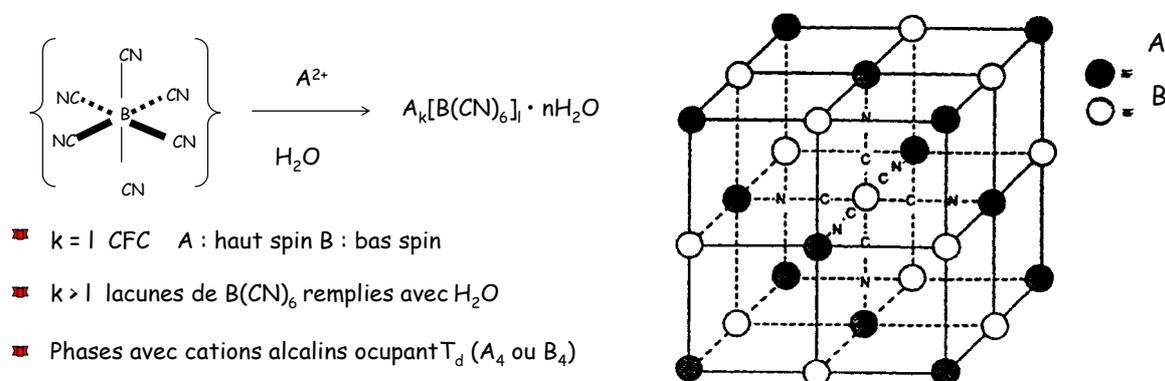
Les composés photomagnétiques de cette famille de matériaux offrent des perspectives très intéressantes. La flexibilité chimique de ces composés permet d'obtenir différentes architectures, allant de la molécule isolée aux réseaux étendus. Une irradiation lumineuse dans le domaine du visible permet d'obtenir un état métastable à basse température. L'état piégé peut alors être conservé sur des domaines de température importants, jusqu'à la température ambiante pour le composé *cis*- $\text{MoCu}_6$  [39]. De plus, un nombre élevé de centres métalliques permet un « contraste magnétique » plus important que dans les composés à conversion de spin, qui présentent une différence de l'ordre de  $\Delta\chi_m T = \chi_m T(\text{état métastable}) - \chi_m T(\text{état stable}) = 2 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Nous pouvons prendre en exemple les nanoparticules de  $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$  et le composé *cis*- $\text{MoCu}_6$  avec, respectivement,  $\Delta\chi_m T = 5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $\Delta\chi_m T = 2,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Cependant, pour prouver les phénomènes observés, il faut coupler la magnétométrie à d'autres techniques de caractérisations des états photo-induits. Or, la forte coloration des matériaux empêche une détection optique des phénomènes. En effet, les composés étant très absorbants, les changements de couleur entre les différents états ne sont pas perceptibles. Les techniques optiques ne sont donc pas adaptées à ce type de matériaux.

Jusqu'à présent, quelques études de spectroscopie X ont été menées, apportant des preuves structurales sur la nature des états photo-induits dans ces matériaux. Citons les mesures d'absorption X effectuées par Ma sur le réseau  $\text{Cu}_2\text{Mo}$ . Elles montrent, après irradiation lumineuse, la réduction des ions  $\text{Cu}^{2+}$  en ions  $\text{Cu}^+$  [34]. Récemment, les études d'absorption X effectuées par Marvaud et coll. ont montré l'oxydation du  $\text{Mo}^{4+}$  en  $\text{Mo}^{5+}$  [40]. Mais, aucune étude prouvant à la fois l'oxydation du Mo et la réduction du Cu n'a été publiée à ce jour.

**b) les complexes à base de précurseurs hexacyanométallates**

Les analogues du bleu de Prusse intéressent divers domaines de la chimie, notamment pour leurs propriétés électrochromes [41], le stockage de l'hydrogène [42], leur rôle en tant que biosenseurs [43], mais également dans le domaine médical pour lutter contre diverses contaminations [44]. Les analogues de type  $V_x[Cr_y(CN)_6] \cdot \text{solvant}$  ont aussi la particularité de présenter des aimantations spontanées pour des températures d'ordre proches de l'ambiante [7 ; 45], ou même bien supérieures aux alentours de 100°C [46]. Ces composés, à multiples propriétés, cristallisent dans des structures cubiques de groupe d'espace  $Fm3m$  [47]. Les groupements cyanures assurent le rôle de ponts entre les différents sites métalliques et permettent l'établissement du réseau 3D.



**Figure I.17 :** Structure schématique des bleus de Prusse

Il existe différents types de phases : des phases stoechiométriques ou non stoechiométriques, de formule  $A_k[\text{B}(\text{CN})_6]_l$  et des phases d'insertion, de formule  $\text{CatA}_k[\text{B}(\text{CN})_6]_l$ .

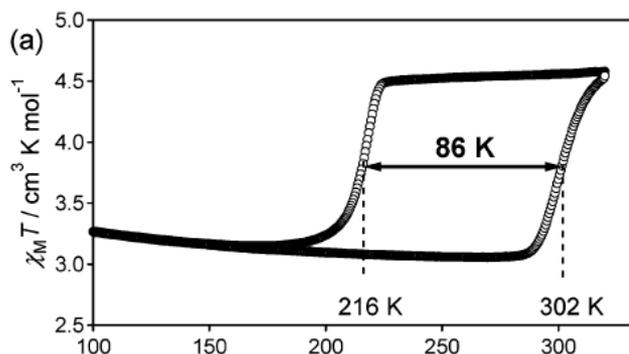
Dans la phase stoechiométrique (lorsque  $k = 1$ ), la structure des bleus de Prusse est un réseau cubique à face centrées de  $\text{B}(\text{CN})_6$  où B est un centre métallique. Tous les sites octaédriques du réseau sont occupés par un deuxième centre métallique A. L'enchaînement A-NC-B-CN-A se répète dans les trois directions de l'espace.

Dans la phase non stoechiométrique (lorsque  $k > 1$ ),  $\text{B}(\text{CN})_6$  est en sous-stoechiométrie par rapport à A. Il existe donc des lacunes de  $\text{B}(\text{CN})_6$  au sein du réseau CFC comblées par des molécules d'eau. La sphère de coordination de l'ion métallique A comporte à la fois des azotes issus des ponts cyanure et des oxygènes issus des molécules de solvant.

Dans les phases d'insertion, les cations alcalins occupent les sites tétraédriques du réseau CFC pour compenser la charge du système.

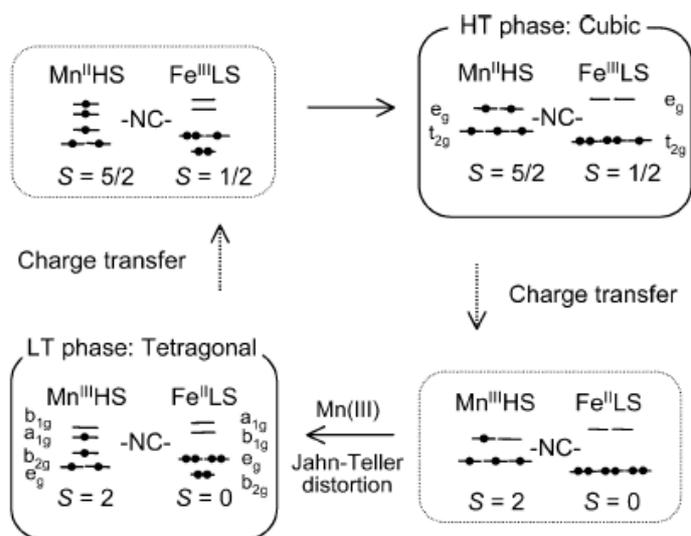
Les composés photomagnétiques de cette famille possèdent des structures non stoechiométriques avec insertion de cations alcalins. Certains présentent un simple transfert de charge, d'autres présentent un processus plus complexe impliquant un transfert de charge couplée à une transition de spin. Ces derniers seront décrits en détail dans la partie I.1.4.1.

La série de composés  $\text{Rb}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{(2+x)/3} \bullet y\text{H}_2\text{O}$  est obtenu par réaction de solutions aqueuses de sels de manganèse et de rubidium et d'une solution d'hexacyanoferrate. Ces composés présentent des transitions de phases thermo-induites (**Figure I.18**). Deux états magnétiques sont accessibles : un premier aux plus hautes températures ( $\chi_m T = 4,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), dans lequel le composé est constitué de paires  $\text{Fe}^{\text{III}}(3d^5, \text{BS}, S = 1/2)\text{-CN-}\text{Mn}^{\text{II}}(3d^5, \text{HS}, S = 5/2)$ , et un deuxième à basse température ( $\chi_m T = 3,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), constitué de paires  $\text{Fe}^{\text{II}}(3d^6, \text{BS}, S = 0)\text{-CN-}\text{Mn}^{\text{III}}(3d^4, \text{HS}, S = 2)$ . La transition entre ces deux états s'effectue avec l'ouverture d'une boucle d'hystérèse ( $\Delta T = 86 \text{ K}$ ) entre 216 et 302 K.



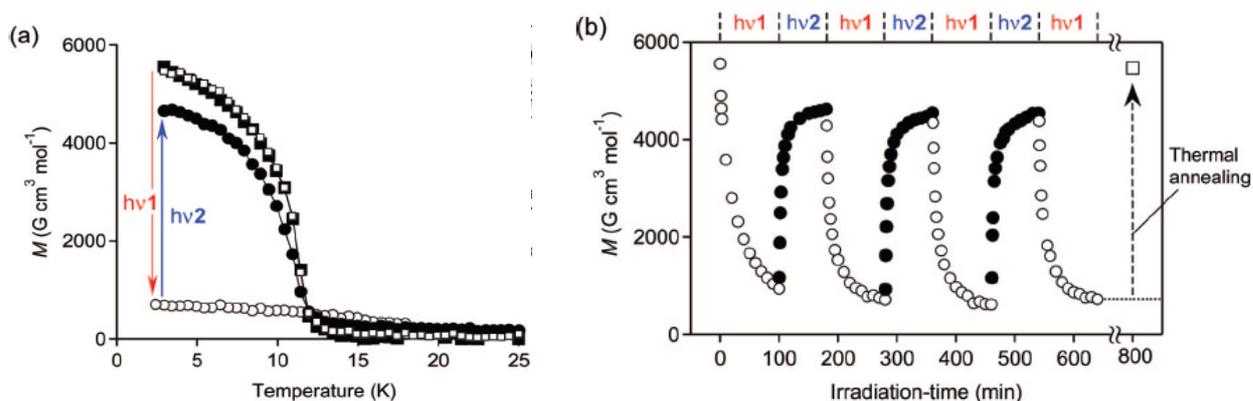
**Figure I.18:** variation du produit  $\chi_m T$  en fonction de la température pour le composé  $\text{Rb}_{0,94}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,98} \bullet 0,3\text{H}_2\text{O}$  [48]

La diffraction de rayons X sur poudre a mis en évidence une transition de phase entre une structure cubique à faces centrées  $F\bar{4}3m$  à haute température et une structure trigonale  $I\bar{4}m2$  à basse température [48]. La variation des propriétés magnétiques est attribuée à un transfert de charge entre les sites  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  accompagné d'une distorsion de type Jahn-Teller sur le site  $\text{Mn}^{3+}$  générée par le transfert électronique [49]. Le processus proposé pour expliquer la transition de phase dans la série  $\text{Rb}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{(2+x)/3} \bullet y\text{H}_2\text{O}$  est schématisé dans la **Figure I.19**.



**Figure I.19:** processus de transfert de charge et de la transition de phase dans la série de composés  $\text{Rb}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{(2+x)/3} \bullet y\text{H}_2\text{O}$  [50]

Un autre comportement intéressant dans cette série de composés est l'observation d'un effet photo-induit à basse température [51]. Des mesures d'ellipsométrie (mesure de la constante diélectrique en fonction de la longueur d'onde) ont mis en évidence la présence d'une bande de transfert de charge MMCT centrée à 470 nm ainsi que d'une bande Ligand-Metal Charge Transfer ( $\text{CN}^- \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$  dans l'entité  $\text{Fe}(\text{CN})_6$ ) à 410 nm [52].



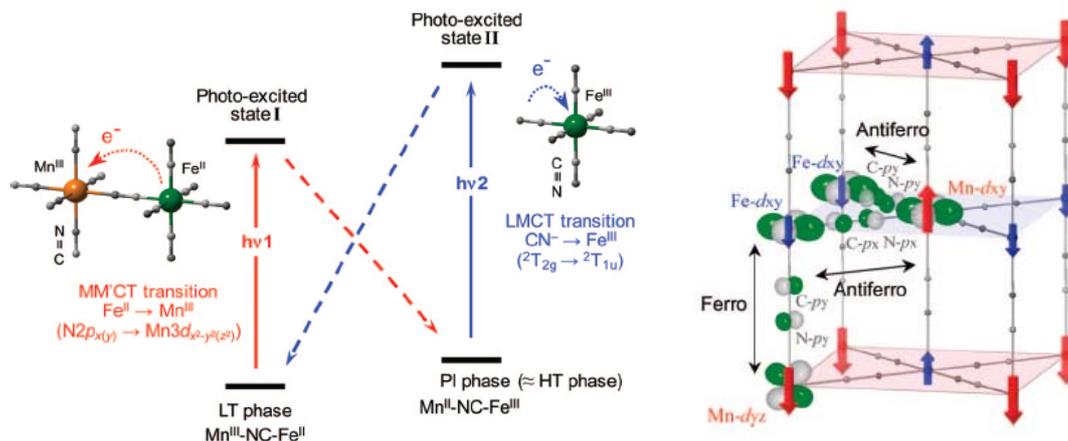
**Figure 1.20 :** a- variation de l'aimantation en fonction de la température

b- cycles d'irradiation sur le composé  $\text{Rb}_{0,88}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,96} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  sous un champ de 200 G [52]

- (■) avant irradiation et (□) après traitement thermique à 180 K
- (○) après irradiation à 532 nm ( $h\nu_1$ ) ; (●) après irradiation à 410 nm ( $h\nu_2$ )

La **Figure 1.20** résume les études photomagnétiques effectuées sur ce composé. Avant irradiation, le composé est constitué de paires  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S} = 0)\text{-CN-Mn}^{\text{III}}(\text{S} = 2)$ , il existe des interactions ferromagnétiques entre les ions  $\text{Mn}^{3+}$  porteurs de spin. Le composé se comporte comme un ferro-aimant avec une température d'ordre estimée à 12 K. Une irradiation lumineuse dans la bande MMCT ( $T = 3 \text{ K}$ ,  $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) entraîne une diminution du signal magnétique attribuée à la création d'interactions antiferromagnétiques. Cette décroissance s'explique par un transfert de charge photo-induit entre les sites  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$  pour obtenir des paires  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{S} = 1/2)\text{-CN-Mn}^{\text{II}}(\text{S} = 5/2)$  dans lesquelles existent des interactions antiferromagnétiques.

La réversibilité du phénomène a également été observée. Il est possible de retrouver les propriétés originales du composé par un traitement thermique à 180 K ou alors, par irradiation dans la bande LMCT ( $T = 3 \text{ K}$ ,  $\lambda = 410 \text{ nm}$ ). Cette irradiation provoque un transfert d'électron entre le ligand CN et l'ion  $\text{Fe}^{3+}$ , le système relaxe alors vers son état initial  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}$ . Plusieurs cycles d'irradiation ( $h\nu_1\text{-}h\nu_2$ ) ont été effectués, montrant ainsi la reproductibilité des transferts d'électron. Les deux processus de transfert électronique photo-induit ainsi que la création des interactions antiferromagnétiques sont présentés sur la **Figure 1.21**.



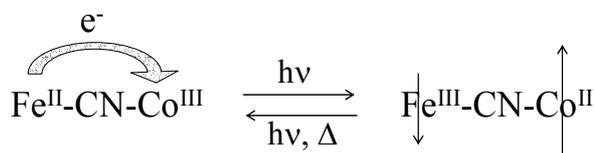
**Figure 1.21 :** Obtention par irradiation dans la bande MMCT  $Fe^{II}Mn^{III}$  ( $h\nu_1$ ) d'un état métastable  $Mn^{II}Fe^{III}$  puis retour à l'état initial par une seconde irradiation dans la bande LMCT  $CN-Fe^{III}$  ( $h\nu_2$ ). Suivant l'état peuplé, le système présentera des interactions ferro- ou antiferromagnétiques [52].

### I.1.4. Les matériaux présentant un transfert de charge associé à une transition de spin : les matériaux CTIST

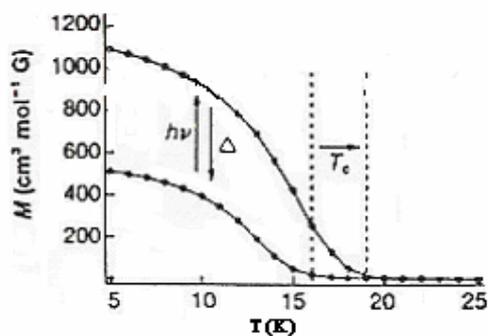
#### I.1.4.1 les analogues du bleu de Prusse $FeCo$

Une autre série d'analogues du bleu de Prusse présente des variations importantes de leurs propriétés électroniques lorsque les composés sont soumis à des perturbations extérieures. La découverte d'effet photomagnétique dans les analogues du bleu de Prusse  $Fe/Co$  a été publiée dès 1996 au Japon sur le composé  $K_{0,2}Co_{1,4}Fe(CN)_6 \bullet 6,9H_2O$  par l'équipe de Hashimoto [7]. Par la suite, cette série de composés a été très étudiée, principalement par deux groupes de recherche. Les aspects structuraux ont été décrits en détail par un groupe français : Verdaguer, Bleuzen et coll. [6] alors que le groupe japonais a orienté ses études sur les effets photomagnétiques [53].

Dans le composé originel  $K_{0,2}Co_{1,4}Fe(CN)_6 \bullet 6,9H_2O$ , décrit en 1996, tous les ions métalliques sont à deux degrés d'oxydation différents. Le réseau est constitué de paires paramagnétiques  $Fe^{III}(t_{2g}^5e_g^0, BS, S = 1/2)-CN-Co^{II}(t_{2g}^5e_g^2, HS, S = 3/2)$  et de paires diamagnétiques  $Fe^{II}(t_{2g}^6e_g^0, BS, S = 0)-CN-Co^{III}(t_{2g}^6e_g^0, BS, S = 0)$ . Sous irradiation lumineuse, dans le rouge, il se produit un transfert d'électron entre un ion  $Fe^{2+}$  et un ion  $Co^{3+}$ . Ce transfert change une paire diamagnétique en une paire paramagnétique avec un ion  $Fe^{3+}$  ainsi qu'un ion  $Co^{2+}$  dans un état HS.



La conséquence de cette irradiation est une augmentation de l'aimantation, due à la multiplication du nombre des paires magnétiques dans le réseau, accompagnée d'une augmentation de la température de Curie ( $T_c$ ), de 16 K à 19 K (**Figure I.22**).

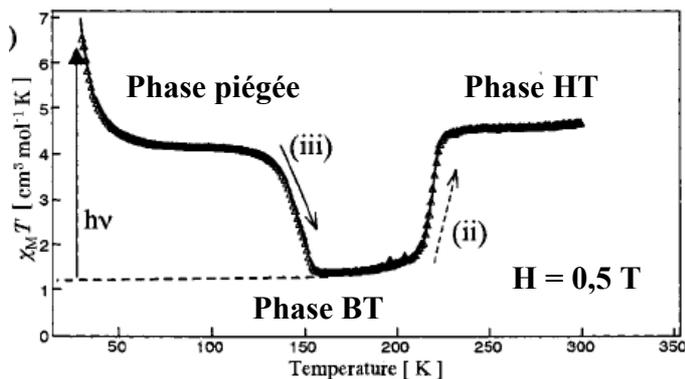


**Figure I.22 :** Variation de l'aimantation du  $K_{0,2}Co_{1,4}Fe(CN)_6 \bullet 6,9H_2O$  en fonction de la température [7]

Le comportement photomagnétique est intimement lié à la chimie et à la structure du composé. Les composés photomagnétiques de cette série sont des phases tridimensionnelles non stoechiométriques (lacunaires en  $Fe(CN)_6$ ) avec insertion de cations alcalins. Les lacunes sont comblées par des molécules d'eau. Ils ont pour formule générale  $Cat_xCo_4[Fe(CN)_6]_{(8+x)/3} \bullet yH_2O$ , avec  $Cat^+$  un cation alcalin occupant certains sites tétraédriques du réseau [54].

Les études structurales et magnétiques sur ces composés ont montré une forte dépendance des propriétés magnétiques avec le taux de cations alcalins insérés dans la structure mais également avec la flexibilité du réseau [55]. Un analogue de type  $Cat_xCo_4[Fe(CN)_6]_{(8+x)/3}$ , contenant une grande quantité de cation alcalin et par conséquent très peu de lacunes dans le réseau, ne présentera pas d'effet photomagnétique du fait de la rigidité du réseau. En effet, le transfert d'électron s'accompagne d'une variation  $\Delta r$  de la longueur de liaisons dans les paires Fe-CN-Co. Dans la paire diamagnétique  $Fe^{II}-CN-Co^{III}$ , les liaisons Fe<sup>II</sup>-C et Co<sup>III</sup>-N sont de 1,91 Å, alors que dans la paire paramagnétique, les longueurs de liaisons sont de 1,93 Å pour Fe<sup>III</sup>-C et de 2,08 Å pour Co<sup>II</sup>-N [56]. De la même façon, une absence totale de cation alcalin ne permettra pas l'observation de photomagnétisme car les cations alcalins sont nécessaires au transfert de charge photo-induit dans ces réseaux. D'après des études d'absorption X, ils montrent que seuls les ions Co, proches des sites tétraédriques contenant un ion alcalin, subissent le transfert de charge [57].

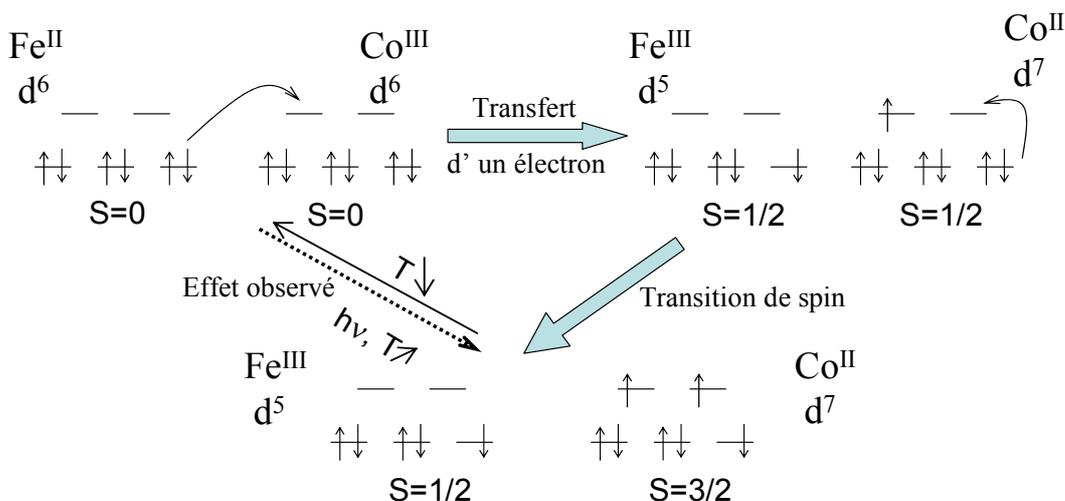
En 2002, Shinamoto et coll. publient les résultats de leurs études magnétiques et photomagnétiques d'une série de cinq composés de type  $Na_xCo_4[Fe(CN)_6]_{(8+x)/3} \bullet yH_2O$ . La **Figure I.23** présente l'étude des propriétés magnétiques de l'état photo-induit de l'analogue  $Na_{1,08}Co_4[Fe(CN)_6]_{2,92} \bullet 14H_2O$  [58].



**Figure I. 23:** Etudes en température et sous irradiation lumineuse ( $h\nu$ ) à basse température de l'analogue de bleu de Prusse  $Na_{1,08}Co_4[Fe(CN)_6]_{2,92}\bullet 14H_2O$ . Observation d'une transition thermique (ii) et d'un état métastable photo-généré (iii) [58]

Le composé dans une Phase « Basse Température » (Phase BT) est irradié ( $\lambda = 400-600$  nm) à  $T = 5$  K. Après 5 heures d'irradiation un Phase piégée photo-induite est obtenue. Lors de la remontée en température la Phase piégée est maintenue jusqu'à la transition (iii) et le retour vers la Phase initiale BT. Cette transition est définie par la température de relaxation T(LIESST) dont le protocole de détermination sera décrit dans la partie I.2. Au-delà de cette température ( $T \approx 150$  K), la Phase BT est conservée jusqu'aux alentours de 210 K, température au-dessus de laquelle apparaît la transition thermique (ii). Une Phase « Haute Température » (Phase HT) est atteinte et conservée aux températures supérieures. Au-delà de 60 K, les valeurs du produit  $\chi_m T$  enregistrées dans la Phase HT et dans la Phase piégée sont proches. Ce résultat montre que dans cette gamme de températures, les interactions magnétiques sont largement dominées par la température ; les phases observées sont dans des domaines quasi-paramagnétiques.

Pour expliquer les variations des propriétés magnétiques, décrites sur la **Figure I.23**, les auteurs introduisent pour la première fois la notion de Charge Transfer-Induced Spin Transition (phénomène CTIST). Ils font ainsi une hypothèse sur le mécanisme de l'effet photomagnétique, observé dans ces matériaux, qui correspond à un transfert d'électron associé à une transition de spin (**Figure I.24**).



**Figure I. 24 :** Schéma du processus CTIST dans un analogue du bleu de Prusse Fe-Co d'après [58]

Ce mécanisme fait apparaître un état intermédiaire  $\text{Fe}^{\text{III}}(t_{2g}^5 e_g^0, \text{BS}, S = 1/2)\text{-CN-Co}^{\text{II}}(t_{2g}^6 e_g^1, \text{BS}, S = 1/2)$ . Ce n'est que récemment que Moritomo et coll. ont confirmé l'existence de cet état intermédiaire par une technique de spectroscopie d'absorption transitoire sur le composé  $\text{Na}_{1,4}\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3,1} \bullet 15\text{H}_2\text{O}$  [59]. Ils observent, par irradiation, un état intermédiaire correspondant à un transfert d'électron dans la paire diamagnétique  $\text{Fe}^{\text{II}}(t_{2g}^6 e_g^0, \text{BS}, S = 0)\text{-CN-Co}^{\text{III}}(t_{2g}^6 e_g^0, \text{BS}, S = 0)$  pour obtenir une paire  $\text{Fe}^{\text{III}}(t_{2g}^5 e_g^0, \text{BS}, S = 1/2)\text{-CN-Co}^{\text{II}}(t_{2g}^6 e_g^1, S = 1/2)$ . La durée de vie de cet état est de l'ordre de 300 ns, il s'ensuit alors une transition de spin centrée sur le cobalt pour générer la paire paramagnétique  $\text{Fe}^{\text{III}}(t_{2g}^5 e_g^0, \text{BS}, S = 1/2)\text{-CN-Co}^{\text{II}}(t_{2g}^5 e_g^2, \text{HS}, S = 3/2)$ .

Depuis les premières études de photomagnétisme, les publications recensant un tel effet dans les analogues de bleu de Prusse se sont multipliées. Le **Tableau I.1** récapitule l'ensemble des études réalisées sur ces analogues Fe/Co photomagnétiques.

<i>Formule</i>	<i>Comportement photomagnétique</i>	<i>Références</i>
$\text{K}_{0,57}\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{2,86} \bullet 19,7\text{H}_2\text{O}$	$T_c = 16 \text{ K} \rightarrow T_c = 19 \text{ K}$	[7]
$\text{K}_{0,63}\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{2,88} \bullet 17,5\text{H}_2\text{O}$	$T_c = 16 \text{ K} \rightarrow T_c = 19 \text{ K}$ Verre de spins	[60]
$\text{K}_{1,23}\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3,08} \bullet n\text{H}_2\text{O}$	$T_c = 14 \text{ K} \rightarrow T_c = 20 \text{ K}$	[61]
$\text{Na}_{1,08}\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{2,92} \bullet 14\text{H}_2\text{O}$	$T(\text{LIESST}) = 145 \text{ K}$   $T_{1/2} = 220 \text{ K}$	[58]
$\text{Na}_{1,61}\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3,03} \bullet 13,3\text{H}_2\text{O}$	$T(\text{LIESST}) = 125 \text{ K}$   $T_{1/2} = 250 \text{ K}$	
$\text{Na}_{1,9}\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3,17} \bullet 12,4\text{H}_2\text{O}$	$T(\text{LIESST}) = 110 \text{ K}$   $T_{1/2} = 280 \text{ K}$	
$\text{Na}_{1,27}\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{2,96} \bullet 13,6\text{H}_2\text{O}$	$T(\text{LIESST}) = 160 \text{ K}$   $T_{1/2} = 222 \text{ K}$	[62]
$\text{Rb}_{2,11}\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3,2} \bullet 13,8\text{H}_2\text{O}$	Paramagnétique $\rightarrow T_c = 22 \text{ K}$	[63]
$\text{Rb}_{2,08}\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3,36} \bullet 9,1\text{H}_2\text{O}$	Diamagnétique $\rightarrow T_c = 22 \text{ K}$	[64]
$\text{Rb}_{1,78}\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3,3} \bullet 12,9\text{H}_2\text{O}$	Diamagnétique $\rightarrow T_c = 21 \text{ K}$	[65]
Série $\text{Cs}_x\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{(8x+2/3)} \bullet n\text{H}_2\text{O}$ avec $x = 0,3 ; 0,45 ; 0,7 ; 0,95 ; 1,2$	Para ou Ferrimagnétique $\rightarrow$ Ferrimagnétique	[55]
Film Langmuir-Blodgett	Augmentation de l'aimantation	[66]

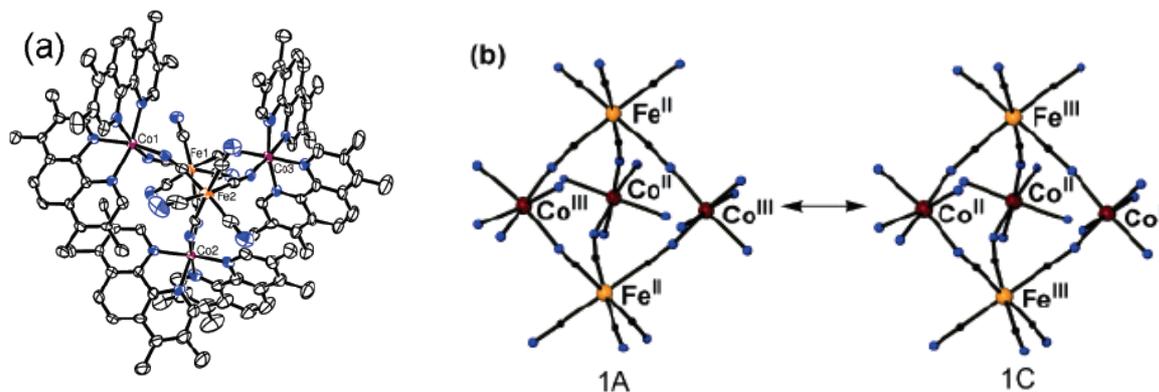
**Tableau I.1 :** Ensemble des composés de la série Fe/Co des analogues du bleu de Prusse présentant un effet photomagnétique

Bien que les états photo-induits de ces matériaux présentent une stabilité thermique supérieure à celle des composés à conversion de spin, la chimie de ces analogues reste complexe (présence nécessaire de lacunes et de cations). Ces réseaux étendus présentent de nombreuses interactions liées à la structure 3D très compacte. La stoechiométrie rend compte d'un environnement moyen des différents sites métalliques, et non de l'environnement

chimique exact de chacun des sites. Cette distribution a pour conséquence des réponses différentes aux perturbations extérieures. Il devient alors très difficile de décrire le comportement de chaque site métallique. Afin de mieux appréhender les phénomènes mis en jeu lors des transformations photo-induites, il devient nécessaire de synthétiser des systèmes plus simples.

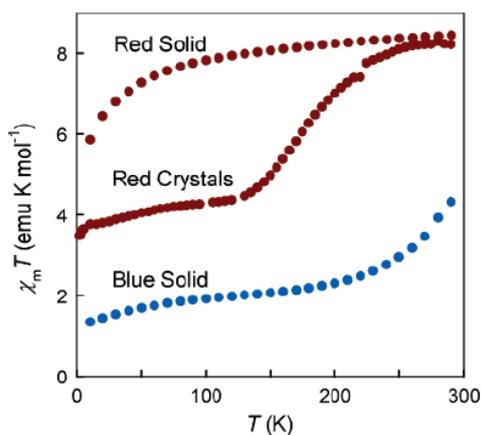
#### I.1.4.2 les clusters moléculaires

Récemment, de nouveaux composés pentanucléaires ont été synthétisés par l'équipe de K. Dunbar [67]. Ils répertorient une série de 5 composés construits à partir de différentes paires d'ions métalliques dont le composé  $[\text{Co}(\text{tmphen})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  (avec tmphen = 3,4,7,8-tétraméthyl-1,10-phénanthroline). Cette série de composés cristallise dans une symétrie monoclinique de groupe d'espace  $P2_1/c$  (**Figure I.25**).



**Figure I.25 :** a- Représentation cristallographique du composé  $[\text{Co}(\text{tmphen})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$   
b- représentation du transfert électronique entre les sites Fe et Co [67a]

Cependant, la caractérisation de ces composés reste délicate car suivant le taux de solvant et/ou les conditions de filtration des cristaux, des changements de morphologie et de couleur sont observés. Le composé cristallin Fe/Co présente une conversion thermique entre deux états magnétiques, reportée sur la **Figure I.26**. A haute température, l'état est assimilé à une entité contenant 3 ions  $\text{Co}^{2+}$  (HS,  $S = 3/2$ ) et 2 ions  $\text{Fe}^{3+}$  (BS,  $S = 1/2$ ). A basse température, les mesures Mössbauer montrent la présence des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  dans leur état BS, les mesures magnétiques sont en accord avec un état constitué de 2 ions  $\text{Co}^{2+}$  (HS,  $S = 3/2$ ) et 1 ion  $\text{Fe}^{3+}$  (BS,  $S = 1/2$ ).



**Figure 1.26 :** Mesures magnétiques effectuées sur le composé  $[\text{Co}(\text{tmphen})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  obtenu sous forme de cristaux rouges et sous forme de poudres bleu et rouge [67a]

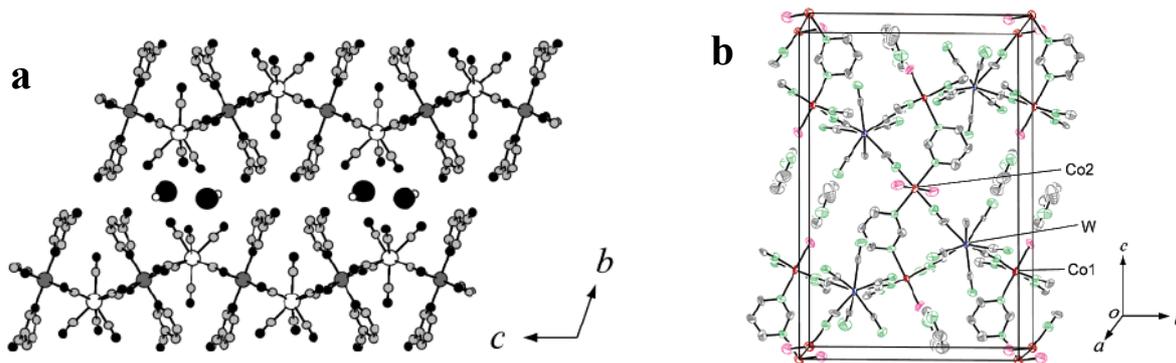
La variation des propriétés magnétiques est attribuée à un transfert d'électron entre les sites métalliques Fe et Co et une transition de spin centrée sur l'ion Co, pour générer une paire diamagnétique  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (BS,  $S = 0$ ) /  $\text{Co}^{\text{III}}$  (BS,  $S = 0$ ). Tout comme pour les analogues FeCo du bleu de Prusse, le composé présente un effet CTIST. Des études sous irradiation sont en cours à l'ICMCB et au CRPP et montrent que les composés sont photomagnétiques.

#### I.1.4.3 les octacyanométallates présentant un effet CTIST

En 2003 et 2006, Ohkoshi et coll. présentent les études faites sur deux composés construits à partir d'une brique  $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$ , d'une solution de sel de cobalt et d'un ligand organique. Le premier composé  $\text{Cs}[\{\text{Co}(\text{3-CNpy})_2\}\{\text{W}(\text{CN})_8\}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (noté par la suite CoW avec 3-CNpy = 3-cyanopyridine) [68] est un réseau 2D (symétrie triclinique,  $P\bar{1}$ ) constitué de feuillets espacés par des atomes de césium et des molécules d'eau. Le site cobalt se trouve en symétrie octaédrique avec, dans sa sphère de coordination, 4 azotes issus des ponts CN et 2 azotes issus de deux ligands 3-CNpy.

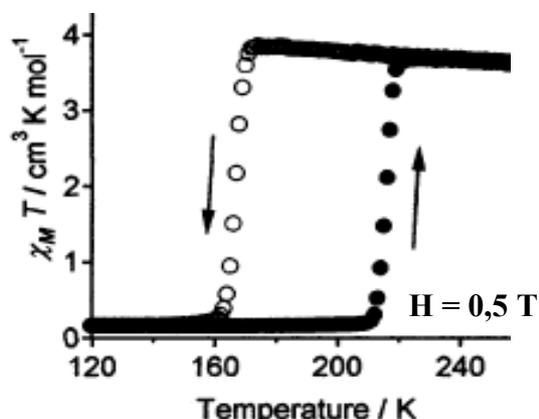
Le deuxième composé  $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2\cdot 4\text{prm}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (noté par la suite  $\text{Co}_3\text{W}_2$  avec prm = pyrimidine) [69] présente quant à lui une structure 3D (symétrie monoclinique,  $P2_1/n$ ) dans laquelle on retrouve deux sites de cobalt différents, comme présenté sur la **Figure I. 27** :

- un site, dont la sphère de coordination du Co est complétée par 2 molécules d'eau
- deux sites, dont la sphère de coordination du Co est complétée par 1 molécule d'eau et une molécule de pyrimidine



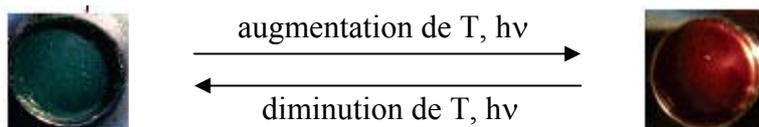
**Figure 1.27 :** Structures cristallographiques des composés 2D CoW (a) et 3D Co<sub>3</sub>W<sub>2</sub> (b) [68 ; 69]

Le comportement magnétique des 2 composés est très similaire. La **Figure 1.28** montre, dans le cas de CoW, l'existence d'une transition thermique avec ouverture d'hystérèse ( $\Delta T = 55$  K). Pour Co<sub>3</sub>W<sub>2</sub>, une transition thermique est également observée mais à des températures supérieures avec une hystérèse de largeur  $\Delta T = 90$  K. Pour ces 2 composés, les auteurs observent une bande d'intervallence attribuée à un transfert de charge entre les deux métaux. Dans le cas du composé 2D, la bande est centrée à 800 nm, alors que dans celui du 3D, elle est située aux alentours de 770 nm.



**Figure 1.28 :** Variation du produit  $\chi_m T$  en fonction de la température dans le composé 2D CoW [68]

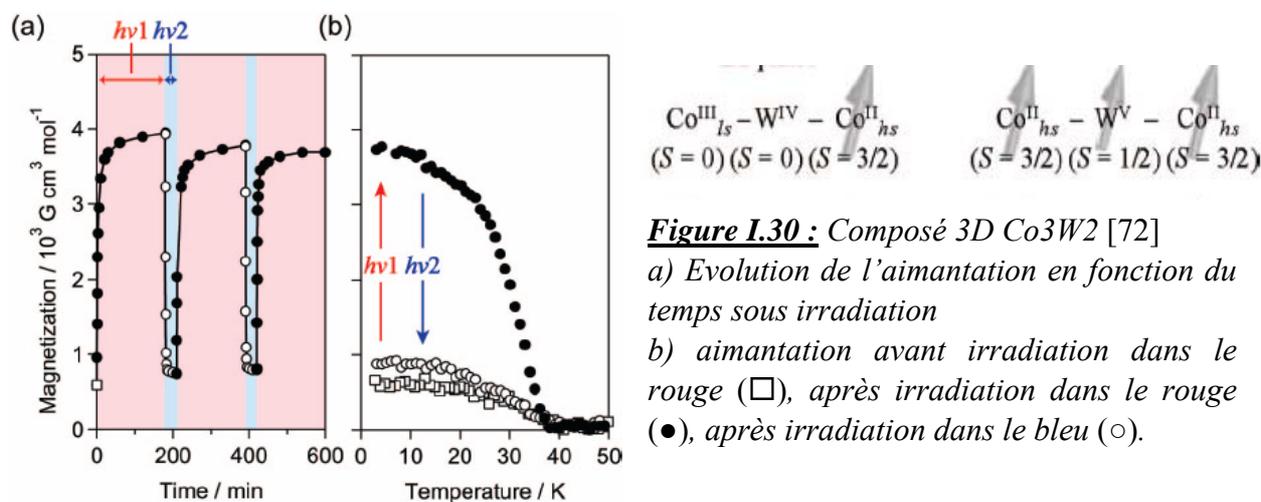
A ces variations de magnétisme, il est possible d'associer des changements de coloration du composé [69 ; 70]. En effet, Ohkoshi et coll. ont observé un comportement thermochrome du composé 3D Co<sub>3</sub>W<sub>2</sub>. A température ambiante, le composé est initialement rouge ; lorsque l'échantillon est refroidi, il devient vert (**Figure 1.29**). Ces variations réversibles de la coloration du matériau correspondent aux températures de transitions observées entre les deux états magnétiques. Ces changements sont aussi observés sur le composé 2D.



**Figure 1.29 :** Changement de couleur du composé Co<sub>3</sub>W<sub>2</sub> [69]

Des études structurales (EXAFS) complémentaires aux études magnétiques ont permis de décrire les états électroniques des différentes phases de ce composé [71]. Lors de la transition thermique, durant la descente en température, un électron est transféré des orbitales d du cobalt vers les orbitales d du tungstène. L'ion cobalt passe d'un état  $\text{Co}^{2+}$  ( $3d^7$ , HS,  $S = 3/2$ ) à  $\text{Co}^{3+}$  ( $3d^6$ , BS,  $S = 0$ ) alors que le tungstène passe d'un état  $\text{W}^{5+}$  ( $5d^1$ ,  $S = 1/2$ ) à un état  $\text{W}^{4+}$  ( $5d^2$ ,  $S = 0$ ). Aux plus hautes températures, le composé est paramagnétique et constitué de paires  $\text{Co}^{\text{II}}(3d^7, \text{HS}, S = 3/2)\text{-NC-W}^{\text{V}}(5d^1, S = 1/2)$  alors qu'aux basses températures il est majoritairement constitué de paires diamagnétiques  $\text{Co}^{\text{III}}(3d^6, \text{BS}, S = 0)\text{-NC-W}^{\text{IV}}(5d^2, S = 0)$ .

Des études à basse température ont montré dans les deux composés un comportement photomagnétique avec l'obtention d'un état métastable [68 ; 69]. La **Figure I.30** présente l'évolution des propriétés magnétiques sous irradiation du composé 3D. Sous irradiation, dans la bande de transfert de charge à 5 K, un transfert d'électron est généré entre les sites  $\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}\text{-W}^{\text{IV}}$  pour obtenir, suivant l'effet CTIST, des paires  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}\text{-W}^{\text{V}}$ . Des interactions magnétiques entre les spins portés par le cobalt et par le tungstène conduisent à un état ferromagnétique en dessous de la température de Curie  $T_c = 40$  K. Pour le composé  $\text{Co}_3\text{W}_2$ , les auteurs ont montré la réversibilité du processus par irradiation lumineuse de l'état piégé ( $\lambda = 420$  nm) [72].



**Figure I.30 :** Composé 3D  $\text{Co}_3\text{W}_2$  [72]

a) Evolution de l'aimantation en fonction du temps sous irradiation

b) aimantation avant irradiation dans le rouge ( $\square$ ), après irradiation dans le rouge ( $\bullet$ ), après irradiation dans le bleu ( $\circ$ ).

Les études par spectroscopie d'absorption X (EXAFS) ont également montré que la structure électronique de l'état photo-induit à basse température est identique à celle de la phase HT, à savoir :  $\text{Co}^{\text{II}}(3d^7, \text{HS}, S = 3/2)\text{-NC-W}^{\text{V}}(5d^1, S = 1/2)$  [71].

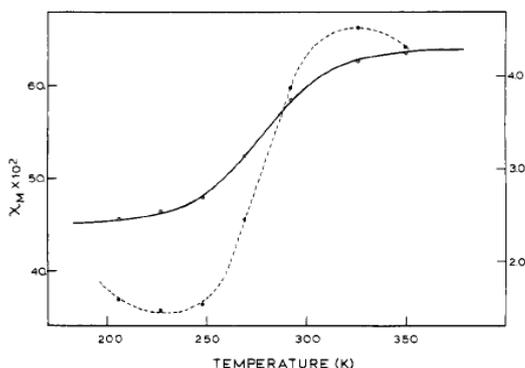
Les composés type octacyanométallate restent encore peu étudiés par rapport aux analogues du bleu de Prusse photomagnétiques  $\text{FeCo}$  et  $\text{RbMnFe}$ . En effet, seuls 2 composés de cette famille ont montré des variations de leurs propriétés électroniques sous perturbations extérieures [68 ; 69]. Le comportement et l'évolution de l'état métastable piégé à basse température ne sont pas décrits. Pourtant, ces matériaux présentent plusieurs avantages, tant du point de vue de la chimie que de leurs propriétés électroniques. En effet, à l'opposé des

analogues du bleu de Prusse, il est possible d'obtenir des cristaux de ces deux composés. De plus, ils présentent un fort contraste photochromique avec des transitions entre une phase rouge et une phase verte. Les propriétés magnétiques sont également intéressantes car les composés sont des photo-aimants avec des températures de Curie de l'ordre de 35-40 K.

#### I.1.4.4 la tautomérie de valence dans les complexes de cobalt

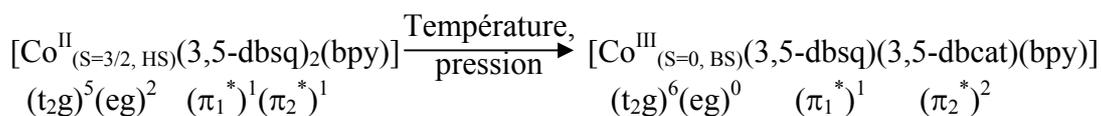
Les tautomères de valence sont des composés connus pour présenter des distributions de densité électronique différentes rendant possible le transfert d'électron entre le métal et le ligand [73]. Les complexes de cobalt contenant deux ligands radicalaires de type semiquinone et un ligand chélatant diimino présentent un tel processus.

Les premiers travaux sur ces complexes ont été reportés en 1980 par Buchanan et Pierpont. Ils ont mis en évidence la tautomérie de valence dans le composé  $[\text{Co}^{\text{II}}(3,5\text{-dbsq})_2(\text{bpy})]$  (où 3,5-dbsq = 3,5-di-tert-butyl-semiquinonate et bpy = 2,2'-bipyridine) dilué dans une solution de toluène [74]. Les études magnétiques en température, reportées sur la **Figure I.31**, ont montré des variations du moment magnétique effectif, mais ce sont les analyses par diffraction de RX qui ont permis l'authentification du processus. En effet, les auteurs ont observé à basse température des différences des longueurs de liaisons C-O au sein des ligands, montrant nettement la présence non plus de deux mais d'un seul ligand semiquinone ( $r_{\text{C-O}} = 1,396 \text{ \AA}$ ), le deuxième étant transformé en ligand catécholate ( $r_{\text{C-O}} = 1,297 \text{ \AA}$ ).



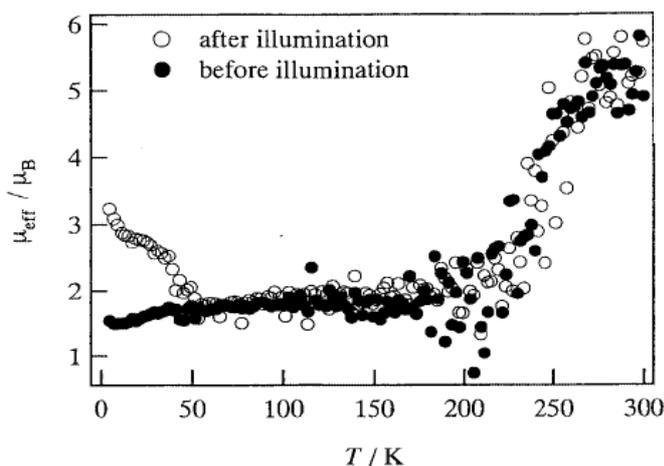
**Figure I. 31 :** Etude en solution des propriétés magnétiques du complexe  $[\text{Co}(3,5\text{-dbsq})_2(\text{bpy})]$  [74].  
 (—) Susceptibilité magnétique  
 (····) Moment magnétique effectif

Des variations de température ou de pression entraînent un transfert d'électron entre le métal et le ligand ainsi qu'une transition de spin centrée sur le Co, générant ainsi l'oxydation du cobalt pour obtenir un  $\text{Co}^{3+}$  ( $S = 0$ , BS) et une réduction d'un des deux ligands semiquinone en un ligand de type catécholate.

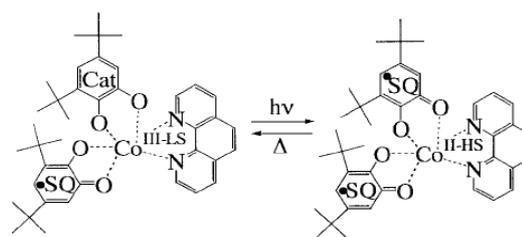


En 1995, des études sur le composé  $[\text{Co}^{\text{III}}_{(S=0, \text{BS})}(\text{3,5-dbsq})(\text{3,5-dbcats})(\text{phen})]$  dans une solution de toluène et dans une matrice polymère ont été effectuées par Adams et coll. [75]. Ils ont montré l'obtention d'un état excité par irradiation lumineuse dans la bande de transfert de charge LMCT ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) à  $T = 5 \text{ K}$ . La durée de vie de l'état métastable a été estimée à  $600 \text{ ns}$  à  $190 \text{ K}$ .

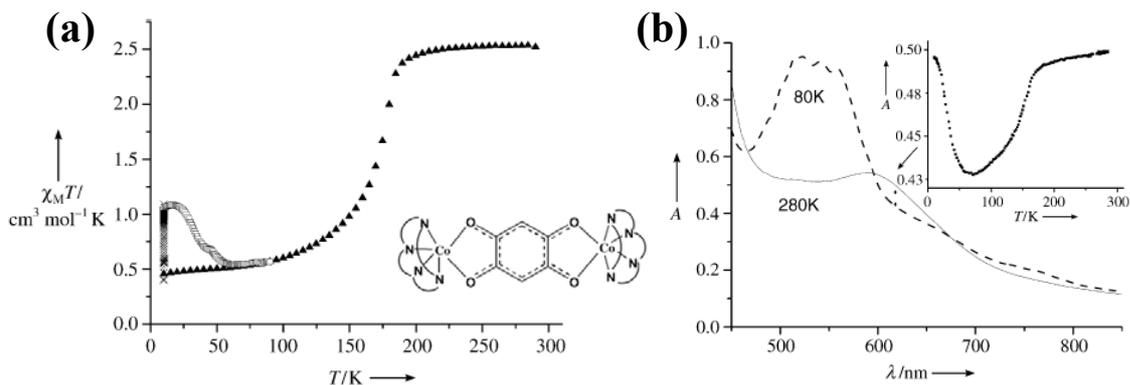
Les études photo-induites à l'état solide ont été menées en 2001 par Sato et coll. [76]. Ils suivent l'évolution des propriétés magnétiques du composé  $[\text{Co}(\text{3,5-dbsq})_2(\text{phen})]$  en fonction de la température et sous irradiation à  $5 \text{ K}$  dans la bande LMCT ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ). Ils observent ainsi une augmentation du signal magnétique de  $1,6$  à  $3 \mu_{\text{B}}$  et suggèrent une photo-conversion entre tautomères (**Figure I.32**). Cependant, la valeur obtenue après irradiation lumineuse est très différente de celle enregistrée à température ambiante. La photo-conversion reste donc incomplète. La durée de vie de l'état piégé est d'environ une heure pour une température inférieure à  $50 \text{ K}$ .



**Figure I.32 :** Evolution du moment magnétique du composé  $[\text{Co}(\text{3,5-dbsq})_2(\text{phen})]$  à l'état solide [76]



Par la suite, d'autres exemples sont venus enrichir la famille des tautomères de valence photomagnétiques. En 2004, Carbonera et coll. reportent les études menées sur le composé dinucléaire  $[\{\text{Co}(\text{cth})\}_2(\text{dwbq})](\text{PF}_6)_3$  (avec  $\text{cth} = (\text{dl})\text{-5,7,7,12,14,14-hexaméthyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane}$  et  $\text{dwbq} = 2,5\text{-dihydroxy-1,4-benzoquinone déprotoné}$ ) [77]. Ce composé contient une paire  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{III}}$  liée par le ligand organique tetraoxolène. A température ambiante, le composé se trouve dans un état  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}(\text{dwbq}^{2-})\text{-Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}$  alors qu'à basse température les données magnétiques reportées sur la **Figure I.33** indiquent un état  $\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}(\text{dwbq}^{3-})\text{-Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}$ . Les études photomagnétiques montrent la possibilité d'obtenir, à basse température, un état métastable par irradiation lumineuse ( $\lambda \approx 650 \text{ nm}$ ) avec un rendement de photoconversion de l'ordre de  $43\%$ . Cependant, des mesures en réflectivité ont montré une photoconversion complète en surface du matériau. Une telle différence a été expliquée par un problème de pénétration de la lumière dans le solide dû à une forte opacité du matériau.



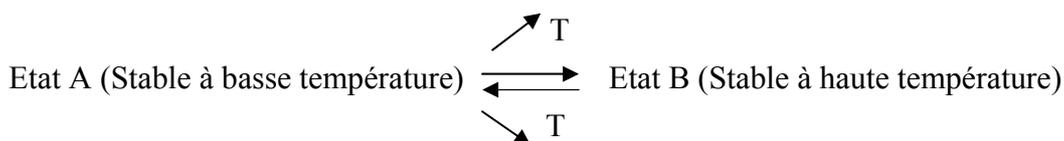
**Figure 1.33 :** Etudes par magnétométrie (a) et par réflectivité (b) du composé  $[\{Co(cth)\}_2(dhbq)](PF_6)_3$ , en insert évolution en température et sous irradiation lumineuse permanente de la densité optique en surface du matériau [77]

Les matériaux présentant le processus de tautomérie de valence sont en réalité des composés dits CTIST, à savoir des matériaux présentant un transfert de charge associé à une conversion de spin de l'ion Co. Ils restent des candidats potentiels pour une application industrielle de stockage d'information. Cependant, seuls quelques composés présentent un effet LIESST en phase solide et les durées de vie des états piégés sont encore bien inférieures à celles des composés à transition de spin ou aux composés à valence mixte.

### I.1.5. Vue d'ensemble des composés photomagnétiques

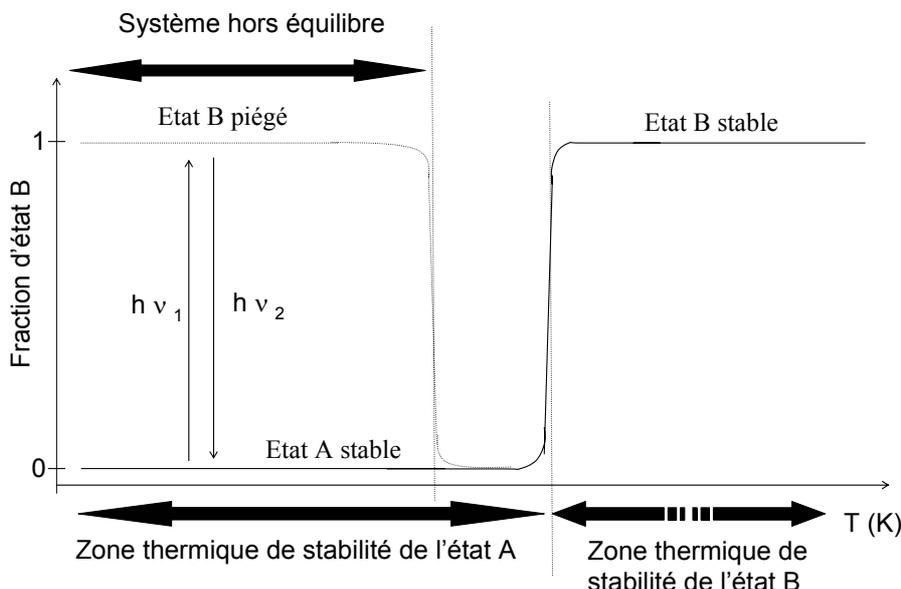
Nous venons de décrire les grandes familles de composés moléculaires photomagnétiques. Au sein de ces matériaux, deux états magnétiques différents sont accessibles. L'application de perturbations extérieures permet le passage, en principe réversible, entre les différents états. On distingue des phénomènes graduels (conversions) ou des phénomènes abrupts (transitions) entre les états.

Il existe deux zones de températures permettant la stabilisation d'un des deux états. A température élevée, l'état B est stabilisé, la diminution de la température permet la stabilisation de l'état A.

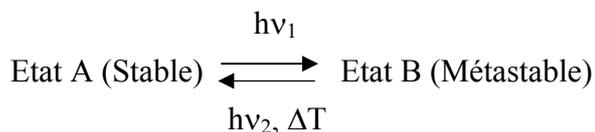


Suivant les lois de la thermodynamique, le passage entre ces deux états est régi par le facteur entropique  $T\Delta S$ . La température de conversion  $T_{1/2}$  correspond à une variation d'enthalpie libre  $\Delta G$  nulle. A cette température, il existe autant d'entités dans l'état A que

dans l'état B. Cependant, il est possible, en apportant au système l'énergie suffisante, par exemple une énergie lumineuse, de piéger un état en dehors de sa zone de stabilité thermique.



Pour la transformation photo-induite, autrement appelée effet Light-Induced Excited Spin State Trapping (effet LIESST), le passage s'effectue entre un état stable A et un état métastable B. La réversibilité peut être obtenue soit par un traitement thermique, soit par une irradiation lumineuse (effet reverse-LIESST). L'état B piégé par effet LIESST étant métastable, il tend à retourner vers l'état A stable initial. Cet état piégé a donc une durée de vie qu'il est possible de déterminer par des techniques magnétiques et optiques.



Historiquement, l'effet LIESST a été décrit pour les composés à conversion de spin mais il peut se généraliser à l'ensemble des systèmes présentant des états de spin métastables obtenus par une irradiation lumineuse. Les composés que nous venons de décrire présentent tous l'effet LIESST à basse température. Les états obtenus suite à l'irradiation lumineuse étant métastables, ils présentent des durées de vie limitées qu'il est nécessaire de connaître, en vue d'applications futures. Afin de déterminer ces durées de vie, il est possible d'enregistrer les cinétiques de relaxation de l'état métastable vers l'état stable. De telles études ont déjà été réalisées sur des composés à conversion de spin. Des modèles ont été développés pour décrire au mieux les différents modes de relaxation des états métastables photo-induits.

Dans la partie suivante, nous nous proposons de revenir sur les processus régissant, non seulement la population de l'état métastable, mais également la relaxation de cet état, et ce à travers diverses études effectuées sur des composés à conversion de spin ainsi que sur la seule étude complète effectuée sur un analogue FeCo du bleu de Prusse.

## I.2 Etudes des états métastables

Comme nous venons de le voir dans la partie précédente, un des intérêts des matériaux moléculaires est le contrôle aisé de leurs propriétés électroniques par des stimuli externes. Nous avons ainsi passé en revue un grand nombre de composés qui voient leurs propriétés magnétiques évoluer à basse température lorsque l'échantillon est soumis à une irradiation lumineuse. Cette perturbation donne lieu, à basse température, à un état piégé métastable possédant une certaine durée de vie. Cette durée de vie dépend non seulement de la structure du composé mais également des conditions extérieures au système telle que la température. La grande majorité des études de relaxation des états métastables ont été menées sur des composés à conversion de spin. Dans cette partie, nous abordons, tout d'abord, la génération d'un état métastable photo-induit (effet LIESST). Puis, nous décrivons les modèles utilisés pour paramétrer la relaxation des états métastables, avant d'évoquer la compétition entre les deux phénomènes. Nous terminons enfin cette partie en décrivant la seule étude complète de relaxation d'un état métastable, reportée dans la littérature pour un composé présentant le phénomène Charge Transfer-Induced Spin Transition (CTIST).

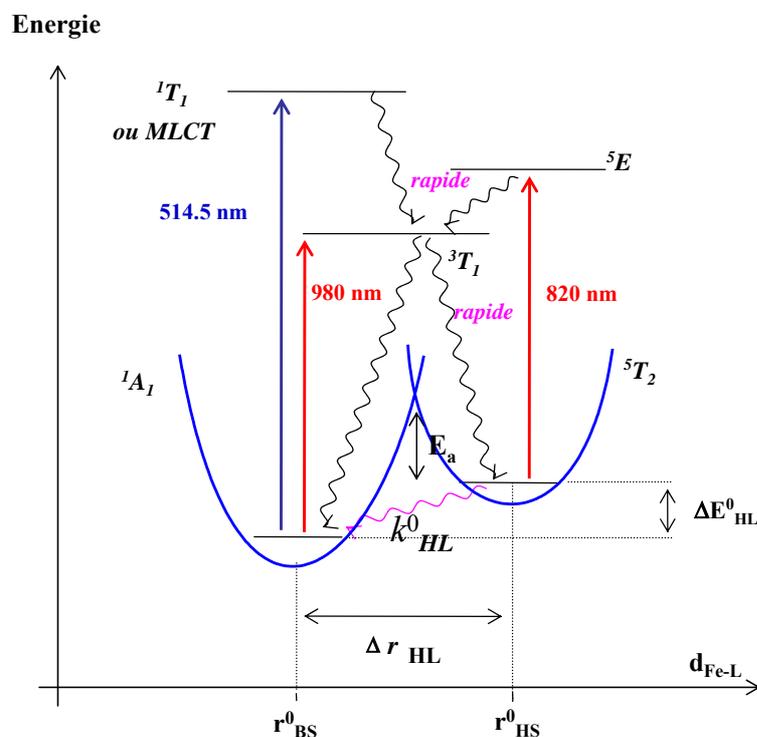
### I.2.1. La population de l'état métastable : l'effet LIESST

L'effet Light-Induced Excited Spin State Trapping a été découvert pour la première fois à l'état solide en 1984 par Decurtins et coll. [5] sur le composé cristallin  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ . Dans ces travaux Decurtins, montre le passage entre un état stable BS ( $3d^6$ ,  $S = 0$ ) et un état métastable HS ( $3d^6$ ,  $S = 2$ ). Pour expliquer ces variations de magnétisme sous éclairage dans les composés à conversion du spin, on peut prendre le diagramme de Jablonski appliqué au composé  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ . Le mécanisme faisant intervenir deux passages intersystèmes successifs est représenté sur la **Figure I.34** [4]. L'irradiation du composé dans la bande d'absorption de l'état BS (bande de transfert de charge métal-ligand, MLCT) à 514,5 nm provoque une transition  $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_1$  à 20 K qui relaxe de manière non radiative par croisement intersystème vers l'état  $^5\text{T}_2$  via un état intermédiaire triplet  $^3\text{T}_1$ . Il y a conversion de l'état  $^1\text{A}_1$  vers l'état  $^5\text{T}_2$  : c'est l'effet LIESST. Le retour depuis l'état HS vers l'état stable BS peut se faire de deux manières différentes :

- par élévation de la température,

- par irradiation lumineuse dans la bande d'absorption de l'état HS ( $\lambda = 820$  nm) correspondant à la transition  ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$  puis relaxation via l'état triplet  ${}^3T_1$  et enfin vers l'état  ${}^1A_1$  : c'est l'effet reverse-LIESST [15].

L'existence de l'état triplet intermédiaire a été démontrée par la conversion directe entre l'état BS et l'état HS en irradiant à 980 nm [78].



**Figure I.34 :** Diagramme de Jablonski proposé pour les effets LIESST et reverse-LIESST pour un ion  $Fe^{2+}$ . Les flèches en traits pleins correspondent aux irradiations lumineuses et les flèches ondulées aux relaxations non radiatives d'après [78]

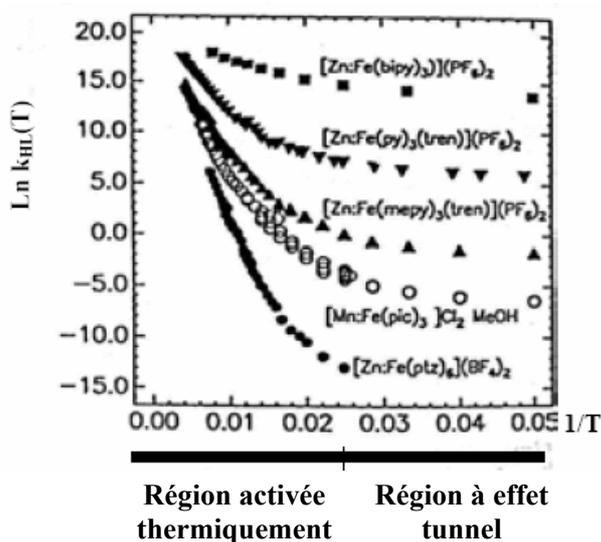
Bien que l'effet LIESST a été décrit pour la première fois dans les composés à conversion de spin, il définit l'obtention des « états de spin excités piégés par la lumière ». Cet acronyme s'adapte également aux composés à transfert de charge et aux composés présentant le phénomène Charge Transfer-Induced Spin Transition.

## I.2.2. La relaxation de l'état métastable

### I.2.2.1 aspects généraux : le processus multiphonon non-adiabatique

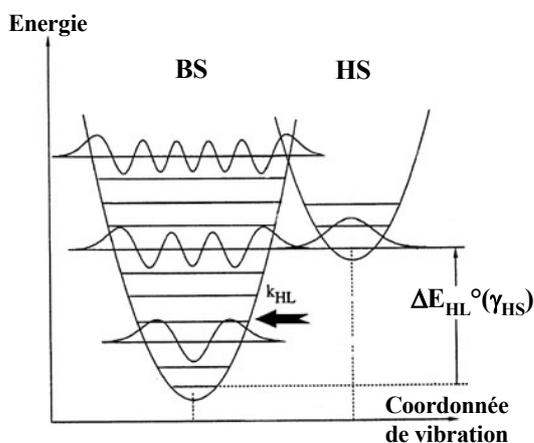
Les processus de relaxation ont été très étudiés par Hauser et Hendrickson pour les composés à conversion de spin [79 ; 80]. Ils ont montré dans des composés mixtes du type  $Fe^II_xM_{1-x}$  qu'il existe deux zones de température différentes dans lesquelles le système relaxe : la région à effet tunnel et la région activée thermiquement. Ils ont reporté les différentes valeurs de la constante de relaxation, notée  $k_{HL}$ , en fonction de la température.

Ils ont ainsi observé pour différents composés, reportés sur la **Figure I.35**, une relaxation en dessous de 40 K ( $1/T > 0,025 \text{ K}^{-1}$ ), de l'état HS vers l'état BS, indépendante de la température (appelée région à effet tunnel), puis une relaxation activée thermiquement à de plus hautes températures ( $1/T < 0,025 \text{ K}^{-1}$ ).



**Figure I.35 :** Logarithme népérien de la constante de relaxation  $\text{Ln } k_{\text{HL}}$  en fonction de  $1/T$  d'après [81]

La théorie multiphonon non-adiabatique introduite par Buhks en 1980 permet d'expliquer ce comportement [82]. Elle se base sur un couplage vibrationnel entre les deux états de spin différents. Dans l'approche SCC (Single Configurational Coordination), la distance Fe-ligand  $\Delta r$  est prise comme coordonnée de réaction. Les états HS et BS sont représentés, sur la **Figure I.36**, par deux puits de potentiel harmoniques séparés en énergie par  $\Delta E_{\text{HL}}^0$ . Les vibrations des liaisons Fe-ligand sont quantifiées en niveaux vibrationnels, dont la population est régie par la température. La probabilité de présence du système dans les niveaux vibrationnels est décrite par une fonction d'onde. L'écart en énergie  $\Delta E_{\text{HL}}^0$  correspond à la différence entre les premiers niveaux vibrationnels des états BS et HS.



**Figure I.36 :** Schéma représentant les puits de potentiel BS et HS en fonction de la coordonnée de configuration  $\Delta r$  dans l'approche SCC.

Les fonctions d'onde représentent la probabilité de présence du système en fonction de la température [83].

Le schéma ci-dessus permet de rendre compte de la région activée thermiquement ainsi que de la région à effet tunnel. En effet, à basse température, seuls les niveaux d'énergie les plus bas sont peuplés. Le recouvrement des fonctions d'onde s'effectue alors en dehors des puits de potentiel, la probabilité de couplage est très faible : on parle de région à effet tunnel. La température n'a alors aucune conséquence sur la relaxation des états et leurs durées de vie sont très longues. Si la température augmente, on peuple les niveaux vibrationnels d'énergie plus élevés. Le recouvrement des fonctions d'onde est favorisé, la relaxation est accélérée, le processus est activé thermiquement. Dans cette zone, la température joue un rôle prépondérant dans la persistance des états métastables. A chaque température, on définit ainsi une constante de relaxation.

La relaxation dépend alors de l'écart entre les deux puits de potentiel. Cet écart tient compte de la position relative (verticale et horizontale) des puits [83] :

- le facteur d'énergie réduite,  $p$ , rend compte du déplacement vertical entre les puits de potentiel des états BS et HS. Comme le montre l'**Equation I.2**, le facteur d'énergie réduite est directement proportionnel à l'énergie  $\Delta E_{HL}^0$ , qui est l'énergie séparant les deux états fondamentaux des puits de potentiels HS et BS. Dans cette équation,  $\eta\omega$  représente la fréquence de vibrations de la sphère de coordination de l'ion métallique.

$$\text{Equation I.2 : } p = \frac{\Delta E_{HL}^0}{\eta\omega}$$

Ainsi, une augmentation du facteur  $p$ , entraîne une diminution de l'énergie d'activation  $E_a$ , nécessaire pour observer le retour de l'état HS piégé vers l'état BS stable. La relaxation entre l'état HS et BS est accélérée.

- le facteur de Huang-Rhys,  $S$ , rend compte du déplacement horizontal entre les puits de potentiel des états BS et HS. Comme le montre l'**Equation I.3**, le facteur de Huang-Rhys est relié à la variation de liaison  $\Delta r_{HL}$ , entre les états HS et BS. Dans cette équation,  $f$  représente la constante de force de la liaison métal-ligand.

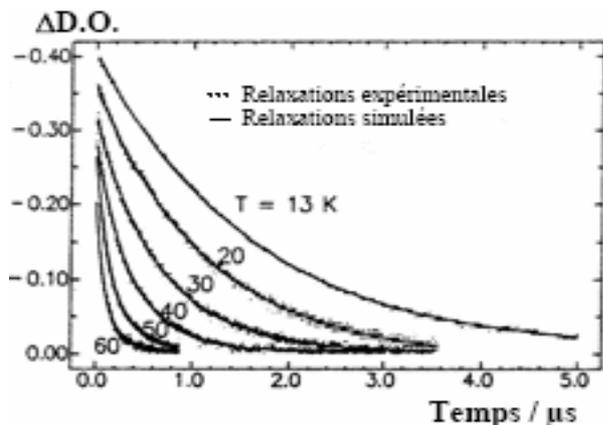
$$\text{Equation I.3 : } S = \frac{1}{2} f \frac{6\Delta r_{HL}^2}{\eta\omega}$$

Ainsi, une diminution du facteur de Huang-Rhys  $S$ , augmente le recouvrement des fonctions d'onde entre les deux états. La relaxation entre l'état HS et BS est accélérée.

La relaxation est d'autant plus rapide que le recouvrement entre les fonctions d'onde est important, le paramètre  $p$  est grand et le paramètre  $S$  est petit. L'allure des cinétiques de relaxation est également fortement dépendante des interactions au sein du matériau. Deux cas sont alors envisageables.

### I.2.2.2 cas des systèmes peu coopératifs

Dans la théorie de Buhks, la constante de relaxation est proportionnelle à  $\exp(-\Delta E_{HL}^0/k_B T)$ , c'est-à-dire une loi de type Arrhénius. Les cinétiques de relaxation de l'état HS piégé vers l'état BS présentent des déclins de type monoexponentiel. Ce comportement est observé dans les systèmes peu coopératifs au sein desquels de faibles interactions sont présentes entre les centres métalliques. C'est le cas des systèmes dilués du type  $Fe^{II}_x M_{1-x}$  présentés sur la **Figure I.37** [84].



**Figure I.37 :** Variation de la densité optique de cristaux de  $[Zn_{0,99}Fe_{0,01}(bpy)_3](PF_6)_2$  en fonction du temps à différentes températures [84].

Il est donc possible de rendre compte de cette relaxation en utilisant l'**Equation I.4** :

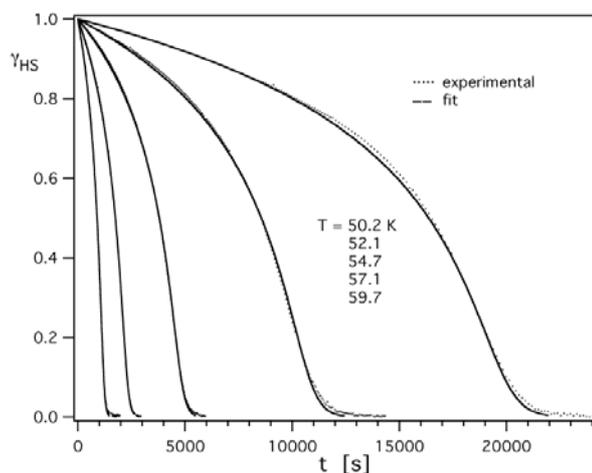
$$\text{Equation I.4} \quad \gamma_{HS} = e^{-k_{HL}(T) \cdot t} \quad \text{avec} \quad k_{HL}(T) = k_{HL}(T \rightarrow \infty) e^{\frac{-E_a}{k_B T}}$$

$\gamma_{HS}$  est le taux de fraction HS piégé par irradiation lumineuse à basse température,  $k_{HL}(T)$  est la constante de relaxation du système à une température donnée et  $E_a$  est l'énergie d'activation du système.

Cependant, la plupart du temps, ces systèmes peu coopératifs présentent des déviations par rapport à la loi cinétique du premier ordre. Dans le composé  $[Fe^{II}(mphen)_3]^{2+}$  (avec mphen = 2-méthyl-1,10-phénantroline), incorporé dans une matrice polymère, les auteurs ont observé des déclins rapides aux temps courts puis un effet de traîne à des temps beaucoup plus longs [19]. On parle dans ce cas d'un déclin en exponentielle étirée. Cette déviation a été attribuée à des inhomogénéités locales de la sphère de coordination de l'ion  $Fe^{2+}$ . Ces inhomogénéités sont à l'origine de variations des paramètres thermodynamiques régissant la relaxation, avec une distribution de l'énergie d'activation du système et par conséquent des constantes de relaxation  $k_{HL}$ . Il y a donc, pour chaque température, une distribution gaussienne des énergies d'activation centrée autour d'une valeur moyenne  $E_a^{moy}$  avec un écart-type P.

### I.2.2.3 cas des systèmes coopératifs

Un autre cas de relaxation est envisageable, celui se produisant dans les systèmes dits coopératifs. Au sein de tels systèmes, les cinétiques de relaxation présentent une allure sigmoïdale, c'est-à-dire que la relaxation est initialement lente puis s'accélère au cours du temps. Ce comportement a été observé dans le complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  dont les cinétiques de relaxation, de l'état HS piégé par irradiation lumineuse vers l'état stable BS, sont représentées sur la **Figure I.38** [85].



**Figure I.38 :** Etude de la relaxation HS→BS dans le composé  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  en fonction du temps à différentes températures [83].

Ce phénomène d'auto-accélération a été attribué à une variation de la pression interne au sein du matériau lors de la conversion de spin. En effet, le volume d'un ion dans l'état HS est plus important que celui d'un ion dans l'état BS [21]. Lors de la transition, les molécules HS vont imposer un champ de contrainte stabilisant l'état de plus petit volume : l'état BS. La relaxation est donc accélérée.

#### Effet de pression interne

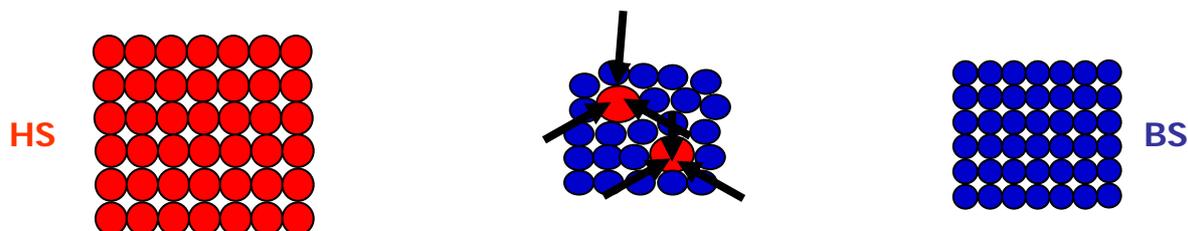
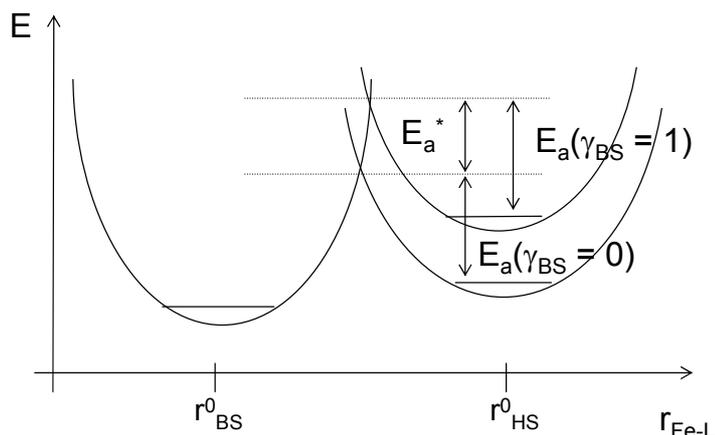


Schéma représentant un réseau dans lequel : tous les ions sont HS (à gauche) ; quelques ions ont subi la conversion de spin (au milieu) ; tous les ions sont BS (à droite)

Au cours de la relaxation, le taux d'entités dans l'état BS (noté  $\gamma_{\text{BS}}$ ) augmente. On peut modéliser cette relaxation, dans l'approche SCC, par un déplacement vertical du puits de potentiel HS vers les plus hautes énergies. Ce déplacement tend à réduire l'énergie d'activation d'une valeur notée  $\Delta E_a$  sur la **Figure I.39**. Lors de la relaxation, l'énergie d'activation nécessaire pour que le système relaxe varie de façon linéaire avec la fraction d'état BS. Cette variation d'énergie est considérée comme une énergie d'auto-accélération,  $E_a^*$ .

**Figure I.39** : Courbes de configurations représentant le déplacement vertical du puits de potentiel de l'état HS lors de la relaxation d'après [21].



On peut ainsi traiter la relaxation des systèmes coopératifs par les *Equations I.5 et I.6*:

$$\text{Equation I.5} \quad \frac{d\gamma_{HS}}{dt} = -k_{HL}(T, \gamma_{HS}) \cdot \gamma_{HS}$$

$$\text{Equation I.6} \quad k_{HL}(T, \gamma_{HS}) = k_{HL}(T) e^{\alpha(T) \cdot (1 - \gamma_{HS})}$$

avec  $k_{HL}(T) = k_{HL}(T \rightarrow \infty) e^{\frac{-E_a}{k_B T}}$  et  $\alpha(T) = \frac{E_a^*}{k_B T}$

$k_{HL}$  est la constante de relaxation et dépend de la température ainsi que du taux de fraction HS,  $\gamma_{HS}$ .  $\alpha(T)$  est le paramètre d'auto-accélération et représente la variation d'énergie d'activation générée lors de la relaxation du système entre l'état HS et BS.

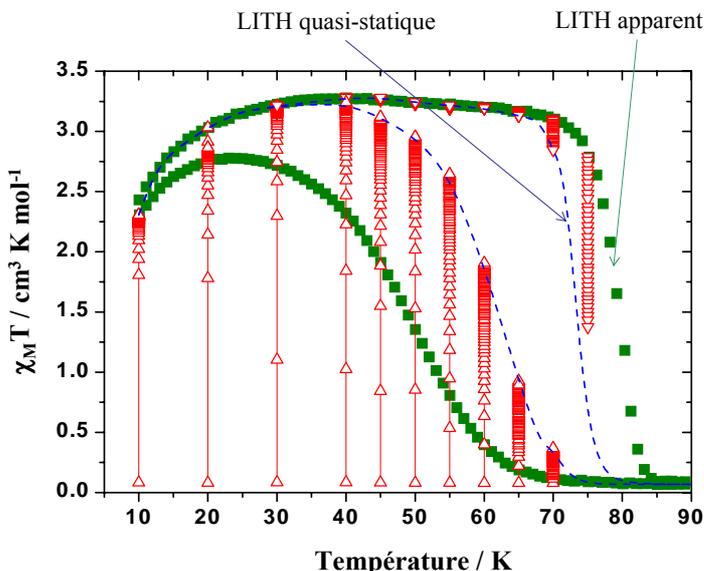
Le modèle ainsi proposé par Hauser pour décrire les relaxations sigmoïdales est basé sur la théorie multiphonon non-adiabatique introduite par Buhks [82]. Ce modèle d'origine microscopique s'inscrit dans une approche classique en champ moyen [83].

### **I.2.3. Compétition entre population et relaxation : définition de l'effet Light-Induced Thermal Hysteresis (LITH)**

La création d'une boucle LITH résulte d'une compétition, à basse température, dans la zone de bistabilité, entre l'irradiation lumineuse (population) et la relaxation (dépopulation) de l'état métastable HS [86 ; 87].

Expérimentalement, l'échantillon  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  (où PM-BiA = N-2'-pyridylméthylène 4-aminobiphényl), dans son état BS, est soumis à une irradiation lumineuse ( $\lambda = 830 \text{ nm}$ ) à 10 K jusqu'à saturation du signal magnétique. Un état métastable HS est obtenu. L'irradiation est maintenue et la température est augmentée ( $v = 0,3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ) jusqu'à la perte complète du signal de l'état piégé et le retour vers l'état BS. L'échantillon est alors

refroidi ( $v = 0,2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Les auteurs décrivent ainsi une hystérèse thermique, une boucle LITH « apparente » (**Figure I.40**) [88].



**Figure I.40 :** Boucles LITH « apparente » et « quasi-statique » du composé  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$   
 (▪) Boucle LITH apparente en chauffant ( $v = 0,3 \text{ K/min}$ ) et refroidissant ( $v = 0,2 \text{ K/min}$ )  
 (△) Irradiation à 830 nm de l'état BS à différentes températures  
 (▽) Irradiation à 830 nm de l'état HS à différentes températures

Cependant, lors de ce protocole d'enregistrement de la boucle LITH, aux 2 processus électroniques (population et relaxation) s'ajoute l'effet cinétique du chauffage et du refroidissement de l'échantillon. Selon les auteurs, une boucle LITH réelle serait obtenue pour un temps d'enregistrement infini, c'est-à-dire lorsque l'état stationnaire entre population et relaxation est atteint. Dans tous les autres cas, la boucle générée est issue d'un processus dynamique. Cette boucle LITH réelle peut être approchée en enregistrant des points photostationnaires à différentes températures dans les branches de chauffage et de refroidissement de la boucle apparente. On observe ainsi l'allure générale d'une boucle LITH dite « quasi-statique ». Ce protocole permet de faire abstraction de la cinétique de chauffage et de refroidissement du système, en attendant à différentes températures l'obtention de l'équilibre thermodynamique. Par la suite, Desaix et coll. ont modélisé ce phénomène d'un point de vue macroscopique (**Equation I.7**) [87] :

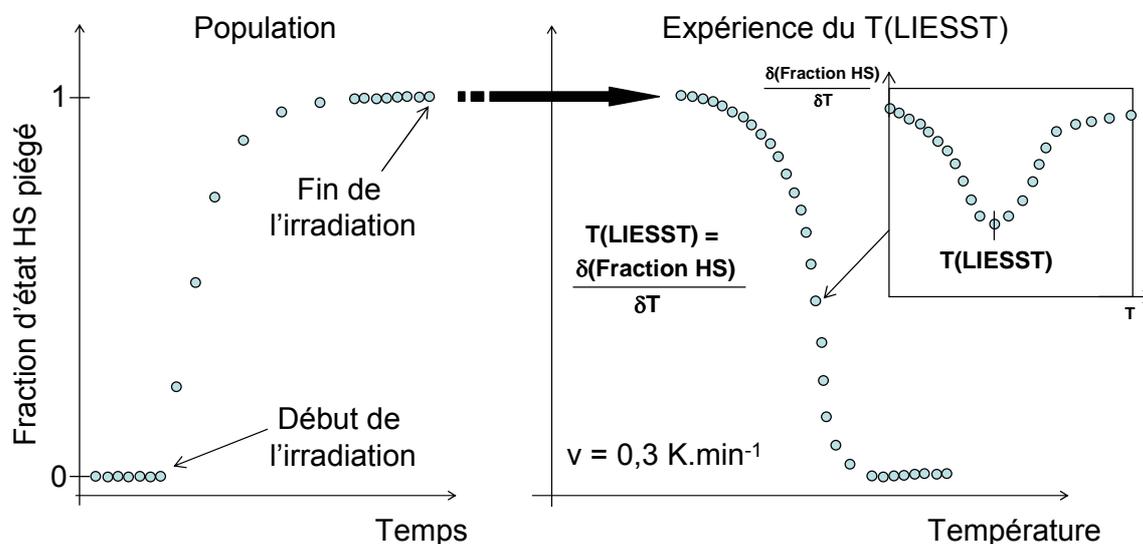
$$\text{Equation I.7} \quad \frac{d\gamma_{HS}}{dt} = \Phi_{up} - \Phi_{down} = I_0 \omega (1 - \gamma_{HS}) - \gamma_{HS} k_{\infty} e^{\frac{-E_a(0)}{kT}} e^{-\alpha(T) \cdot \gamma_{HS}}$$

$\Phi_{up}$  et  $\Phi_{down}$  représentent, respectivement, les taux de population et de relaxation du système sous irradiation lumineuse.

Un des objectifs du chimiste et du physico-chimiste dans ce domaine est de créer des molécules avec des propriétés optimisées. Par conséquent, pouvoir comparer les composés entre eux de façon rapide est souhaitable. C'est pourquoi, au milieu de tous ces processus (effet LIESST, reverse-LIESST et relaxation), il a été proposé de mettre en place un protocole qui permettrait une comparaison de l'ensemble des composés à conversion de spin.

### 1.2.4. Etablissement du protocole T(LIESST)

En 1999, Létard et coll. ont établi un protocole expérimental d'enregistrement de l'état métastable photo-induit [16a]. Le protocole est défini comme suit : l'échantillon est introduit à basse température dans son état BS, il est alors irradié jusqu'à obtention d'un point photo-stationnaire, l'irradiation est alors stoppée et la température augmentée à la vitesse de  $0,3 \text{ K.min}^{-1}$  jusqu'à ce que le système relaxe vers l'état stable BS. La température limite de photo-inscription est alors déterminée comme un extremum de la dérivée première de la courbe  $\chi_m T$  en fonction de T. Cette température est appelée T(LIESST). La **Figure I.41** schématise l'évolution de la fraction HS piégée en fonction du temps, lors de la cinétique de population, et en fonction de la température, lors de l'expérience du T(LIESST).

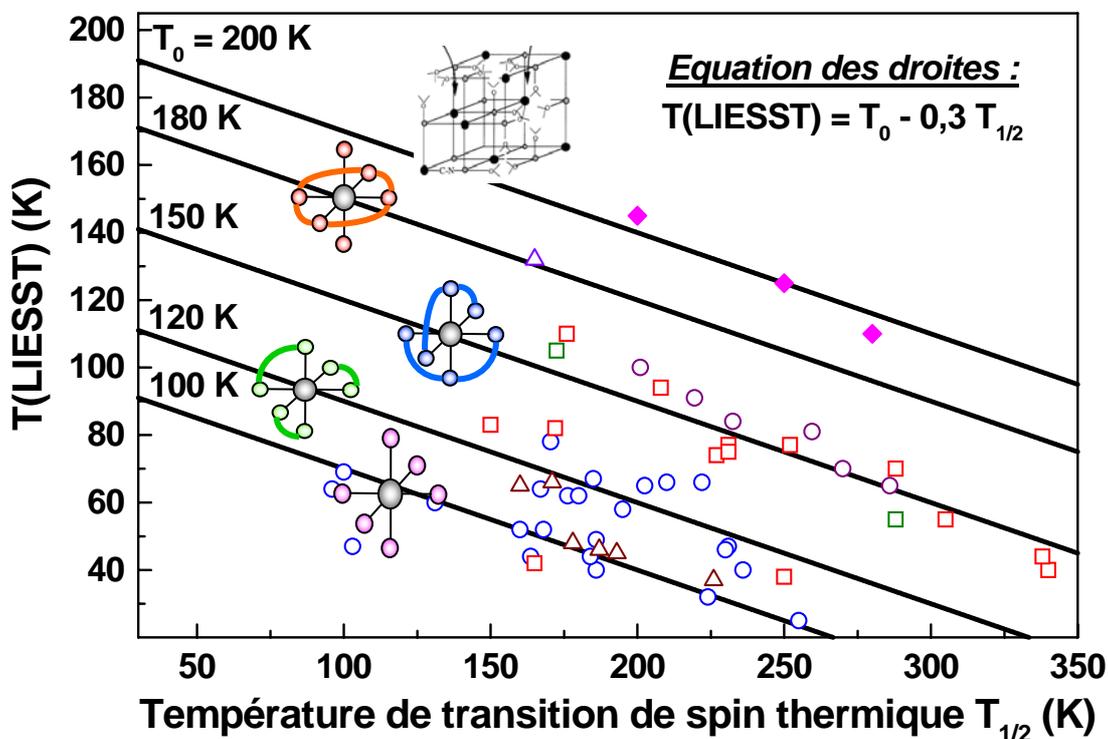


**Figure I.41:** Schéma représentant l'évolution de la fraction HS piégée par irradiation lumineuse suivant le protocole de l'expérience du T(LIESST)

Depuis les premiers travaux de Decurtins et coll. en 1984 sur des composés présentant un effet photomagnétique [5], plus de 150 composés à base d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  présentant une conversion de spin photo-induite ont déjà pu être répertoriés. Afin de comparer ces composés entre eux, Létard et coll. proposent alors l'établissement d'une base de données pour laquelle les paramètres pertinents sont les températures T(LIESST) et  $T_{1/2}$  [16a]. Sur cette base de

données sont reportées les températures  $T(\text{LIESST})$  en fonction de  $T_{1/2}$  associées à chacun des composés à conversion de spin.

La **Figure I.42** représente la base de données établie pour les composés à conversion de spin. Lors de l'étude systématique de différents composés, Létard et coll. observent une relation entre la géométrie de la sphère de coordination des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et leur température  $T(\text{LIESST})$ . En effet, il a été constaté une augmentation constante de  $T(\text{LIESST})$  en fonction de la denticité du ligand [22]. Des zones, représentées par des droites sur la **Figure I.42**, apparaissent et sont constituées des différentes familles de complexes. Chacune des droites peut ainsi être défini par son ordonnée à l'origine  $T_0$ . Sur la droite la plus basse,  $T_0 = 100$  K, on trouve des complexes avec des ligands monodentes ( $[\text{FeL}_6\text{X}_2]$  [16a]), puis sur la droite  $T_0 = 120$  K ligands bidentes ( $[\text{FeL}_2\text{X}_2]$ ) [16a], et sur la droite  $T_0 = 150$  K des ligands tridentes ( $[\text{FeL}_2\text{X}_2]$ ) [22 ; 89]. La quatrième droite  $T_0 = 180$  K est représentée à partir de l'étude d'un seul composé  $\text{Fe}^{2+}$  entouré par un ligand macrocyclique [18].



**Figure I.42 :** Base de données reportant les températures  $T(\text{LIESST})$  en fonction de  $T_{1/2}$  pour des composés à conversion de spin. Chaque symbole ouvert représente un composé à conversion de spin, les analogues du bleu de Prusse sont représentés par ( $\blacklozenge$ ).

Il semble alors qu'un des moyens pour accroître la température de bistabilité  $T(\text{LIESST})$  dans les composés à conversion de spin, soit de jouer sur la nature de la sphère de coordination de l'ion métallique. Une augmentation de la denticité du ligand, et par conséquent de la rigidité de la sphère de coordination de l'ion métallique, est une bonne approche pour obtenir des températures  $T(\text{LIESST})$  plus élevées et ainsi augmenter la zone thermique de bistabilité entre les états BS et HS piégés.

En 2002, Shinamoto et coll. ont réalisé des études photomagnétiques sur trois analogues du bleu de Prusse [58]. En s'inspirant du protocole établi par Létard, ils ont mesuré des températures T(LIESST) supérieures à celles généralement obtenues dans les composés à conversion de spin. Ils proposent alors d'ajouter ces phases tridimensionnelles à la base de données (**Figure I.42**). Ils définissent une nouvelle droite,  $T_0 = 200$  K, supérieure à celles décrites jusqu'à présent pour les composés à conversion de spin. Néanmoins, cette comparaison entre les nombreux exemples de composés à conversion de spin et ces trois analogues de bleu de Prusse amène plusieurs questions. En effet, de nombreuses différences existent entre ces deux familles. Les composés à conversion de spin sont des molécules isolées construites autour d'ion  $\text{Fe}^{2+}$  dans lesquelles les interactions intermoléculaires jouent un rôle important. Les analogues du bleu de Prusse photomagnétiques sont, quant à eux, des réseaux tridimensionnels ; ils contiennent des défauts dans leur structure ; les interactions intramoléculaires fortes sont à considérer ; l'ion métallique subissant la transition de spin est l'ion  $\text{Co}^{2+}$ .

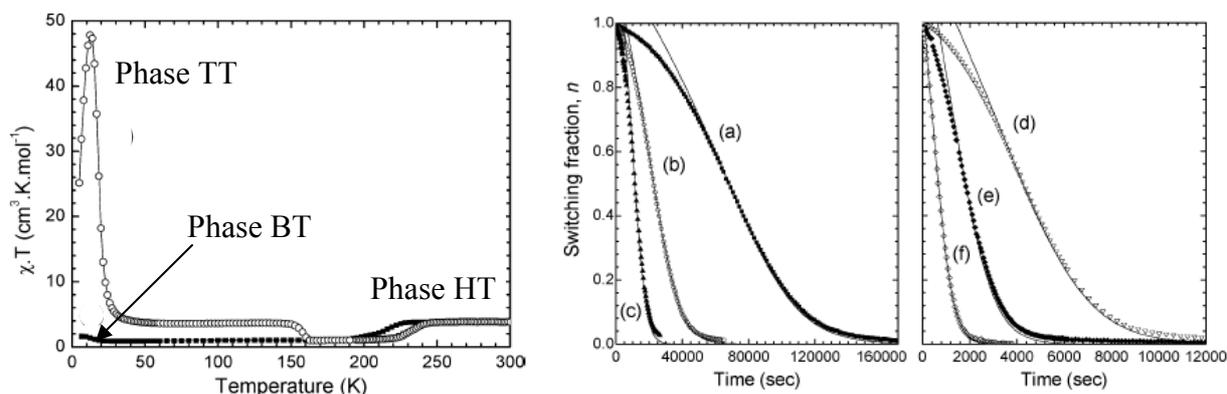
Depuis 2002, seuls ces trois analogues de bleu de Prusse ont été reportés sur la base de données. Bien que d'autres composés de cette famille de matériau ont montré l'obtention d'états métastables à basse température, le protocole du T(LIESST) n'est pas toujours suivi, notamment la vitesse de remontée en température ( $v = 0,3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ) [61 ; 62].

Par ailleurs, les phénomènes de relaxation restent encore très peu étudiés dans ces composés. Au début de notre travail, une seule étude complète des cinétiques de relaxation a été reportée pour les composés présentant un effet CTIST. Il s'agit d'un analogue du bleu de Prusse dont l'étude fait l'objet du paragraphe suivant.

## **I.2.5. La relaxation dans les composés CTIST**

Le composé  $\text{Na}_{1,28}\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{2,96}\cdot 13,6\text{H}_2\text{O}$  a fait l'objet d'une étude approfondie des cinétiques de relaxation d'un état métastable obtenu par trempe thermique [62]. Des mesures magnétiques, représentées sur la **Figure I.43**, et par spectroscopie Mössbauer ont montré sur ce composé une transition thermique avec ouverture d'une boucle d'hystérèse centrée à  $T = 222$  K et de largeur  $\Delta T = 19$  K. A température ambiante (Phase HT) le composé est constitué de paires paramagnétiques  $\text{Fe}^{\text{III}}(3d^5 ; \text{BS} ; S = 1/2)$ - $\text{CN-Co}^{\text{II}}(3d^7 ; \text{HS} ; S = 3/2)$ , et dans la phase basse température (Phase BT) à  $T = 200$  K, la transition reste incomplète avec 15 % de phase HT résiduelle et 85 % de paires diamagnétiques  $\text{Fe}^{\text{II}}(3d^6 ; \text{BS} ; S = 0)$ - $\text{CN-Co}^{\text{III}}(3d^6 ; \text{BS} ; S = 0)$ . Une phase métastable (Phase TT) est obtenue à basse température par trempe thermique depuis la température ambiante. Les mesures Mössbauer effectuées à  $T = 78$  K ne présentent aucune contribution de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  diamagnétique et confirment ainsi,

l'obtention d'une phase trempée métastable constituée uniquement de paires  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}\text{-Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ . A partir de cette phase, les auteurs ont enregistré des cinétiques de relaxation. Elles présentent des allures sigmoïdales caractéristiques de systèmes coopératifs, attribuées ici en particulier à des interactions d'origine stérique dues à la forte variation de liaison accompagnant le transfert électronique  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}_{\text{HS}}$  [56].



**Figure 1.43 :** - Etudes magnétiques du composé  $\text{Na}_{1,28}\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{2,96} \bullet 13,6\text{H}_2\text{O}$  : (○) Phase métastable TT (vitesse de chauffage  $v = 0,9 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ) et (■) Phases HT et BT ;  
- Cinétiques de relaxation mesurée à différentes températures depuis la phase TT vers la phase BT (a) 130 K, (b) 135 K, (c) 140 K, (d) 145 K, (e) 150 K, (f) 155 K.

Les auteurs utilisent le modèle de Hauser, décrit dans le paragraphe I.2.2.3, pour paramétrer les cinétiques de relaxation du composé. Ils en déduisent les paramètres thermodynamiques du système :  $E_a = 2160 \text{ cm}^{-1}$  ;  $k_{\text{HL}}(T \rightarrow \infty) = 1,5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  ;  $E_a^* \approx 160 \text{ cm}^{-1}$ . Cependant, d'après leurs observations, ce modèle, basé sur une approche homogène en champ moyen, ne permet qu'une description partielle du composé. En effet, des lacunes sont présentes au sein du réseau ainsi que des ions alcalins occupant les sites tétraédriques du réseau. Ces défauts de structure impliquent un caractère inhomogène du composé avec des environnements variés autour de l'ion cobalt subissant la transition de spin. Ces différents environnements auront pour conséquence une distribution de la force du champ cristallin et donc une distribution des barrières d'énergie et des constantes de couplage au sein du réseau.

## **I.3 Résumé et motivations de notre travail**

Au cours de ce chapitre, nous avons décrit les divers systèmes moléculaires dont la propriété magnétique peut être adressée par voie optique. Cette interaction rayonnement/matière rentre dans le domaine du photomagnétisme. Les composés photomagnétiques les plus étudiés jusqu'à présent sont les composés à conversion de spin : des molécules isolées construites à partir d'un ion métallique subissant une conversion de spin, le plus souvent un ion  $\text{Fe}^{2+}$ . Ces matériaux sont bien connus pour présenter l'effet LIESST permettant le passage, sous irradiation lumineuse, d'un état BS à un état piégé HS [5]. L'état ainsi piégé est un état métastable et relaxe au cours du temps vers l'état BS. De nombreuses études rapportent le comportement de la relaxation dans les composés à conversion de spin [81]. Les processus de relaxation sont fortement dépendants de la nature des interactions. Ainsi, les composés peu coopératifs présentent des cinétiques de relaxation suivant une loi du premier ordre alors que les plus coopératifs montrent un comportement sigmoïdal. La caractérisation systématique des processus de relaxation dans ces composés a permis l'établissement de postulats ouvrant la route vers des températures de photo-inscription  $T(\text{LIESST})$  toujours plus élevées et par conséquent des zones thermiques de bistabilité plus grandes [16a ; 22].

Les composés présentant le phénomène CTIST possèdent des comportements similaires aux composés à conversion de spin. Leurs propriétés magnétiques, ou optiques, sont adressables par des stimuli externes tels que la température ou la lumière. Des transitions thermiques entre deux états magnétiques peuvent être observées avec ouverture, ou non, d'une boucle d'hystérèse. L'effet LIESST est également observé car une irradiation lumineuse entraîne des variations du moment magnétique. Mais, bien que les températures de photo-inscription  $T(\text{LIESST})$ , déterminées dans quelques analogues du bleu de Prusse [58 ; 61 ; 62], soient supérieures à celles observées dans les composés à conversion de spin, les études des processus de relaxation dans ces réseaux restent limitées à un seul exemple [61].

Dans ce contexte, les objectifs initiaux de notre travail seront doubles :

- les chapitres II, III et IV seront principalement axés sur l'étude approfondie des processus de relaxation dans des composés, choisis dans la littérature, et présentant le phénomène CTIST. Nous y reporterons les caractérisations d'états métastables obtenus, par irradiation lumineuse et/ou par trempe thermique.
- enfin le chapitre V sera consacré aux différentes synthèses effectuées afin d'obtenir de nouveaux matériaux présentant le phénomène CTIST.

## Références

- [1] S. Roy, N. Ali, *Solid State Commun.* **2003**, 128, 91
- [2] H. Huhtinen, R. Laiho, E. Lähderanta, L.S. Vlasenko, M.P. Vlasenko, V.S. Zakhvalinskii, *Phys. Rev. B* **2005**, 62, 11614
- [3] M. Seki, A.K.M. Akther Hossain, T. Kawai, H. Tabata, *J. Appl. Phys.* **2005**, 97, 083541
- [4] J.J. McGarvey, I. Lawthers, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1982**, 16, 906
- [5] S. Decurtins, P. Gütllich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2174
- [6] M. Verdaguer, *Science* **1996**, 272
- [7] O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science* **1996**, 272
- [8] S. Karasawa, G. Zhou, H. Morikawa, N. Koga, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13676
- [9] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 268
- [10] O. Sato, J. Tao, Y.-Z. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2152
- [11] W.A. Baker, H.M. Bobonich, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1184
- [12] A.H. Ewald, R.L. Martin, I.G. Ross, A.H. White, *Proc. Roy. Soc. A* **1964**, 280, 235
- [13] M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids* **1974**, 35, 555
- [14] P. Gütllich, H. A. Goodwin *Top. Curr. Chem.* **2004**, 233, 1
- [15] A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 124, 543
- [16] a- J.-F. Létard, L. Capes, G. Chastanet, N. Moliner, S. Létard, J.-A. Real, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 313, 115 ; b- B. Moubaraki, B. Leita, G. Halder, S. Batten, P. Jensen, J. Smith, J. Cashion, C. Kepert, J.-F. Létard, K. Murray *Dalton Trans.* **2007**, 4413
- [17] J.-F. Létard, J.-A. Real, N. Moliner, A. Gaspar, L. Capes, O. Cador, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10630
- [18] J. Sanchez-Costa, P. Guionneau, J.-F. Létard *J. Phys.: Conf. Ser.* **2005**, 21, 67
- [19] A. Hauser, J. Adler, P. Gütllich, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 152, 468
- [20] a- S. Hayami, T. Kawahara, Y. Maeda, K. Inoue, O. Sato, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2005**, 266, 521 ; b- C. Enachescu, I. Krivokapic, M. Zerara, J.-A. Real, N. Amstutz, A. Hauser, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 3945
- [21] A. Hauser, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 234, 155
- [22] S. Marcen Murillo, *Thèse de doctorat*, Université de Bordeaux I **2003**
- [23] J.-F. Létard, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 2550
- [24] M.B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, 10, 247
- [25] P. Przychodzen, T. Korzeniak, R. Podgajny, B. Sieklucka, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 2234
- [26] G. Rombaut, S. Golhen, L. Ouahab, C. Mathonière, O. Kahn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 20, 3609
- [27] B. Sieklucka, R. Podgajny, P. Przychodzen, T. Korzeniak, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 2203

- [28] G. Rombaut, M. Verelst, S. Golhen, L. Ouahab, C. Mathonière, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1151
- [29] S. Ohkoshi, N. Machida, Z. Zhong, K. Hashimoto, *Synt. Metals* **2001**, 122, 523
- [30] G. Rombaut, *Thèse de doctorat*, Université de Bordeaux I **2001**
- [31] G. Rombaut, C. Mathonière, P. Guionneau, S. Golhen, L. Ouahab, M. Verelst, P. Lecante, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 326, 27
- [32] S. Ohkoshi, H. Tokoro, T. Hozumi, Y. Zhang, K. Hashimoto, C. Mathonière, I. Bord, G. Rombaut, M. Verelst, C. Cartier dit Moulin, F. Villain, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 270
- [33] H. Hennig, A. Rehorek, D. Rehorek, P. Thomas, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 86, 41
- [34] X.-D. Ma, T. Yokoyama, T. Hozumi, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 094107
- [35] S. Ohkoshi, N. Machida, Y. Abe, Z. Zhong, K. Hashimoto, *Chem. Lett.* **2001**, 4, 312
- [36] T. Hozumi, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3864
- [37] L. Catala, C. Mathonière, A. Gloter, O. Stephan, T. Gacoin, J.-P. Boillot, T. Mallah, *Chem. Commun.* **2005**, 746
- [38] C. Mathonière, H. Kobayashi, R. Le Bris, A. Kaïba, I. Bord, *C. R. Chimie* **2008**, 11, 665
- [39] J.-M. Herrera, V. Marvaud, M. Verdaguer, J. Marrot, M. Kalisz, C. Mathonière, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5468
- [40] J.-M. Herrera, V. Marvaud, M. Verdaguer, *Phil. Trans. R. Soc.* **2008**, 43, 5468
- [41] R. J. Mortimer, J. R. Reynolds, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 2226
- [42] S. S. Kaye, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6506
- [43] I. Luiz de Mattos, L. Gorton, T. Ruzgas, *Biosensors and bioelectronics* **2003**, 18, 193
- [44] a- M. M. Miller, M. A. Patel, T. Coon, *Hospital Pharmacy* **2005**, 9, 796 ; b- D. F. Thompson, C. O. Church, *Pharmacotherapy* **2001**, 21, 1364
- [45] S. Ferley, T. Mallah, R. Ouhaes, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature* **1995**, 378, 701
- [46] S. M. Holmes, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5593
- [47] a- H.J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2704 ; b - F. Herren, P. Fischer, A. Ludi, W. Hälg, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 956
- [48] S.-I. Ohkoshi, T. Matsuda, H. Tokoro, K. Hashimoto, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 81
- [49] T. Yokoyama, H. Tokoro, S.-I. Ohkoshi, K. Hashimoto, K. Okamoto, T. Ohta *Phys. Rev. B* **2002**, 66, 184111
- [50] H. Tokoro, S.-I. Ohkoshi, T. Matsuda, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5231
- [51] H. Tokoro, S.-I. Ohkoshi, K. Hashimoto, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 1245
- [52] H. Tokoro, T. Matsuda, T. Nuida, Y. Morimoto, K. Ohoyama, E.D. Loutet Danguì, K. Boukheddaden, S.-I. Ohkoshi, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 423
- [53] O. Sato, S. Hayami, Y. Einaga, Z.-Z. Gu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, 76, 443
- [54] V. Escax-Bastet, *Thèse de doctorat*, Université de Paris VI **2002**
- [55] A. Bleuzen, V. Escax, J.-P. Itié, P. Münsch, M. Verdaguer, *C. R. Chimie* **2003**, 6, 343
- [56] C. Cartier dit Moulin, F. Villain, A. Bleuzen, M.-A. Arrio, P. Saintavit, C. Lomenech, V. Escax, F. Baudalet, E. Dartyge, J.-J. Gallet, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6653

- [57] a- A. Bleuzen, V. Escax, A. Ferrier, F. Villain, M. Verdaguer, P. Münsch, J.-P. Itié, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3728 ; b- C. Cartier dit Moulin, G. Champion, J.-D. Cafun, M.-A. Arrio, A. Bleuzen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1287
- [58] N. Shinamoto, S.-I. Ohkoshi, O. Sato, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 678
- [59] N. Moritomo, F. Nakada, H. Kamioka, T. Hozumi, S.-I. Ohkoshi, *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 214110
- [60] D.A. Pejakovic, J.L. Manson, J.S. Miller, A.J. Epstein, *J. Appl. Phys.* **2000**, 87, 6028
- [61] J.-H. Park, F. Frye, N.E. Anderson, D.W. Pajerowski, Y.D. Huh, D.R. Talham, M.W. Miesel, *Journal of Magnetism and Magnetic Material* **2007**, 310, 1458
- [62] S. Gawali-Salunke, F. Varret, I. Maurin, C. Enachescu, M. Malarova, K. Boukheddaden, E. Codjovi, H. Tokoro, S.-I. Ohkoshi, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 8251
- [63] O. Sato, Y. Einaga, A. Fujishia, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4405
- [64] A. Goujon, F. Varret, V. Escax, A. Bleuzen, M. Verdaguer, *Polyhedron* **2001**, 20, 1347
- [65] A. Bleuzen, C. Lomenech, V. Escax, F. Villain, F. Varret, C. Cartier dit Moulin, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6648
- [66] T. Yamamoto, Y. Umemura, O. Sato, Y. Einaga, *Chemistry Letters* **2004**, 33, 500
- [67] a- C.P. Berlinguette, A. Dragulescu-Andrasi, A. Sieber, H.-U. Güdel, C. Achim, K.R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6766 ; b- M. Shatruk, A. Dragulescu-Andrasi, K.E. Chambers, S. Stoian, E.L. Bominaar, C. Achim, K.R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 6104
- [68] Y. Arimoto, S.-I. Ohkoshi, N. Machida, Z. Zhong, H. Seino, Y. Mizobe, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9240
- [69] S.-I. Ohkoshi, S. Ikeda, T. Hozumi, T. Kashiwagi, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 5320
- [70] J.E. Kim, Y. Ohishi, Y. Morimoto, K. Kato, M. Takata, S.-I. Ohkoshi, *Phys. Rev. B* **2008**, 77, 012101
- [71] T. Yokoyama, K. Okamoto, T. Ohta, S.-I. Ohkoshi, K. Hashimoto, *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 064438
- [72] S.-I. Ohkoshi, Y. Hamada, T. Matsuda, Y. Tsunobuchi, H. Tokoro, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 3048
- [73] D. M. Adams, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11515
- [74] R. M. Buchanan, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 1481
- [75] D. M. Adams, B. Li, J.D. Simon, D. N. Hendrickson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1481
- [76] O. Sato, S. Hayami, Z.-Z. Gu, K. Seki, R. Nakajima, A. Fujishima, *Chem. Lett.* **2001**, 9, 874
- [77] C. Carbonera, A. Dei, J.-F. Létard, C. Sangregorio, L. Sorace, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, 43, 3135
- [78] A. Hauser, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 274
- [79] A. Hauser, P. Gülich, H. Spiering, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4245
- [80] C.L. Xie, D.N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6981
- [81] A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, 111, 275
- [82] E. Buhks, G. Navon, M. Bixon, J. Jortner, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2918
- [83] A. Hauser, J. Jetic, H. Romstedt, R. Hinek, H. Spiering, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190, 471
- [84] A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 173, 507
- [85] A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 192, 65

- [86] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J.A.K. Howard, A.E. Goeta, D. Chasseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4432
- [87] A. Desaix, O. Roubeau, J. Jeftic, J.G. Haasnoot, K. Boukheddaden, E. Codjovi, J. Linares, M. Noguès, F. Varret, *Eur. Phys. J. B* **1998**, 6, 183
- [88] J.-F. Létard, G. Chastanet, O. Nguyen, S. Marcen, M. Marchivie, P. Guionneau, D. Chasseau, P. Gülich, *Monatshefte für Chemie* **2003**, 134, 165
- [89] S. Marcen, L. Lecren, L. Capes, H.A. Goodwin, J.-F. Létard, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 358, 87

# **Chapitre II**

## **Etudes de matériaux construits à partir de la brique hexacyanoferrate et de l'ion Co**

<b>II.1 Les analogues de bleu de Prusse photomagnétiques de formule générale <math>(\text{Cat})_x\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{(8+x)/3} \cdot n\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>60</b>
II.1.1. Synthèses et caractérisations de poudres d'analogues du bleu de Prusse (ICMMO)	60
II.1.2. Etudes magnétiques et optiques	63
II.1.3. Caractérisations des états métastables photo-induits dans les composés $\text{Na}_2$ et $\text{Rb}_2$	68
<b>II.2 Nouveaux clusters moléculaires photomagnétiques</b>	<b>79</b>
II.2.1. Synthèse et description de la structure (Groupe de S. Holmes)	80
II.2.2. Caractérisations magnétiques et optiques d'une poudre microcristalline du composé $\text{Fe}_4\text{Co}_4$	82
II.2.3. Caractérisations magnétiques et optiques de cristaux du composé $\text{Fe}_4\text{Co}_4$	86
<b>II.3 Comparaisons Réseaux/Molécules Fe-Co</b>	<b>95</b>
<b>II.4 Conclusion</b>	<b>97</b>
<b>Références</b>	<b>98</b>



## *Chapitre II : Etudes de matériaux construits à partir de la brique hexacyanoferrate et de l'ion Co*

---

Cette partie est consacrée aux études optiques et magnétiques de matériaux construits à base d'hexacyanoferrates. Comme nous venons de le décrire dans le chapitre précédent, les analogues du bleu de Prusse sont connus pour présenter des propriétés électroniques qui varient fortement sous l'influence de perturbations extérieures. La température permet ainsi d'observer, dans certains analogues, des transitions entre différents états électroniques avec éventuellement ouverture d'une boucle d'hystérèse. Dans cette famille, les analogues construits à partir des éléments métalliques Fe et Co peuvent également présenter sous perturbations extérieures, telles que la lumière, la température ou la pression, le phénomène de « Charge Transfer-Induced Spin Transition » (CTIST). Un électron est transféré entre les sites métalliques et une transition de spin s'effectue sur l'ion Co [1]. En 2002, S.-I. Ohkoshi et K. Hashimoto présentent des études de photomagnétisme sur 3 de ces composés et proposent d'établir une analogie entre les matériaux présentant le phénomène CTIST et les composés à conversion de spin [2]. Ils déterminent les températures  $T(\text{LIESST})$  pour chacun de ces composés et les reportent dans la base de données  $T(\text{LIESST}) = f(T_{1/2})$  établie pour les composés à conversion de spin. Par la suite, Varret et coll. publient la seule étude complète de la relaxation d'états métastables dans un analogue de bleu de Prusse [3].

L'objectif de cette partie est d'étudier les processus de relaxation dans des composés construits à partir de paires FeCo et présentant le phénomène CTIST. Cette étude a pour objectif de déterminer les paramètres thermodynamiques qui régissent la perte de l'état métastable piégé au profit de l'état stable.

Les composés décrits dans ce chapitre ont été synthétisés et caractérisés dans des équipes avec lesquelles nous collaborons. Nous reportons ici en détail, les mesures effectuées à l'ICMCB et donnons sur les autres études les éléments nécessaires à la compréhension des propriétés que nous avons analysées (synthèse, structure et propriétés électroniques).

Dans la première partie, nous nous sommes intéressés à l'étude de matériaux connus, les analogues photomagnétiques du bleu de Prusse. Ces composés photosensibles s'organisent dans des réseaux 3D non-stoechiométriques avec insertion de cations alcalins. Des études optiques et magnétiques sur des composés choisis de cette famille nous ont conduits à l'obtention d'un état métastable photo-induit à basse température. La deuxième partie est basée sur l'étude de clusters moléculaires photomagnétiques construits à partir de l'entité Fe-CN-Co. Nous décrivons tout d'abord la chimie et la structure de ce matériau, ainsi que ses propriétés optiques et magnétiques.

## **II.1 Les analogues de bleu de Prusse photomagnétiques de formule générale $(\text{Cat})_x\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{(8+x)/3} \bullet n\text{H}_2\text{O}$**

Nous avons vu dans la partie précédente que les analogues du bleu de Prusse, et notamment la série  $\text{FeCo}$ , présentent des effets photomagnétiques avec la formation d'états métastables à basse température. Ils forment des structures tridimensionnelles au sein desquelles l'entité  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  adopte un empilement de type CFC avec des ions Co en sites octaédriques. Dans cette série, la présence de cations alcalins ainsi que des lacunes  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  sont deux facteurs nécessaires pour observer un effet photo-induit [4].

Dans cette première partie, nous présentons les études effectuées sur deux analogues photomagnétiques de Bleu de Prusse, synthétisés, dans le groupe du Professeur A. Bleuzen, par Jean-Daniel Cafun à l'Université d'Orsay. Les deux composés choisis,  $\text{Rb}_2\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3,33} \bullet 13\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3,33} \bullet 13\text{H}_2\text{O}$  présentent des stoechiométries identiques, seule la nature de l'ion alcalin varie. Dans un premier temps, nous rappelons la synthèse, effectuée au laboratoire ICMMO à Orsay ainsi que les analyses par spectroscopie infrarouge et par diffraction de rayons X. Dans un second temps, nous présentons les propriétés optiques, magnétiques et photomagnétiques de ces deux matériaux, étudiées à l'ICMCB. Nous décrivons alors, les états photo-induits ainsi que leurs relaxations.

### **II.1.1. Synthèses et caractérisations de poudres d'analogues du bleu de Prusse (ICMMO)**

#### II.1.1.1. synthèses

Les composés  $\text{Cat}_2\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3,33} \bullet 13\text{H}_2\text{O}$  (avec  $\text{Cat} = \text{Na}^+$  et  $\text{Rb}^+$ , notés respectivement dans la suite  $\text{Na}_2$  et  $\text{Rb}_2$ ) ont été synthétisés en faisant réagir un large excès d'hexacyanoferrate(III) de potassium avec une solution aqueuse de sel de cobalt. L'ion alcalin est apporté par l'ajout du sel correspondant.

Les analyses élémentaires, les pourcentages massiques calculés ainsi que les formules chimiques de ces deux composés sont reportés dans le *Tableau II.1*.

*Chapitre II : Etudes de matériaux construits à partir  
de la brique hexacyanoferrate et de l'ion Co*

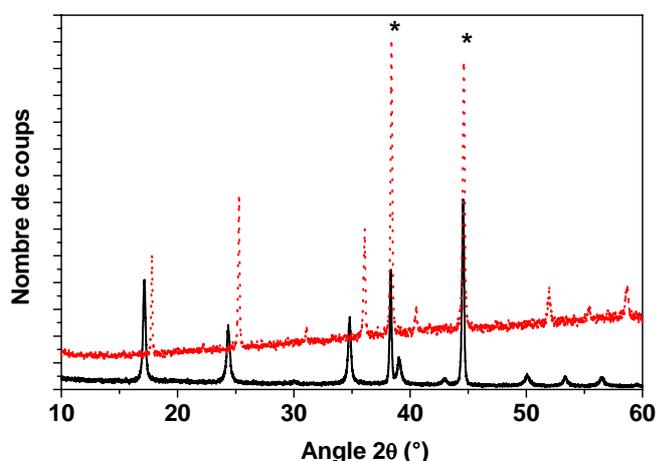
Composé	Rb/Na	Co	Fe	C	N	H	O
<b>Na<sub>2</sub></b>	Formule proposée: Na <sub>2</sub> Co <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3,3</sub> •14H <sub>2</sub> O						
% exp.	3.48	17.51	14.07	17.85	21.61	2.07	23.41
(calculé)	(3.72)	(19.11)	(14.94)	(19.28)	(22.48)	(2.28)	(18.16)
<b>Rb<sub>2</sub></b>	Formule proposée: Rb <sub>2</sub> Co <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3,3</sub> •13H <sub>2</sub> O						
% exp.	13.09	17.53	13.67	17.68	20.91	1.45	15.47
(calculé)	(12.75)	(17.59)	(13.75)	(17.74)	(20.69)	(1.95)	(15.51)

**Tableau II.1 :** Analyses élémentaires et formules chimiques proposées pour les composés Na<sub>2</sub> et Rb<sub>2</sub>

Les analyses élémentaires conduisent à la même stoechiométrie des composés cibles. A partir de ces analyses, il est possible de déterminer l'environnement moyen des sites de Co. En effet, dans les analogues du bleu de Prusse, les éléments métalliques se trouvent dans un environnement octaédrique ; et en l'absence de lacunes, le cobalt est entouré par 6 atomes d'azote. Dans ces deux composés lacunaires en entités Fe(CN)<sub>6</sub>, l'environnement des Co est constitué d'atomes N provenant des groupements CN et d'atomes O provenant des molécules d'eau. L'environnement moyen des ions Co est alors CoN<sub>5</sub>O<sub>1</sub>.

### II.1.1.2. études par diffraction de RX et spectroscopie infrarouge

La **Figure II.1** présente les diffractogrammes sur poudre des composés Na<sub>2</sub> et Rb<sub>2</sub>. Les deux composés possèdent des profils similaires. Les raies apparaissant aux alentours de 38° et de 44,5° sont attribuées à la signature du porte-échantillon. Par affinement du profil global, les raies peuvent être indexées (non représentées) suivant une symétrie cubique adoptant un mode de réseau à faces centrées, de groupe d'espace Fm3m. Le décalage des pics entre les deux composés est synonyme de variations du paramètre de maille de la structure.



**Figure II.1 :** Diffractogrammes sur poudre des composés Na<sub>2</sub> (—) et Rb<sub>2</sub> (--) enregistrés à température ambiante.

Paramètres et volumes des mailles :

Na<sub>2</sub> :  $a = 10,30 \text{ \AA}$  ;  $V = 1093 \text{ \AA}^3$

Rb<sub>2</sub> :  $a = 9,96 \text{ \AA}$  ;  $V = 988 \text{ \AA}^3$

\* Pics du porte-échantillon

Les résultats montrent que le paramètre de maille du composé  $\text{Na}_2$  ( $a = 10,30 \text{ \AA}$ ) est supérieur à celui du composé  $\text{Rb}_2$  ( $a = 9,96 \text{ \AA}$ ). Une analogie peut être faite entre ces paramètres de maille et les distances Co-N dans la structure, et par conséquent les degrés d'oxydation et les états de spin des ions Co. Le paramètre de maille du composé  $\text{Rb}_2$  correspond avec un très bon accord à un enchaînement de triades diamagnétiques  $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}\text{-CN-Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}\text{-NC-Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}$ , avec des longueurs de liaisons  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-C}$  et  $\text{Co}^{\text{III}}\text{-N}$  de l'ordre de  $1,91 \text{ \AA}$  et une liaison  $\text{C}\equiv\text{N}$  de l'ordre de  $1,14 \text{ \AA}$ . De façon identique, le composé  $\text{Na}_2$  présente un enchaînement  $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}\text{-CN-Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}\text{-NC-Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$ , avec des longueurs de liaison  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-C} = 1,93 \text{ \AA}$  et  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-N}$  de l'ordre de  $2,08 \text{ \AA}$  [5 ; 6].

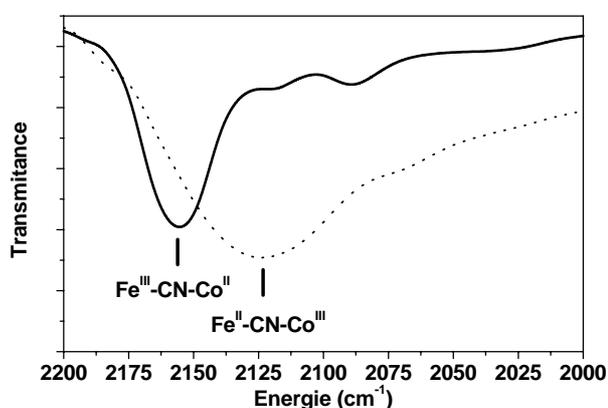
Pour vérifier les degrés d'oxydation des métaux dans ces matériaux, une technique de choix est la spectroscopie infrarouge.

La **Figure II.2** présente les spectres IR des composés  $\text{Na}_2$  et  $\text{Rb}_2$  enregistrés à température ambiante dans la gamme d'énergie vibrationnelle des cyanures [7].

- le composé  $\text{Na}_2$  possède une bande fine et intense à  $2155 \text{ cm}^{-1}$  ainsi que deux bandes de plus faibles intensités à  $2119$  et  $2090 \text{ cm}^{-1}$ . Ces trois bandes ont pu être indexées d'après la littérature [8] et correspondent respectivement à des entités paramagnétiques  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Co}^{\text{II}}$ , des entités diamagnétiques  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Co}^{\text{III}}$  et des entités  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Co}^{\text{II}}$ . Cette dernière bande est attribuée pour les analogues du bleu de Prusse à l'existence d'une sur-stoechiométrie en cobalt par rapport aux entités  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . La présence de paires  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Co}^{\text{II}}$  est alors nécessaire pour apporter la neutralité électronique au système.

- le composé  $\text{Rb}_2$  présente une bande large centrée sur  $2124 \text{ cm}^{-1}$ . Cette bande enveloppe les 2 dernières bandes décrites pour  $\text{Na}_2$ .

La spectroscopie IR, centrée dans la zone de vibration d'élongation des ligands cyanure, permet donc de déterminer le degré d'oxydation des ions métalliques. Le composé  $\text{Na}_2$  est constitué majoritairement à température ambiante de paires paramagnétiques  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Co}^{\text{II}}$  alors que le composé  $\text{Rb}_2$  est constitué de paires diamagnétiques  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Co}^{\text{III}}$ .



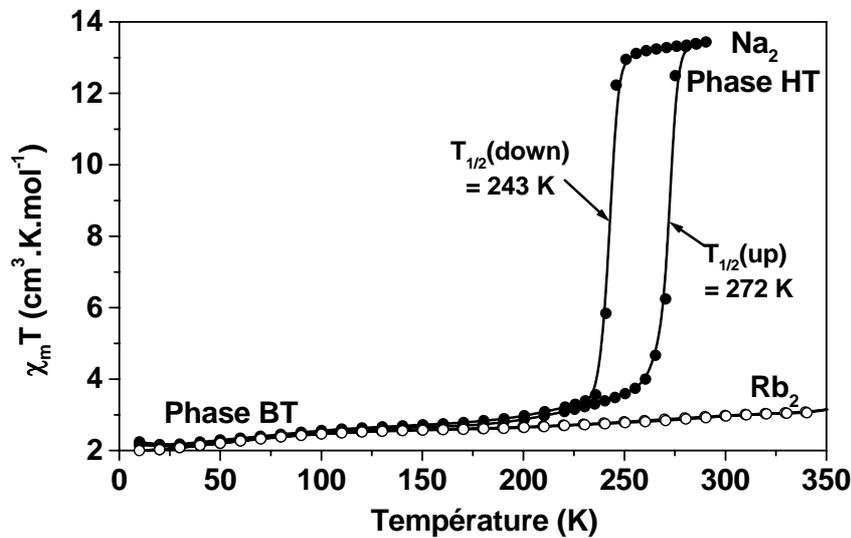
**Figure II.2:** Spectres infrarouge dans la gamme d'énergie vibrationnelle des groupements  $\text{-CN-}$  pour les composés  $\text{Na}_2$  (—) et  $\text{Rb}_2$  (---)

## **II.1.2. Etudes magnétiques et optiques**

### II.1.2.1. études par magnétométrie à SQuID

Nous avons enregistré les propriétés magnétiques des composés  $\text{Na}_2$  et  $\text{Rb}_2$  à l'aide d'un magnétomètre à SQuID.

Pour l'étude de  $\text{Na}_2$ , nous utilisons 9,7 mg d'échantillon placé dans une gélule et refroidi jusqu'à 10 K au sein de la cavité du magnétomètre à la vitesse de  $10 \text{ K.min}^{-1}$ . Les études sont effectuées sous un champ magnétique constant de  $H_{\text{dc}} = 0,5 \text{ T}$ . Le signal magnétique est alors enregistré tous les 10 K en augmentant la température de 10 à 220 K, puis tous les 5 K dans la gamme de températures 220-290 K, afin de caractériser au mieux la transition thermique (vitesse de balayage  $v = 2,5 \text{ K.min}^{-1}$ ). L'évolution du signal magnétique est également enregistrée en refroidissant le système dans les mêmes conditions expérimentales. Concernant le composé  $\text{Rb}_2$ , 13,3 mg d'échantillon sont placés dans une gélule. Le protocole d'introduction de l'échantillon dans le magnétomètre est identique à celui du composé  $\text{Na}_2$ . Le signal magnétique est alors enregistré tous les 10 K, de 10 à 350 K (vitesse de balayage  $v = 2,5 \text{ K.min}^{-1}$ ). Les études sont effectuées sous un champ magnétique constant de  $H_{\text{dc}} = 0,2 \text{ T}$ . Les données magnétiques sont représentées sur la *Figure II.3*.



**Figure II.3 :** Evolution du produit  $\chi_m T$  en fonction de la température pour le composé  $\text{Na}_2$  (●) et  $\text{Rb}_2$  (○)

- Composé  $\text{Rb}_2$ : La valeur du produit  $\chi_m T$  à 350 K est de  $3,02 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Cette valeur diminue jusqu'à atteindre un minimum à 10 K où  $\chi_m T = 2 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Le composé ne présente donc pas de transition sur l'ensemble de la zone de température sondée (10 K à 350 K). D'après des études d'absorption X faites par V. Escax, ce composé contient 82 % d'ions  $\text{Co}^{\text{III}}$  dans un état BS ( $d^6$ , champ fort,  $S = 0$ ) [9]. La réponse magnétique observée provient

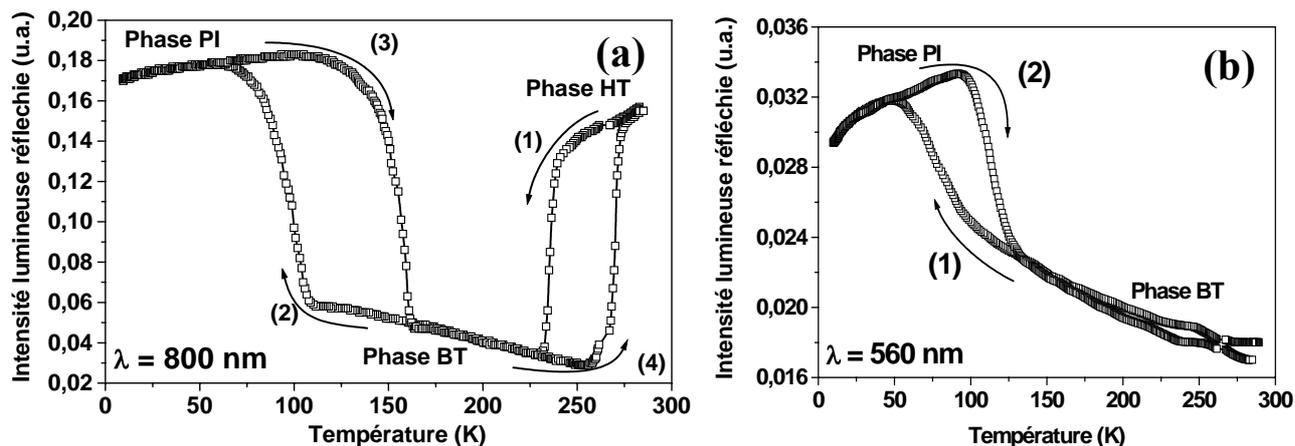
uniquement d'ions  $\text{Co}^{\text{II}}$  dans leur état HS ( $d^7$ , champ faible,  $S = 3/2$ ) avec un facteur de Landé  $g_{\text{Co(II)}} \approx 2,06$  à  $T = 10$  K. On peut donc écrire la stoechiométrie du complexe de la façon suivante :  $\text{Rb}_2^{\text{I}}\text{CoBS}^{\text{III}}_{3,33}\text{CoHS}^{\text{II}}_{0,7}[\text{FeBS}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_{3,33} \bullet 13\text{H}_2\text{O}$ .

- Composé  $\text{Na}_2$ : De 10 K à 200 K, le signal magnétique croît légèrement avec une valeur du produit  $\chi_m T$  de  $2,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 10 K pour atteindre à 200 K la valeur  $\chi_m T = 3 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . La Phase BT est stabilisée. Au-delà de 200 K, une transition apparaît avec une rapide augmentation du signal magnétique. Le composé présente alors un palier (noté Phase HT) avec un produit  $\chi_m T$  de  $13,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  à  $T = 290$  K. Lors de la descente en température, le retour vers la Phase BT ne s'effectue pas à la même température. On observe ainsi une boucle d'hystérèse thermique avec une température de remontée  $T_{1/2}(\text{up}) = 272$  K et une température de descente  $T_{1/2}(\text{down}) = 243$  K. La température de transition de spin thermique est obtenue au centre de l'hystérèse  $T_{1/2} = 258$  K. A basse température ( $T < 160$  K), les Phases BT des deux composés montrent un signal magnétique identique. Etant donné que la stoechiométrie des deux composés est la même, les degrés d'oxydation des métaux le sont également. Tout comme pour le composé  $\text{Rb}_2$ , la Phase BT du composé  $\text{Na}_2$  est alors majoritairement composée de paires Fe-Co diamagnétiques  $\text{Na}_2^{\text{I}}\text{CoBS}^{\text{III}}_{3,33}\text{CoHS}^{\text{II}}_{0,7}[\text{FeBS}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_{3,33} \bullet 13\text{H}_2\text{O}$ . La transition thermique de ce composé s'effectue alors, suivant le mécanisme CTIST, pour obtenir aux alentours de l'ambiante une phase totalement paramagnétique  $\text{Na}_2^{\text{I}}\text{CoHS}^{\text{II}}_4[\text{FeBS}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{3,33} \bullet 13\text{H}_2\text{O}$ .

### II.1.2.2. études par réflectivité hélium

Afin d'étudier les variations en température des propriétés optiques, nous utilisons la technique de réflectivité selon un montage construit à l'ICMCB. Notre dispositif permet d'enregistrer les changements de couleur à la surface d'un matériau lorsque celui-ci est soumis à une irradiation en lumière blanche. Lors de l'expérience, le matériau subit également des variations de température, tout d'abord en mode décroissant de l'ambiante jusqu'à 10 K puis, en mode croissant. L'échantillon est donc soumis à un cycle thermique ( $280 \text{ K} \rightarrow 10 \text{ K} \rightarrow 280 \text{ K}$ ) avec une vitesse de balayage  $v = 3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  ainsi qu'à une irradiation lumineuse permanente ( $P = 90 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Nous observons donc l'influence simultanée de la lumière et de la température sur les propriétés optiques en surface du matériau étudié.

Les **Figures II.4a** et **b** représentent, respectivement, l'évolution de la réflectivité à une longueur d'onde donnée pour les composés  $\text{Na}_2\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3,33} \bullet 13\text{H}_2\text{O}$  ( $\lambda = 800 \text{ nm}$ ) et  $\text{Rb}_2\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3,33} \bullet 13\text{H}_2\text{O}$  ( $\lambda = 560 \text{ nm}$ ).



**Figure II.4 :** Evolution en température de la réflectivité pour les composés Na<sub>2</sub> ( $\lambda = 800 \text{ nm}$ ) (a) et Rb<sub>2</sub> ( $\lambda = 560 \text{ nm}$ ) (b)

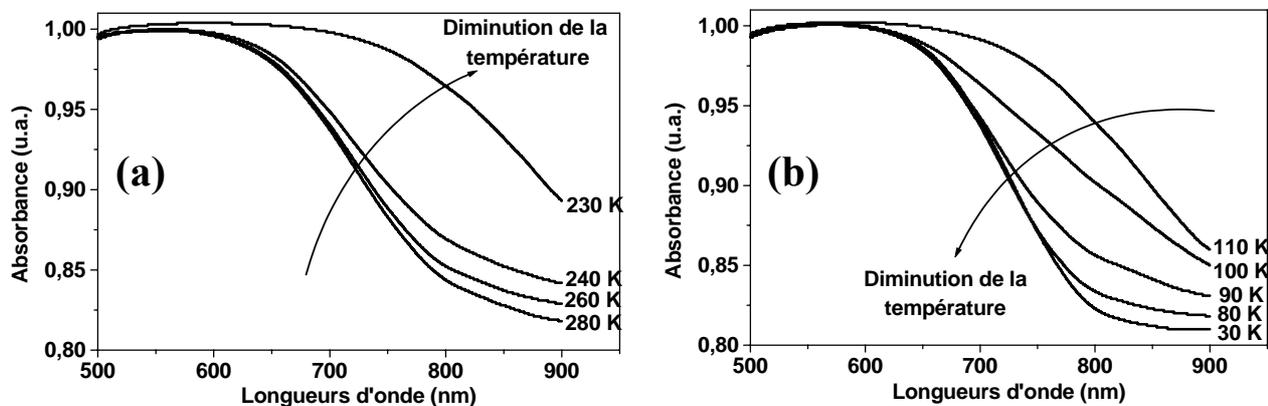
- concernant le composé Na<sub>2</sub>, nous distinguons 3 phases différentes : une phase "Haute Température", une phase "Basse Température" et une phase "Photo-Induite". Lors du refroidissement de l'échantillon de 280 K à 250 K, l'intensité lumineuse réfléchie reste quasi-constante ( $I \approx 0,16$ ) ; on définit ainsi la Phase HT. En dessous de cette température, on observe une rapide diminution de la réflectivité (1) pour atteindre la Phase BT aux alentours de 225 K ( $I \approx 0,04$ ). Cette Phase BT est conservée jusqu'à 110 K, température à laquelle nous observons une augmentation de l'intensité lumineuse réfléchie (2) où, à 50 K, elle atteint une valeur  $I \approx 0,17$ . La quantité de lumière réfléchie n'évolue plus jusqu'à 10 K. On définit ainsi la Phase PI. Lors de la remontée en température, cette Phase PI est conservée jusqu'à 120 K, on observe une forte et rapide diminution du signal (3) pour revenir à 160 K à la Phase BT ( $I \approx 0,04$ ). A 250 K, une dernière augmentation du signal (4) apparaît pour retrouver à 280 K la Phase HT. Le cycle de température 280 K  $\rightarrow$  10 K  $\rightarrow$  280 K fait donc apparaître deux boucles d'hystérèse thermique.

A ce stade de l'étude, une première comparaison peut être faite entre les mesures magnétiques et optiques. La boucle d'hystérèse thermique, décrite pour le composé Na<sub>2</sub> lors de l'étude par magnétométrie, présente des températures de transition  $T_{1/2}(\text{down})$  et  $T_{1/2}(\text{up})$  très proches de celles observées par la technique de réflectivité lors des fortes variations du signal (1) et (4). Au changement de couleur du matériau, on peut ainsi associer un changement du moment magnétique. Cependant, alors qu'une deuxième hystérèse apparaît lors de l'étude par réflectivité (variations (2) et (3)), aucune variation significative du signal n'est observée en dessous de 200 K par magnétométrie. Pour expliquer ces écarts de comportement, il faut rappeler les principales différences entre les deux techniques. Au-delà du principe de détection, la différence majeure reste la présence ou non de l'irradiation lumineuse. Pour la technique de réflectivité, l'échantillon est soumis à une irradiation lumineuse alors que par magnétométrie l'expérience est effectuée dans l'obscurité.

En fait, il est possible de dissocier, grâce à la technique de réflectivité, deux phénomènes : un premier entièrement dû à un effet de la température (transitions (1) et (4)) et un second dû aux effets combinés de la température et de la lumière (transitions (2) et (3)). Aux plus hautes températures, l'énergie lumineuse apportée à l'échantillon est négligeable par rapport à l'énergie thermique. Nous observons une transition entre les phases HT et BT rendant compte de la propriété thermochrome du composé. Par contre, aux plus basses températures, une Phase métastable PI est générée. Au fur et à mesure que la température diminue, l'énergie apportée par la lumière devient prépondérante et un état métastable est obtenu par irradiation lumineuse. Cette compétition entre la température et la lumière, dans le cas des systèmes coopératifs, est responsable de la formation d'une boucle LITH [10 ; 11], comme cela a été décrit dans la partie I.2.3. On met ainsi en évidence la propriété photochrome du composé.

• concernant le composé  $Rb_2$ , seulement 2 phases apparaissent : une phase "Basse Température" et une phase "Photo-Induite". La Phase BT est présente à 280 K et, est conservée jusqu'à 100 K. En dessous de cette température, l'intensité lumineuse réfléchie augmente (1) pour atteindre la Phase PI aux alentours de 50 K ; la phase photo-induite est alors maintenue lors de la remontée en température jusqu'à 100 K. Au-delà de cette température, le signal diminue (2) pour retrouver la Phase BT à 120 K. Dans la gamme de températures étudiée, ce composé ne présente qu'une transition photo-induite avec apparition d'une boucle d'hystérèse (transitions (1) et (2)). Ces résultats sont en accord avec les études par magnétométrie lors desquelles aucune transition n'apparaît dans la gamme de températures 10 K - 350 K. L'obtention de la Phase PI résulte donc de l'effet de l'irradiation lumineuse sur le composé  $Rb_2$ .

En parallèle aux expériences décrites précédemment, il est possible de suivre l'évolution en température des spectres d'absorption des composés afin d'observer le déplacement des bandes d'absorption.

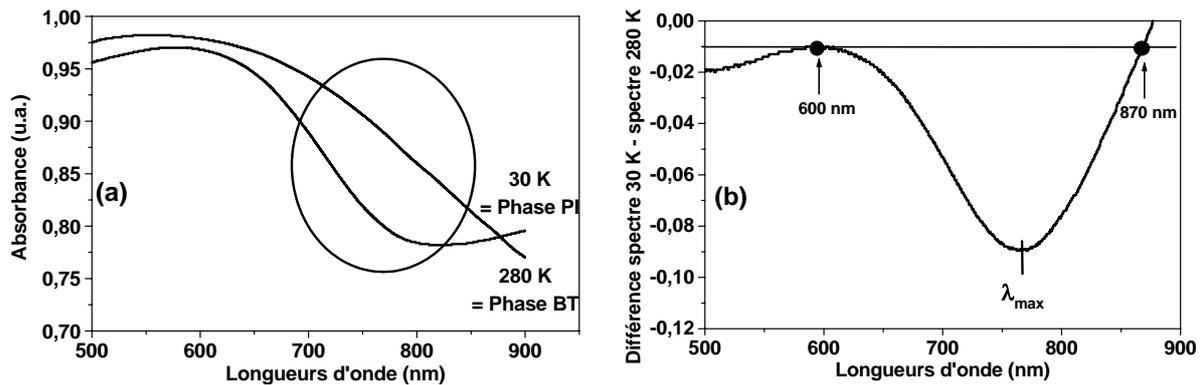


**Figure II.5 :** Evolution en température des spectres d'absorption pour le composé  $Na_2$   
**a-** transition thermique (1) ; **b-** transition photo-induite (2)

La **Figure II.5** présente l'évolution en température des spectres d'absorption du composé  $\text{Na}_2$  lors de la transition thermique et lors de la transition photo-induite. Durant la descente en température, on définit dans un premier temps la transition thermique (transition (1)).

On observe une bande d'absorption qui apparaît aux alentours de 800 nm, avec une rapide augmentation entre 240 et 230 K. Cette bande d'absorption caractéristique de la Phase BT est conservée jusqu'à 110 K, température en dessous de laquelle la bande disparaît pour retrouver à 30 K un spectre d'absorption similaire à celui enregistré à 280 K. Cette seconde évolution de la bande d'absorption rend compte de l'effet photo-induit (transition (2)).

Le comportement optique est similaire pour le composé  $\text{Rb}_2$ , avec bien évidemment, l'observation de l'effet photo-induit. La **Figure II.6a** représente les spectres d'absorption du composé  $\text{Rb}_2$  enregistrés à 80 K dans la Phase BT et à 10 K dans la Phase PI lors de la transition photo-induite. En traçant la différence entre les spectres d'absorption enregistrés dans la Phase BT et PI (**Figure II.6b**), on voit apparaître, entre 600 nm et 870 nm, une bande caractéristique de la Phase BT avec  $\lambda_{\text{max}} = 780$  nm.



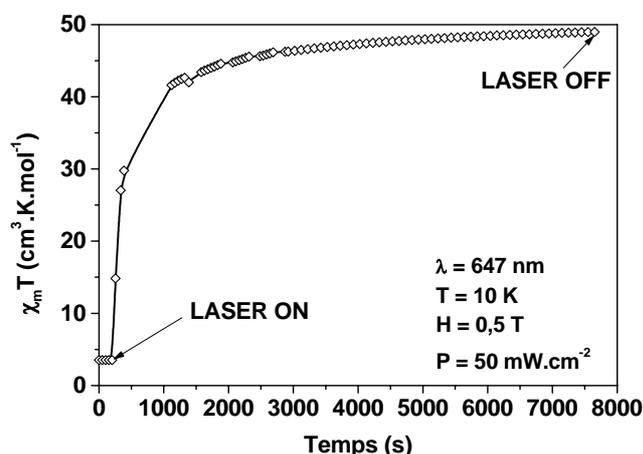
**Figure II.6 :** Evolution en température des spectres d'absorption pour le composé  $\text{Rb}_2$   
**a-** transition photo-induite (1) ; **b-** différence entre les spectres d'absorption enregistrés à 30 K et à 280 K

Pour les deux composés, les propriétés optiques présentent, à basse température, un état métastable photo-induit (Phase PI). Ces états piégés peuvent être conservés jusqu'à une température critique de 160 K pour le composé  $\text{Na}_2$ , et 120 K pour le composé  $\text{Rb}_2$ . Nous avons donc mené des études de photomagnétisme sur ces deux composés.

### II.1.3. Caractérisations des états métastables photo-induits dans les composés Na<sub>2</sub> et Rb<sub>2</sub>

#### II.1.3.1. enregistrement dans l'obscurité par magnétométrie à SQUID du comportement en température d'un état photo-induit

L'évolution du signal magnétique du composé Na<sub>2</sub> sous irradiation lumineuse ( $\lambda = 647$  nm) à une température fixe  $T = 10$  K, et sous un champ magnétique de 0,5 T, est représentée sur la **Figure II.7**. Pour déterminer les propriétés photomagnétiques des composés, nous adoptons le protocole d'enregistrement de la température T(LIESST), décrit au paragraphe I.2.4. La préparation de l'échantillon pour cette analyse est décrite en annexe. La masse d'échantillon estimée est de 62  $\mu\text{g}$ .



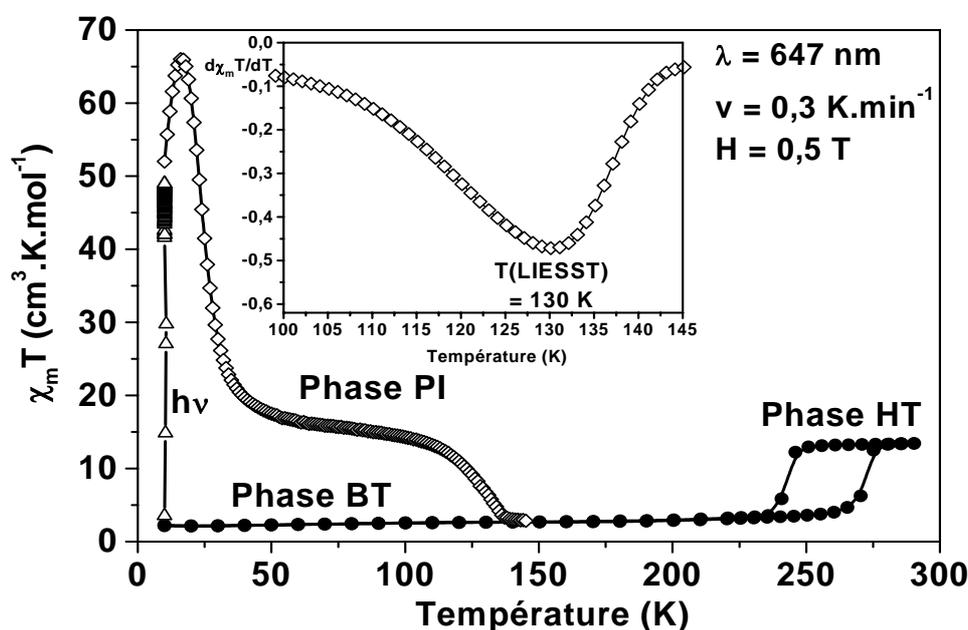
**Figure II.7 :** *Cinétique de population de la phase métastable photo-induite du composé Na<sub>2</sub>*

d'éclairement, le signal tend vers une saturation. L'irradiation est alors stoppée (LASER OFF) et la température est augmentée à la vitesse de 0,3 K.min<sup>-1</sup> jusqu'à relaxation de la Phase PI vers la Phase BT. La température T(LIESST) est alors définie comme un extremum de la courbe  $d\chi_m T/dT$ . Cette mesure est présentée sur la **Figure II.8**.

Après irradiation lumineuse à 10 K, le produit  $\chi_m T$  atteint une valeur de 50 cm<sup>3</sup>.K.mol<sup>-1</sup>. Cette valeur est nettement différente du produit  $\chi_m T \approx 13,5$  cm<sup>3</sup>.K.mol<sup>-1</sup>, valeur caractéristique de la Phase HT, constituée uniquement de paires paramagnétiques. L'écart entre ces deux valeurs s'explique par la présence à basse température d'interactions magnétiques au sein du réseau. D'après le modèle de Kahn et Brillat, les paires Fe<sup>III</sup>(3d<sup>5</sup>, BS, t<sub>2g</sub><sup>5</sup>) - Co<sup>II</sup>(3d<sup>7</sup>, HS, t<sub>2g</sub><sup>5</sup>e<sub>g</sub><sup>2</sup>) présentent des interactions antiferromagnétiques avec une non-compensation de la valeur des spins et donc un ordre ferrimagnétique [12]. De telles interactions ont déjà été décrites pour ce type de réseau [13 ; 14]. Lors de la remontée en température, une rapide diminution du signal

Le composé est dans un premier temps lentement refroidi jusqu'à 10 K. Le refroidissement lent prévient tout piégeage possible par trempe thermique de la Phase HT. A 10 K, la valeur du signal magnétique est caractéristique de la Phase BT. L'irradiation lumineuse (LASER ON ;  $\lambda = 647$  nm,  $P = 50$  mW.cm<sup>-2</sup>) entraîne une rapide augmentation de la réponse magnétique du composé. Puis au bout d'une demi-heure, un ralentissement de la cinétique est observé. Après deux heures

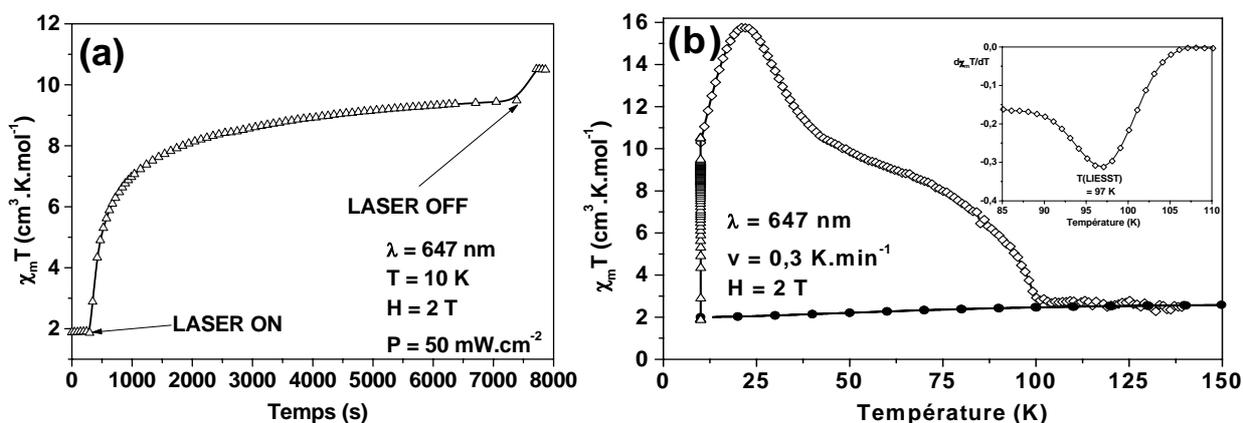
magnétique est observée pour atteindre, à 50 K, la valeur  $\chi_m T = 17,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . La forte augmentation du signal en dessous de cette température est expliquée par l'existence d'interactions antiferromagnétiques dans le réseau. Au-delà de 50 K, le signal magnétique diminue alors lentement jusqu'à 105 K, température à laquelle la valeur du produit  $\chi_m T = 13,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Dans cette gamme de températures, les interactions magnétiques ne sont plus visibles et le produit  $\chi_m T$  est proche de celui observé à température ambiante dans la Phase HT. Cette comparaison suggère ainsi une photo-conversion de 100 % de l'échantillon. Le produit  $\chi_m T$  diminue jusqu'à retrouver aux alentours de 140 K une valeur  $\chi_m T \approx 2,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , caractéristique de la Phase BT. Lors de cette dernière diminution du signal, on définit la température limite de photo-inscription,  $T(\text{LIESST}) = 130 \text{ K}$  (*encart Figure II.8*).



**Figure II.8 :** Evolution du produit  $\chi_m T$  en fonction de la température pour le composé  $\text{Na}_2$ . Enregistrement dans l'obscurité (●) ; Population de la Phase PI (Δ) ; Phase PI (◊)

Si l'on compare l'obtention de la Phase PI par les mesures optiques de réflectivité et par magnétométrie, on s'aperçoit que la relaxation de l'état piégé ne s'effectue pas à la même température. En effet, dans le cas des mesures par réflectivité, la Phase PI a complètement relaxé vers la Phase BT aux alentours de 170 K. Pour les études magnétiques, la relaxation complète est observée à 140 K. Cette différence entre les études optiques et magnétiques n'est pas surprenante. Lors de la mesure par magnétométrie, l'enregistrement de signal magnétique de l'échantillon s'effectue dans l'obscurité et la vitesse de remontée en température est de l'ordre de  $0,3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ . Pour les mesures par réflectivité, l'échantillon est soumis à une irradiation lumineuse constante ainsi qu'à une vitesse de remontée en température plus rapide ( $3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ) que lors des études magnétiques. Ces deux facteurs vont dans le sens d'une stabilisation cinétique de la Phase PI lors de la mesure optique.

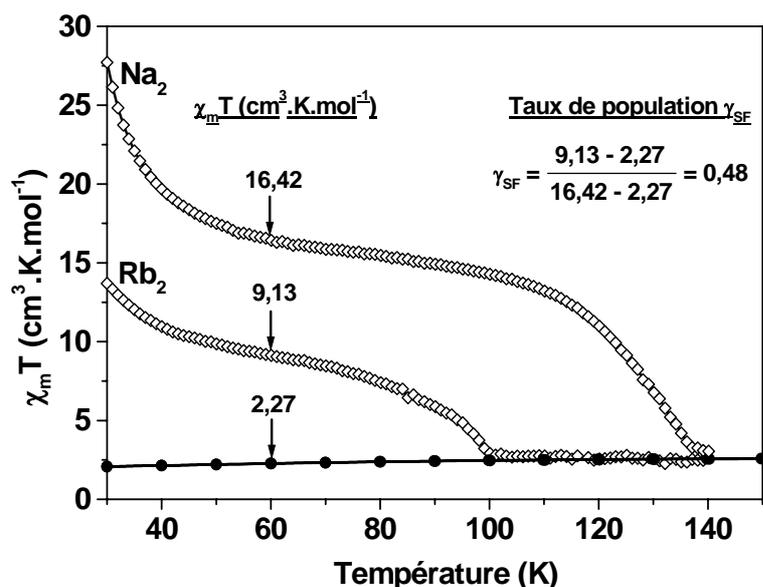
Des mesures de photomagnétisme ont également été effectuées sur le composé  $Rb_2$ . Le protocole d'étude est identique, la masse d'échantillon estimée est de 36  $\mu\text{g}$ , les résultats apparaissent sur la **Figure II.9**. A basse température, un état photo-induit est obtenu sous irradiation lumineuse. Le profil de la population de la Phase PI (**Figure II.9a**) et l'évolution en température du produit  $\chi_m T$  (**Figure II.9b**) sont similaires à ceux du composé  $Na_2$ . Tout d'abord, des interactions magnétiques sont présentes, avec une valeur maximale du produit  $\chi_m T = 15,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 22 K. Le signal diminue alors rapidement, la Phase PI disparaît complètement au profit de la Phase BT aux alentours de 105 K. La température  $T(\text{LIESST})$  est estimée à 97 K (*encart Figure II.9b*).



**Figure II.9 :** *a- Cinétique de population de la Phase PI du composé  $Rb_2$*   
*b- Evolution du produit  $\chi_m T$  en fonction de la température*  
*Enregistrement dans l'obscurité (●) ; Population de la Phase PI (△) ; Phase PI (◇)*

Cependant, bien que la cinétique de population de la Phase PI semble tendre vers un point photostationnaire, la valeur du signal magnétique est faible par rapport à ce que nous pouvions attendre. En effet, pour le composé  $Na_2$ , la Phase HT est constituée de paires paramagnétiques  $Fe^{III}Co^{II}$ . Le ratio Fe/Co étant identique dans les deux matériaux, on devrait s'attendre à des valeurs d'aimantation similaires pour les états métastables photo-induits, comme c'est le cas des Phases BT. Ceci suggère que, dans le cas du composé  $Rb_2$ , la photo-conversion Phase BT  $\rightarrow$  Phase PI est incomplète. En prenant en compte, les valeurs des produits  $\chi_m T$  des Phases PI et BT des deux composés à  $T = 60 \text{ K}$ , on peut estimer un taux de photo-conversion pour le composé  $Rb_2$  de seulement 50 % par rapport au composé  $Na_2$  (**Figure II.10**). Cette étude photomagnétique est en accord avec des mesures de spectroscopie d'absorption X effectuées par V. Escax. En effet, il a été observé dans ce matériau que, sous irradiation, seulement 50 % de paires FeCo donnent lieu à un ordre ferrimagnétique, les autres paires restant diamagnétiques [6]. Cette transformation incomplète pourrait en principe s'expliquer par une absorption trop élevée du matériau pour permettre la pénétration de la lumière dans le solide. Cependant, cette hypothèse est levée en comparant les spectres d'absorption des deux composés  $Na_2$  et  $Rb_2$ , qui présentent des comportements quasi-

similaires. L'hypothèse alors retenue est que dans le cas du composé  $Rb_2$  la population de l'état métastable entraîne une réorganisation structurale trop importante lors du passage entre la Phase BT et PI. La différence entre les deux réseaux provient du cation alcalin en insertion dans les sites tétraédriques. En effet, le cation Na possède un rayon de Van der Waals  $r_{vdw} = 1,90 \text{ \AA}$  plus faible que celui du cation Rb pour lequel  $r_{vdw} = 2,48 \text{ \AA}$ . Le cation Rb possède ainsi un volume plus important que le cation Na et génère un effet de pression interne stabilisant l'état de plus petit volume, à savoir la Phase BT. La relaxation de la Phase PI est alors accélérée au profit de la Phase BT.



**Figure II.10 :** Comparaison des produits  $\chi_m T$  en fonction de la température pour les deux composés  $Na_2$  et  $Rb_2$

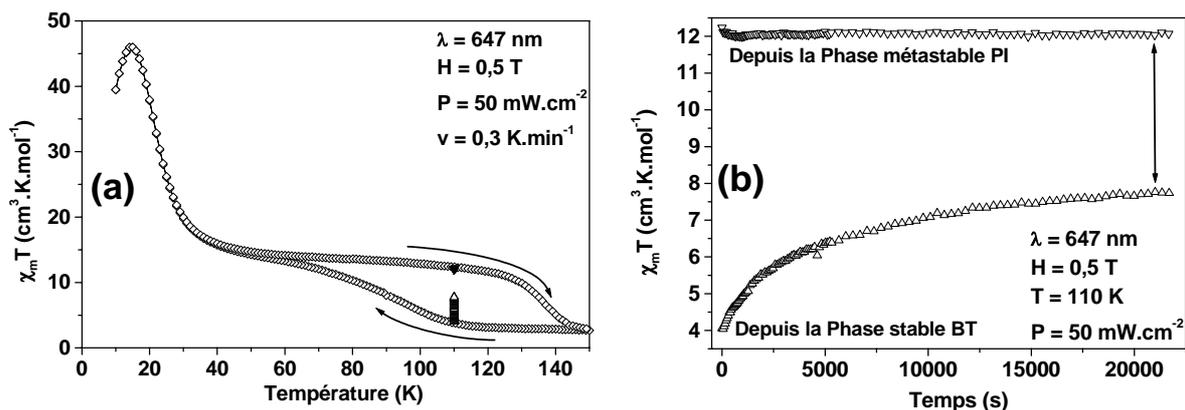
A noter également que des essais de trempe thermique, passage rapide de la température ambiante à basse température, ont été réalisés sur le composé  $Na_2$ . L'objectif de cette expérience est alors de piéger à basse température une phase métastable analogue à la Phase HT observée aux alentours de la température ambiante. Ces mesures ne sont pas présentées ici car seulement 3 % de la phase métastable ont pu être piégés. Ce faible taux de conversion s'explique par un gap thermique trop important entre la Phase HT et la zone de bistabilité à basse température.

### II.1.3.2. enregistrement sous irradiation lumineuse permanente du comportement en température de la Phase PI par magnétométrie à SQUID

Les mesures de réflectivité ont montré la présence à basse température d'une boucle d'hystérèse thermique photo-induite, autrement appelée boucle LITH. A basse température, il existe une compétition entre la population de la Phase PI, liée à l'irradiation lumineuse, et la relaxation de cette même phase, expliquée par l'apport d'énergie thermique stabilisant la Phase BT. Cependant, la variation en température, lors de l'expérience de réflectivité, est trop rapide ( $v = 3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ) pour laisser au système le temps d'atteindre l'équilibre

thermodynamique. Afin de vérifier l'existence de cette boucle LITH, nous reproduisons l'expérience dans le magnétomètre selon le protocole décrit ci-dessous. Le composé se trouve dans sa Phase BT, à une température supérieure à la zone de bistabilité entre les Phases BT et PI.

Pour les deux composés  $\text{Na}_2$  et  $\text{Rb}_2$ , nous choisissons de débuter l'expérience à 150 K. On soumet alors l'échantillon à une irradiation laser ( $\lambda = 647 \text{ nm}$ ) et à un cycle de température ( $v = 0,3 \text{ K.min}^{-1}$ ). Cette mesure est reproduite sur la **Figure II.11**.

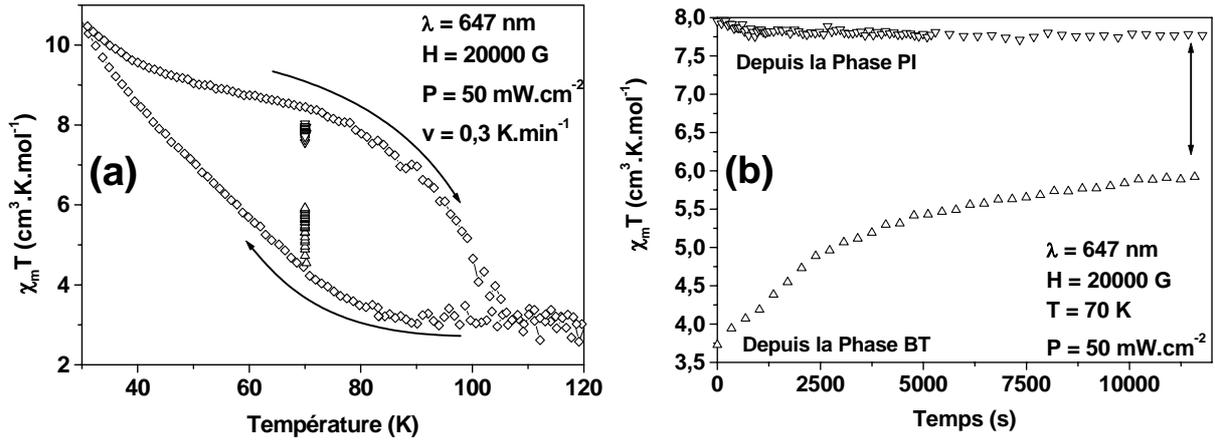


**Figure II.11 a-** Evolution du produit  $\chi_m T$  en fonction de la température sous irradiation lumineuse permanente pour le composé  $\text{Na}_2$

**b-** Cinétique à  $T = 110 \text{ K}$  du produit  $\chi_m T$  sous irradiation lumineuse permanente : ( $\nabla$ ) irradiation depuis la Phase PI ; ( $\triangle$ ) irradiation depuis la Phase BT

L'irradiation durant le cycle en température permet ainsi de reproduire la boucle LITH, avec une largeur d'hystérèse  $\Delta T \approx 40 \text{ K}$ . Pour s'affranchir de la dynamique liée à l'expérience, on étudie l'évolution, en fonction du temps, du signal magnétique depuis la Phase PI et depuis la Phase BT, sous irradiation lumineuse à une température donnée. Les résultats sont représentés sur la **Figure II.11b**. Après 6 heures d'irradiation, le produit  $\chi_m T$  dans la Phase PI n'a pas varié et reste constant aux alentours de  $12 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Par contre, l'irradiation depuis la Phase BT montre une augmentation du signal de  $4 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour atteindre une saturation à  $7,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . L'étude statique montre que la différence entre les produits  $\chi_m T$  diminue sans pour autant se rejoindre. La boucle LITH ne se referme pas ; elle n'est donc pas issue d'un simple effet cinétique.

La même expérience a été réalisée sur le composé  $\text{Rb}_2$  (**Figure II.12**). Les résultats sont similaires. Pour les deux composés l'apparition d'une boucle LITH est bien réelle, elle traduit la présence d'interactions intramoléculaires au sein du réseau [10 ; 11].



**Figure II.12 :** *a- Evolution du produit  $\chi_m T$  en fonction de la température sous irradiation lumineuse permanente pour le composé  $Rb_2$*

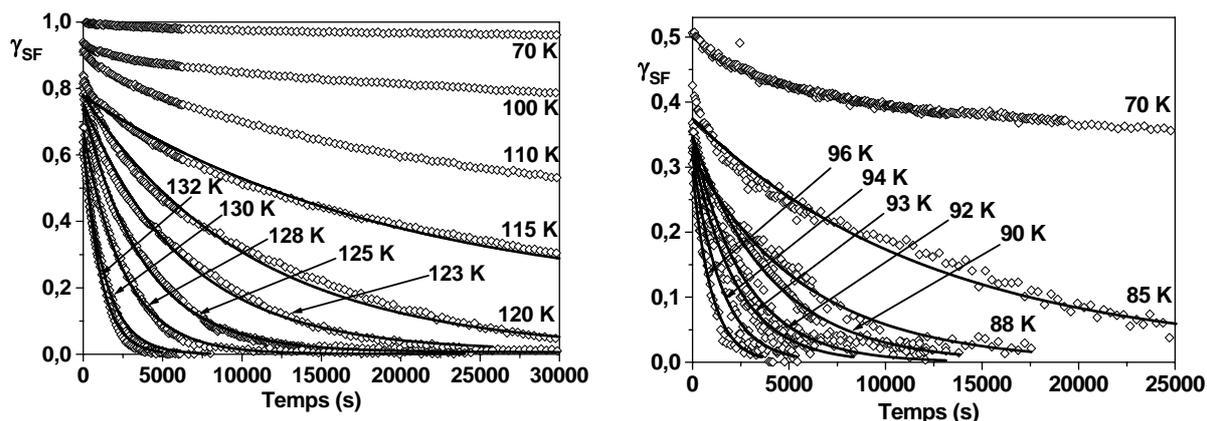
*b- Cinétique à  $T = 70$  K du produit  $\chi_m T$  sous irradiation lumineuse permanente : ( $\nabla$ ) irradiation depuis la Phase PI ; ( $\triangle$ ) irradiation depuis la Phase BT*

### II.1.3.3. études des cinétiques de relaxation des Phases PI

Afin d'étudier la relaxation des états métastables photo-induits, l'échantillon est introduit dans la cavité du SQUID à 10 K. Le composé, dans la Phase BT, est irradié jusqu'à obtention d'un point photo-stationnaire, puis le système est amené sous irradiation lumineuse jusqu'à la température à laquelle nous souhaitons observer la relaxation. L'irradiation est alors stoppée et l'évolution temporelle du signal magnétique est enregistrée. La **Figure II.13** présente les cinétiques de relaxation des Phases PI vers les Phases BT pour les composés  $Na_2$  et  $Rb_2$ . Pour représenter les cinétiques de relaxation, la coordonnée  $\gamma_{SF}$  (SF pour *switching fraction*) est utilisée, elle traduit la fraction de phase piégée. Pour le calcul de  $\gamma_{SF}$ , les valeurs du produit  $\chi_m T$  des Phases HT et BT sont prises comme références. La fraction de conversion  $\gamma_{SF}$  est calculée de la façon suivante :

$$\gamma_{SF} = \frac{\chi_m T - \chi_m T^{BT}}{\chi_m T^{HT} - \chi_m T^{BT}}$$

Ainsi, pour chaque température de relaxation, la fraction  $\gamma_{SF}$  évolue entre 1, valeur correspondant à 100 % de phase piégée et 0, valeur correspondant à 0% de phase piégée ou encore 100 % de phase relaxée.



**Figure II.13 :** Cinétiques du taux  $\gamma_{SF}$  de Phase PI à différentes températures pour les composés Na<sub>2</sub> (a) et Rb<sub>2</sub> (b) : points expérimentaux ( $\diamond$ ) ; paramétrage des courbes (—)

Deux régimes de relaxation apparaissent sur les cinétiques  $\gamma_{SF} = f(\text{temps})$  que nous avons limitées à 25000 s :

- Aux basses températures ( $T < 70$  K pour les deux composés), il y a très peu de relaxation de la Phase PI sur la durée de l'expérience. L'énergie thermique apportée à l'échantillon n'est pas suffisante pour peupler les plus hauts niveaux vibrationnels, suivant une population de Boltzman. La barrière énergétique, correspondant à l'énergie d'activation du système,  $E_a$ , ne peut pas être franchie. Le faible taux de relaxation observé s'explique alors par le recouvrement des fonctions d'onde en marge des puits de potentiels correspondant aux Phases PI et BT. Il s'agit d'un régime à effet tunnel présenté dans la partie I.2

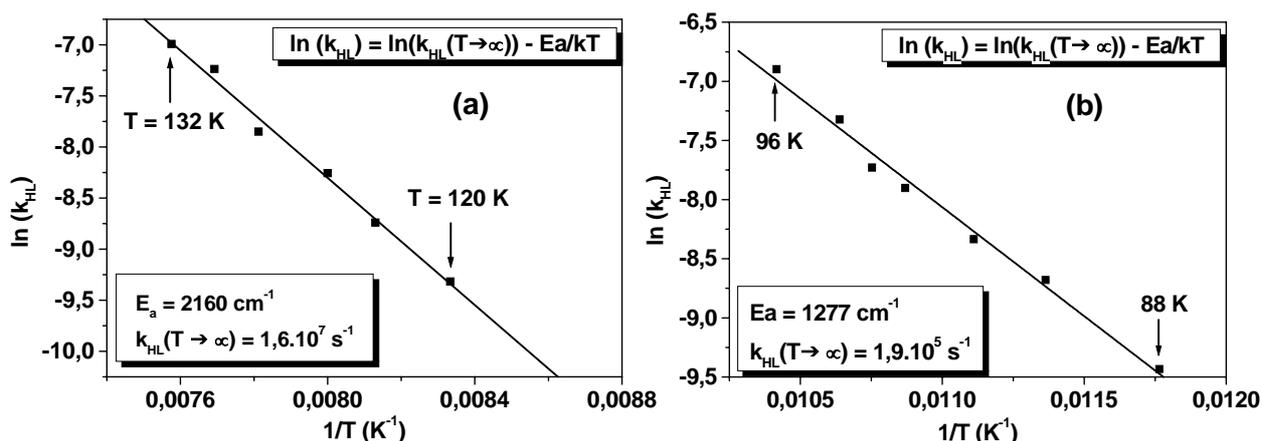
- Aux plus hautes températures, la relaxation s'accélère. L'augmentation de la température permet de franchir la barrière énergétique séparant les deux puits de potentiel. Le système, qui relaxe de la Phase PI vers la Phase BT, se trouve dans le régime activé thermiquement. La limite entre le régime de relaxation à effet tunnel et le régime de relaxation activée thermiquement est délicate. En effet, lors de nos expériences nous n'observons qu'un faible taux de relaxation pendant la durée d'expérience accordée à l'enregistrement d'une cinétique. Il est certain que pour des durées d'enregistrement plus longues une relaxation complète pourrait être observée. La température limite donnée ici ( $T < 70$  K), ainsi que celles qui seront données dans les chapitres suivants, est une limite supérieure induisant qu'au dessus de cette valeur le système se trouve dans le régime de relaxation activée thermiquement. Pour connaître avec certitude la limite entre les deux zones, il faudrait enregistrer les cinétiques à des températures inférieures jusqu'à relaxation complète de la phase piégée afin de déterminer à partir de quelle température les durées de vie deviennent identiques. C'est cette propriété d'indépendance de la constante de relaxation en fonction de la température qui caractérise la zone à effet tunnel.

Dans le régime activé thermiquement, les cinétiques de relaxation peuvent être paramétrées par des déclinés de type monoexponentiel, comme présenté sur la **Figure II.13**. Le calcul des paramètres cinétiques est obtenu à l'aide des **Equations II.1** et **II.2**.  $\gamma_{SF}(t \rightarrow \infty)$  et  $\gamma_{SF}(t \rightarrow 0)$  représentent respectivement la fraction SF résiduelle à la fin et au début de la relaxation.

**Equation II.1** 
$$\gamma_{SF}(t) = \gamma_{SF}(t \rightarrow \infty) + \gamma_{SF}(t \rightarrow 0)e^{-k_{HL}(T).t}$$

**Equation II.2** 
$$k_{HL}(T) = k_{HL}(T \rightarrow \infty)e^{\frac{-E_a}{kT}}$$

De ces paramétrages, nous déterminons, à chaque température, la constante de relaxation  $k_{HL}$ . Par une loi d'Arrhénius (**Figure II.14**), on peut alors extraire les paramètres thermodynamiques caractérisant la relaxation du système, à savoir la barrière énergétique  $E_a$ , la constante de relaxation  $k_{HL}(T \rightarrow 0)$  estimée dans le régime à effet tunnel et la constante de relaxation  $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$  lorsque la température est supposée infiniment grande.



**Figure II.14 :** Lois d'Arrhénius tracées à partir des constantes de relaxation obtenues à différentes températures dans la zone d'activation thermique des composés  $Na_2$  (a) et  $Rb_2$  (b)

La détermination exacte de  $k_{HL}(T \rightarrow 0)$  dans la région à effet tunnel, est impossible puisque, les cinétiques de relaxation sont trop lentes pour pouvoir être paramétrées sur l'échelle de temps que nous avons choisi. La valeur reportée ici n'en est qu'une estimation. On considère que la dernière température pour laquelle on obtient les paramètres de la cinétique est la température limite entre la zone activée thermiquement et la zone à effet tunnel. Par conséquent la valeur donnée de  $k_{HL}(T \rightarrow 0)$  est surestimée. La régression linéaire dans la zone activée thermiquement donne les paramètres suivants :

	$k_{HL}(T \rightarrow 0)$ ( $s^{-1}$ )	$k_{HL}(T \rightarrow \infty)$ ( $s^{-1}$ )	$E_a$ ( $cm^{-1}$ )	T(LIESST)
$Na_2$	$9.10^{-5}$	$(0,5 < 1,6 < 5).10^7$	$2160 \pm 100$	130 K
$Rb_2$	$8.10^{-5}$	$(0,8 < 1,9 < 5).10^5$	$1277 \pm 60$	97 K

#### II.1.3.4. simulations de l'expérience du T(LIESST)

A partir des paramètres thermodynamiques extraits des cinétiques de relaxation, il est alors possible de reconstruire numériquement l'expérience du T(LIESST) [15]. Rappelons que durant l'expérience, le composé est irradié à basse température jusqu'à obtention d'un point photo-stationnaire, puis, l'irradiation est stoppée et le signal magnétique est enregistré tous les degrés lors de la remontée en température ( $v = 0,3 \text{ K.min}^{-1}$ ). Connaissant à présent les paramètres thermodynamiques, nous pouvons estimer le taux de Phase PI qui relaxe à chaque température. Pour cela, nous faisons l'hypothèse que le système reste un temps  $\Delta t$  (soit 180 s) à chaque température. Cette durée correspond à l'intervalle de temps nécessaire pour que le système atteigne et stabilise la température (environ 120 s) et au temps passé à la température pour enregistrer le signal magnétique (environ 60 s). Cette hypothèse implique alors que le système ne relaxe pas lors des changements de température mais uniquement au moment de l'enregistrement du signal, suivant ainsi l'**Equation II.3**.

$$\underline{\text{Equation II.3}} \quad (\gamma_{SF})_{T_{i+1}}^{t=0} = (\gamma_{SF})_{T_i}^{t=\Delta t}$$

La simulation de l'expérience du T(LIESST) doit rendre aussi bien compte de la relaxation dans la zone à effet tunnel que de la relaxation dans la zone activée thermiquement. Le terme  $k_{HL}(T)$  est alors décomposé en une somme de deux constantes de relaxation attribuées, respectivement, aux domaines indépendant et dépendant de la température, comme représenté dans l'**Equation II.4**.

$$\underline{\text{Equation II.4}} \quad \left( \frac{\partial \gamma_{SF}}{\partial t} \right)_T = -\gamma_{SF} \left\{ k_{HL}(T \rightarrow 0) + k_{HL}(T \rightarrow \infty) e^{\frac{-E_a}{k_B T}} \right\}$$

Néanmoins, aux basses températures, ces réseaux présentent des interactions magnétiques non prises en compte dans la simulation. Le comportement en température du produit  $\chi_m T$  est alors obtenu par l'**Equation II.5** :

$$\underline{\text{Equation II.5}} \quad \chi_m T = \chi_m T(mag) * \gamma_{SF}$$

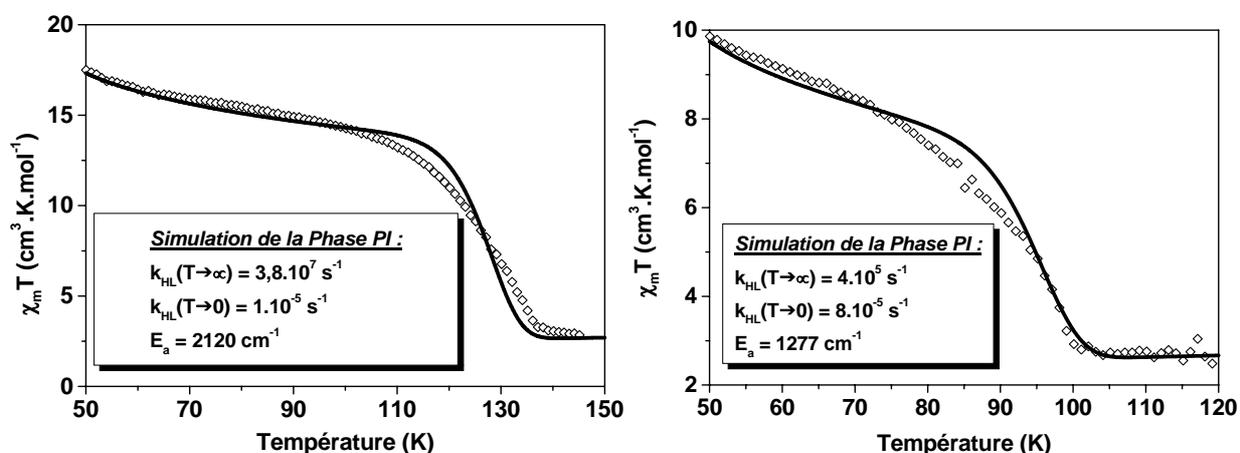
où  $\chi_m T(mag)$  est une fonction mathématique, sans aucun sens physique, qui permet de rendre compte du profil des interactions magnétiques à basses températures<sup>i</sup>. Elle est déterminée à partir du composé Na<sub>2</sub>. La même fonction est utilisée pour simuler l'expérience du T(LIESST) du composé Rb<sub>2</sub> mais avec un taux de population initial de 50 %.

---

<sup>i</sup> Fonction mathématique obtenue à partir du logiciel Origin en utilisant une loi multi-exponentielle  
 $\chi_m T(mag) = -1,17 + 690e^{-T/7,4} + 18e^{-T/1350}$

Les simulations des expériences du T(LIESST) sont rapportées sur la **Figure II.15**. Lors de la simulation, les paramètres thermodynamiques sont ajustés, tout en restant dans la barre d'erreur de la régression linéaire (**Figure II.14**), pour rendre compte au mieux de l'expérience.

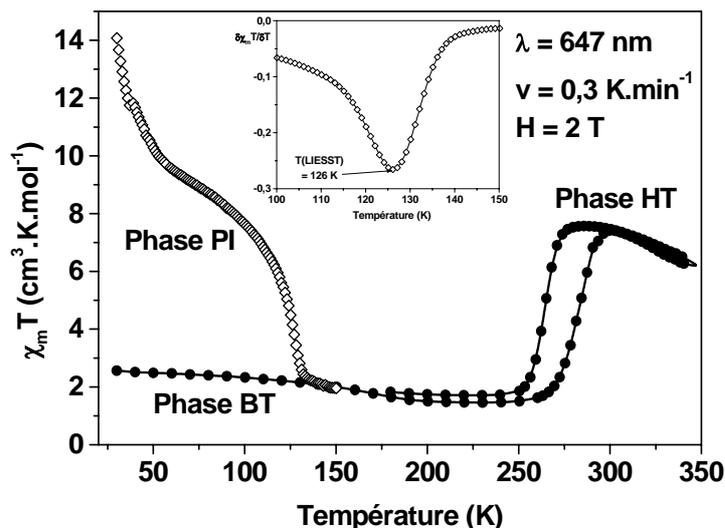
Nous voyons clairement que l'aspect général de la courbe est reproduit et la température T(LIESST) simulée est identique à celle obtenue durant l'expérience de photomagnétisme. Cependant, l'allure du déclin de la Phase PI au profit de la Phase BT n'est pas très bien reproduite par la simulation. Pour la simulation, le retour Phase PI → Phase BT s'effectue sur une gamme de températures plus étroite que lors de l'expérience.



**Figure II.15 :** Evolution du produit  $\chi_m T$  des Phases PI en fonction de la température ( $\diamond$ ) et simulation de l'expérience (—) pour les composé  $\text{Na}_2$  (a) et  $\text{Rb}_2$  (b)

Nous pouvons expliquer cette différence par la structure très complexe des analogues du bleu de Prusse. Rappelons que ces matériaux adoptent une structure tridimensionnelle lacunaire en entités  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  et au sein de laquelle il est nécessaire, pour observer des effets photo-induits, d'insérer des ions alcalins. Le modèle, utilisé pour paramétrer les cinétiques de relaxation, est basé sur une approximation de champ moyen. Les paramètres thermodynamiques extraits de ces relaxations le sont donc également. L'expérience rend compte de la réponse globale d'un matériau « imparfait », alors que la simulation rend compte d'un matériau « idéal » au sein duquel on retrouve, autour de chaque site de cobalt, le même environnement, à savoir 5 atomes d'azote et 1 atome d'oxygène.

Durant ce travail de thèse, nous avons étudié quatre autres composés d'analogues de bleu de Prusse contenant des cations Na et Cs. Les propriétés optiques et magnétiques de ces analogues sont similaires à ceux décrits précédemment. La **Figure II.16** présente les propriétés photomagnétiques de l'un d'entre eux, le composé  $\text{Na}_{1,8}\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3,3} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ .



**Figure II.16 :** Evolution du produit  $\chi_m T$  en fonction de la température du composé  $Na_{1,8}Co_4[Fe(CN)_6]_{3,3} \bullet 14H_2O$

Ces composés présentent des Phases PI à basse température après irradiation lumineuse ( $\lambda = 647$  nm). Cependant, tout comme dans le composé  $Na_2$ , il n'a pas été possible de piéger une phase métastable par trempe thermique. Les cinétiques de relaxation de ces composés n'ont pour l'instant pas été étudiées.

Les formules chimiques exactes des différents composés, les températures de transition thermique  $T_{1/2}$ , et les températures de photo-inscription  $T(LIESST)$  sont reportées dans le **Tableau II.2**. Les deux composés  $Na_2$  et  $Rb_2$ , présentés précédemment en détail, sont également reportés dans ce tableau.

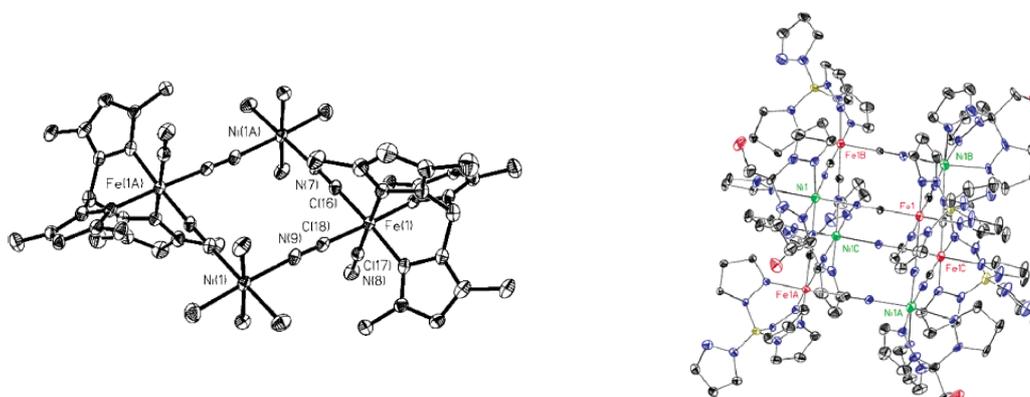
Composé	T(LIESST)	$T_{1/2}(\text{down})$	$T_{1/2}(\text{up})$	$T_{1/2}$
$Na_2Co_4[Fe(CN)_6]_{3,33} \bullet 13H_2O$	130 K	243 K	272 K	258 K
$Rb_2Co_4[Fe(CN)_6]_{3,33} \bullet 13H_2O$	97 K	-	-	-
$Na_{1,3}Co_4[Fe(CN)_6]_{3,1} \bullet 14H_2O$	124 K	258 K	286 K	272 K
$Na_{1,8}Co_4[Fe(CN)_6]_{3,3} \bullet 14H_2O$	126 K	265 K	285 K	275 K
$Cs_{0,7}Co_4[Fe(CN)_6]_{2,9} \bullet 16H_2O$	123 K	206 K	210 K	208 K
$Cs_{0,95}Co_4[Fe(CN)_6]_{3,1} \bullet 16H_2O$	132 K	237 K	241 K	239 K

**Tableau II.2 :** Récapitulatif des analogues de bleu de Prusse étudiées lors de ce travail de thèse

## II.2 Nouveaux clusters moléculaires photomagnétiques

Dans cette seconde partie, nous nous sommes intéressés non pas à des réseaux mais à des clusters moléculaires. L'obtention de composés moléculaires est particulièrement intéressante dans le domaine du stockage de l'information. Cela devrait permettre de créer des systèmes de taille parfaitement contrôlée sans défaut de structure.

Dans ce but, l'équipe américaine de S. Holmes travaille sur la chimie de précurseurs moléculaires pouvant être utilisés, via une approche de type « Building-Block », afin de construire de nouveaux matériaux moléculaires présentant des propriétés électroniques remarquables. Récemment, en 2006, Holmes et coll. ont synthétisé plusieurs clusters moléculaires construits à partir du même précurseur  $[\text{NEt}_4][(\text{L})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_3]$  avec  $\text{NEt}_4^+$  = ion tétraéthylammonium et L :  $\text{Tp}^-$  = trispyrazolyborate ;  $\text{pzTp}^-$  = tétrapyzolyborate. En faisant réagir ce précurseur avec différents sels métalliques ainsi qu'un ligand adapté à chaque synthèse, des clusters ont pu être isolés, dont certains se comportent comme des molécules aimants [16]. Sur la **Figure II.17**, sont représentés les composés  $\{[(\text{Tp})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_3\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DMF})_4]_2[\text{OTf}]_2\} \bullet 2\text{DMF}$  avec  $\text{OTf}$  = trifluorométhanesulfonate [17] et  $[(\text{pzTp})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_3]_4[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{pz})_3\text{CCH}_2\text{OH}]_4[\text{OTf}]_4 \bullet 10\text{DMF} \bullet \text{Et}_2\text{O}$  avec  $\text{pz}$  = pyrazole et  $\text{DMF}$  = diméthylformamide [18].



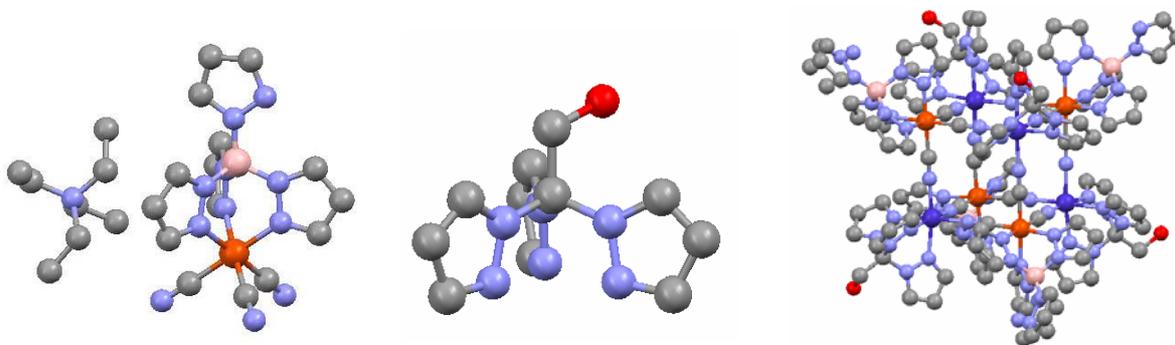
**Figure II.17 :** Représentation cristallographique des composés  $\{[(\text{Tp})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_3\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DMF})_4]_2[\text{OTf}]_2\} \bullet 2\text{DMF}$  et  $[(\text{pzTp})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_3]_4[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{pz})_3\text{CCH}_2\text{OH}]_4[\text{OTf}]_4 \bullet 10\text{DMF} \bullet \text{Et}_2\text{O}$  [17 ; 18]

En collaboration avec Pr. S.M. Holmes de l'Université du Kentucky et Dr. R. Clérac du Centre de Recherche Paul Pascal à Bordeaux, nous avons étudié les propriétés optiques et magnétiques d'un composé de cette famille de clusters moléculaires contenant des atomes Fe et Co. Notre objectif est de mettre en évidence des propriétés similaires à celles des analogues FeCo du bleu de Prusse étudiés dans la partie précédente. L'étude complète de ce composé a fait l'objet d'une publication [19]. Dans cette partie, nous décrivons en détail les études

menées à l'ICMCB et nous résumons les études, nécessaires à la compréhension des phénomènes observés, menées dans les groupes de Holmes et Clérac.

### II.2.1. Synthèse et description de la structure (Groupe de S. Holmes)

Le composé de formule  $\{[(pzTp)Fe^{III}(CN)_3Co^{II}(pz)_3CCH_2OH]_4[ClO_4]_4\} \bullet 13DMF \bullet 4H_2O$  (noté  $Fe_4Co_4$  dans la suite) est obtenu par réaction entre le précurseur  $[NEt_4][(pzTp)Fe^{III}(CN)_3]$ , du perchlorate de cobalt  $Co(ClO_4)_2 \bullet 6H_2O$  en solution dans du DMF et le ligand 2,2,2-tris(pyrazolyl)éthanol. Après 6 jours en solution, des cristaux rouges sont récoltés en solution.



**Figure II.18 :** Représentation cristallographique du précurseur  $[NEt_4][(pzTp)Fe^{III}(CN)_3]$ , du ligand  $(pz)_3CCH_2OH$  ainsi que du composé  $\{[(pzTp)Fe^{III}(CN)_3]_4[Co^{II}(pz)_3CCH_2OH]_4[ClO_4]_4\} \bullet 13DMF \bullet 4H_2O$   
(●) B ; (●) Co ; (●) N ; (●) Fe ; (●) C ; (●) O

La **Figure II.18** représente la structure cristallographique du précurseur  $[NEt_4][(pzTp)Fe^{III}(CN)_3]$  servant d'élément de base à l'édification de clusters moléculaires ainsi que celle du composé  $Fe_4Co_4$ . Ce cluster s'organise sous la forme d'un cube légèrement distordu dans lequel les atomes Co et Fe occupent les 8 sommets du cube de manière alternée. Les ions métalliques sont dans un environnement octaédrique, liés entre eux par 3 ponts cyanures définissant ainsi les arêtes du cube. Les 3 positions restantes consistent en des liaisons métal-azote issues du ligand pzTp dans le cas du fer et du ligand 2,2,2-tris(pyrazolyl)éthanol dans le cas du cobalt. Leur sphère de coordination respective est donc  $FeC_3N_3$  et  $CoN_6$ .

La structure cristalline de ce composé a été établie à différentes températures. Le **tableau II.3** résume les données cristallographiques du composé  $Fe_4Co_4$  à 260 K, 90 K après trempe thermique et 90 K après descente lente en température ( $1 K \cdot min^{-1}$ ). Les données collectées à 260 K et à 90 K après trempe thermique ne montrent pas de différences notables. La symétrie et le groupe d'espace sont conservés et la faible variation des paramètres de maille peut être assimilée à la contraction thermique. Si nous regardons les distances de liaisons Co-N, nous

**Chapitre II : Etudes de matériaux construits à partir  
de la brique hexacyanoferrate et de l'ion Co**

observons une distance moyenne de l'ordre de 2,1 Å en accord avec les longueurs caractéristiques pour un ion Co<sup>II</sup> à l'état HS [5 ; 6]. Les distances inter-clusters entre les ions métalliques Co-Co ou Fe-Fe les plus proches sont de l'ordre de 11 à 12 Å.

Concernant la collecte effectuée à 90 K après une descente lente depuis la température ambiante à une vitesse de 1 K.min<sup>-1</sup>, elle montre des différences avec les structures précédemment décrites. Bien que la symétrie et le groupe d'espace restent inchangés, une diminution des trois paramètres de maille et donc du volume de maille est observée telle que  $\Delta a = 0,85 \%$  ;  $\Delta b = 1,8 \%$  ;  $\Delta c = 2 \%$  et  $\Delta V = 4,7 \%$ . De plus, les longueurs de liaisons diffèrent des données présentées pour les autres collectes. A cette température, la distance moyenne des liaisons Co-N est de l'ordre de 1,92 Å correspondant à des longueurs de liaisons Co<sup>III</sup><sub>BS</sub>-N déterminées dans les analogues du bleu de Prusse aux environs de 1,91 Å [6].

Température (K)	260	90 (Trempe thermique)	90 (Descente lente : 1 K.min <sup>-1</sup> )
Couleur du cristal	Rouge	Rouge	Vert foncé
Symétrie cristalline	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c
Multiplicité (Z)	4	4	4
a (Å)	25,2803(2)	25,2662(2)	25,0653(3)
b (Å)	23,9110(2)	23,5797(2)	23,4624(3)
c (Å)	35,5400(3)	35,5970(3)	34,8074(6)
$\alpha$ (deg)	90,0	90,0	90,0
$\beta$ (deg)	102,2742(3)	102,4440(3)	102,3652(6)
$\gamma$ (deg)	90,0	90,0	90,0
V (Å <sup>3</sup> )	20992,0(3)	20709,4(3)	19995,1(5)
d <sub>moyenne</sub> Fe-N (Å)	1,97	1,97	2,00
d <sub>moyenne</sub> Co-N (Å)	2,08	2,10	1,92

**Tableau II.3:** Données cristallographiques du composé Fe<sub>4</sub>Co<sub>4</sub> à 260 K, 90 K après trempe thermique et 90 K après une descente lente en température depuis l'ambiante à 1 K.min<sup>-1</sup>

Les mesures cristallographiques mettent en avant la présence d'une transition structurale entre 260 K et 90 K, accompagnée d'une réorganisation structurale autour de l'ion Co entre une phase à température ambiante constituée d'ions Co<sup>II</sup><sub>HS</sub> et une phase à basse température avec des ions Co<sup>III</sup><sub>BS</sub>. Cette transition structurale a également été observée par des mesures de calorimétrie [19]. Une autre observation à ces études cristallographiques est la possibilité d'obtenir une phase piégée à basse température après trempe thermique.

Les analyses par RX nous apportent des informations importantes sur les distances entre les ions métalliques et leurs premiers voisins. Cependant, la faible variation de distance entre les ions Fe et N permet difficilement de conclure sur le degré d'oxydation et les états de spin de l'ion Fe. Afin d'apporter des renseignements sur les degrés d'oxydation des ions Fe, des études complémentaires par spectroscopie IR ont été réalisées sur ce composé.

A température ambiante, le composé présente, dans la zone d'observation des cyanures, une seule bande d'absorption à  $2168\text{ cm}^{-1}$ , déplacée à de plus hautes énergies par rapport au précurseur  $[\text{NEt}_4][(\text{pzTp})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_3]$  ayant une bande centrée à  $2115\text{ cm}^{-1}$ . Ce déplacement est caractéristique de la formation de ponts de type M-CN-M'. Lors de la descente en température, le pic unique disparaît au profit de trois nouveaux pics ( $2112$  ;  $2127$  et  $2147\text{ cm}^{-1}$ ) ainsi que d'un épaulement à  $2173\text{ cm}^{-1}$ . Ces pics se situent dans la zone énergétique attendue pour des entités  $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}\text{-CN-M}'$  et ont donc été attribués à la formation d'unités  $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}}\text{-CN-Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}$ . De plus ces changements sont réversibles.

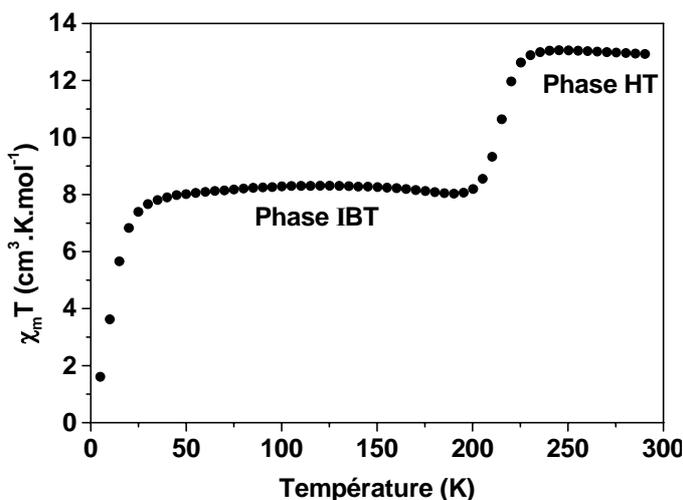
Les études structurales et spectroscopiques indiquent que le composé  $\text{Fe}_4\text{Co}_4$  subit une transition structurale qui s'explique par un transfert électronique, de l'ion Co vers l'ion Fe, induit par la température. Cependant, pour observer cette transition, il est nécessaire de contrôler la vitesse de descente en température. En effet, si l'échantillon est refroidi trop rapidement aucune variation significative des paramètres de maille n'est observée : un état « Haute Température » est piégé. Afin d'étudier le comportement en température et l'obtention de cet état piégé à basse température, nous avons suivi les variations des propriétés magnétiques et optiques.

### **II.2.2. Caractérisations magnétiques et optiques d'une poudre microcristalline du composé $\text{Fe}_4\text{Co}_4$**

Les premières caractérisations de ce composé ont été effectuées sur une poudre microcristalline prélevée depuis la solution mère et laissée sécher à l'air pendant plusieurs jours.

### II.2.2.1. études des propriétés magnétiques

Nous avons étudié les propriétés magnétiques du composé à l'aide d'un magnétomètre à SQUID. Pour l'étude nous utilisons 27,2 mg d'échantillon placé dans une gélule et descendu ( $10 \text{ K.min}^{-1}$ ) dans la cavité du magnétomètre à  $T = 10 \text{ K}$ . Le signal magnétique est alors enregistré tous les 5 K, sous un champ magnétique constant  $H_{dc} = 2 \text{ T}$ , de 5 K jusqu'à la température ambiante. Deux paliers apparaissent sur les données représentées sur la **Figure II.19**.



**Figure II.19:** Evolution du produit  $\chi_m T$  en fonction de la température du composé  $Fe_4Co_4$

- **Premier palier (Phase HT) :** de 300 K à 240 K, le composé présente un palier avec une valeur constante du produit  $\chi_m T$ , aux alentours de  $13 \text{ cm}^3.\text{K.mol}^{-1}$ . Cette valeur est en accord avec celle attendue pour 4 ions  $Fe^{III}$  ( $d^5$ , champ fort, BS,  $S = 1/2$ ) et quatre ions  $Co^{II}$  ( $d^7$ , champ faible, HS,  $S = 3/2$ ). Les centres métalliques sont sans interaction entre eux. Le facteur de Landé de l'ion  $Fe^{III}$  est calculé sur la base des données magnétiques enregistrées sur le précurseur de Fe ( $0.67 \text{ cm}^3.\text{K.mol}^{-1}$ ) d'où  $g_{Fe(III)} = 2,7$ . Celui de l'ion  $Co^{II}$  est estimé d'après la valeur expérimentale du produit  $\chi_m T$  du composé  $Fe_4Co_4$  à température ambiante, en utilisant l'**Equation II.6**, soit  $g_{Co(II)} = 2,35$ . Cette valeur est compatible avec ce qui est connu dans la littérature.

**Equation II.6**       $\chi_m T(Fe_4Co_4) = 4\chi_m T(Fe_{BS}^{III}) + 4\chi_m T(Co_{HS}^{II})$

$$\chi_m T(Fe_4Co_4) = 4 \frac{N_A \beta^2}{3k} \left[ g_{Fe}^2 S_{Fe_{BS}^{III}} (S_{Fe_{BS}^{III}} + 1) + g_{Co}^2 S_{Co_{HS}^{II}} (S_{Co_{HS}^{II}} + 1) \right]$$

Cet état à température ambiante (noté Phase HT, par la suite), est donc constitué d'unités  $Co_{HS}^{II}-NC-Fe_{BS}^{III}$ , comme attendu d'après les données cristallographiques et de spectroscopie IR.

- **Second palier (Phase IBT) :** lors de la descente en température, nous observons, à partir de 240 K, une diminution rapide du produit  $\chi_m T$ , pour atteindre à 195 K une valeur proche de  $8,25 \text{ cm}^3.\text{K.mol}^{-1}$ . Un palier est à nouveau atteint et le signal magnétique n'évolue que très peu jusqu'à la température de 40 K. D'après les mesures

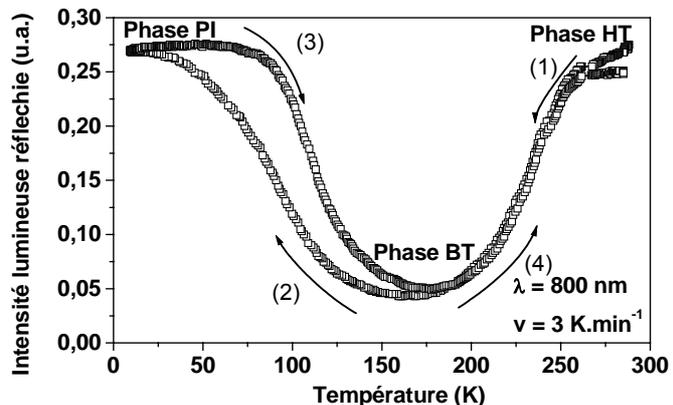
spectroscopiques, on doit s'attendre, lors du refroidissement de l'échantillon, à l'observation d'un mécanisme de type CTIST. On peut ainsi assimiler ce palier à un transfert électronique entre les sites de Co et de Fe générant des paires diamagnétiques  $\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}}\text{-NC-Fe}^{\text{II}}_{\text{HS}}$ . D'après la valeur du produit  $\chi_m T$ , ce palier correspond à un cluster moléculaire contenant  $(\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}})_{2,5}(\text{Co}^{\text{III}}_{\text{BS}})_{1,5}(\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}})_{2,5}(\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}})_{1,5}$  ou à un système contenant 62 % de clusters  $(\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}})_4(\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}})_4$  et 38 % de clusters  $(\text{Co}^{\text{II}}_{\text{BS}})_4(\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{BS}})_4$ . Cette étude permet uniquement de conclure à un transfert d'électron partiel.

En dessous de 40 K, l'échantillon présente une nouvelle décroissance du produit  $\chi_m T$  pour atteindre une valeur minimale du produit  $\chi_m T = 1,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  à la plus basse température de notre étude (5 K). Cette seconde diminution du signal magnétique peut être attribuée à deux phénomènes différents : soit l'apparition d'interactions antiferromagnétiques au sein du système entre les ions  $\text{Fe}_{\text{BS}}^{\text{III}}$  et  $\text{Co}_{\text{HS}}^{\text{II}}$ , soit à des transferts électroniques entre les sites métalliques  $\text{Co}_{\text{HS}}^{\text{II}}$  et  $\text{Fe}_{\text{BS}}^{\text{III}}$  restants pour générer des paires diamagnétiques.

### II.2.2.2. études des propriétés optiques

Les propriétés optiques ont été suivies par la technique de réflectivité. Le composé est soumis à des variations de température (10-300 K) mais également à une irradiation constante en lumière blanche. Cette technique est une caractérisation de surface et nous sondons l'évolution de la réflectivité du composé en fonction de la température.

Sur la **Figure II.20**, nous avons suivi les variations de l'intensité lumineuse réfléchie par l'échantillon  $\text{Fe}_4\text{Co}_4$  à la longueur d'onde spécifique  $\lambda = 800 \text{ nm}$ . Deux comportements apparaissent lors du cycle en température. Une forte diminution du signal est observée aux alentours de 230 K, lors de la descente en température (1), entre la Phase HT ( $I \approx 0,27$ ) et la Phase BT ( $I \approx 0,05$ ). Cette transition est

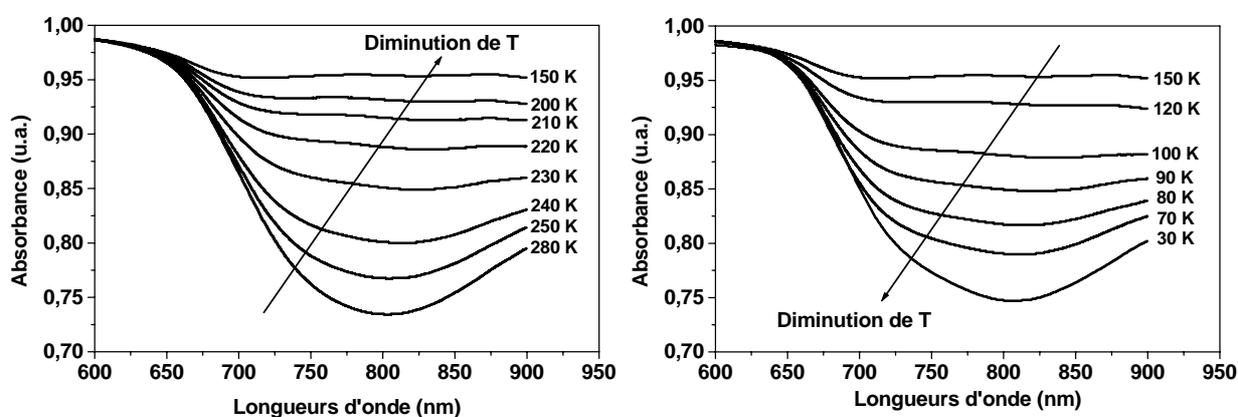


**Figure II.20 :** Evolution de la réflectivité du composé  $\text{Fe}_4\text{Co}_4$  observée à  $\lambda = 800 \text{ nm}$

associée à un transfert électronique thermo-induit, déjà observé lors des études structurales et spectroscopiques. On caractérise ainsi la propriété thermochrome du composé. A plus basses températures, on observe une deuxième modification (2) entre la Phase BT et la Phase PI ( $I \approx 0,27$ ). Cette augmentation de l'intensité lumineuse réfléchie correspond à une population par la lumière d'un état métastable. Le comportement photochrome du composé  $\text{Fe}_4\text{Co}_4$  est ici

mis en évidence. Lors de la remontée en température, la Phase PI est conservée jusqu'à 100 K, avant d'observer une rapide diminution du signal (3) au profit de la Phase stable BT. Notons également qu'en dessous de 160 K, une boucle LITH apparaît, due à la compétition entre la population de l'état métastable par la lumière et sa relaxation activée thermiquement. Le retour vers la Phase HT s'effectue lors de la transition (4) au dessus de 200 K en l'absence d'une boucle d'hystérèse thermique.

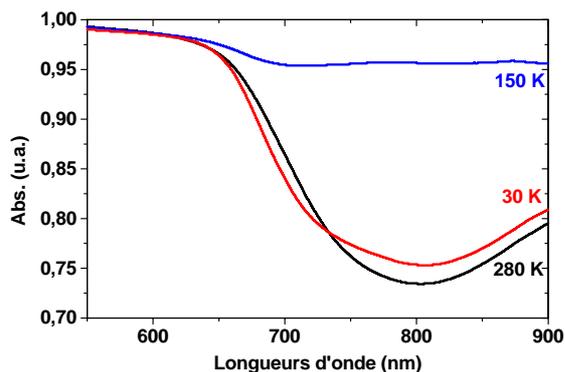
En complément des mesures de réflectivité, l'enregistrement des spectres d'absorption à différentes températures permet de rendre compte de l'évolution des propriétés optiques du composé. La **Figure II.21** rapporte l'évolution des spectres d'absorption à différentes températures, dans la zone des hautes températures ( $T > 200$  K) et dans la zone des basses températures correspondant à l'apparition sous irradiation de la Phase PI ( $T < 200$  K).



**Figure II.21:** Evolution des spectres d'absorption du composé  $Fe_4Co_4$  à différentes températures lors des transitions (1) et (2)

Les spectres d'absorption enregistrés dans la gamme 600-900 nm montrent une évolution constante en fonction de la température. Lors de la descente en température, on observe deux régimes différents. De 280 K à 150 K, une bande d'absorption, autour de 800 nm, apparaît progressivement. Puis, en dessous de la température de 150 K, la bande disparaît pour retrouver un spectre d'absorption à 30 K similaire à celui enregistré à la température ambiante.

Au bilan de l'étude des propriétés optiques, deux phénomènes sont observés lors de la descente en température, une première variation du signal due à un effet thermique et définie à  $T = 230$  K, et une deuxième variation due aux effets cumulés de la température et de la lumière. La dépendance en température des spectres d'absorption montre que l'état piégé s'obtient par irradiation dans la bande d'absorption centrée à 800 nm, comme cela est résumé sur la **Figure II.22**.



**Figure II.22:** Spectres d'absorption du composé  $Fe_4Co_4$  à différentes températures :  
280 K : Phase HT  
150 K : Phase BT  
30 K : Phase PI

Cependant, à la vue des analyses structurales et magnétiques, un problème apparaît dans ce composé. Le suivi en température de la structure semble montrer une transition totale avec le passage entre une phase constituée de  $(Fe^{III}_{BS})_4(Co^{II}_{HS})_4$  et une phase à plus basses températures constituée de  $(Fe^{II}_{BS})_4(Co^{III}_{BS})_4$ . Par contre, les mesures magnétiques présentent une transition thermique incomplète aux alentours de 230 K. Les différences observées sur les propriétés peuvent s'expliquer par un vieillissement du composé. Les analyses structurales ont été effectuées immédiatement après prélèvement d'un cristal depuis la solution mère, alors que les études optiques et magnétiques ont été faites sur une poudre microcristalline laissée à l'air durant plusieurs jours. La perte des molécules de solvant (DMF et eau) peut jouer un rôle dans les processus de transfert de charge.

Avant de poursuivre les études photomagnétiques et la caractérisation des états métastables par magnétométrie, il serait intéressant de bien identifier les états thermodynamiquement stables (Phase HT et BT). La prochaine partie est consacrée à l'étude d'un nouvel échantillon pour lequel la perte de molécules de solvant est minimisée. L'objectif est de caractériser le composé cristallin solvaté.

### **II.2.3. Caractérisations magnétiques et optiques de cristaux du composé $Fe_4Co_4$**

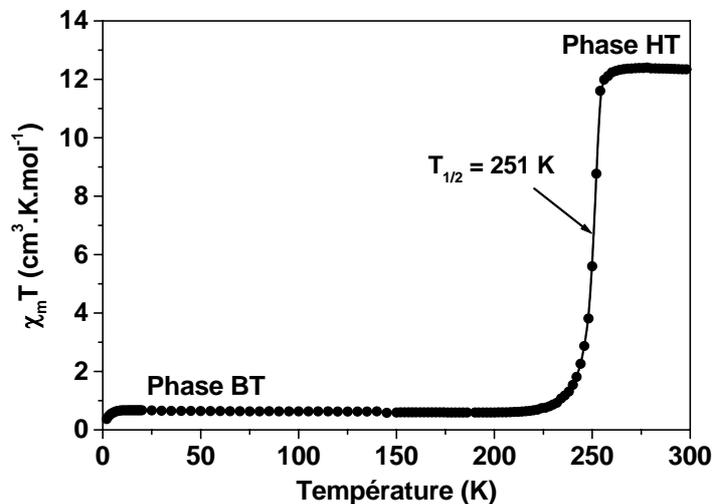
De nouvelles études optiques et magnétiques ont été effectuées sur des cristaux obtenus par filtration depuis la solution mère et laissés à l'air pour séchage rapide d'une durée maximale de 1 minute. Le composé est alors immédiatement placé à basse température pour l'étude des propriétés optiques et magnétiques ( $T = 200$  K) afin de minimiser les pertes de molécules de solvant.

### II.2.3.1. études des propriétés magnétiques (Groupe de R. Clérac)

Les mesures magnétiques sur ce nouvel échantillon ont été effectuées au CRPP. 23,08 mg d'échantillon sont placés immédiatement après filtration dans un sac plastique hermétique, puis introduits directement dans la cavité du magnétomètre à 200 K. La cavité d'analyse n'est purgée qu'après stabilisation du système à cette température afin d'éviter toute perte du solvant. Ensuite, l'échantillon est refroidi à 1,8 K.

La **Figure II.23** représente l'évolution en température du produit  $\chi_m T$  du composé  $Fe_4Co_4$  enregistrée, sous un champ magnétique de 1 T, de 1,8 K à 300 K.

A température ambiante (Phase HT), la valeur du produit  $\chi_m T$  est de  $12,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , en bon accord avec la présence de quatre ions  $Fe^{3+}$  et quatre ions  $Co^{2+}$ , comme déjà décrit sur



**Figure II.23:** Evolution du produit  $\chi_m T$  en fonction de la température pour le composé cristallin  $Fe_4Co_4$

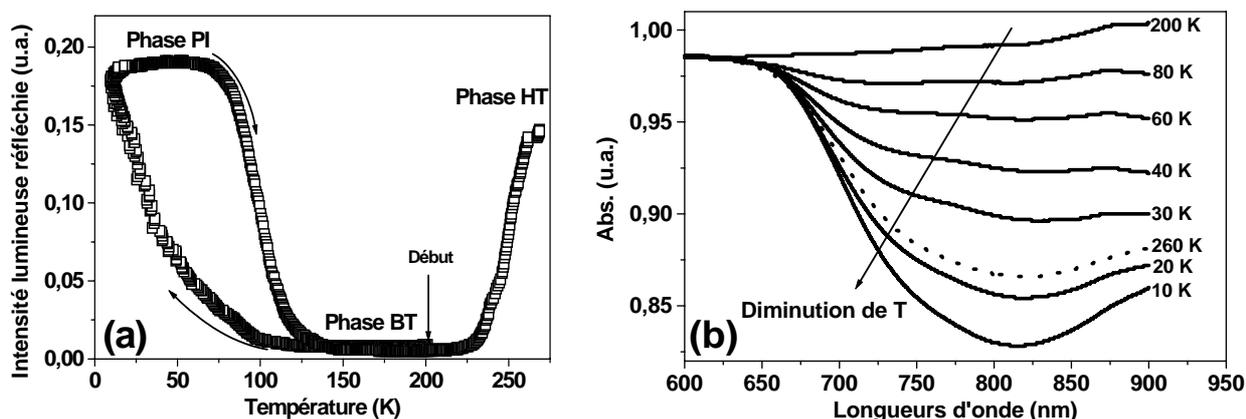
l'échantillon précédent. Le produit  $\chi_m T$  reste constant de la température ambiante jusqu'à 263 K, température à laquelle le signal magnétique décroît rapidement vers une valeur de  $0,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 200 K (Phase BT). Cette décroissance abrupte est associée à la transition structurale mentionnée au paragraphe II.2.1 [19]. On peut ainsi définir la température de transition de spin thermique à  $T_{1/2} = 251 \text{ K}$ .

La transition observée est complète avec le passage entre une phase paramagnétique, constituée d'unités  $Co^{II}_{HS}-NC-Fe^{III}_{BS}$  aux alentours de la température ambiante, et une phase diamagnétique aux plus basses températures, constituée d'unités  $Co^{III}_{BS}-NC-Fe^{II}_{BS}$ . En dessous de 200 K, le signal reste quasi-constant et décroît jusqu'à une valeur de  $0,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 1,85 K. Un signal paramagnétique résiduel ( $\approx 4 \%$ ) est observé aux basses températures. Il est attribué à des ions  $Fe^{III}_{BS}$  et  $Co^{II}_{HS}$  qui n'ont pas subi la transition. Ceci peut s'expliquer soit par un piégeage partiel par trempe thermique (descente en température trop rapide), soit par la présence de défauts au sein de la structure, générant des inhomogénéités locales dans la sphère de coordination des ions métalliques.

Une descente en température a également été effectuée afin de vérifier la réversibilité du processus. Le comportement est identique, et il n'y a pas apparition d'hystérèse thermique.

### II.2.3.2. études des propriétés optiques

Pour les mesures optiques, l'échantillon est introduit, immédiatement après filtration et le plus rapidement possible, dans l'enceinte d'analyse à la température de 200 K. Dans un premier temps, nous sondons l'évolution de la réflectivité lors de la descente en température jusqu'à 10 K, puis, lors d'un réchauffement jusqu'à 260 K.



**Figure II.24 :** *a- Evolution de la réflectivité en fonction de la température pour  $\lambda = 800$  nm  
b- Evolution des spectres d'absorption enregistrés lors de la descente en température entre  
200 K et 10 K. Comparaison avec le spectre d'absorption enregistré à 260 K.*

La **Figure II.24a** représente la dépendance en température de la réflectivité à la longueur d'onde spécifique de 800 nm. Les résultats obtenus sur ce nouvel échantillon sont assez proches de ceux observés précédemment. Deux conversions apparaissent avec l'existence de 3 états différents. A basse température, la transition entre la Phase BT et PI s'accompagne de l'ouverture d'une boucle LITH ; l'état métastable photo-induit est conservé jusqu'à la température  $T = 70$  K avant de présenter un déclin rapide pour atteindre complètement la Phase BT à 140 K.

La similitude des résultats se retrouve également sur la dépendance en température des spectres d'absorption du composé, représentés sur la **Figure II.24b**. On suit l'évolution d'une bande d'absorption, centrée autour de 800 nm. En dessous de 200 K, la bande disparaît progressivement pour obtenir, à 20 K, un spectre d'absorption similaire à celui enregistré à 260 K. Notons que la légère différence en intensité entre les spectres d'absorption enregistrés à 10 K et à 260 K s'explique facilement par une conversion incomplète à 260 K entre la Phase BT et HT.

Le premier point confirmé par ces mesures de réflectivité est la présence de deux états différents : le premier (Phase BT) est un état très sombre, très absorbant dans les gammes spectrales visible et IR, et le second (Phase HT) est moins absorbant dans la région IR. De plus, les spectres optiques de l'état métastable (Phase PI) sont similaires à ceux de la Phase

HT observée au-delà de 260 K. Ce résultat nous indique que la photo-conversion, en surface de l'échantillon, est totale.

Les études optiques menées sur ce composé nous ont renseigné sur la possibilité d'obtenir, à basse température un état métastable photo-induit, les études par RX sur la possibilité de piéger un état métastable semblable à la Phase HT. La littérature répertorie également de nombreux exemples de matériaux tels que les composés à transition de spin [20] ou des analogues du bleu de Prusse [3 ; 21] qui présentent des états métastables générés par trempe thermique.

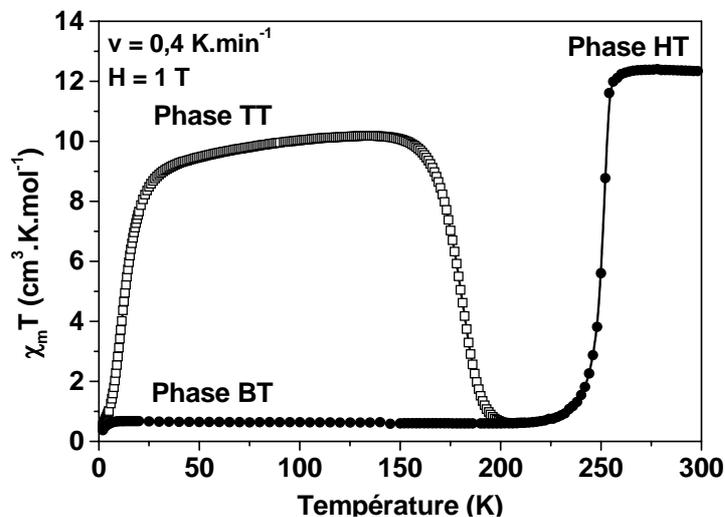
Dans la partie qui suit, nous nous sommes attachés à l'étude, par caractérisation magnétique, des états métastables piégés à basse température soit par trempe thermique, soit par irradiation lumineuse.

### II.2.3.3. caractérisations magnétiques des états métastables

Les mesures ont été réalisées au CRPP à l'aide d'un magnétomètre à SQUID sous un champ magnétique constant.

- *Obtention par trempe thermique*

Expérimentalement, l'état piégé par trempe thermique a été étudié en introduisant 23,08 mg d'échantillon, confiné dans un sac plastique hermétique, directement dans la cavité d'analyse du magnétomètre à très basses températures. Le signal magnétique est mesuré après la trempe en augmentant la température à la vitesse de 0,4 K.min<sup>-1</sup>. La **Figure II.25** montre l'évolution du produit  $\chi_m T$  en fonction de la température après trempe thermique à 5 K.



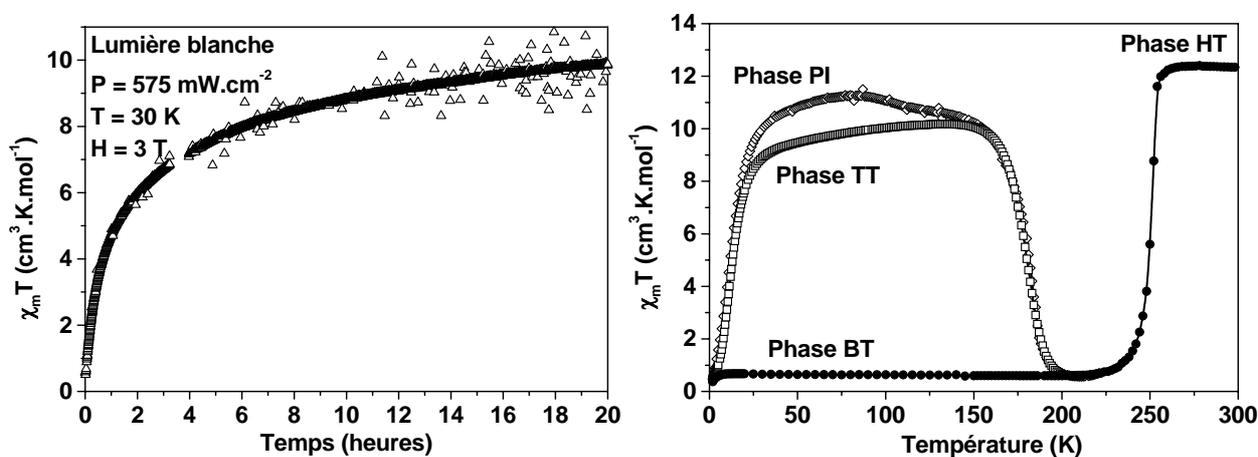
**Figure II.25 :** Evolution du produit  $\chi_m T$  en fonction de la température pour le composé  $Fe_4Co_4$ .

Enregistrement après descente lente (●); après trempe thermique à 5 K, notée Phase TT (□)

Plusieurs trempes ont été effectuées à différentes températures, 100, 5 et 2 K. Même après la trempe la plus rapide et l'utilisation de la température la plus basse possible, on n'obtient pas 100 % de Phase HT piégée. La trempe la plus efficace, c'est-à-dire celle conduisant au pourcentage de piégeage de la Phase HT le plus important, est obtenue à 2 ou 5 K avec plus de 80 % de Phase HT piégée ( $\chi_m T_{(140\text{ K})} / \chi_m T_{(300\text{ K})} = 10,2 / 12,7 \approx 0.8$ ). De 50 K à 150 K, la phase métastable « Trempe Thermiquement » (notée Phase TT) présente un signal magnétique à peu près constant avec  $9,5\text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} < \chi_m T < 10,2\text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Au-delà de 150 K, le signal chute rapidement pour retrouver, à 200 K, la Phase BT ( $0,6\text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Cette forte décroissance rend compte de la perte de l'état métastable piégé par trempe thermique au profit de l'état thermodynamiquement stable. Notons également qu'en dessous de 50 K, le composé présente une forte diminution du signal magnétique pour atteindre  $0,3\text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 2 K. Cette diminution du signal est attribuée à des interactions antiferromagnétiques intermoléculaires attendues pour des paires  $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{HS}}\text{-Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$ , d'après le modèle de Kahn et Brillat.

• *Obtention par effet LIESST*

Les mesures de photomagnétisme ont été réalisées sur une fine couche de composé cristallin (1,25 mg) déposée sur une pastille en Teflon. Le signal magnétique est mesuré en augmentant la température à la vitesse de  $0,4\text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ .



**Figure II.26 :** *a- Cinétique de population de la Phase PI du composé  $\text{Fe}_4\text{Co}_4$   
b- Evolution du produit  $\chi_m T$  en fonction de la température  
Enregistrement dans l'obscurité (●) ; Population de la Phase PI (Δ) ; Phase PI (◇)*

Les mesures optiques ont prouvé la possibilité d'observer la conversion à basse température entre une Phase BT et PI en utilisant une irradiation lumineuse. La **Figure II.26a** montre l'évolution du produit  $\chi_m T$  en fonction du temps lorsque l'échantillon est soumis à une irradiation en lumière blanche à T = 30 K. Le produit  $\chi_m T$  évolue de  $0,57\text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  avant

éclairé jusqu'aux alentours de  $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  après 20 heures d'irradiation. L'irradiation est alors stoppée et le signal magnétique est enregistré tous les degrés jusqu'à 200 K.

La **Figure II.26b** présente l'évolution de la Phase PI en fonction de la température. Le comportement magnétique est assez semblable à celui décrit pour la Phase TT. On retrouve, à basse température, pour  $T < 50 \text{ K}$  des interactions antiferromagnétiques intermoléculaires. Lorsque la température augmente, le signal magnétique de la Phase PI se stabilise entre 10 et  $11 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , avant de rapidement relaxer vers la Phase BT à 200 K.

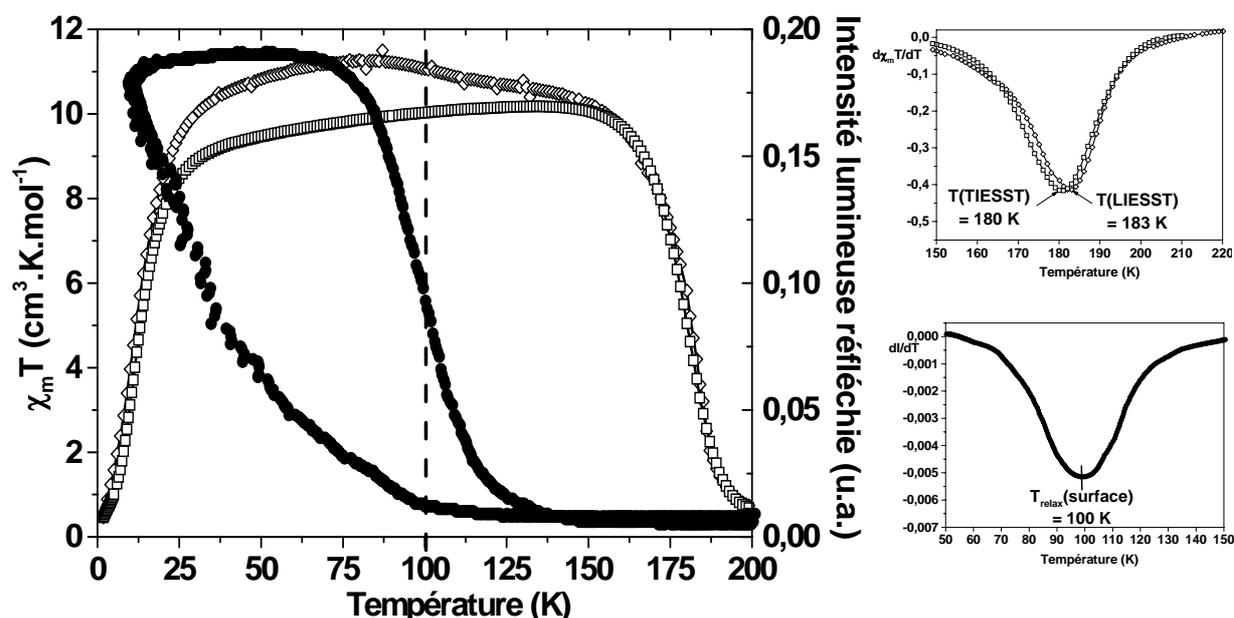
Cependant, nous observons une différence entre les deux Phases PI et TT dans la gamme de températures 85 - 140 K. En effet, à 85 K, le composé présente dans la Phase PI un produit  $\chi_m T = 11,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  supérieur au signal enregistré dans la Phase TT. Le signal magnétique diminue alors lentement pour retrouver, à 150 K, la même valeur  $\chi_m T$  et un comportement en température identique à la Phase TT. La comparaison entre les propriétés optiques, sondées en surface (réflectivité), et magnétiques, sondées dans le volume (magnétométrie), permet d'apporter des éléments de réponses à ces différences entre les Phases PI et TT.

- *Comparaison des états trempé et photo-induit*

La **Figure II.27** présente la comparaison entre les études optiques et magnétiques. Une première remarque assez surprenante concerne les températures de relaxation des phases métastables ( $T(\text{LIESST}) = 183 \text{ K}$  et  $T_{\text{relax}}(\text{surface}) = 100 \text{ K}$ ) observées par magnétométrie et par réflectivité (*encart Figure II.27*). En effet, on devrait observer une température de relaxation par réflectivité supérieure à celle obtenue par magnétométrie, comme c'est le cas pour les analogues de bleu de Prusse décrits précédemment. Par la technique de la réflectivité l'irradiation lumineuse permanente ainsi que la vitesse de balayage en température plus rapide permettent la stabilisation de l'état photo-induit. Pour expliquer ces différences entre les mesures optiques et magnétiques, une hypothèse peut être faite en examinant en détail les Phases PI et TT obtenues par magnétométrie.

Entre 50 et 150 K, les Phases PI et TT présentent un comportement différent. La Phase TT montre une réponse magnétique plus ou moins constante aux alentours de  $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , tandis que la Phase PI montre une réponse magnétique supérieure, avec une relaxation lente et partielle du signal. Cette relaxation, observée dans la gamme de températures 85 - 140 K par magnétométrie, correspond en fait à celle observée par réflectivité aux alentours de  $T_{\text{relax}}(\text{surface}) = 100 \text{ K}$ . Or, en réflectivité, nous sondons les variations à la surface du matériau et, par conséquent, la relaxation observée dans cette gamme de températures est celle des couches supérieures du matériau. Par la réflectivité nous ne pouvons pas observer les couches inférieures. On peut donc assumer que les mesures de photomagnétisme présentent, aux alentours de 100 K, la relaxation des couches en surface du matériau.

Le comportement des Phases TT et PI devient alors sensiblement identique aux températures supérieures ( $T > 150$  K). Une rapide diminution du produit  $\chi_m T$  est observée pour atteindre à 200 K la Phase BT. On définit par ailleurs les températures de relaxation de chacune des phases comme un minimum de la dérivée du produit  $\chi_m T$  par rapport à la température (**Figure II.27**). Les températures de relaxation obtenues sont très proches et telles que pour la Phase PI,  $T(\text{LIESST}) = 183$  K, et pour la Phase TT,  $T(\text{TIESST}) = 180$  K. Cette décroissance du signal est attribuée à la relaxation dans le volume des couches phototransformées. Ces résultats suggèrent que la relaxation de la Phase PI se déroule dans un premier temps en surface du matériau puis dans le volume à des temps plus longs.

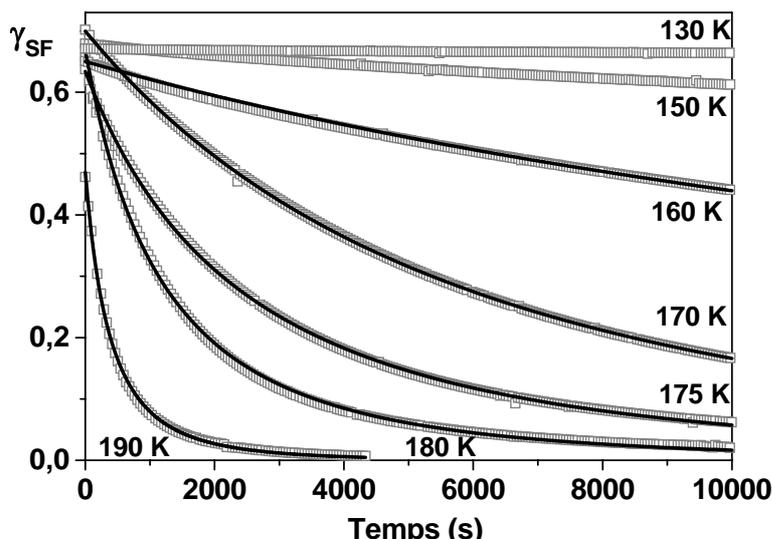


**Figure II.27:** Comparaison entre les mesures effectuées sur le composé  $\text{Fe}_4\text{Co}_4$  par magnétométrie : Phase PI ( $\diamond$ ) et Phase TT ( $\square$ ), et par réflectivité ( $\bullet$ )

Dans la suite, nous nous sommes intéressés à la relaxation de l'état métastable, obtenu par tremp thermique, vers l'état stable.

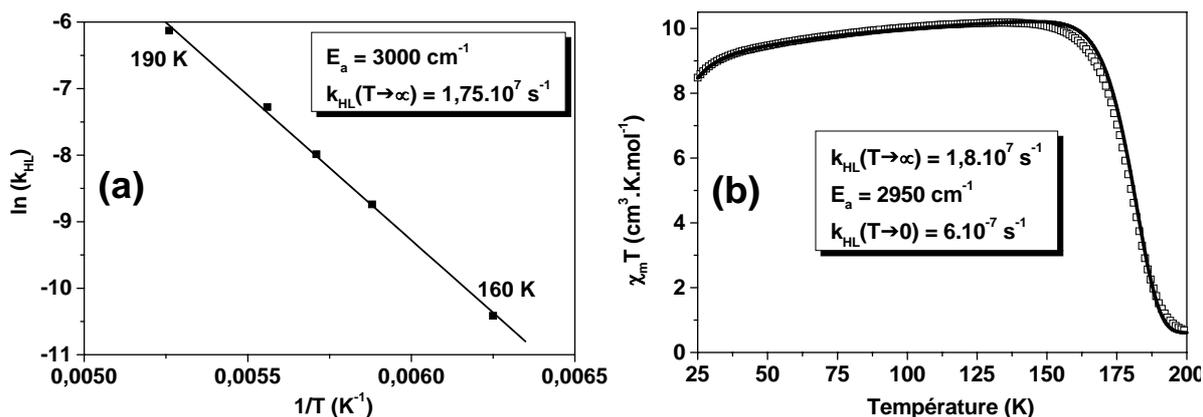
#### II.2.3.4. études de la relaxation de la Phase TT

Afin d'étudier la relaxation de la Phase TT, nous introduisons 23,08 mg d'échantillon, confiné dans un sac plastique hermétique, directement dans la cavité d'analyse du magnétomètre à 100 K, puis l'enceinte d'analyse est portée jusqu'à la température à laquelle nous voulons observer la relaxation. La relaxation magnétique est représentée sur la **Figure II.28** sous la forme  $\gamma_{\text{SF}}$  en fonction du temps, défini au paragraphe II.1.3.3.



**Figure II.28:** Cinétiques de relaxation à différentes températures de la Phase TT pour le composé  $Fe_4Co_4$  : (□) Points expérimentaux ; (—) Paramétrages des courbes

Les cinétiques de relaxation se présentent sous la forme de déclin monoexponentiels. Comme attendu, la relaxation s'accélère avec une augmentation de la température. Le paramétrage des courbes par un modèle d'exponentielle simple nous permet d'extraire les paramètres thermodynamiques qui régissent la relaxation. La limite entre la zone d'activation thermique et la zone à effet tunnel est estimée pour  $T = 150$  K. La constante de relaxation dans cette zone est  $k_{HL}(T \rightarrow 0) < 3.10^{-5} s^{-1}$ . La **Figure II.29a** représente la loi d'Arrhénius rendant compte de l'énergie d'activation du système, qui permet la simulation de la courbe d'enregistrement du T(TIESST) (**Figure II.28b**).



**Figure II.29:** a- Loi d'Arrhénius établie à partir des constantes de relaxation déterminées expérimentalement à différentes températures.  
b- Simulation de la courbe d'enregistrement du T(TIESST)

**Chapitre II : Etudes de matériaux construits à partir  
de la brique hexacyanoferrate et de l'ion Co**

---

La régression linéaire dans la zone activée thermiquement donne les paramètres suivants :

	$k_{HL}(T \rightarrow 0) (s^{-1})$	$k_{HL}(T \rightarrow \infty) (s^{-1})$	$E_a (cm^{-1})$
$Fe_4Co_4$	$3 \cdot 10^{-5}$	$(1,0 < 1,7 < 3,0) \cdot 10^7$	$3000 \pm 70$

Les paramètres obtenus nous permettent de simuler l'expérience du T(LIESST). La simulation reproduit avec un très bon accord l'évolution en température du signal magnétique. Les interactions magnétiques sont modélisées par la fonction mathématique  $\chi_m T(mag)^i$ . Nous avons ajusté les paramètres thermodynamiques, tout en restant dans les barres d'erreur déterminées, afin de reproduire au mieux l'expérience. Dans ce cluster, l'absence de défaut et de lacune permet une bonne reproduction de l'expérience à l'aide d'un modèle prenant en compte l'approximation en champ moyen. Le couple de paramètres  $k_{HL}(T \rightarrow \infty) = 1,8 \cdot 10^7 s^{-1}$  et  $E_a = 2950 cm^{-1}$  permet l'obtention de matériaux présentant une température limite de photo-inscription  $T(LIESST) = 183 K$ .

---

<sup>i</sup>  $\chi_m T(mag) = -13,7 + 2,12e^{-T/81,5} + 22,25e^{-T/7}$

## II.3 Comparaisons Réseaux/Molécules Fe-Co

Grâce aux études menées dans ce chapitre, il est possible de comparer les paramètres thermodynamiques obtenus pour les différents composés. Les relaxations ajustées pour les deux analogues de bleu de Prusse et le cluster Fe<sub>4</sub>Co<sub>4</sub> permettent d'extraire les deux paramètres E<sub>a</sub> et k<sub>HL</sub>(T→∞). Ceux déterminés pour le composé Rb<sub>2</sub> sont discutables à cause d'un taux de population de la Phase PI incomplet (50 %). Cependant pour les composés Na<sub>2</sub> et Fe<sub>4</sub>Co<sub>4</sub>, de très faibles écarts sont observés sur les constantes de relaxation k<sub>HL</sub>(T→∞). Elles sont comparables, de l'ordre de 10<sup>7</sup> s<sup>-1</sup>. Les variations du comportement en température des phases piégées s'expliquent alors par le paramètre d'énergie d'activation, E<sub>a</sub>. Les paramètres E<sub>a</sub>, k<sub>HL</sub>(T→∞) et les températures T(LIESST) sont récapitulés dans le **Tableau II.4**.

	k <sub>HL</sub> (T→∞) (s <sup>-1</sup> )	E <sub>a</sub> (cm <sup>-1</sup> )	T(LIESST)
Rb <sub>2</sub>	2.10 <sup>5</sup>	1280	97 K
Na <sub>2</sub>	1,5.10 <sup>7</sup>	2160	130 K
Fe <sub>4</sub> Co <sub>4</sub>	1,8.10 <sup>7</sup>	2950	183 K

**Tableau II.4:** Récapitulatif des paramètres thermodynamiques E<sub>a</sub> et k<sub>HL</sub>(T→∞) et des températures T(LIESST) pour les composés Rb<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub> et Fe<sub>4</sub>Co<sub>4</sub>

Le paramètre E<sub>a</sub> représente la barrière énergétique séparant les deux puits de potentiels correspondant aux deux états. On peut ainsi relier les températures de photo-inscription T(LIESST) aux valeurs obtenues pour les énergies E<sub>a</sub>. On constate qu'une augmentation de l'énergie d'activation va dans le sens d'une stabilisation de la phase piégée, l'énergie à fournir doit être plus importante pour observer la relaxation. L'augmentation de la température T(LIESST) découle ainsi d'un jeu subtil entre constante de relaxation et énergie d'activation. A partir de ces paramètres, on peut également calculer la durée de vie, τ, des phases piégées à une température donnée, d'après l'**Equation II.7**. On obtient ainsi à 150 K une durée de vie de 63 secondes pour le composé Na<sub>2</sub> et une durée de vie de 51 heures pour le composé Fe<sub>4</sub>Co<sub>4</sub>.

**Equation II.7**      $\tau = \frac{1}{k_{HL}(T)}$      avec      $k_{HL}(T) = k_{HL}(T \rightarrow \infty)e^{\frac{-E_a}{k_B T}}$

Par conséquent, d'après les durées de vie estimées, le cluster Fe<sub>4</sub>Co<sub>4</sub> est plus efficace pour conserver l'information photo-inscrite que les réseaux étudiés ici.

Pour expliquer ce fait particulièrement important, dans les deux types de composés, les états métastables sont générés par un processus moléculaire (le transfert d'électron) et imposent des modifications structurales importantes sur l'ion Co. Du fait de la rigidité du

**Chapitre II : Etudes de matériaux construits à partir  
de la brique hexacyanoferrate et de l'ion Co**

---

réseau, quand une paire Fe/Co est transformée, elle entraîne ses voisines par des effets élastiques. La coopérativité dans ces systèmes accélère les processus de relaxation.

Le composé  $\text{Fe}_4\text{Co}_4$  est constitué de clusters qui sont bien isolés les uns des autres. La relaxation d'un de ces clusters n'a que peu d'influence sur ses proches voisins. L'information est transmise par des liaisons intermoléculaires, contrairement aux analogues de bleu de Prusse présentant des interactions intramoléculaires

## **II.4 Conclusions**

Nous avons étudié lors de ce chapitre, des composés construits à partir de briques hexacyanoferrates servant de ponts à des ions métalliques Co : des réseaux 3D et un composé moléculaire. Pour la première fois, un composé moléculaire de structure connue, a été décrit comme présentant des propriétés de transfert électronique thermo- et photocontrôlables, comparables aux réseaux 3D. Des états métastables ont ainsi été obtenus dans les 2 familles de matériaux. Dans les composés de nature polymérique, l'obtention de phases métastables montre l'établissement d'un ordre ferrimagnétique [14], alors que le composé moléculaire montre la présence d'interactions antiferromagnétiques intermoléculaires [19].

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à la stabilité thermique des états piégés. Alors que dans le cluster moléculaire  $\text{Fe}_4\text{Co}_4$  une trempe thermique du matériau permet de piéger un état métastable, un tel effet n'est pas observé dans les analogues du bleu de Prusse. Ceci est à mettre en relation avec une plus grande stabilité des états métastables dans le cas du cluster. En effet, les durée de vie des états métastables estimées précédemment à 150 K sont telles que, pour le réseau  $\text{Na}_2$  une minute est nécessaire à la relaxation de l'état piégé, alors que pour le cluster la durée de vie est de plus de 2 jours. Il a ainsi été montré que la molécule est plus « performante » que les réseaux pour retenir l'information photo-inscrite. La plus grande flexibilité de la molécule lui permet de subir les modifications structurales nécessaires au transfert de charge sans perturber ses voisines trop éloignées. Néanmoins, dans le composé moléculaire étudié ici, bien que la transition de spin thermique s'effectue en l'absence d'hystérèse, elle reste cependant abrupte. Des interactions intermoléculaires, dues à des liaisons H ou bien à des interactions de type Van der Waals, peuvent être à l'origine du caractère abrupt du phénomène.

Il serait alors intéressant d'édifier des systèmes encore plus isolés. Des travaux en ce sens sont faits dans le groupe de S. Holmes, en utilisant des ligands très encombrés pour voir s'il est possible de maintenir les états métastables à des températures encore supérieures.

## Références

- [1] N. Moritomo, F. Nakada, H. Kamioka, T. Hozumi, S.-I. Ohkoshi, *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 214110
- [2] N. Shinamoto, S.-I. Ohkoshi, O. Sato, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 678
- [3] S. Gawali-Salunke, F. Varret, I. Maurin, C. Enachescu, M. Malarova, K. Boukheddaden, E. Codjovi, H. Tokoro, S.-I. Ohkoshi, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 8251
- [4] A. Bleuzen, V. Escax, J.-P. Itié, P. Münsch, M. Verdaguer, *C.R. Chimie* **2003**, 6, 343
- [5] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 235
- [6] C. Cartier dit Moulin, F. Villain, A. Bleuzen, M.-A. Arrio, P. Saintavit, C. Lomenech, V. Escax, F. Baudelet, E. Dartyge, J.-J. Gallet, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6653
- [7] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds 4<sup>th</sup> Edition* **1986**, Ed. John Wiley
- [8] O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science* **1996**, 272
- [9] V. Escax-Bastet, *Thèse de doctorat*, Université de Paris VI **2002**
- [10] A. Desaix, O. Roubeau, J. Jeftic, J.G. Haasnoot, K. Boukheddaden, E. Codjovi, J. Linares, M. Noguès, F. Varret, *Eur. Phys. J. B* **1998**, 6, 183
- [11] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J.A.K. Howard, A.E. Goeta, D. Chasseau, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4432
- [12] O. Kahn, *Molecular Magnetism* **1993**, Ed. VCH
- [13] O. Sato, Y. Einaga, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, L11
- [14] A. Bleuzen, C. Lomenech, V. Escax, F. Villain, F. Varret, C. Cartier dit Moulin, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6648
- [15] G. Chastanet, *Thèse de doctorat*, Université de Bordeaux I **2002**
- [16] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 268
- [17] D. Li, S. Parkin, G. Wang, G.T. Yee, A.V. Prosvirin, S.M. Holmes, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4903
- [18] D. Li, S. Parkin, G. Wang, G.T. Yee, R. Clérac, W. Wernsdorfer, S.M. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4214
- [19] D. Li, R. Clérac, O. Roubeau, E. Harté, C. Mathonière, R. Le Bris, S.M. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 252
- [20] a- M. Marchivie, P. Guionneau, J.-F. Létard, D. Chasseau, J.A.K. Howard, *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, 65, 17 ; b- V. Legrand, S. Pillet, C. Carbonera, M. Souhassou, J.-F. Létard, P. Guionneau, C. Lecomte, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 36, 5693 ; c- A. Goujon, B. Gillon, A. Debede, A. Cousson, A. Gukasov, J. Jeftic, G. McIntyre, F. Varret, *Phys. Rev. B* **2006**, 73, 10
- [21] J.-H. Park, F. Frye, N.E. Anderson, D.W. Pajerowski, Y.D. Huh, D.R. Talham, M.W. Miesel, *Journal of Magnetism and Magnetic Material* **2007**, 310, 1458

# **Chapitre III**

## **Etudes de matériaux construits à partir de la brique octacyanotungstate et de l'ion Co**

<b>III.1 Synthèses, analyses structurales et caractérisations optiques et magnétiques des composés octacyanotungstes</b>	<b>102</b>
III.1.1. Etudes structurales des composés CoW et Co <sub>3</sub> W <sub>2</sub> (groupe de S.-I. Ohkoshi)	102
III.1.2. Synthèses et caractérisations des poudres CoW et Co <sub>3</sub> W <sub>2</sub>	105
III.1.3. Résumé des études magnétiques : comparaison des deux systèmes.	107
<b>III.2 Propriétés électroniques. Différentes techniques pour observer une phase métastable piégée à basse température</b>	<b>109</b>
III.2.1. Etudes des propriétés optiques par réflectivité hélium	109
III.2.2. Apport de la spectroscopie Raman dans l'étude des composés type octacyanométallates (LCC).	111
III.2.3. Etudes en température de la structure cristalline du composé CoW par diffraction neutronique sur poudre	116
III.2.4. Comportement en température des phases métastables obtenues dans les composés CoW et Co <sub>3</sub> W <sub>2</sub> par magnétométrie SQuID	122
<b>III.3 Conclusions aux différentes caractérisations des composés</b>	<b>127</b>
<b>Références</b>	<b>128</b>



### *Chapitre III : Etudes de matériaux construits à partir de la brique octacyanotungstate et de l'ion Co*

---

Nous allons aborder, au cours de ce chapitre, l'étude d'une autre famille de composés présentant le phénomène CTIST, la famille des octacyanométallates.

A ce jour, seuls deux composés construits à partir d'un précurseur octacyanométallate sont connus pour présenter un tel phénomène. Les études menées par le groupe japonais de S.-I. Ohkoshi ont été décrites dans le Chapitre 1. Elles rapportent les structures et les analyses structurales de ces deux composés mais également le caractère thermo- et photochrome de ces matériaux. Cependant, aucune étude n'apporte d'indications sur la relaxation d'états métastables obtenus à basse température après irradiation. Notre objectif est d'étudier de manière détaillée ces états métastables et en particulier les phénomènes de relaxation.

Dans une première partie, nous proposons de caractériser les états métastables, obtenus par trempe thermique et/ou irradiation lumineuse dans ces deux composés, à l'aide de techniques spectroscopiques et structurales en fonction de la température. Puis, dans une seconde partie, nous cherchons à décrire, et cela pour la première fois dans cette famille de composés, la relaxation des états métastables.

## III.1 Synthèses, analyses structurales et caractérisations optiques et magnétiques des composés octacyanotungstes

### III.1.1. Etudes structurales des composés CoW et Co<sub>3</sub>W<sub>2</sub> (groupe de S.-I. Ohkoshi)

En 2003 et 2006, Ohkoshi et coll. publient la synthèse et la caractérisation de deux composés obtenus à partir d'une brique [W(CN)<sub>8</sub>]<sup>3-</sup>, d'un sel de cobalt(II) et de ligands dérivés de la pyridine : la 3-cyanopyridine pour le composé noté par la suite CoW et la pyrimidine pour le composé noté Co<sub>3</sub>W<sub>2</sub> (**Tableau III.1**) [1 ; 2].

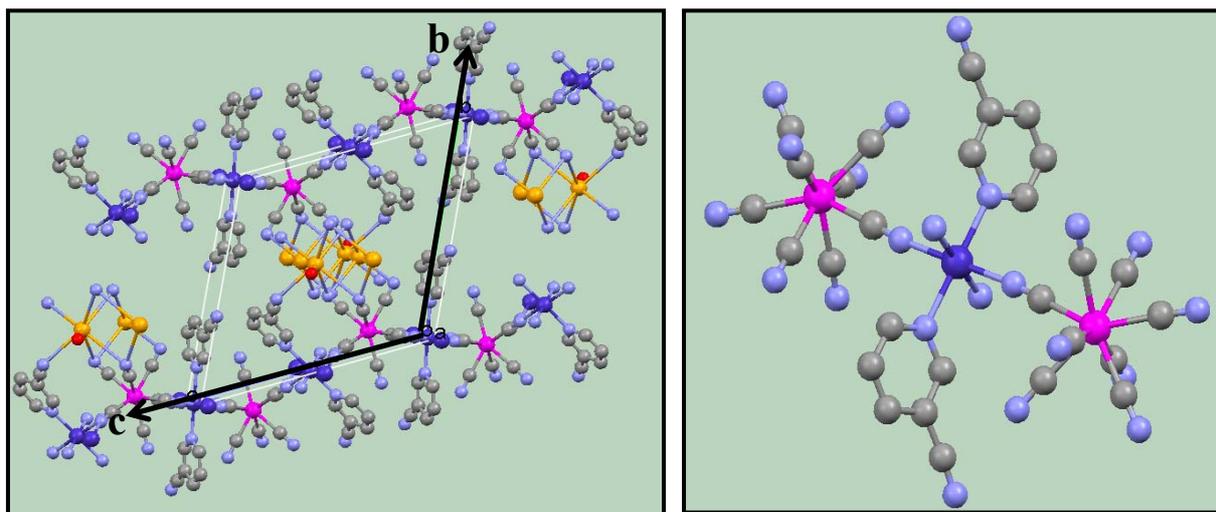
Nous rappelons ici les analyses structurales de ces deux composés.

Formule brute	CsCoWC <sub>20</sub> N <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O	Co <sub>3</sub> W <sub>2</sub> C <sub>32</sub> N <sub>24</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub>	
Notation	CoW	Co <sub>3</sub> W <sub>2</sub>	
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	810,07	1389,23	
Couleur du cristal	Rouge	Rouge	
Température (K)	298	296	
Symétrie cristalline	Triclinique	Monoclinique	
Groupe d'espace	P $\bar{1}$	P2 <sub>1</sub> /n	
Multiplicité (Z)	2	2	
Forme du composé	Cristal	Cristal	Poudre
a (Å)	7,2979(7)	7,179(2)	7,5758(12)
b (Å)	13,937(3)	14,634(5)	13,875(2)
c (Å)	14,381(3)	22,134(7)	22,230(4)
α (deg)	116,30(1)	90,0	90,0
β (deg)	90,02(1)	91,121(14)	95,709(7)
γ (deg)	96,97(1)	90,0	90,0
V (Å <sup>3</sup> )	1299,2(4)	2324,9(13)	2325,1(18)
Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	2,071	1,984	1,943

**Tableau III.1:** Données cristallographiques des composés CoW et Co<sub>3</sub>W<sub>2</sub> obtenues à température ambiante [1-3]

- Le composé CoW se présente sous la forme d'un réseau bidimensionnel adoptant une symétrie triclinique et le groupe d'espace P $\bar{1}$  (**Figure III.1**). A température ambiante, ce système est formé de plans au sein desquels il existe une alternance entre des entités [W(CN)<sub>8</sub>] et des ions Co. Entre ces plans viennent s'insérer un atome de césium et une

molécule d'eau. Les plans sont constitués d'une succession d'atomes W, entourés par 8 ligands CN dont 4 sont terminaux et les 4 autres pontants à des atomes Co. La sphère de coordination de Co est complétée par deux azotes issus du cycle pyridine du ligand 3-CNpy, assurant ainsi une symétrie octaédrique. Des études structurales complémentaires (EXAFS) ont mis en évidence la présence d'une transition de phase en température [4]. Les états électroniques de ces différentes phases ont pu être établis. A température ambiante, la phase est constituée de paires paramagnétiques  $\text{Co}^{\text{II}}(3d^7, \text{HS}, S = 3/2)\text{-NC-W}^{\text{V}}(5d^1, S = 1/2)$  alors que des paires diamagnétiques  $\text{Co}^{\text{III}}(3d^6, \text{BS}, S = 0)\text{-NC-W}^{\text{IV}}(5d^2, S = 0)$  apparaissent à basse température.



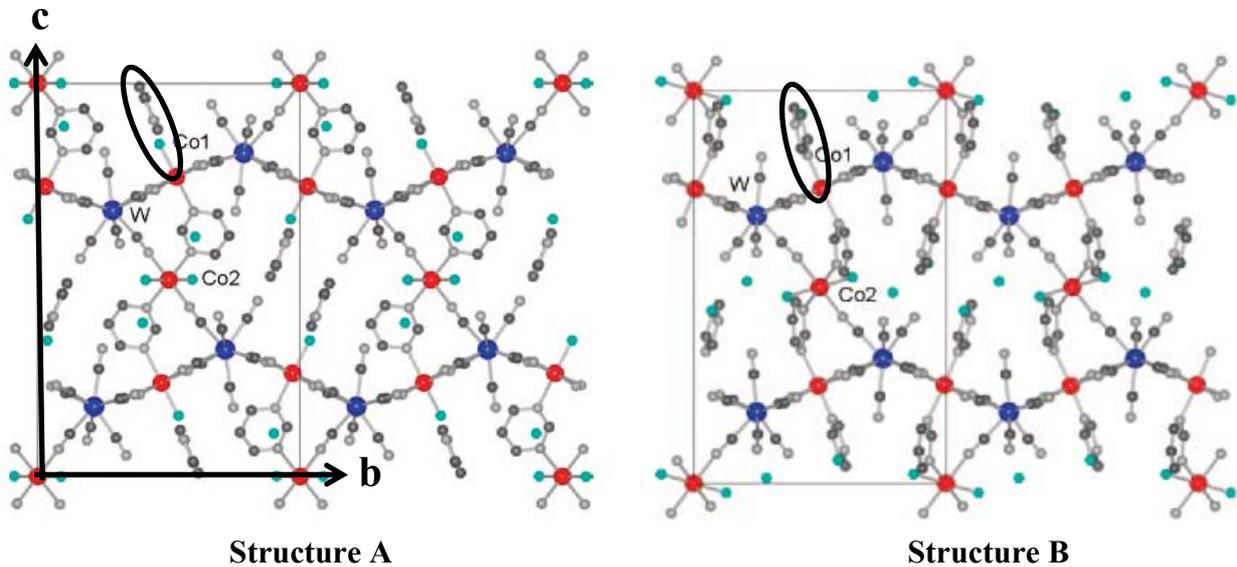
**Figure III.1 :** Représentation du composé  $\text{CoW}$

(●) W ; (●) Co ; (●) N ; (●) Cs ; (●) C ; (●) O

Pour plus de clarté les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés

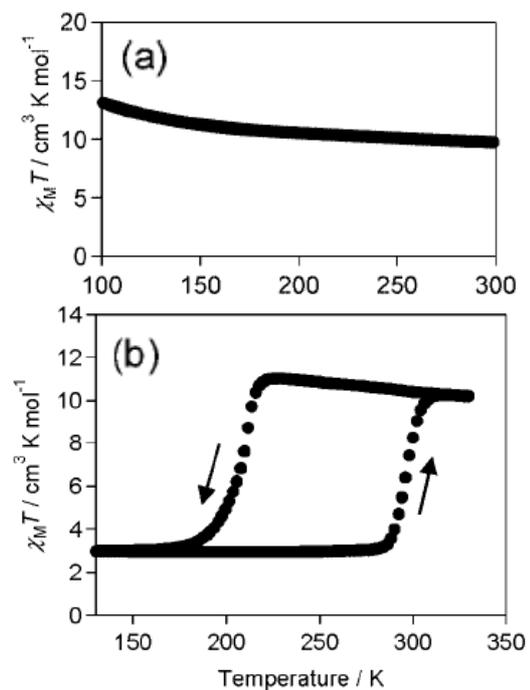
● Concernant le composé  $\text{Co}_3\text{W}_2$ , deux structures cristallines ont été établies (**Tableau III.1**). En effet, il s'avère que le composé, dans sa forme cristalline et dans sa forme poudre, présente deux structures distinctes que nous appellerons structure A et structure B (**Figure III.2**). Le groupe d'espace est identique dans les deux cas (symétrie monoclinique,  $\text{P2}_1/\text{n}$ ) mais les paramètres de maille sont différents. Pour les deux structures, l'unité asymétrique est constituée d'une entité  $[\text{W}(\text{CN})_8]$ , d'un site Co1 et d'un site Co2 avec un taux d'occupation de 50 %. Le site Co2 est coordonné à deux atomes N issus des ponts CN, deux atomes N provenant du cycle aromatique de la pyrimidine et à deux atomes O de molécules d'eau. L'environnement est alors le suivant :  $\text{Co2N}_4\text{O}_2$ . Concernant le site Co1, il est coordonné dans les deux cas à quatre atomes N issus des ponts CN et un atome N provenant de la pyrimidine. La distinction entre les deux structures se fait sur la dernière position du site Co1. Pour la structure A déterminée à partir du cristal, le site Co1 est lié à un atome O provenant d'une molécule d'eau. La structure B a été déterminée à partir de la poudre par la méthode d'affinement de Rietveld [2], la sixième position est occupée par un atome N de la pyrimidine. Les environnements sont alors les suivants :  $\text{Co1N}_5\text{O}_1$  (cristal) et  $\text{Co1N}_6$  (poudre). Cette différence de l'environnement du site Co1 a une influence importante sur les propriétés

électroniques du matériau. Au final, le réseau 3D peut être vu comme une succession de plans, constitués des entités  $[W(CN)_8]$  et des sites Co1, et connectés entre eux par les sites Co2 grâce au ligand pyrimidine.



**Figure III.2 :** Représentation du composé  $Co_3W_2$  dans sa forme cristalline (A) et poudre (B)  
(●) W ; (●) Co ; (●) N ; (●) C ; (●) O  
pour plus de clarté les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés

En effet, l'équipe japonaise a effectué des mesures magnétiques sur le composé  $Co_3W_2$  pour les deux structures (**Figure III.3**) [2]. Ils ont alors mis en évidence que le composé de structure A ne présente pas de transition de phase, avec un signal  $\chi_m T$  quasi-constant lors de l'étude en température et une valeur proche de  $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  à température ambiante. Au contraire, le composé de structure B montre une transition de phase. Aux alentours de l'ambiante, la valeur  $\chi_m T \approx 10 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  est identique à celle obtenue pour le composé cristallin. Puis, à basse température, une nouvelle phase magnétique est obtenue avec une valeur  $\chi_m T = 3 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . La raison pour laquelle le cristal ne présente pas de transition ainsi que les valeurs de susceptibilité obtenues peuvent s'expliquer à l'aide des structures cristallographiques établies et de l'environnement proche des sites Co.



**Figure III.3:** Etudes magnétiques ( $H_{dc} = 0,5 \text{ T}$ ) effectuées sur le composé  $Co_3W_2$  sous forme de cristal (a) et sous forme de poudre (b) [2]

Dans le composé de structure A, les deux sites Co1 et Co2 ont, dans leur sphère de coordination, au moins un atome d'oxygène provenant d'une molécule d'eau. La présence d'un oxygène abaisse la force du champ de ligand imposé au métal et a pour conséquence de stabiliser les ions  $\text{Co}^{2+}$  dans un état HS sur l'ensemble de la gamme de températures. Ceci est en accord avec les valeurs  $\chi_m T$  à température ambiante pour trois ions  $\text{Co}^{2+}$  ( $3d^7$ , HS,  $S = 3/2$ ) et deux ions  $\text{W}^{5+}$  ( $5d^1$ ,  $S = 1/2$ ) sans interaction entre eux.

Dans le composé de structure B, la phase à température ambiante est identique à celle décrite pour le composé de structure A, où tous les ions Co sont au degré d'oxydation +II et dans un état HS. Mais, à basse température, une transition a lieu pour mener à une phase ayant une valeur  $\chi_m T = 3 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Au même titre que pour le composé CoW, la transition s'explique suivant le phénomène CTIST par un transfert de charge entre deux paires d'ions Co et W, pour donner à basse température des paires diamagnétiques  $\text{Co}^{\text{III}}$  ( $3d^6$ , BS,  $S = 0$ ) -  $\text{NC-W}^{\text{IV}}$  ( $5d^2$ ,  $S = 0$ ). La valeur du produit  $\chi_m T$  correspond à un seul centre  $\text{Co}^{2+}$  (HS) : l'unique site Co2. En effet, ce centre métallique possède dans sa sphère de coordination deux oxygènes diminuant la force du champ de ligand ; l'ion ne subit pas de transition : il reste dans son état HS. Les deux sites Co1 sont alors les seuls à subir la transition car la force du champ de ligand, imposée par les 4 groupements NC et les deux ligands pyrimidine, est suffisante pour observer le passage entre les deux états de spin.

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes intéressés aux deux composés CoW et  $\text{Co}_3\text{W}_2$  obtenus sous forme de poudre et présentant une transition entre deux états électroniques.

## **III.1.2. Synthèses et caractérisations des poudres CoW et $\text{Co}_3\text{W}_2$**

### III.1.2.1. synthèses

Nous avons synthétisé les deux composés  $\text{Cs}_3[\{\text{Co}(3\text{-CNpy})_2\}\{\text{W}(\text{CN})_8\}] \bullet \text{H}_2\text{O}$  (CoW) et  $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2 \bullet 4\text{prm} \bullet 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Co}_3\text{W}_2$ ) sous forme de poudre selon les protocoles publiés [1 ; 2]. Ils ont été obtenus à partir du précurseur  $\text{Cs}_3[\text{W}(\text{CN})_8] \bullet 2\text{H}_2\text{O}$ , brique dans laquelle l'ion métallique est au degré d'oxydation +V. La synthèse consiste en un ajout d'une solution aqueuse de sel de cobalt  $\text{CoCl}_2 \bullet 2\text{H}_2\text{O}$  et d'un ligand, 3-cyanopyridine pour CoW et pyrimidine pour  $\text{Co}_3\text{W}_2$ , à une solution aqueuse de  $\text{Cs}_3[\text{W}(\text{CN})_8] \bullet 2\text{H}_2\text{O}$ . Les quantités molaires sont adaptées pour les deux synthèses avec un rapport  $\text{Co}/\text{W} = 1$  et  $3\text{-CNpy}/\text{Co} = 2$  pour le composé CoW, alors que pour obtenir  $\text{Co}_3\text{W}_2$  les rapports introduits sont  $\text{Co}/\text{W} = 3/2$  et  $\text{prm}/\text{Co} = 2$ . Les analyses élémentaires, les pourcentages massiques calculés ainsi que les

*Chapitre III : Etudes de matériaux construits à partir  
de la brique octacyanotungstate et de l'ion Co*

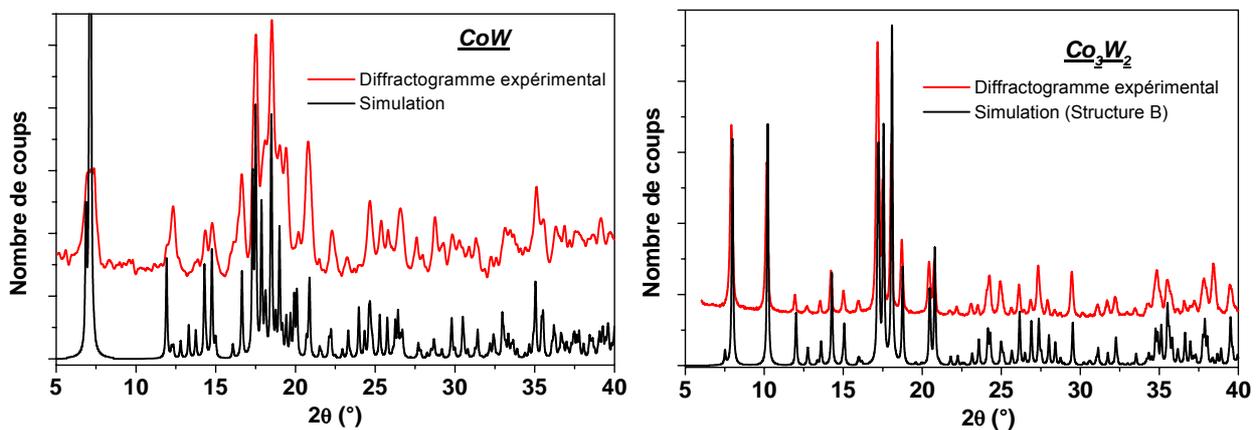
formules chimiques de ces deux composés sont reportés dans le **Tableau III.2**. Les analyses élémentaires conduisent à la stoechiométrie attendue pour les deux composés.

Composé	Cs (non dosé)	Co	W	C	N	H	O (non dosé)
<b>CoW</b>	Formule proposée: Cs[ {Co(3-CNpy) <sub>2</sub> } {W(CN) <sub>8</sub> } ]•H <sub>2</sub> O						
% exp.	-	-	-	29.33	21.01	1.23	-
(calculé)	(16.40)	(7.27)	(22.69)	(29.65)	(20.75)	(1.24)	(1.98)
<b>Co<sub>3</sub>W<sub>2</sub></b>	Formule proposée: Co <sub>3</sub> [W(CN) <sub>8</sub> ] <sub>2</sub> •4pm•6H <sub>2</sub> O						
% exp.	-	12.56	25.17	27.26	23.04	1.78	-
(calculé)	-	(12.73)	(26.47)	(27.67)	(24.2)	(2.03)	(6.91)

**Tableau III.2 :** Analyses élémentaires et formules chimiques proposées pour les composés CoW et Co<sub>3</sub>W<sub>2</sub>

### III.1.2.2. études par diffraction de RX

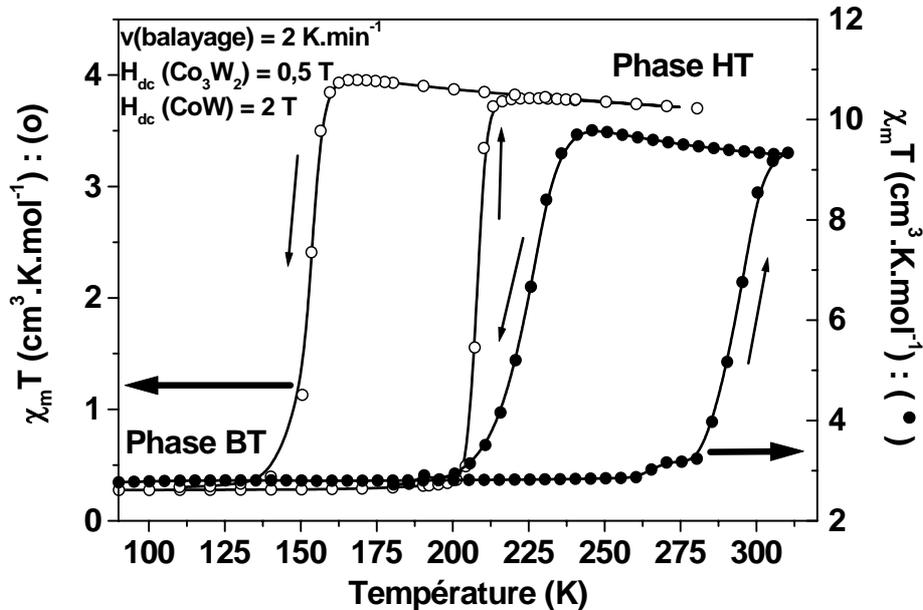
La **Figure III.4** présente les diffractogrammes sur poudre des composés CoW et Co<sub>3</sub>W<sub>2</sub>. Les diffractogrammes expérimentaux montrent un bon accord avec les diffractogrammes simulés à partir des structures établies par le groupe de S.-I. Ohkoshi. Les poudres synthétisées adoptent les structures attendues pour ces réseaux 2D et 3D. Le composé Co<sub>3</sub>W<sub>2</sub> adopte la structure cristallographique B établie à partir de sa forme poudre.



**Figure III.4 :** Comparaison entre les diffractogrammes simulés à partir des structures et les diffractogrammes sur poudre des composés CoW et Co<sub>3</sub>W<sub>2</sub> enregistrés à température ambiante.

### **III.1.3. Résumé des études magnétiques : comparaison des deux systèmes.**

Nous avons effectué des études magnétiques sur les deux composés synthétisés précédemment. L'objectif est de décrire les boucles d'hystérèses thermiques attendues pour ces composés. L'évolution en température du produit  $\chi_m T$  est représentée sur la **Figure III.5**.



**Figure III.5 :** Etude en température du produit  $\chi_m T$  des composés  $\text{CoW}$  (○) et  $\text{Co}_3\text{W}_2$  (●)

Le comportement magnétique des deux composés est similaire à celui décrit dans la littérature. Ils présentent deux phases magnétiques différentes lors des variations en température. Aux alentours de la température ambiante, la Phase HT est constituée de paires paramagnétiques  $\text{Co}^{\text{II}}(3d^7, \text{HS}, S = 3/2) - \text{W}^{\text{V}}(5d^1, S = 1/2)$  alors qu'aux plus basses températures la Phase BT est majoritairement constituée de paires diamagnétiques  $\text{Co}^{\text{III}}(3d^6, \text{BS}, S = 0) - \text{W}^{\text{IV}}(5d^2, S = 0)$ . Cependant, pour les deux composés, la valeur du signal magnétique de la Phase BT n'est pas nulle, comme attendu pour des systèmes entièrement diamagnétiques. Pour le composé  $\text{Co}_3\text{W}_2$ , le signal magnétique  $\chi_m T = 2,85 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  provient d'un ion  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})$  alors que, pour le composé  $\text{CoW}$ , le produit  $\chi_m T$  de l'ordre de  $0,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  est un résidu de paires paramagnétiques estimé à 7 %.

Les transitions thermiques observées, entre les Phases BT et HT, s'effectuent avec ouverture d'une boucle d'hystérèse. Ces hystérèses sont enregistrées avec une vitesse de balayage en température de  $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ . Le composé  $\text{CoW}$  présente une hystérèse de largeur  $\Delta T = 55 \text{ K}$ , définie par les températures  $T_{1/2}$ , pour lesquelles il existe 50 % de Phase BT et 50 % de Phase HT, lors de la descente  $T_{1/2}(\text{down}) = 153 \text{ K}$  et lors de la montée en température  $T_{1/2}(\text{up}) = 208 \text{ K}$ . Le composé  $\text{Co}_3\text{W}_2$  présente également une hystérèse ( $\Delta T = 70 \text{ K}$ ) mais décalée vers des températures plus élevées,  $T_{1/2}(\text{down}) = 225 \text{ K}$  et  $T_{1/2}(\text{up}) = 295 \text{ K}$ . Cette

### *Chapitre III : Etudes de matériaux construits à partir de la brique octacyanotungstate et de l'ion Co*

---

hystérèse est le signe de l'existence de phénomènes coopératifs au sein de ces deux réseaux 2D (CoW) et 3D (Co<sub>3</sub>W<sub>2</sub>) [5 ; 6].

On peut avancer une explication sur le décalage de l'hystérèse. Dans le composé 2D, aucune liaison directe n'est établie entre les plans au sein desquels s'effectue le transfert de charge. Par contre, dans le réseau 3D des liens plus forts existent car les plans sont connectés entre eux par des atomes de Co (site Co2). Ces derniers sont à la fois liés aux atomes de W des plans via des ponts CN mais également aux atomes de Co (site Co1) via le ligand pyrimidine. L'architecture de ce réseau lui confère ainsi une rigidité plus importante que le composé CoW.

La partie suivante est dédiée à l'étude de la photosensibilité de ces composés octacyanotungstates.

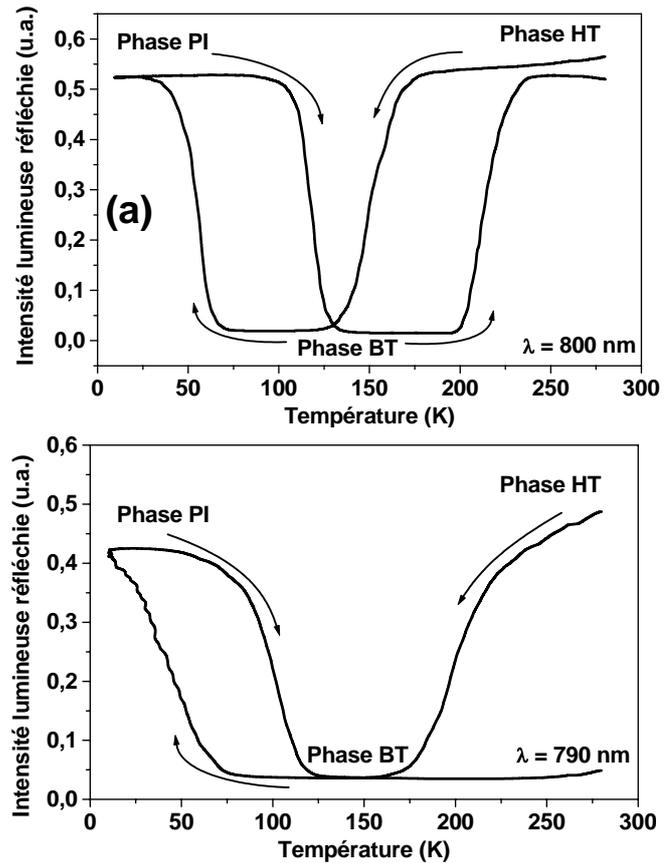
## III.2 Propriétés électroniques. Différentes techniques pour observer une phase métastable piégée à basse température

### III.2.1. Etudes des propriétés optiques par réflectivité hélium

Les propriétés optiques ont été suivies par la technique de réflectivité. La **Figure III.6** représente la variation en température de l'intensité lumineuse réfléchie à une longueur d'onde spécifique. Le comportement optique des deux composés  $\text{CoW}$  et  $\text{Co}_3\text{W}_2$  est proche de celui décrit dans le chapitre précédent pour les composés construits à partir d'hexacyanoferrates.

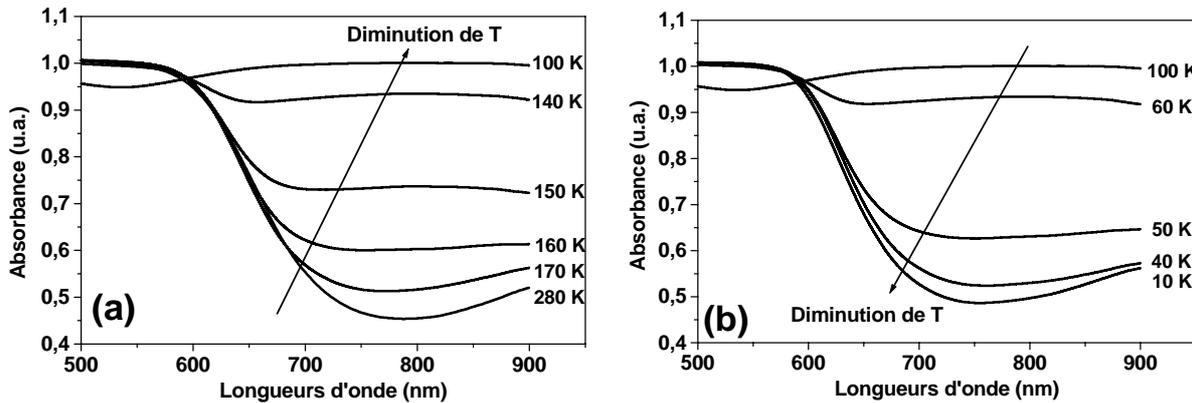
Aux hautes températures, une boucle d'hystérèse thermique, correspondant à la propriété thermochrome des composés, est observée entre une Phase BT et HT. Les températures de transition observées sont similaires à celles relevées lors de l'étude des propriétés magnétiques. Par conséquent, ces transitions sont d'origine thermique. Notons que, pour le composé  $\text{Co}_3\text{W}_2$ , la boucle d'hystérèse n'est pas refermée car la gamme de températures étudiée est limitée à 280 K.

Aux basses températures, une deuxième boucle d'hystérèse apparaît avec l'obtention d'une nouvelle phase photo-induite, notée Phase PI. Cette Phase, inexistante lors de l'étude magnétique, est caractéristique du comportement photochrome des échantillons. La lumière permet d'obtenir dans ces deux échantillons une phase métastable à basse température. Notons également que l'intensité lumineuse réfléchie dans la Phase PI et HT est identique et par conséquent, la photo-conversion Phase BT  $\rightarrow$  Phase PI est quantitative à la surface des échantillons.



**Figure III.6 :** Evolution de la réflectivité des composés  $\text{CoW}$  (a) et  $\text{Co}_3\text{W}_2$  (b) en fonction de la température avec une vitesse de balayage  $v = 3 \text{ K.min}^{-1}$

Afin de bien caractériser la gamme spectrale permettant d'observer la transition photo-induite, les spectres d'absorption des composés  $\text{CoW}$  et  $\text{Co}_3\text{W}_2$  sont enregistrés à différentes températures. La **Figure III.7** rapporte l'évolution des spectres d'absorption du composé  $\text{CoW}$ , à différentes températures, dans la zone de la transition thermique (**Figure III.7a**) et dans la zone des basses températures correspondant à l'apparition sous irradiation de la Phase PI (**Figure III.7b**).



**Figure III.7 :** Evolution des spectres d'absorption du composé  $\text{CoW}$  à différentes températures lors des transitions thermique (a) et photo-induite (b)

A 280 K, le spectre se compose d'une large bande centrée à 550 nm ainsi que d'un épaulement apparaissant au-dessus de 800 nm. Lors de la descente en température jusqu'à 10 K, deux étapes sont à distinguer. Dans un premier temps, une bande d'absorption apparaît dans le proche infrarouge aux alentours de 800 nm jusqu'à atteindre un maximum à  $T = 100$  K. A cette température, l'échantillon se trouve dans sa Phase BT. Dans un second temps, la bande décroît jusqu'à 10 K, température à laquelle le spectre d'absorption est similaire à celui observé à 280 K. Pour obtenir une phase métastable PI à basse température, il est alors nécessaire d'irradier l'échantillon dans la bande d'absorption, centrée à 800 nm, caractéristique de la Phase BT.

L'évolution des propriétés optiques du composé  $\text{Co}_3\text{W}_2$  n'est pas représentée dans ce manuscrit mais un comportement similaire est observé avec l'apparition et la disparition progressive d'une bande d'absorption dans le proche infrarouge lors de la descente en température.

Les études menées par réflectivité apportent des informations sur l'obtention d'une phase métastable piégée à basse température. L'étude en température et sous irradiation permanente des composés, fait apparaître des différences entre les spectres d'absorption caractéristiques de chacune des Phases HT, BT et PI. La bande d'absorption dans la Phase BT

est attribuée à une bande de transfert de charge entre sites métalliques (MMCT). Une irradiation du composé dans cette bande permet de peupler la Phase PI.

### **III.2.2. Apport de la spectroscopie Raman dans l'étude des composés type octacyanométallates (LCC).**

L'étude des composés moléculaires par spectroscopie Raman a démontré tout son intérêt dans le cas des composés à conversion de spin [7]. Le changement d'état de spin a pour conséquence des variations dans la structure électronique du matériau ainsi que des variations de liaisons entre les sites métalliques et le ligand. Ces différences sont observables grâce à la signature spectroscopique de ces composés.

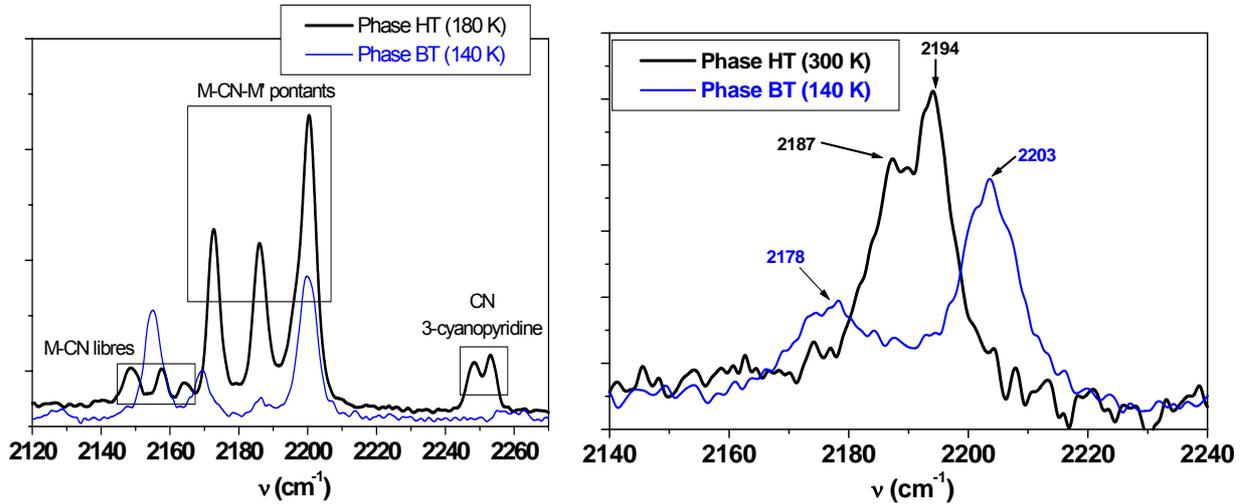
L'objectif de cette étude par microspectroscopie Raman est de pouvoir caractériser à basse température une phase métastable, obtenue par irradiation lumineuse ou par trempe thermique. L'environnement chimique des groupements CN ayant une forte influence sur la fréquence de vibration (formation de cyanures libres ou pontants, degrés d'oxydation des ions connectés) [8], l'étude présentée ci-après est centrée sur cette zone sensible d'énergie vibrationnelle. Les mesures ont été effectuées au cours d'un séjour dans l'équipe de Azzedine Bousseksou au LCC à Toulouse avec l'aide de Gabor Molnar et Nawel Ould Moussa. Les spectres Raman sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre couplé à un laser He-Ne ( $\lambda = 632$  nm), d'une caméra CCD permettant la prise de clichés photographiques et d'un cryostat à azote liquide.

#### **III.2.2.1 description des Phases stables BT et HT**

La première étape de l'étude est d'obtenir la signature spectroscopique des différentes Phases des composés CoW et Co<sub>3</sub>W<sub>2</sub>. Pour cela, un premier spectre est enregistré dans la Phase HT (180 K pour le composé CoW et 300 K pour Co<sub>3</sub>W<sub>2</sub>). Puis la température est abaissée, à une vitesse de 1 K.min<sup>-1</sup>, jusqu'à 140 K afin d'enregistrer un spectre dans la Phase BT (**Figure III.8**). Le composé Co<sub>3</sub>W<sub>2</sub> se présente sous la forme d'une fine poudre alors que le composé CoW est constitué de grains microcristallins aisément isolables (**Figure III.9**). Dans la Phase HT, ils sont de couleurs rouge ; ils deviennent verts dans la Phase BT.

- Pour le composé CoW, trois zones vibrationnelles apparaissent dans la Phase HT. Aux alentours de  $\nu = 2150$  cm<sup>-1</sup>, 3 pics sont attribués à la zone des cyanures libres (M-CN) ; à des énergies supérieures, 3 autres pics plus intenses sont caractéristiques des cyanures pontants (M-CN-M') et finalement un massif contenant deux pics apparaît vers  $\nu = 2250$  cm<sup>-1</sup>,

typique du groupement CN du ligand 3-CNpy [1]. La transition entre la Phase HT et BT apporte de nettes modifications au spectre. A 140 K, les trois zones énergétiques décrites précédemment sont affectées. Le massif de 3 pics observé pour les cyanures libres a laissé la place à un pic unique centré à  $2155\text{ cm}^{-1}$  ; le massif des cyanures pontants est toujours présent mais a fortement diminué en intensité ; les 2 pics caractéristiques des CN du ligand ont complètement disparu dans le bruit de fond.



**Figure III.8 :** Spectres Raman dans la Phases HT et BT pour des composés CoW (a) et  $\text{Co}_3\text{W}_2$  (b)

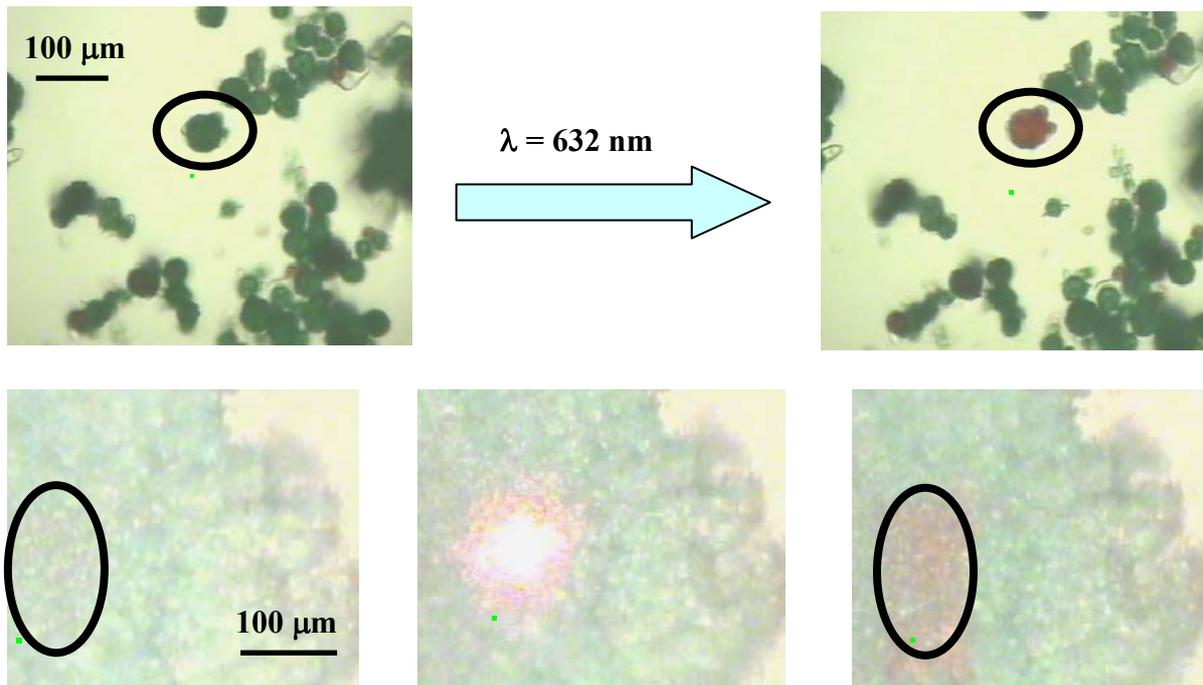
- Le composé  $\text{Co}_3\text{W}_2$  présente un spectre Raman moins bien résolu que le réseau 2D, CoW. Dans la Phase HT, deux pics apparaissent avec des énergies  $\nu = 2187$  et  $2194\text{ cm}^{-1}$ . Après la transition entre la Phase HT et BT, 2 pics sont toujours présents mais leur intensité est moindre et leur énergie de vibration a évolué de telle sorte que  $\nu = 2178$  et  $2203\text{ cm}^{-1}$ .

Ces premières mesures nous permettent de donner la signature spectroscopique des 2 phases stables existantes dans les réseaux 2D et 3D. Les études optiques ayant démontré l'existence de phases photo-induites, nous avons irradié les échantillons pour observer l'évolution des spectres Raman sous lumière.

### III.2.2.2 obtention de Phases métastables par irradiation lumineuse et par trempe thermique

Nous avons vu, dans les chapitres précédents, que des états métastables, pour les analogues du bleu de Prusse et des composés moléculaires, peuvent être obtenus à basse température par deux chemins d'accès différents : soit l'obtention d'une phase photo-induite (notée Phase PI) par irradiation lumineuse d'un échantillon depuis sa Phase BT, soit l'obtention d'une phase trempée thermiquement (notée Phase TT) en piégeant la Phase HT par un refroidissement très rapide depuis la température ambiante.

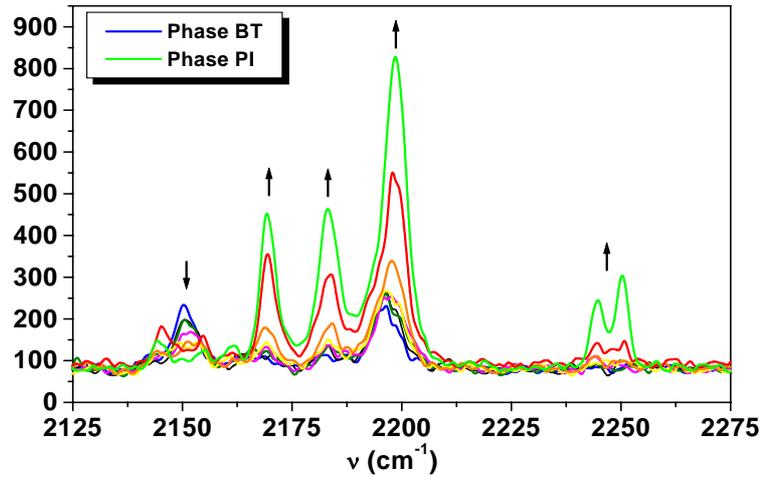
Pour mettre en œuvre l'expérience d'irradiation en spectroscopie Raman, les échantillons sont placés dans le cryostat puis la température est lentement abaissée jusqu'à 80 K, afin de ne pas piéger la Phase HT par un effet de trempe. La **Figure III.9** présente un cliché des composés CoW et Co<sub>3</sub>W<sub>2</sub> avant et après irradiation laser ( $\lambda = 632$  nm). Les deux composés de couleur verte à 80 K sont dans la Phase BT. Une zone de l'échantillon est alors choisie pour observer l'effet de l'irradiation sur les composés. Les études optiques ont montré l'obtention d'une phase photo-induite par une irradiation lumineuse dans la bande d'absorption, large et centrée vers 800 nm, caractéristique de la Phase BT.



**Figure III.9 :** Evolution sous irradiation laser ( $\lambda = 632$  nm) à 80 K des échantillons CoW (photos en haut) et Co<sub>3</sub>W<sub>2</sub> (photos en bas). Observation de la transition entre une Phase BT (verte) et une Phase PI (rouge)

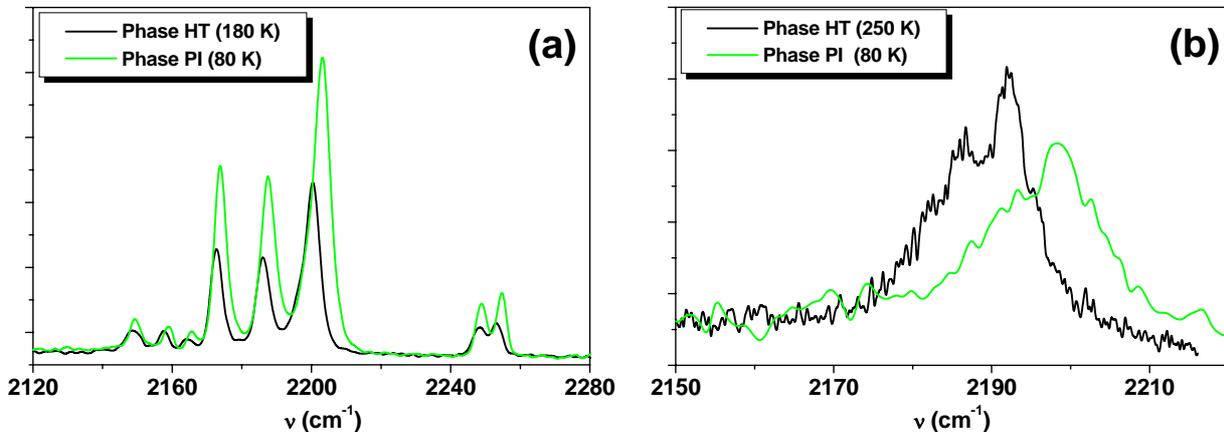
L'irradiation laser utilisée permet à la fois la collecte des spectres Raman et la photo-excitation des échantillons [9]. L'évolution temporelle du spectre Raman sous irradiation laser a pu être observée en ajustant les conditions d'enregistrement. Un grain du composé CoW (diamètre  $\approx 60$   $\mu\text{m}$ ) est choisi pour cette étude à  $T = 80\text{K}$ . Afin de ne pas peupler trop rapidement la Phase PI, la zone d'étude est limitée aux vibrations des cyanures et le temps d'acquisition à un seul spectre de 5 secondes (**Figure III.10**).

Le premier spectre enregistré (en bleu sur la **Figure III.10**) correspond bien à celui de la Phase BT. Une raie large est observée vers  $2150\text{ cm}^{-1}$  et 3 pics apparaissent entre  $2170$  et  $2200\text{ cm}^{-1}$ . Les spectres enregistrés par la suite, sous irradiation laser permanente, montrent une nette évolution du signal, avec notamment l'apparition d'un massif attribué au groupement CN du ligand 3-CNpy ( $\approx 2250\text{ cm}^{-1}$ ) ainsi que l'augmentation des 3 pics des CN pontants ( $2170$ ;  $2183$ ;  $2198\text{ cm}^{-1}$ ) et une diminution du pic des CN libres ( $\approx 2150\text{ cm}^{-1}$ ). Au bout d'une minute d'irradiation, le signal n'évolue plus. Le dernier spectre enregistré (en vert) est comparé à celui de la Phase HT. L'allure des spectres est parfaitement similaire, le nombre et l'intensité relative des pics sont conservés (**Figure III.11**). Un simple décalage en énergie est observé, ce qui peut être attribué à de la contraction thermique. La photo-conversion d'un grain de l'échantillon CoW est complète, comme en atteste la **Figure III.9**. Une expérience identique est menée sur le composé  $\text{Co}_3\text{W}_2$ . Les résultats obtenus sont comparables avec l'obtention à basse température d'une phase photo-induite et le passage d'une phase de couleur verte à une phase de couleur rouge. La Phase PI obtenue ne disparaît pas après l'arrêt de l'irradiation laser. Il est nécessaire d'augmenter la température au-delà de  $130\text{ K}$  afin d'observer le retour à la Phase stable BT.



**Figure III.10 :** Evolution temporelle des spectres Raman du composé CoW à  $T = 80\text{ K}$  sous irradiation lumineuse pendant 1 minute

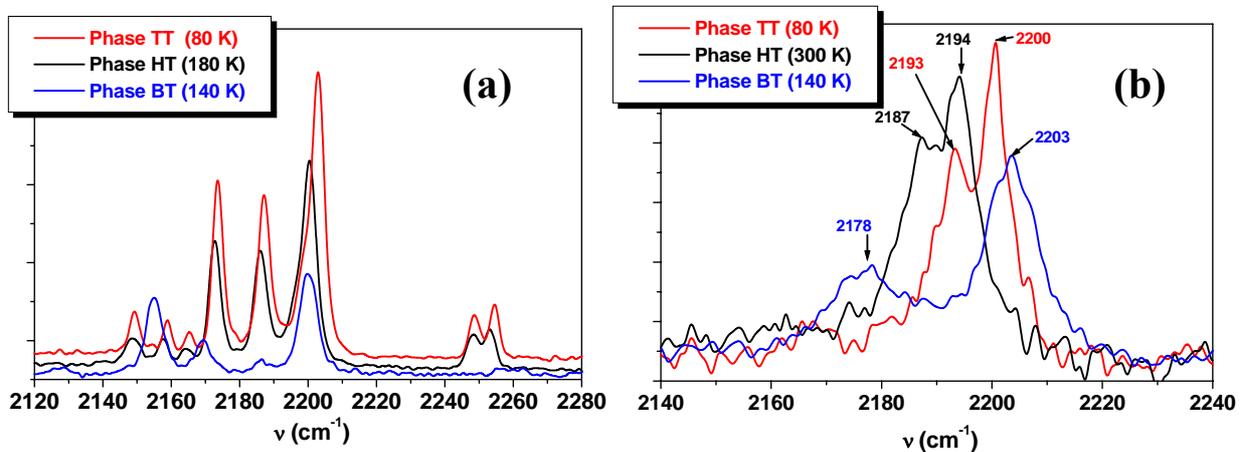
Les spectres caractéristiques des Phases PI et HT des deux composés sont représentés sur la **Figure III.11**.



**Figure III.11 :** Comparaison des Phases HT et PI des composés CoW (a) et  $\text{Co}_3\text{W}_2$  (b)

Cette première étude confirme les analyses effectuées par réflectivité. Les deux composés présentent une première transition gérée par la température entre une Phase HT et BT. La signature spectroscopique de ces composés n'évolue pas sous éclairage laser dans ces gammes de températures ( $T > 140$  K). La stabilisation de l'une ou l'autre phase n'est due qu'à un effet de la température. Une deuxième transition est observée aux basses températures ( $T = 80$  K). L'irradiation laser provoque des changements instantanés dans le spectre Raman des deux composés. L'obtention à basse température d'une phase métastable photo-induite est rendue possible par une irradiation dans la bande de transfert de charge ( $\lambda = 632$  nm). Cependant, l'irradiation laser utilisée servant à la fois à l'analyse Raman et à la photo-excitation dans la bande MMCT, les conditions d'étude à basse température doivent être ajustées pour observer l'influence de l'irradiation du laser sur l'échantillon.

Une autre voie pour obtenir une phase métastable à basse température est d'effectuer une trempe thermique. Les composés sont introduits dans le cryostat à température ambiante, puis la température est abaissée jusqu'à 80 K à la vitesse de  $30 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . Après la trempe thermique, une Phase TT est obtenue à 80 K et des spectres similaires à ceux enregistrés aux alentours de l'ambiante, c'est-à-dire dans la Phase HT, sont observés. La **Figure III.12** représente les différentes phases obtenues pour les deux composés CoW et  $\text{Co}_3\text{W}_2$ . Tout comme lors de l'expérience d'irradiation des composés dans leur Phase BT, un déplacement des pics vers des fréquences plus élevées apparaît, en accord avec la contraction thermique.



**Figure III.12 :** Spectres Raman caractéristiques des Phases HT, BT et TT pour les composés CoW (a) et  $\text{Co}_3\text{W}_2$  (b)

Au bilan de ces expériences, nous avons pu obtenir la signature spectroscopique des différentes phases existantes dans les composés CoW et  $\text{Co}_3\text{W}_2$ . La technique Raman nous permet de dissocier l'effet de la lumière et de la température. Ces matériaux présentent à la fois une transition thermique entre une Phase HT et BT ainsi qu'une transition photo-induite (ou thermo-induite) entre une Phase BT et PI (ou TT). De plus, à ces changements de spectres Raman, nous pouvons associer des changements de couleur du composé, comme attendu à la

vue des spectres d'absorption enregistrés en fonction de la température. Nous avons pu observer qu'un microcristal du composé CoW est totalement photo-transformé en moins d'une minute. Cependant, tout comme dans le cas de la technique de réflectivité, l'enregistrement des cinétiques de relaxation Phase PI → Phase BT est rendu impossible en spectroscopie Raman car la technique de collecte des spectres est basée sur une irradiation préalable du matériau. Il y a, par conséquent, compétition entre la population et la relaxation de la phase métastable piégée.

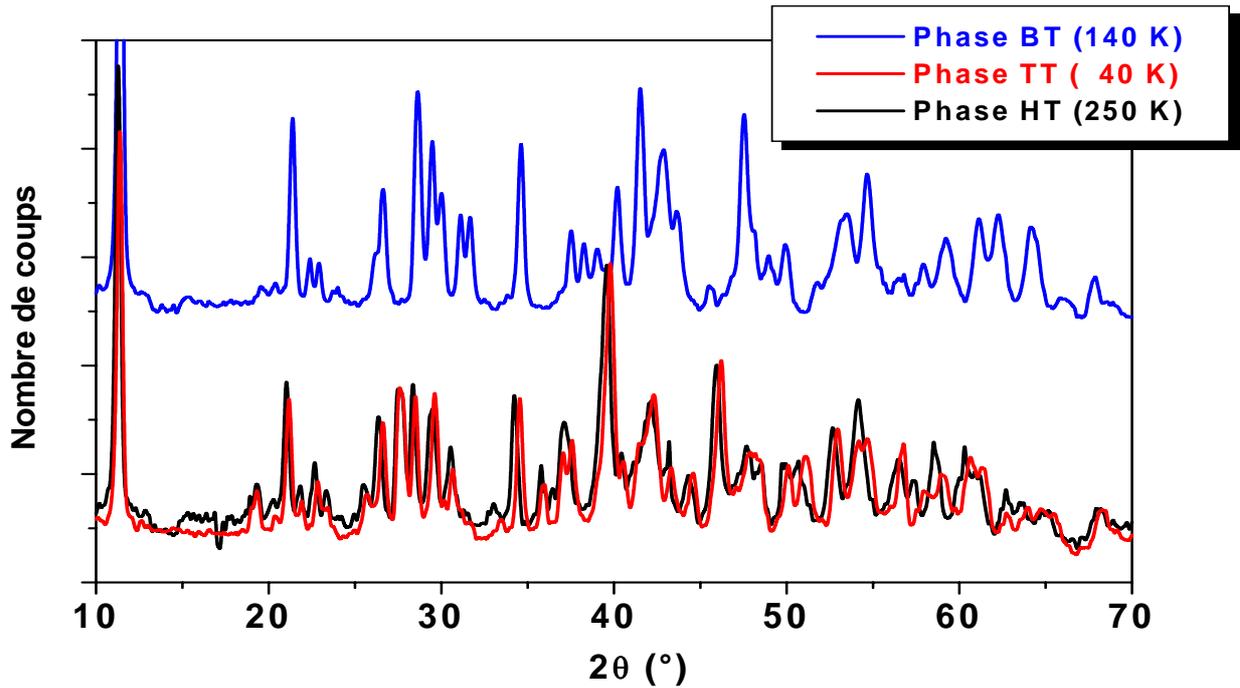
### **III.2.3. Etudes en température de la structure cristalline du composé CoW par diffraction neutronique sur poudre**

L'objectif de cette étude est de déterminer par analyse structurale les différences existant entre les Phases stables HT, BT et métastable TT. Un intérêt particulier est porté sur l'obtention et la durée de vie de la phase métastable obtenue à basse température par trempe thermique. Les mesures ont été effectuées lors d'un séjour au LLB (CEA de Saclay) dans le groupe de Béatrice Gillon avec l'aide de Gilles André et Antoine Goujon. Les diffractogrammes ont été enregistrés sur l'appareil G4.1 du réacteur Orphée. Par manque de temps de faisceau alloué à notre expérience, seul le composé CoW a pu être étudié. Les objectifs initiaux de ces études neutroniques étaient, dans un premier temps, la mise au point d'un poste d'expérience permettant la photo-excitation de poudres, puis, l'établissement de la carte de densité électronique dans la Phase PI du composé CoW. Même si ces objectifs ne sont pas atteints, nous allons voir que des résultats intéressants ont été obtenus.

#### **III.2.3.1 caractérisations des Phases stables BT, HT et métastable TT**

Une première étude sur ce matériau consiste à caractériser les 3 différentes phases accessibles afin de déterminer leurs paramètres de maille respectifs. Les temps d'acquisition des diffractogrammes doivent être suffisamment longs pour augmenter le rapport Signal/Bruit. La **Figure III.13** présente les diffractogrammes enregistrés dans la Phase HT à 250 K (en noir ; durée de comptage = 14h), dans la Phase BT à 140 K (en bleu ; durée de comptage = 12h) et dans la Phase TT à 40 K (en rouge ; durée de comptage = 6h30).

Les diffractogrammes caractéristiques de chacune des phases montrent des variations analogues à celles décrites par la technique Raman. En effet, les Phases HT et TT présentent des allures identiques mais avec un léger décalage suivant  $2\theta$ , attribué à la contraction thermique du composé. Quant au diffractogramme enregistré à 140 K dans la Phase BT, il présente des différences notables avec les deux autres phases.



**Figure III.13 :** *Diffractogrammes enregistrés dans les différentes Phases accessibles BT, HT et TT du composé CoW.*

Pour la première fois dans ce composé, les paramètres de maille des différentes phases ont été obtenus. Une analyse par affinement global du profil a mis en évidence que le groupe d'espace  $P\bar{1}$  est commun aux trois Phases. Les paramètres de maille sont reportés dans le **Tableau III.3**.

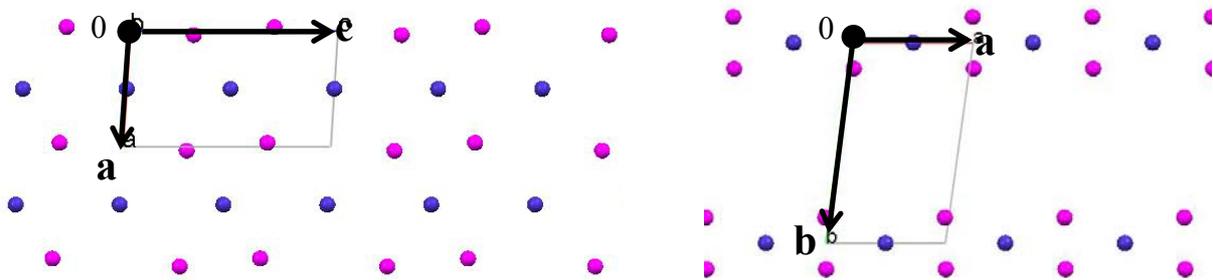
	<b>Phase HT</b>	<b>Phase TT</b>	<b>Phase BT</b>
a (Å)	7,310(1)	7,290(1)	7,114(1)
b (Å)	13,942(2)	13,805(2)	13,880(2)
c (Å)	14,331(2)	14,297(2)	13,702(2)
$\alpha$ (deg)	116,24(1)	116,42(1)	116,90(1)
$\beta$ (deg)	90,02(1)	90,01(1)	90,03(1)
$\gamma$ (deg)	96,99(1)	96,55(1)	97,76(1)
V (Å <sup>3</sup> )	1300,3(4)	1280,1(3)	1195,5(4)

**Tableau III.3 :** *Paramètres et volume de maille des 3 Phases du composé CoW*

Les paramètres de maille obtenus dans la Phase HT sont en très bon accord avec ceux obtenus par la diffraction de RX [1]. De faibles variations des paramètres apparaissent entre les Phases HT et TT. Les écarts les plus nets sont observés entre les Phases HT et BT. Une différence de 0,2 Å affecte le paramètre a alors que le paramètre c varie d'environ 0,6 Å. Le paramètre b reste quant à lui quasiment inchangé ( $\Delta b = 0,06$  Å). Les **Figures III.14a** et **b** représentent la maille du réseau bidimensionnel CoW à température ambiante, projetée respectivement suivant les axes b et c. Il apparaît que les paramètres de maille a et c sont représentatifs des plans constitués des atomes Co et W alors que le paramètre b correspond à

la distance interplans. En effet, lors de la descente en température le composé subit une transition suivant le phénomène CTIST, avec le passage entre la Phase HT constituée de paires  $\text{Co}^{2+}\text{-W}^{5+}$  et la Phase BT constituée de paires  $\text{Co}^{3+}\text{-W}^{4+}$ . Toutes les liaisons engagées dans ces paires participent à la construction des plans du réseau 2D. Par contre, aucune liaison n'est engagée entre les plans. Seuls les paramètres  $a$  et  $c$  sont affectés lors de la transition ; la distance entre les plans ne varie pas.

Ces résultats concordent avec les études menées par Yokoyama et coll. [4]. Ils montrent par des techniques d'absorption X (EXAFS), que la transition entre les Phases HT et BT s'accompagne de variations de liaisons liées au changement de valence des ions métalliques, et notamment la liaison Co-N. Dans la Phase HT, la distance Co-N est de 2,09 Å alors que dans la Phase BT, elle diminue à 1,90 Å. Ces variations de liaison se retrouvent ainsi répercutées sur les paramètres de maille,  $a$  et  $c$ , représentatifs des plans du réseau.



**Figure III.14 :** Représentations de la maille du composé  $\text{CoW}$ .

Pour plus de clarté seuls les atomes de W (●) et de Co (●) sont représentés.

(a) Projection dans le plan  $ac$

(b) Projection dans le plan  $ab$

Il serait très intéressant de pouvoir également étudier le composé  $\text{Co}_3\text{W}_2$ . La détermination des paramètres de maille dans les Phases HT et BT permettrait ainsi de discriminer sans ambiguïté les sites de Co subissant la transition de ceux restant dans un état HS. Cependant, par manque de temps de faisceau alloué à notre expérience sur l'appareil G4.1, ces mesures n'ont pour l'instant pas été effectuées.

### III.2.3.2 comportement en température de la Phase TT

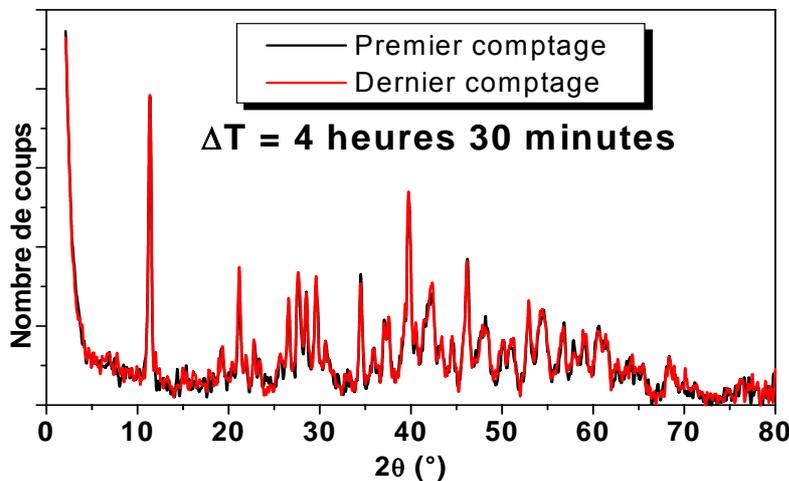
Les études optiques par réflectivité ont montré l'obtention d'une Phase métastable photo-induite. Cette Phase PI est alors maintenue sous lumière jusqu'aux environs de 100 K, température au-delà de laquelle la relaxation apparaît. La conversion, vers la Phase stable BT, est totale aux alentours de 135 K.

Les mesures précédentes ont également mis en évidence la présence d'une Phase TT à basse température. L'objectif d'une nouvelle étude par diffraction neutronique sur poudre est de

suivre le comportement en température de cette phase métastable et de le comparer aux informations obtenues à l'aide des études optiques.

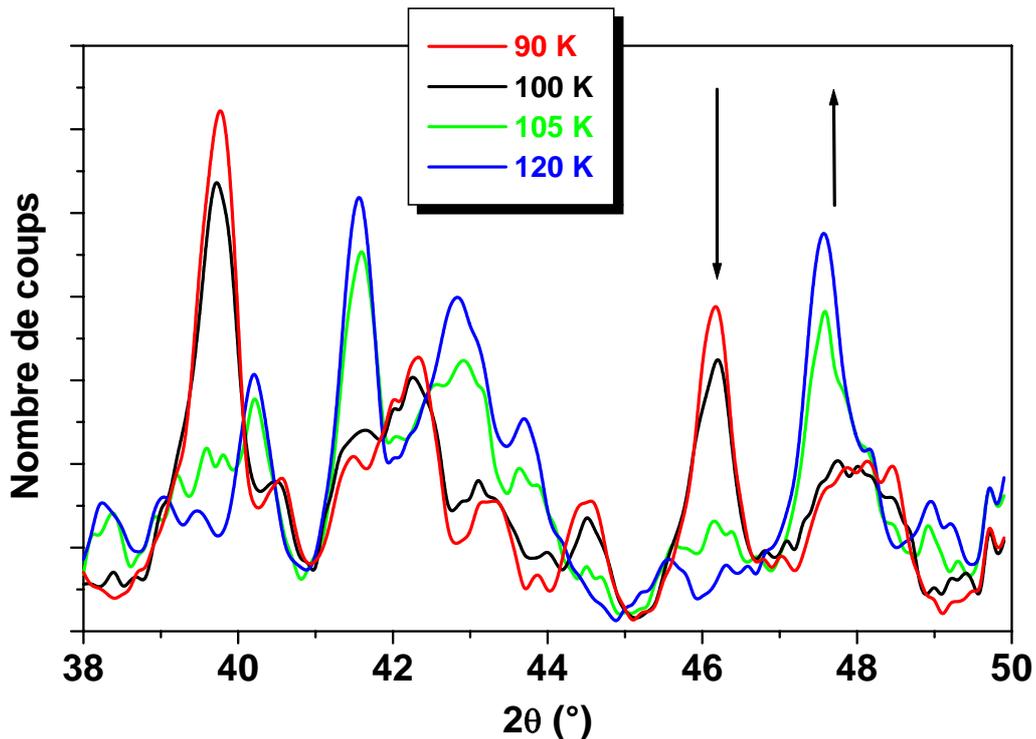
L'échantillon est trempé à la température de 80 K, puis différents diffractogrammes sont enregistrés aux températures suivantes : 80, 90, 100, 105 et 120 K.

La **Figure III.15** représente l'évolution entre deux diffractogrammes enregistrés à 80 K, avec un intervalle de temps de 4h30. Aucune différence significative n'apparaît entre les deux diffractogrammes. Le composé CoW ne présente donc pas de relaxation Phase TT → Phase BT à cette température pour une durée d'analyse inférieure à 4h30. Il en va de même à 90 K mais pour une durée de comptage réduite de 1h30. Au-delà de cette température, des variations dans les diffractogrammes apparaissent.



*Figure III.15 : Evolution en fonction du temps du diffractogramme enregistré à 80 K dans la Phase TT.*

La **Figure III.16** représente les diffractogrammes enregistrés lors de la remontée en température après la trempe thermique. Le temps d'acquisition pour chacun des clichés est d'une demi-heure. A partir de 100 K, le diffractogramme présente des différences avec celui enregistré à 90 K. La totalité des pics évoluent avec des gains ou des pertes d'intensité, représentés par les flèches sur le graphe ci-dessous. Les variations s'accroissent à 105 K jusqu'à ce que le diffractogramme cesse d'évoluer à partir de 120 K. A cette température, le diffractogramme enregistré est identique à celui de la Phase BT.



**Figure III.16 :** Diffractogrammes enregistrés dans un domaine angulaire restreint lors de la remontée en température après trempe thermique et piégeage d'une Phase métastable TT

Cette étude en température permet de situer la zone thermique dans laquelle s'effectue la relaxation de la Phase métastable TT vers la Phase stable BT. En dessous de 90 K, le système ne présente pas de relaxation pour une durée d'analyse inférieure à 2 heures. Une augmentation de la température accélère les processus de relaxation. La température limite entre la zone de stabilité de la Phase TT ( $T < 90$  K) et la zone de relaxation ( $T > 100$  K) est estimée à  $T_0 = 100$  K par la technique de diffraction neutronique. Ce résultat est en accord avec les études optiques, durant lesquelles la Phase PI est maintenue constante et ne présente pas de relaxation jusqu'à 100 K.

Cependant, cette étude par diffraction des neutrons fait intervenir deux aspects : un effet thermique ainsi qu'un effet cinétique. Afin de s'affranchir de la température et d'observer la cinétique de relaxation, une trempe est effectuée pour piéger la Phase TT et l'évolution temporelle du diffractogramme est enregistrée à température fixe.

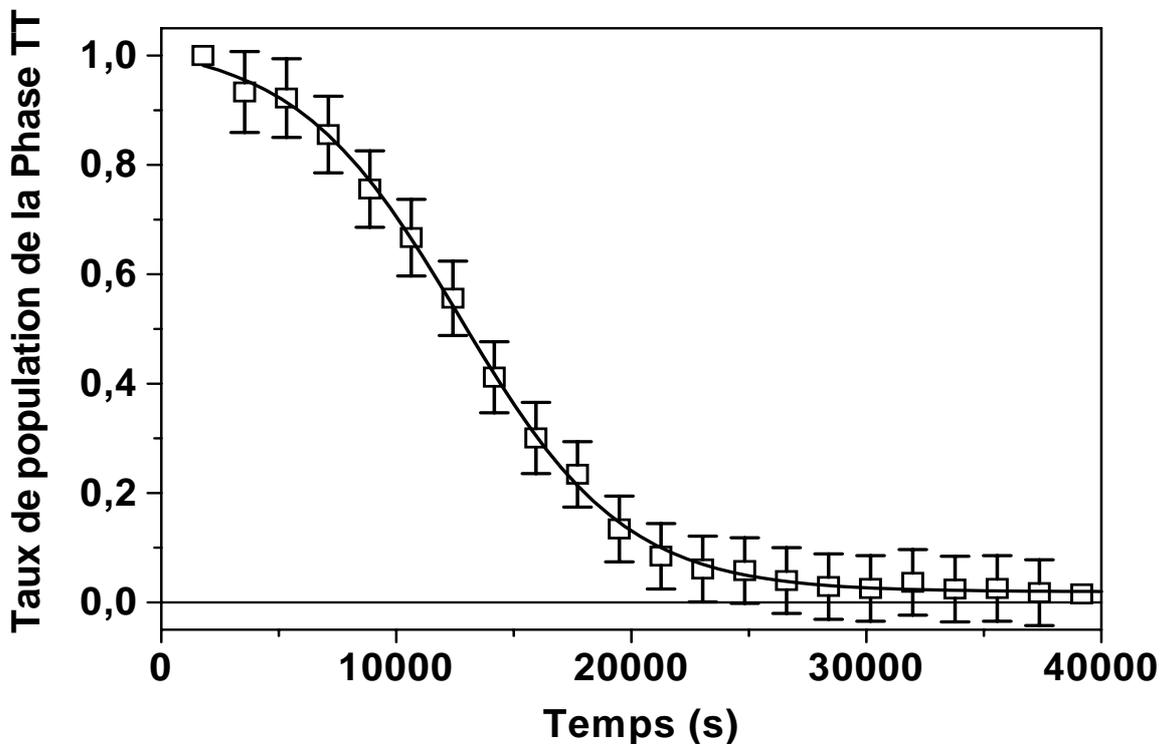
### III.2.3.3 cinétique de relaxation à 100 K

Après trempe thermique de l'échantillon à 80 K pour piéger la Phase TT, le système est porté jusqu'à la température de 100 K. Le choix de cette température n'est pas anodin puisqu'il résulte de l'étude en température précédente. En effet, le temps de comptage doit être d'au moins 30 minutes pour obtenir une qualité de signal suffisante pour différencier

les diffractogrammes caractéristiques des Phases BT et TT. A la température choisie, la relaxation doit donc être lente (le composé ne doit pas relaxer trop vite pendant le temps d'acquisition du diffractogramme), sans pour autant que le système reste piégé dans la Phase TT.

Le premier diffractogramme enregistré à 100 K est considéré comme étant celui d'un composé contenant 100 % de Phase TT et le dernier enregistré au bout de 12 heures, correspond à celui d'un composé contenant 100 % de Phase BT (i.e. 0 % de Phase TT). Les diffractogrammes intermédiaires sont alors constitués d'un mélange de Phase TT et BT. La proportion de chacune des Phases est alors déterminée par la méthode d'affinement global du profil à partir des paramètres de maille de chacune des phases.

La **Figure III.17** reporte les variations du taux de population de la Phase TT en fonction du temps. Le premier et le dernier diffractogrammes ne présentent pas de barre d'incertitude car ils sont considérés comme représentatifs uniquement des Phases TT et BT. La cinétique présente une décroissance sigmoïdale avec une relaxation lente aux temps courts (environ 15 % de relaxation en 2 heures), puis, une accélération de la relaxation aux temps moyens pour atteindre 90 % de taux de relaxation après 6 heures, et enfin, une traîne qui apparaît aux temps longs.



**Figure III.17 :** Relaxation temporelle depuis la Phase TT enregistrée à 100 K par la technique de diffraction neutronique sur poudre ; (□) points expérimentaux normalisés entre 0 et 1, (—) guide de l'évolution de la cinétique.

Le caractère sigmoïdal de la courbe de relaxation rend compte d'un système dit coopératif. Ce type de relaxation a souvent été observé lors de l'étude des propriétés magnétiques de composés moléculaires présentant des transitions thermiques avec ouverture d'une boucle d'hystérèse [10 ; 11]. Bien que les phénomènes ne sont toujours pas clairement expliqués, la coopérativité dans ces systèmes est attribuée à des interactions élastiques inter et intramoléculaires.

L'enregistrement des cinétiques de relaxation est possible par la technique de diffraction neutronique. Cependant, la longue durée de la mesure ne peut convenir à des cinétiques de relaxation plus rapide. Ainsi, la détermination des paramètres thermodynamiques régissant la relaxation ne peut se faire par cette technique.

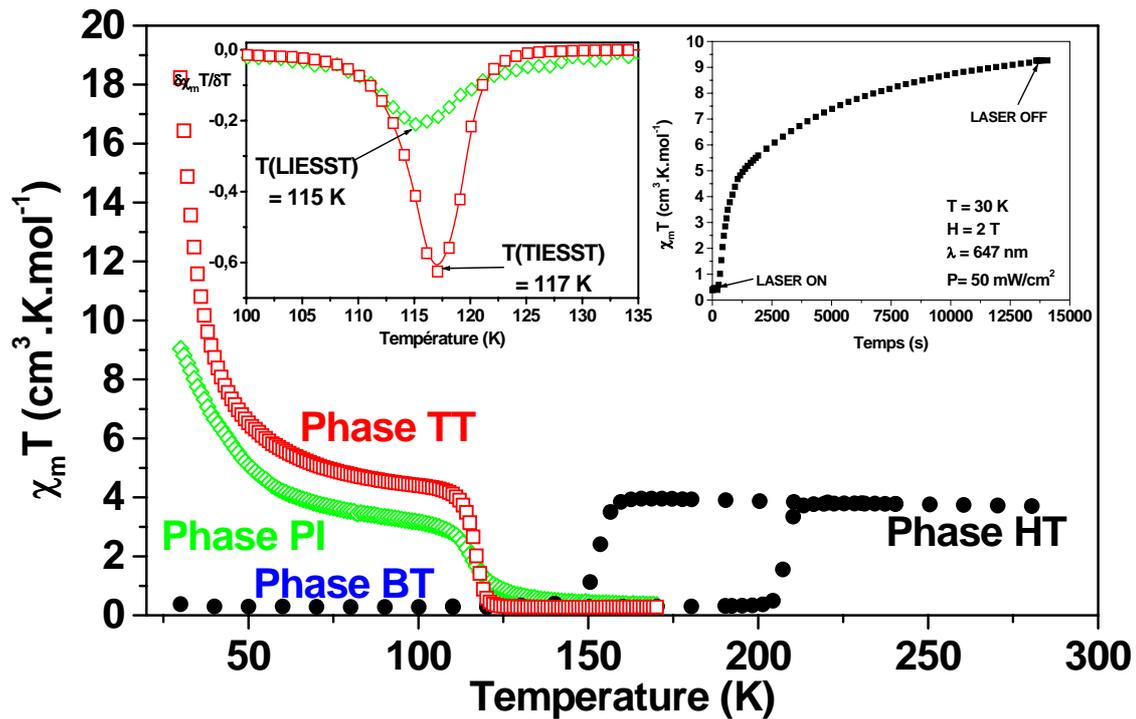
### **III.2.4. Comportement en température des phases métastables obtenues dans les composés CoW et Co<sub>3</sub>W<sub>2</sub> par magnétométrie SQuID**

Les différentes techniques présentées précédemment ont mis en évidence l'obtention de phases métastables à basse température par irradiation lumineuse et par trempe thermique. Afin de déterminer les paramètres thermodynamiques qui régissent la relaxation, nous étudions à présent le comportement en température de ces différentes phases par magnétométrie SQuID.

#### **III.2.4.1 études des réseaux 2D CoW et 3D Co<sub>3</sub>W<sub>2</sub>**

La trempe thermique est effectuée en introduisant 5 mg d'échantillon directement dans la cavité du magnétomètre à 10 K. Pour l'étude photomagnétique, le composé (masse estimée 250 µg) est initialement refroidi dans le noir, de la température ambiante jusqu'à 30 K à la vitesse de 10 K.min<sup>-1</sup>. Le composé est alors irradié à 30 K ( $\lambda = 647$  nm) jusqu'à obtention d'un point photostationnaire (encart de la **Figure III.18**). Une fois les phases métastables piégées, la variation du signal magnétique en fonction de la température est enregistrée avec une vitesse de chauffe  $v = 0,3$  K.min<sup>-1</sup>.

La **Figure III.18** présente la comparaison entre les deux Phases métastables PI et TT obtenues respectivement par irradiation lumineuse (4 heures) et par trempe thermique pour le composé CoW.



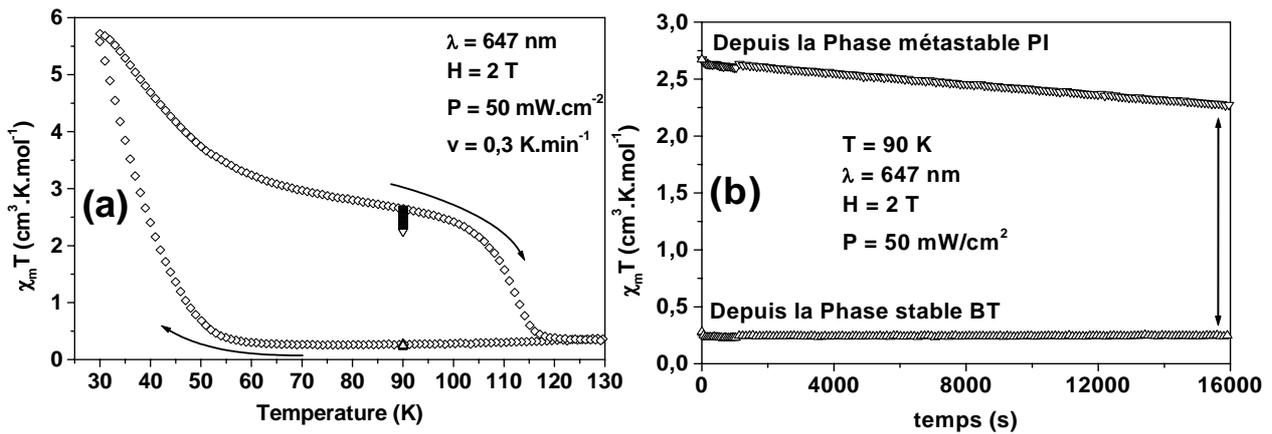
**Figure III.18 :** Evolution thermique des propriétés magnétiques et photomagnétiques du composé CoW en fonction de la température ( $v = 0,3 \text{ K.min}^{-1}$ )

Les deux courbes d'enregistrement T(TIESST) et T(LIESST), définies dans le Chapitre I, présentent alors des allures similaires avec des températures limites de stockage d'information très proches. Aux basses températures, le signal décroît d'abord rapidement entre 10 K et 70 K. Cette forte décroissance est attribuée à des interactions ferromagnétiques entre les ions  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{W}^{5+}$ , de plus en plus masquées par l'augmentation de la température. Des mesures effectuées en mode ac ont confirmé la présence d'un ordre magnétique avec une température de Curie,  $T_c = 26 \text{ K}$ . Le signal reste alors plus ou moins constant dans la gamme de températures 70-100 K jusqu'à une forte diminution de la réponse magnétique au-delà de 110 K. Les Phases métastables TT et PI ont alors complètement disparu à la température de 125 K. Les températures limites de photo-inscription T(LIESST) et de thermo-inscription T(TIESST) sont déterminées, comme présentées en encart sur la **Figure III.18**, et sont telles que  $T(\text{LIESST}) = 115 \text{ K}$  et  $T(\text{TIESST}) = 117 \text{ K}$ .

Cependant, les valeurs du produit  $\chi_m T$  enregistrées pour la courbe T(LIESST) sont plus faibles (environ 70 %) que celles mesurées dans la Phase TT. La population de la Phase PI est incomplète et cet effet peut s'expliquer par une mauvaise pénétration de la lumière dans les matériaux très colorés. En effet, nous avons constaté, par réflectivité hélium, qu'en surface du matériau la photo-excitation est complète à basse température. Les études de photomagnétisme sondent le volume de l'échantillon ; il faut peupler les différentes couches successives du matériau. L'échantillon est alors considéré comme biphase avec une Phase

métastable photo-excitée et une Phase BT non excitée. Un comportement similaire a été observé dans des analogues du bleu de Prusse, du fait de la forte coloration de ces matériaux [12].

Afin de confirmer l'observation par la technique de réflectivité d'une boucle d'hystérèse thermique aux basses températures, autrement appelée boucle LITH, nous reproduisons l'expérience dans le magnétomètre. Cette mesure est représentée sur la **Figure III.19**.



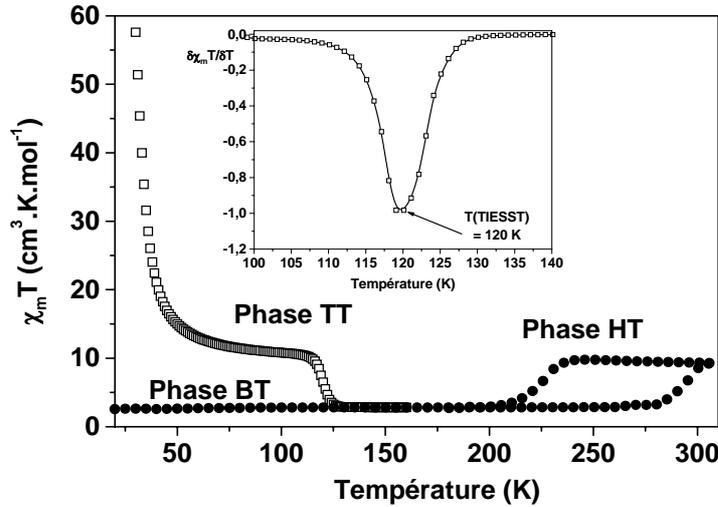
**Figure III.19 :** a- Evolution du produit  $\chi_m T$  en fonction de la température sous irradiation lumineuse permanente pour le composé CoW

b- Cinétique à  $T = 90$  K du produit  $\chi_m T$  sous irradiation lumineuse permanente : ( $\nabla$ ) irradiation depuis la Phase PI ; ( $\triangle$ ) irradiation depuis la Phase BT

Le composé est soumis à une irradiation lumineuse permanente durant un cycle en température ( $v = 0,3$  K.min<sup>-1</sup>), comme présenté sur la **Figure III.19a**. La boucle LITH est reproduite avec une largeur d'hystérèse  $\Delta T \approx 65$  K. L'évolution du signal magnétique est alors enregistrée en fonction du temps sous irradiation lumineuse depuis la Phase PI et depuis la Phase BT, à une température donnée. Les résultats sont représentés sur la **Figure III.19b**. Après 5 heures d'irradiation, le signal magnétique dans la Phase BT n'a pas varié et reste constant aux alentours de  $0,3$  cm<sup>3</sup>.K.mol<sup>-1</sup>. Par contre, l'irradiation depuis la Phase PI montre une légère diminution du signal de  $2,6$  cm<sup>3</sup>.K.mol<sup>-1</sup> jusqu'à  $2,3$  cm<sup>3</sup>.K.mol<sup>-1</sup>. L'étude statique montre que la différence entre les signaux magnétiques diminue sans pour autant se rejoindre. La boucle LITH ne se referme pas : elle n'est donc pas issue d'un simple effet dynamique.

Des mesures similaires ont été effectuées sur le composé 3D Co<sub>3</sub>W<sub>2</sub>. La **Figure III.20** représente l'évolution des propriétés magnétiques du composé en fonction de la température. Une trempe thermique est effectuée sur le réseau 3D. Le protocole d'enregistrement de la courbe T(TIESST) est similaire à celui décrit pour le réseau 2D. Le comportement général en température présente également des similitudes. Une Phase TT est obtenue avec la présence, à

basse température, d'interactions ferromagnétiques et l'obtention d'une température limite  $T(\text{TIESST}) = 120\text{K}$ .



**Figure III.20 :** Evolution des propriétés magnétiques du réseau 3D en fonction de la température.

$$v = 0,3 \text{ K.min}^{-1}$$

$$m = 10,9 \text{ mg}$$

$$H = 0,5 \text{ T}$$

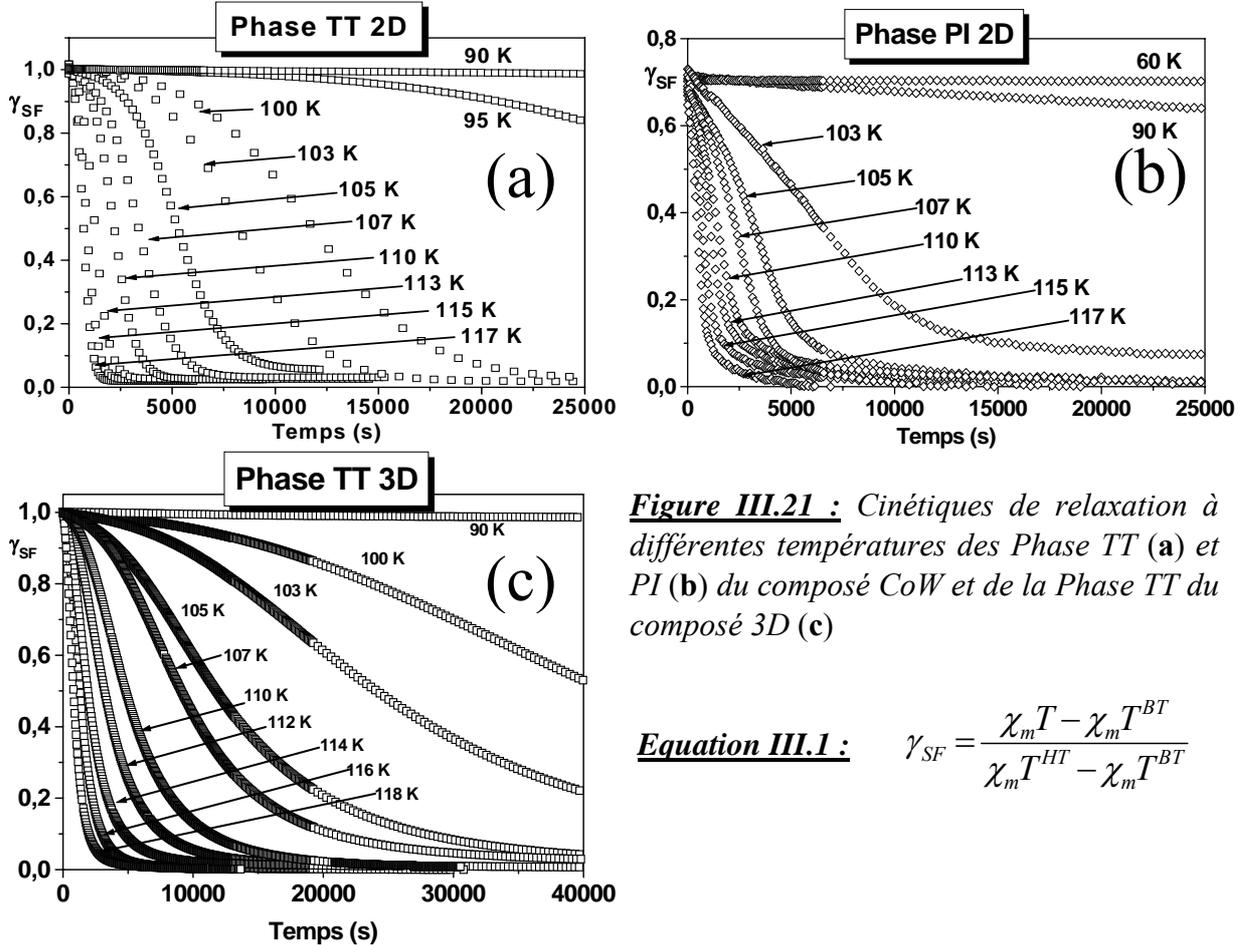
Les températures  $T(\text{TIESST})$  déterminées dans les deux composés sont proches ( $\Delta T = 3 \text{ K}$ ). Ceci peut s'expliquer par le fait que le phénomène CTIST ne s'effectue que dans les plans des réseaux 2D et 3D. L'arrangement structural au sein des plans est identique avec un enchaînement, dans deux directions de l'espace, d'ions Co et W pontés par des CN. L'unique différence entre les plans des deux réseaux provient de la nature du ligand autour de l'ion Co.

Des mesures de photomagnétisme, présentées en annexe, ont également été effectuées sur ce composé. Après plus de 8 heures d'irradiation, 75 % de photoconversion ont pu être obtenus à  $T = 80 \text{ K}$ . Tout comme pour le composé 2D, la transformation incomplète est attribuée à un problème de pénétration de la lumière dans le solide. Mais, au-delà de ce constat, le composé 2D se présente sous une forme microcristalline alors que le composé 3D est une poudre (**Figure III.9**). Cette différence de morphologie peut expliquer pourquoi la photo-excitation du composé 3D est moins efficace, la lumière se propageant encore plus difficilement. L'étude des cinétiques de relaxation est alors rendue compliquée pour la Phase PI du réseau 3D. Seules les relaxations des Phases PI et TT du réseau 2D ainsi que celles de la Phase TT du réseau 3D ont donc été étudiées par magnétométrie.

### III.2.4.2 études de la relaxation des Phases métastables dans les réseaux $\text{CoW}$ et $\text{Co}_3\text{W}_2$

Les cinétiques de relaxation des Phases TT et PI après irradiation à 647 nm ont été enregistrées à différentes températures. Expérimentalement, pour l'étude de la Phase PI, le système est irradié à 30 K jusqu'à saturation puis amené, sous irradiation, à la température d'étude de la cinétique de relaxation. Une fois la température stabilisée, l'irradiation est stoppée et l'évolution temporelle du signal magnétique est enregistrée. Concernant l'étude de la Phase TT, les systèmes sont trempés directement à la température d'étude de la relaxation.

La **Figure III.21** représente les cinétiques de relaxation des réseaux 2D et 3D. La coordonnée  $\gamma_{SF}$  est utilisée pour la représentation des cinétiques de relaxation. Le calcul de  $\gamma_{SF}$  est rappelé par l'**Equation III.1**.



**Figure III.21 :** Cinétiques de relaxation à différentes températures des Phase TT (a) et PI (b) du composé CoW et de la Phase TT du composé 3D (c)

**Equation III.1 :**

$$\gamma_{SF} = \frac{\chi_m T - \chi_m T^{BT}}{\chi_m T^{HT} - \chi_m T^{BT}}$$

Les rapports  $\gamma_{SF}$  diminuent de 0,7 à 0 pour la Phase PI et de 1 à 0 pour les Phases TT. La photoconversion incomplète de la phase PI est mise en évidence par le rapport  $\gamma_{SF}$  qui n'est pas équivalent à 1 au début de la cinétique. L'allure générale des cinétiques de relaxation est identique pour les trois études. Le profil des cinétiques de relaxation suit un comportement sigmoïdal. Ceci est cohérent avec la forte coopérativité existant dans ces réseaux, suggérée par les transitions abruptes avec ouverture d'une boucle d'hystérèse thermique ainsi que d'une boucle LITH. Cependant, il est important de préciser les différences existant entre l'étude de la Phase PI et TT du composé CoW. En effet, indépendamment de la température, la relaxation de la Phase PI est plus rapide aux temps courts que celle de la Phase TT. Le départ initial plus rapide s'interprète en terme d'une distribution de temps de relaxation due à un caractère inhomogène de la Phase PI. L'absence d'un tel effet dans les cinétiques de relaxation de la Phase TT montre l'homogénéité de la phase métastable et suggère que l'inhomogénéité n'est pas inhérente au matériau mais est générée lors de la photoexcitation [13].

### **III.3 Conclusions aux différentes caractérisations des composés**

Dans les deux réseaux octacyanotungstates Co / W(CN)<sub>8</sub>, nous avons pu générer des phases métastables par irradiation lumineuse (déjà montré par l'équipe de Ohkoshi) ou alors par trempe thermique. A l'aide de différentes techniques, nous avons mis en évidence les réponses spectroscopiques et structurales de chacune des phases.

La réflectivité apporte des informations sur les températures de transition, associées aux propriétés thermo- et photochromes des systèmes étudiés, ainsi que sur la gamme spectrale permettant d'obtenir un état métastable photo-induit. La spectroscopie Raman a également permis d'identifier chacune des phases accessibles dans ces matériaux, et a confirmé la photosensibilité de ces deux échantillons ; des microcristaux du composé CoW peuvent alors être intégralement photo-transformés en moins d'une minute. La diffraction de neutrons donne des informations sur les modifications structurales dans les plans contenant les ions Co et W pontés par des CN.

Nous avons vu que les techniques de réflectivité et de spectroscopie Raman ne sont pas adaptées à la détermination des paramètres thermodynamiques définissant la relaxation des phases métastables. Le caractère indispensable de l'irradiation lumineuse lors de l'analyse empêche toute étude de cinétiques de relaxation. En effet, pour ces deux techniques, il y a compétition entre la relaxation des phases métastables que nous souhaitons observer et la population de cette même phase.

Les relaxations ont pu être suivies grâce à la diffraction des neutrons et à la magnétométrie.

A l'aide de la diffraction de neutrons sur poudre, il a été possible d'enregistrer la cinétique de relaxation de la Phase métastable obtenue par trempe thermique à une température donnée. Cependant, les temps d'acquisition nécessaires pour enregistrer un diffractogramme sont bien trop longs pour sonder toute une gamme de températures et ainsi remonter aux paramètres thermodynamiques. Ainsi, la technique la plus adaptée à l'étude de la relaxation des états métastables reste donc la magnétométrie couplée à une source lumineuse. L'irradiation est uniquement source de la population de l'état métastable et non une sonde de la propriété du matériau. L'enregistrement du moment magnétique du composé s'effectue en moins d'une minute permettant l'étude de cinétiques de relaxation rapide. Les deux réseaux présentent des relaxations sigmoïdales.

Le prochain chapitre est dédié à l'exploitation des cinétiques de relaxation enregistrées par magnétométrie.

## Références

- [1] Y. Arimoto, S.-I. Ohkoshi, N. Machida, Z. Zhong, H. Seino, Y. Mizobe, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9240
- [2] S.-I. Ohkoshi, Y. Hamada, T. Matsuda, Y. Tsunobuchi, H. Tokoro, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 3048
- [3] S.-I. Ohkoshi, S. Ikeda, T. Hozumi, T. Kashigawa, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 5320
- [4] T. Yokoyama, K. Okamoto, T. Ohta, S.-I. Ohkoshi, K. Hashimoto, *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 064438
- [5] P. Gütllich, H.A. Goodwin, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 233, 1
- [6] K.S. Murray, C.J. Kepert, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 233, 195
- [7] A. Bousseksou, J. McGarvey, F. Varret, J.-A. Real, J.-P. Tuchagues, A. Dennis, M.-L. Boillot, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 319, 409
- [8] a- K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds 4<sup>th</sup> Edition* **1986**, Ed. John Wiley ; b- B. Sieklucka, R. Podgajny, P. Przychodzen, T. Korzeniak, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 2203
- [9] S. Cobo, R. Fernandez, L. Salmon, G. Molnar, A. Bousseksou, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 11, 1549
- [10] J.-F. Létard, G. Chastanet, O. Nguyen, S. Marcen, M. Marchivie, P. Guionneau, D. Chasseau, P. Gütllich, *Monatshefte für Chemie* **2003**, 134, 165
- [11] S. Gawali-Salunke, F. Varret, I. Maurin, C. Enachescu, M. Malarova, K. Boukheddaden, E. Codjovi, H. Tokoro, S.-I. Ohkoshi, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 8251
- [12] A. Goujon, O. Roubeau, F. Varret, A. Dolbecq, A. Bleuzen, M. Verdaguer, *Eur. Phys. J. B* **2000**, 14, 115
- [13] A. Hauser, J. Adler, P. Gütllich, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 152, 468

## **Chapitre IV**

# **Etudes des cinétiques de relaxation dans les composés octacyanotungstates**

## **$\text{Co/W}(\text{CN})_8$**

<b>IV.1 Utilisation du modèle décrit par Hauser pour paramétrer les cinétiques de relaxation de type sigmoïdal</b>	<b>132</b>
IV.1.1. Paramétrages	132
IV.1.2. Simulations	136
<b>IV.2 Le paramétrage des déclinis sigmoïdaux à l'aide d'un modèle de nucléation-croissance</b>	<b>139</b>
IV.2.1. Description du modèle	139
IV.2.2. Paramétrages à l'aide d'un modèle de nucléation / croissance	141
IV.2.3. Simulations	143
<b>IV.3 Discussion sur la validité des modèles</b>	<b>145</b>
<b>IV.4 Conclusions</b>	<b>148</b>
<b>Références</b>	<b>149</b>



Nous allons aborder, au cours de ce chapitre, le paramétrage des cinétiques de relaxation des phases métastables, obtenues par irradiation lumineuse ou par trempe thermique, dans les composés  $CoW$  et  $Co_3W_2$ . Ces composés ont été caractérisés en détail dans le chapitre précédent.

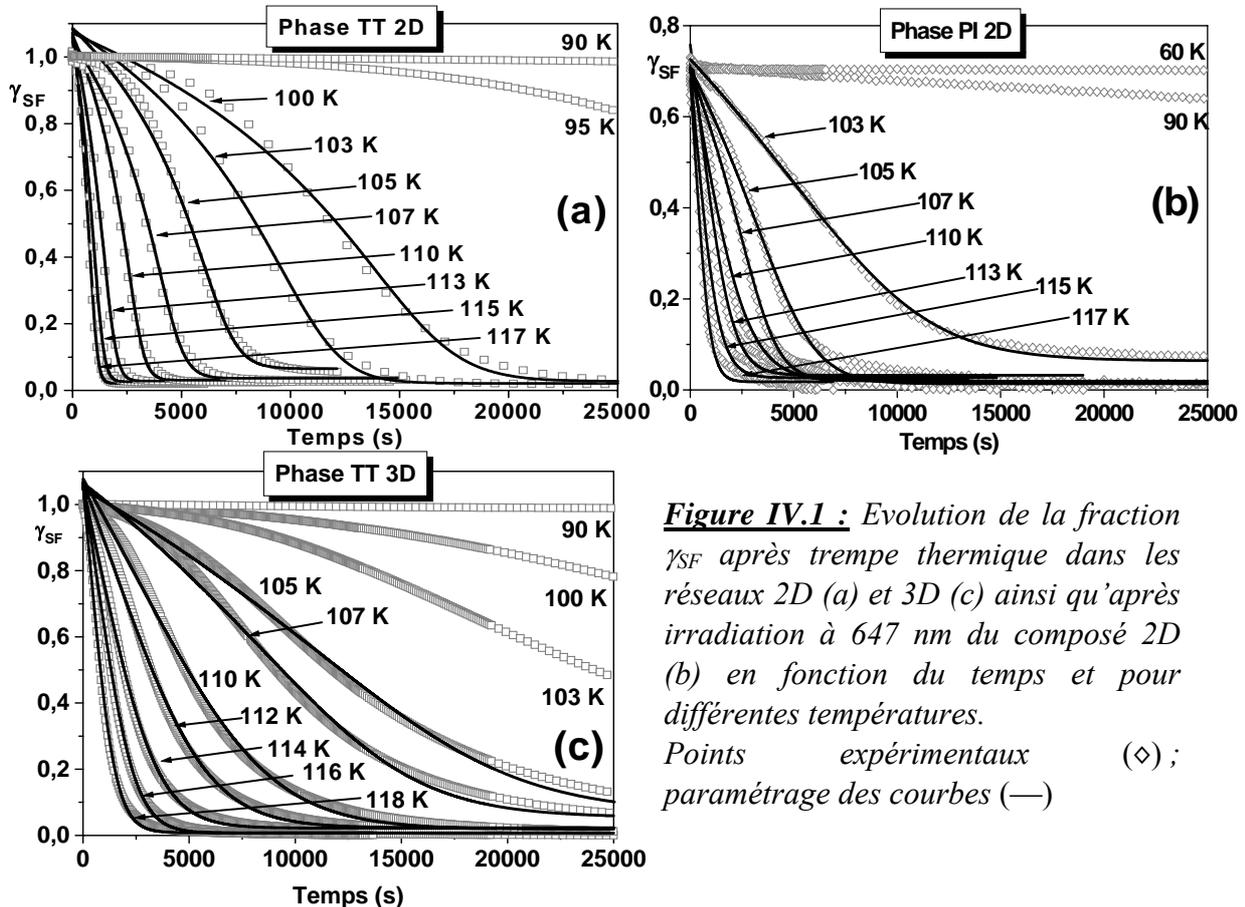
Ces réseaux 2D et 3D présentent des relaxations sigmoïdales, caractéristiques de systèmes coopératifs. Les études de relaxation par magnétométrie sont habituellement paramétrées avec le modèle de Hauser, basé sur une approximation en champ moyen. C'est le cas des composés à conversion de spin et de la seule étude de relaxation d'un composé présentant le phénomène CTIST, un analogue du bleu de Prusse de formule  $Na_{1,28}Co_4[Fe(CN)_6]_{3,3} \bullet 13,6H_2O$  [1]. Cependant, les systèmes coopératifs sont également connus pour présenter des transformations de type nucléation / croissance lors des transitions électroniques [2].

Dans une première partie, nous utilisons le modèle de Hauser pour déterminer les paramètres thermodynamiques qui régissent la relaxation, afin de les injecter dans la simulation de l'expérience du T(LIESST). Puis, dans une seconde partie, nous introduisons un nouveau modèle basé sur les principes de nucléation / croissance afin de paramétrer les cinétiques de relaxation.

## IV.1 Utilisation du modèle décrit par Hauser pour paramétrer les cinétiques de relaxation de type sigmoïdal

### IV.1.1. Paramétrages

Comme cela a été décrit dans le chapitre précédent, les deux réseaux octacyanotungstates 2D ( $CoW$ ) et 3D ( $Co_3W_2$ ) présentent des cinétiques de relaxation sigmoïdales. Ce type de profils de relaxation a été décrit dans la partie I.2 de ce manuscrit. La déviation par rapport à une loi cinétique du premier ordre est alors interprétée par un processus autoaccélééré dû à la présence de phénomènes coopératifs au sein du système. Cette observation est en accord avec les larges hystérèses thermiques décrites dans les deux composés. Ces processus de relaxation ont été observés dans les systèmes moléculaires tels que les composés à transition de spin [3] ainsi que dans un analogue du bleu de Prusse [1]. Le modèle proposé par Hauser [4], basé sur la théorie de Buhks [5], est utilisé dans ces systèmes pour paramétrer les cinétiques de relaxation (cf. paragraphe I.2.2.3). Nous avons donc utilisé ce modèle pour reproduire les relaxations des composés 2D et 3D. La **Figure IV.1** montre la comparaison des courbes expérimentales et paramétrées à l'aide du modèle de Hauser pour les deux composés à partir des Phases métastables PI et/ou TT.



**Figure IV.1 :** Evolution de la fraction  $\gamma_{SF}$  après trempe thermique dans les réseaux 2D (a) et 3D (c) ainsi qu'après irradiation à 647 nm du composé 2D (b) en fonction du temps et pour différentes températures.

Points expérimentaux ( $\diamond$ );  
paramétrage des courbes (—)

Deux régimes de relaxation apparaissent sur les cinétiques de relaxation, comme dans le cas des analogues de bleu de Prusse et du cluster moléculaire étudiés dans le Chapitre II :

- aux basses températures ( $T < 90$  K pour  $CoW$  et  $T < 100$  K  $Co_3W_2$ ), il n'y a que peu de relaxation des phases piégées sur les durées d'expérience considérées. Les systèmes sont dans le régime à effet tunnel.

- aux températures supérieures, la relaxation s'accélère et le système passe de la phase métastable vers la phase stable BT ; c'est le régime activé thermiquement. Dans cette gamme de températures, les cinétiques de relaxation sont complètes et peuvent être paramétrées par des déclinis sigmoïdaux, comme présentés sur la **Figure IV.1**. La théorie de Buhks s'appuie sur une approximation en champ moyen et Hauser rend compte du processus d'autoaccélération par un paramètre additionnel, noté  $\alpha$ , appliqué à une cinétique du premier ordre. Le calcul des paramètres est obtenu à l'aide des **Equations IV.1** et **IV.2**.

$$\text{Equation IV.1} \quad \frac{d\gamma_{HS}}{dt} = -k_{HL}(T, \gamma_{HS}) \cdot \gamma_{HS}$$

$$\text{Equation IV.2} \quad k_{HL}(T, \gamma_{HS}) = k_{HL}(T) e^{\alpha(T) \cdot (1 - \gamma_{SF})}$$

avec  $k_{HL}(T) = k_{HL}(T \rightarrow \infty) e^{\frac{-E_a}{k_B T}}$  et  $\alpha(T) = \frac{E_a^*}{k_B T}$

Les courbes de paramétrage (**Figure IV.1**) représentent de façon globale le comportement des cinétiques, avec une relaxation lente aux temps courts, une accélération aux temps moyens et un ralentissement aux temps longs. Des écarts notables apparaissent cependant au début et à la fin de la cinétique. Un déclin trop rapide de la courbe de paramétrage par rapport à la courbe expérimentale apparaît ainsi aux temps courts avec un taux de phase piégée  $\gamma_{SF}$  supérieur à 1 à  $t = 0$ . De plus, une dérive aux temps longs apparaît et a déjà été observée dans des systèmes présentant une forte coopérativité. Ce ralentissement de la cinétique est attribué à des corrélations à courtes portées qu'un seul modèle en champ moyen ne permet pas de rendre compte [6]. Ce paramétrage montre ainsi les limites du modèle, avec la nécessité de s'écarter des courbes expérimentales pour représenter au mieux la relaxation aux temps moyens, correspondant à un taux de phase piégée  $0,7 > \gamma_{SF} > 0,2$ . De tels écarts entre le paramétrage et les courbes expérimentales ont déjà été reportés dans un analogue de bleu de Prusse [1].

Les paramètres thermodynamiques obtenus à partir des courbes ajustées sont reportés dans le **Tableau IV.1**.

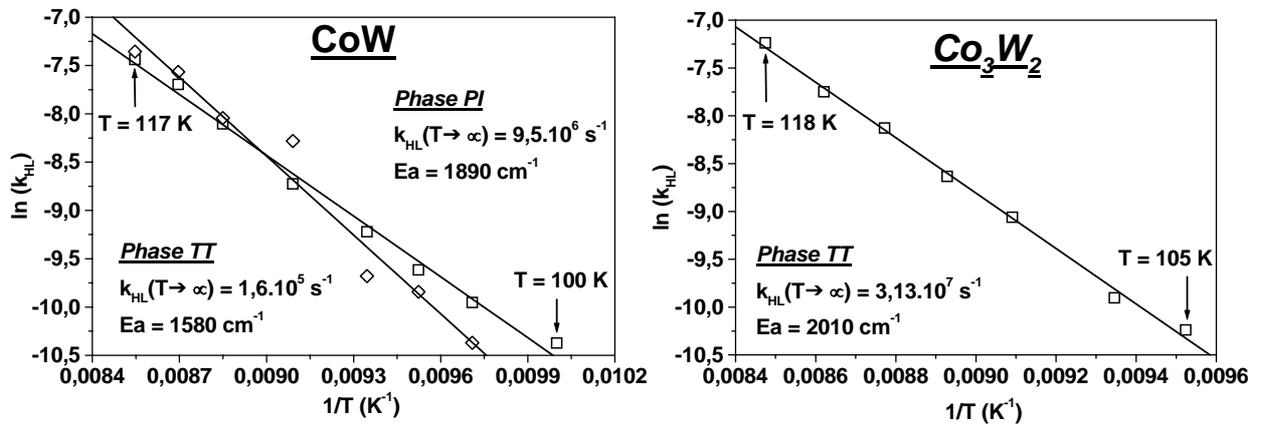
**Chapitre IV : Etudes des cinétiques de relaxation  
dans les composés octacyanotungstates  $Co/W(CN)_8$**

T (K) (2D)	$\tau$ (s)		$k_{HL}$ ( $\times 10^{-5} s^{-1}$ )		$\alpha$		$E_a^*$ ( $cm^{-1}$ )	
	Phase PI	Phase TT	Phase PI	Phase TT	Phase PI	Phase TT	Phase PI	Phase TT
100	-	36411	-	2,75	-	3,43	-	238,4
103	31880	26508	3,14	3,77	2,53	3,66	181,11	261,9
105	18825	22845	5,31	4,37	2,85	4,19	207,98	305,8
107	15986	10911	6,26	9,16	3,15	3,33	234,25	247,6
110	3950	6516	25,3	15,3	1,35	3,29	103,21	251,5
113	3112	3247	32,1	30,8	1,59	2,78	124,87	218,3
115	1930	2126	51,8	47,0	1,31	2,53	104,70	202,2
117	1564	1799	63,9	55,6	1,59	2,73	129,29	221,9

T (K) (3D)	$\tau$ (s)	$k_{HL}$ ( $\times 10^{-5} s^{-1}$ )	$\alpha$	$E_a^*$ ( $cm^{-1}$ )
	Phase TT	Phase TT	Phase TT	Phase TT
105	28010	3,57	2	145,8
107	20000	5	1,96	145,6
110	8620	11,6	1,27	97,0
112	5620	17,8	1,2	93,3
114	3390	29,5	1,1	87,1
116	2320	43,1	1,15	92,6
118	1390	71,9	0,98	80,3

**Tableau IV.1:** Paramètres thermodynamiques obtenus à partir du paramétrage des cinétiques de relaxation des Phases PI et TT des réseaux 2D (ci-dessus) et 3D (ci-contre)

A partir des constantes de relaxation  $k_{HL}$  déterminées à chaque température, une loi de type Arrhénus (**Figure IV.2**) peut être tracée afin d'extraire les paramètres thermodynamiques que sont l'énergie d'activation du système  $E_a$  et la constante de relaxation  $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$ .



**Figure IV.2:** Lois d'Arrhénus tracées à partir des constantes de relaxation obtenues à différentes températures dans la zone d'activation thermique des composés  $CoW$  et  $Co_3W_2$

Le **Tableau IV.2** reporte les paramètres thermodynamiques obtenus à partir du paramétrage ainsi que pour rappel les températures  $T(LIESST)$  et  $T(TIESST)$  déterminées dans le chapitre III.2.4. L'estimation de  $k_{HL}(T \rightarrow 0)$  reste délicate puisque, dans la région à effet tunnel les cinétiques de relaxation sont trop lentes pour pouvoir être paramétrées. On considère donc que les cinétiques à 103 K et à 100 K (respectivement pour les Phases PI et TT du composé CoW) ainsi que la cinétique à 105 K (de la Phase TT du composé  $Co_3W_2$ ) sont les dernières températures pour lesquelles nous obtenons les paramètres de la cinétique. Ces températures sont les limites supérieures séparant la zone à effet tunnel et la zone activée thermiquement. On suppose donc dans le cas du réseau 2D pour la Phase TT  $k_{HL}(T \rightarrow 0) = k_{HL}(100) = 2,75 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  et pour la Phase PI  $k_{HL}(T \rightarrow 0) = k_{HL}(103) = 3,14 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  alors que pour la Phase TT du réseau 3D  $k_{HL}(T \rightarrow 0) = k_{HL}(105) = 3,57 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

		$k_{HL}(T \rightarrow \infty) (\text{s}^{-1})$	$E_a (\text{cm}^{-1})$	$E_a^* (\text{cm}^{-1})$	$T(LIESST)$
Réseau 2D	Phase PI	$(1,3 < 9,5 < 71) \cdot 10^6$	$1890 \pm 150$	150	115 K
	Phase TT	$(0,4 < 1,6 < 6,1) \cdot 10^5$	$1580 \pm 100$	220	117 K
Réseau 3D	Phase TT	$(1,7 < 3,1 < 5,9) \cdot 10^7$	$2010 \pm 50$	130	120 K

**Tableau IV.2:** Paramètres thermodynamiques et températures  $T(LIESST)$  et  $T(TIESST)$  pour les composés CoW et  $Co_3W_2$

Comme annoncé dans le chapitre précédent, les températures limites  $T(TIESST)$ , ou  $T(LIESST)$ , restent très proches. Cette faible variation entre les températures s'explique également avec les écarts observés sur les paramètres thermodynamiques, que nous venons de déterminer. En effet, prenons l'exemple des Phases TT des réseaux 2D et 3D, l'écart entre les températures  $T(TIESST)$  est de seulement 3 K. L'énergie d'activation passe de 1580 à 2010  $\text{cm}^{-1}$  et la constante  $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$  de  $1,61 \cdot 10^5$  à  $3,1 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ . Une augmentation de l'énergie d'activation a tendance à ralentir la relaxation du système, la barrière énergétique est plus difficile à franchir. Par contre, une augmentation de la constante de relaxation  $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$ , facteur préexponentiel dans la loi cinétique accélère le processus. L'augmentation de chacun des deux paramètres se compense et mène à une conservation de la température  $T(TIESST)$ . La comparaison avec d'autres systèmes tels que les composés à conversion de spin ou les analogues de bleu de Prusse s'avère plus délicate. En effet, il paraît difficile de discuter les variations sur le paramètre  $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$ . Tout d'abord, sa détermination par la loi d'Arrhénius implique une barre d'erreur importante sur ce paramètre. Dans cette loi, le paramètre est l'ordonnée à l'origine. Ainsi, une faible variation sur  $\ln(k_{HL}(T \rightarrow \infty))$  entraîne de fortes différences sur le paramètre  $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$ . Un deuxième point à soulever est la signification exacte de ce paramètre. Elle est en réalité loin d'être bien comprise. Dans l'approche SCC utilisée, cette constante de relaxation représente la durée de vie  $\tau (= (k_{HL}(T \rightarrow \infty))^{-1})$  des entités dans leur état piégé lorsque ces dernières ont acquis suffisamment d'énergie, par voie

thermique ou optique pour relaxer, c'est-à-dire lorsque l'énergie apportée est supérieure à l'énergie d'activation. En d'autres termes, ce paramètre rend compte de la force de couplage entre les fonctions d'onde correspondant aux états piégés stables.

Les variations les plus simples à visualiser portent alors sur l'énergie d'activation des systèmes. Ce paramètre représente l'écart énergétique séparant les deux puits de potentiels correspondant aux deux états.

Dans les composés à conversion de spin, on recense des valeurs d'énergies d'activation généralement comprises entre 700 et 1200  $\text{cm}^{-1}$  [7], certains composés atteignant des valeurs proches de 1800  $\text{cm}^{-1}$  [8].

Dans les composés étudiés durant ce travail de thèse, nous observons des valeurs d'énergies d'activation supérieures à celles des composés à conversion de spin. Pour les réseaux octacyanotungstates, nous obtenons des énergies d'activation comprises entre 1600 et 2000  $\text{cm}^{-1}$ . Alors que pour l'analogie de bleu de Prusse  $\text{Na}_2$ , nous observons une énergie de l'ordre de 2150  $\text{cm}^{-1}$ , identique à celle publiée dans l'unique étude des cinétiques de relaxation des analogues de bleu de Prusse [1]. Le dernier composé étudié, le cluster  $\text{Fe}_4\text{Co}_4$ , est le « composé record » puisqu'il présente une température  $T(\text{TIESST}) = 180 \text{ K}$  avec une énergie d'activation proche de 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Une augmentation de l'énergie d'activation va dans le sens d'une stabilisation de l'état piégé. Cette stabilisation se traduit, par conséquent, par une augmentation de la température limite de photo-inscription  $T(\text{LIESST})$ .

Il serait prématuré d'extraire des généralités sur la comparaison des différentes familles de composés à cause du faible nombre d'études menées sur la relaxation des composés CTIST. Cependant, une tendance semble montrer que les composés, présentant un transfert de charge accompagné d'une transition de spin, permettent d'obtenir des énergies d'activation supérieures à celles observées dans les composés à transition de spin et, par conséquent, permettent d'accroître la durée de vie des états métastables.

### **IV.1.2. Simulations**

A partir des paramètres thermodynamiques extraits des cinétiques de relaxation, il est possible de reconstruire numériquement la courbe d'enregistrement du  $T(\text{LIESST})$  et/ou du  $T(\text{TIESST})$ . Comme nous l'avons vu précédemment dans la partie II.1, cette simulation tient aussi bien compte des paramètres cinétiques déterminés lors du paramétrage que du protocole expérimental. Une expérience de  $T(\text{LIESST})$  recouvre aussi bien la zone régie par l'effet tunnel que celle activée thermiquement. Il est donc indispensable de décrire ces deux domaines. Le terme  $k_{\text{HL}}(T)$  a été décomposé en une somme de deux constantes de relaxation

attribuées, respectivement, aux domaines indépendant et dépendant de la température. La simulation de la mesure du T(LIESST) est alors composée du temps passé à chaque température pour effectuer une mesure, de la variation du terme d'auto-accélération  $\alpha(T)$  avec la température et des relaxations dans les régions à effet tunnel et d'activation thermique. L'**Equation IV.3** prend en compte ces quatre contributions :

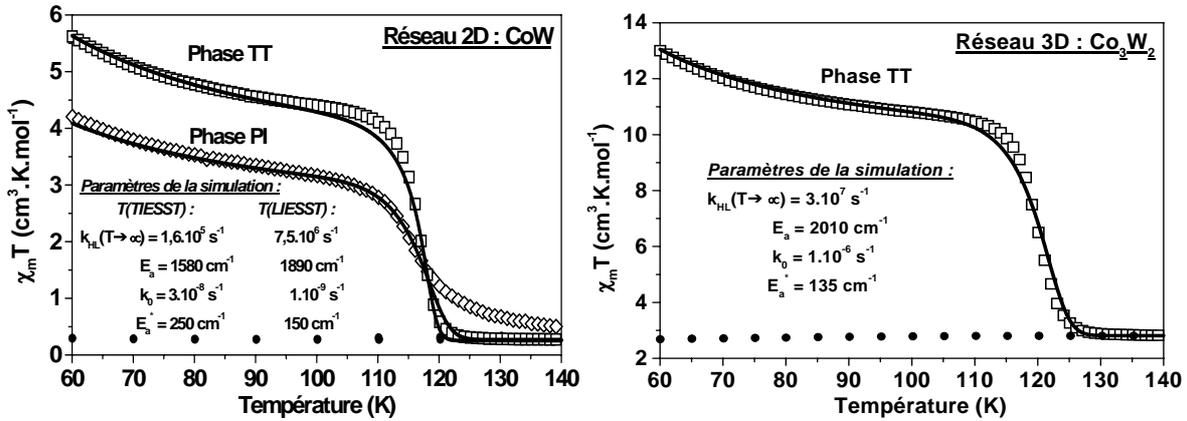
$$\text{Equation IV.3} \quad \left( \frac{\partial \gamma_{SF}}{\partial t} \right)_{T_i} = -\gamma_{SF} \left\{ k_{HL}(T \rightarrow 0) + k_{HL}(T \rightarrow \infty) e^{\frac{-E_a}{k_B T_i}} \right\} e^{\alpha(T_i)(1-\gamma_{SF})}$$

Le comportement en température du produit  $\chi_m T$  est alors obtenu par l'**Equation IV.4** :

$$\text{Equation IV.4} \quad \chi_m T = \chi_m T(\text{mag}) * \gamma_{SF}$$

où  $\chi_m T(\text{mag})$  est une fonction mathématique permettant de rendre compte des interactions magnétiques à basses températures dans les composés  $CoW^i$  et  $Co_3W_2^{ii}$ .

La **Figure IV.3** montre la comparaison entre les courbes expérimentales d'enregistrement T(LIESST) et T(TIESST) des composés  $CoW$  et  $Co_3W_2$  avec leur simulation respective.



**Figure IV.3 :** Evolution du produit  $\chi_m T$  des Phases PI et TT en fonction de la température et simulation de l'expérience pour les composés  $CoW$  (à gauche) et  $Co_3W_2$  (à droite)

Pour les deux composés  $CoW$  et  $Co_3W_2$ , la simulation reproduit alors, avec un bon accord, la courbe expérimentale du T(TIESST). Les paramètres obtenus à partir des cinétiques de relaxation sont ajustés afin que la simulation reproduise au mieux l'expérience. Concernant la simulation de la courbe T(LIESST) du composé  $CoW$ , un bon accord est observé jusqu'à 117 K. Cependant, au-delà de cette température, un effet de traîne apparaît lors de l'expérience, que la simulation ne prend pas en compte. Cet effet de traîne n'existant que pour

<sup>i</sup>  $\chi_m T(\text{mag}) = 3,86 + 9,8e^{(30-T)/5,44} + 4,54e^{(30-T)/31,5}$

<sup>ii</sup>  $\chi_m T(\text{mag}) = 6,07 + 7,79e^{(30-T)/24,01} + 4,92e^{(30-T)/616,2} + 40,1e^{(30-T)/5,01}$

la Phase PI du composé CoW, il est possible de l'attribuer à la présence d'inhomogénéités, relaxant aux temps longs et générées lors de la photo-excitation. Il existe donc, dans ce matériau, des processus de relaxation liés à ces inhomogénéités qui induisent une distribution des temps de relaxation. L'importante distribution des paramètres thermodynamiques liée à ces défauts n'est pas représentée par la simulation.

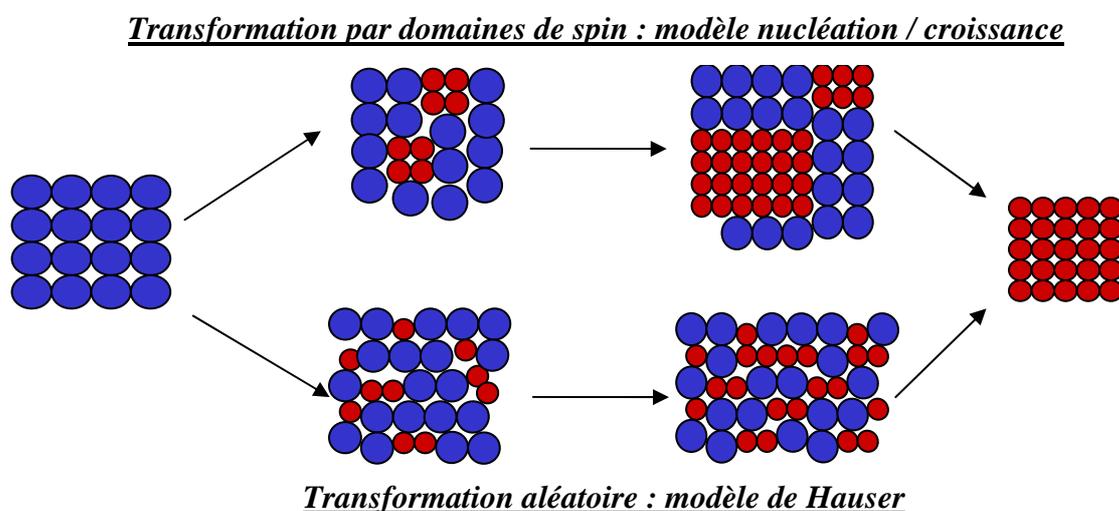
Nous avons vu, au cours de cette première partie ainsi que dans le chapitre II, que les paramètres thermodynamiques obtenus à partir de la théorie de Buhks permettent, en les injectant dans une simulation, de reproduire les expériences des courbes de T(LIESST) et T(TIESST). Un bon accord entre la simulation et l'expérience est alors dépendant de plusieurs facteurs. Tout d'abord, l'homogénéité des phases étudiées doit être prise en compte. En effet, la théorie, basée sur une approximation en champ moyen, rend compte d'un comportement global du matériau. La présence de défauts locaux inhérents au matériau lors de sa synthèse, tels que les analogues du bleu de Prusse, ou bien générés lors de la photo-excitation, comme observé dans le réseau CoW n'est pas prise en considération lors de la simulation.

Le modèle développé par Hauser, basé sur la théorie de Buhks, est la référence pour le paramétrage des relaxations sigmoïdales dans les composés à transition de spin [4 ; 9] et la seule étude de relaxation dans les composés présentant le phénomène CTIST a été paramétrée par ce même modèle [1]. Dans la partie suivante nous présentons un autre modèle basé sur une approximation de départ différente : le principe de nucléation / croissance.

## IV.2 Le paramétrage des déclinis sigmoïdaux à l'aide d'un modèle de nucléation-croissance

### IV.2.1. Description du modèle

En 2004, Pillet et coll. présentent les études structurales menées sur le composé à transition de spin  $[Fe(btr)_2(NCS)_2] \bullet H_2O$ , avec  $btr = 4,4'$ -bis-1,2,4-triazole [10]. Ce composé s'organise en un réseau 2D adoptant une symétrie monoclinique et le groupe d'espace  $C2/c$ . Les auteurs ont observé qu'après trempe thermique à 117,2 K et en laissant évoluer le système à cette température un dédoublement des taches de diffraction apparaissait. Ils mettent ainsi en évidence la transition entre une phase métastable HS et une phase stable BS par formation de domaines BS au sein d'une matrice HS. Ces résultats ont été récemment confirmés par Nicolazzi et coll. à l'aide de simulations Monte Carlo [11]. Dans leurs calculs, les auteurs simulent le comportement d'un dimère constitué de deux sites subissant une transition de spin et met ainsi en évidence l'importance des interactions à courte portée. Ces analyses structurales sont venues confirmer les comportements optiques [2] ainsi que les études théoriques [6] observés sur des composés à conversion de spin au sein desquels la relaxation de l'état métastable HS vers l'état BS suit un comportement sigmoïdal. Dans ces différents travaux, les auteurs mettent en avant l'importance des interactions à courte portée négligées par le modèle de Hauser. Ces observations concordent avec l'existence de transitions entre les deux états de spin s'effectuant suivant un processus de type nucléation / croissance. Ce processus consiste en la création de sites de nucléation et la conversion progressive de chacun des sites autour des points de nucléation. Ceci implique qu'un site aura plus de chances de transiter si ses premiers voisins ont déjà subi la transition. La **Figure IV.4** schématise les processus mis en jeu en fonction du modèle choisi.



**Figure IV.4 :** Schéma représentant les différents processus de relaxation

En 1939, Avrami développe un modèle permettant de décrire le passage d'une phase à une autre, en suivant l'évolution du volume de chacune des phases [12]. Les principales hypothèses de ce modèle sont les suivantes. Dans un premier temps, le passage d'une phase à l'autre ne peut s'effectuer que grâce à l'existence initiale de germes de nucléation. Durant la transformation, les germes deviennent actifs et génèrent les domaines d'existence de la nouvelle phase. A un temps donné, l'activation des sites rentre en compétition avec la croissance des domaines existants. Deux temps caractéristiques  $\tau_1$  et  $\tau_2$  sont assignés à ces deux étapes. La description des cinétiques par le modèle d'Avrami reste très compliquée. Des modèles simplifiés sont depuis utilisés pour décrire les cinétiques de cristallisation de nanocomposites [13] et d'oxydes [14] ou bien pour décrire leurs processus de décomposition thermique [15].

En 2002, Coulon et al. réadaptent le modèle d'Avrami pour décrire les cinétiques d'intercalation de cations alcalins dans un composé construit à base de fullerènes [16]. Il décrit ainsi un nouveau modèle simplifié pour déterminer la fraction de sites dopés  $x(t)$  en fonction du temps. Les deux temps caractéristiques  $\tau_1$  et  $\tau_2$  sont repris pour définir les processus de dopage des sites vacants. Ils représentent respectivement les temps d'activation (site vide entouré par d'autres sites vides) et de croissance des domaines (site vide entouré par des sites actifs). Une hypothèse est alors faite sur ces deux temps caractéristiques telle que  $\tau_1 \gg \tau_2$ . En effet, les auteurs estiment qu'il est plus facile d'introduire un cation alcalin dans un environnement de sites déjà dopés, conférant ainsi au réseau les caractéristiques de la nouvelle phase. L'**Equation IV.5** décrit le profil de la transformation en fonction du temps. Dans cette équation,  $(1-x)^2$  et  $x(1-x)$  représentent les probabilités respectives de trouver un site vide dans l'environnement proche d'un autre site vide ou d'un site occupé.

**Equation IV.5** 
$$\frac{dx}{dt} = \frac{(1-x)^2}{\tau_1} + \frac{x(1-x)}{\tau_2}$$

Ce modèle simplifié permet ainsi de décrire la transformation d'une phase en une autre, en tenant compte d'interactions à courte portée puisque la transformation d'un site est dépendante de son environnement proche. En collaboration avec Claude Coulon (CRPP), nous reprenons ce modèle pour paramétrer les cinétiques de relaxation sigmoïdales observées dans les réseaux octacyanotungstates.

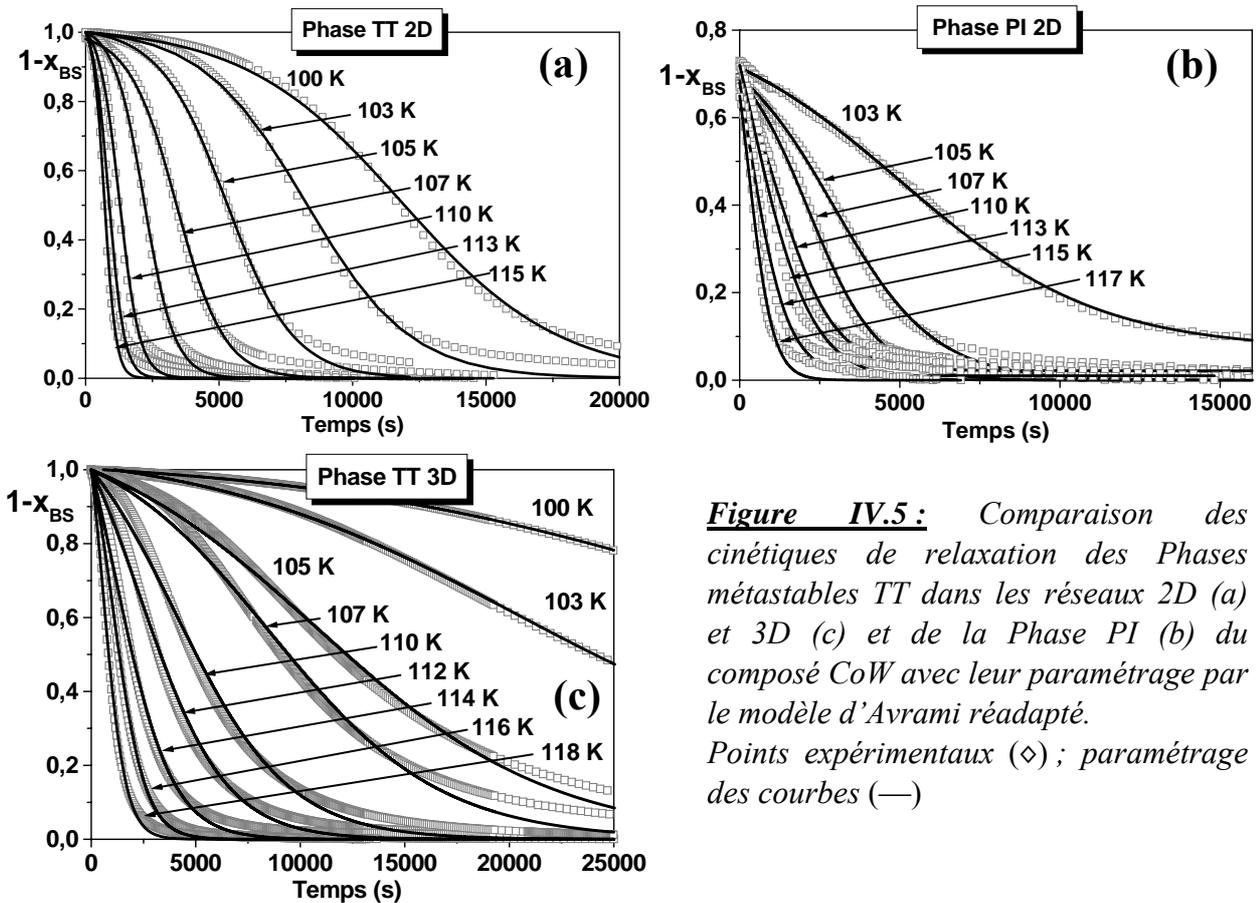
## IV.2.2. Paramétrages à l'aide d'un modèle de nucléation / croissance

Le modèle d'Avrami réadapté est initialement conçu pour décrire le taux de dopages de sites vacants au sein d'une matrice et la transformation de sites vides en sites occupés. Dans notre cas, on considère un réseau constitué de sites dans un état HS, au début de la cinétique, et qui se transforme en sites dans un état BS au cours de la cinétique.

La solution de l'équation différentielle (*Equation IV.5*) peut s'exprimer sous la forme de l'*Equation IV.6* où  $x(t)$  représente la proportion de sites dans un état BS,  $\tau_1$  le temps caractéristique de nucléation et  $\tau_2$  le temps caractéristique de croissance.

**Equation IV.6** 
$$x(t) = 1 - \frac{\tau_1}{\tau_2 (e^{t/\tau_2} + \tau_1/\tau_2 - 1)}$$
 avec  $x(0) = 0$

Cette solution particulière permet ainsi de paramétrer les courbes de relaxation des phases métastables obtenues dans les composés 2D et 3D. La *Figure IV.5* représente l'évolution en fonction du temps du taux de population des phases métastables ( $1-x_{BS}$ ) et leur paramétrage à l'aide de l'*Equation IV.6*.



**Figure IV.5 :** Comparaison des cinétiques de relaxation des Phases métastables TT dans les réseaux 2D (a) et 3D (c) et de la Phase PI (b) du composé CoW avec leur paramétrage par le modèle d'Avrami réadapté. Points expérimentaux (◇) ; paramétrage des courbes (—)

**Chapitre IV : Etudes des cinétiques de relaxation  
dans les composés octacyanotungstates  $Co/W(CN)_8$**

Le paramétrage avec le modèle d'Avrami réadapté permet de rendre compte avec un bon accord des déclinis sigmoïdaux, en particulier aux temps courts. Cependant, pour les deux composés, les courbes expérimentales montrent aux temps longs un ralentissement de la cinétique non pris en compte par le modèle. Deux hypothèses peuvent être données pour expliquer cette différence entre les expériences et les courbes ajustées :

(i) les systèmes présentent une simple dérive liée à l'expérience, car la forte diminution du signal magnétique entraîne une incertitude plus importante sur la mesure.

(ii) un troisième processus de relaxation apparaît aux temps longs et a pour effet de ralentir la cinétique. De plus, concernant le composé  $Co_3W_2$ , une légère différence apparaît au début de la cinétique. Ces points seront discutés dans la partie IV.2.4 du manuscrit.

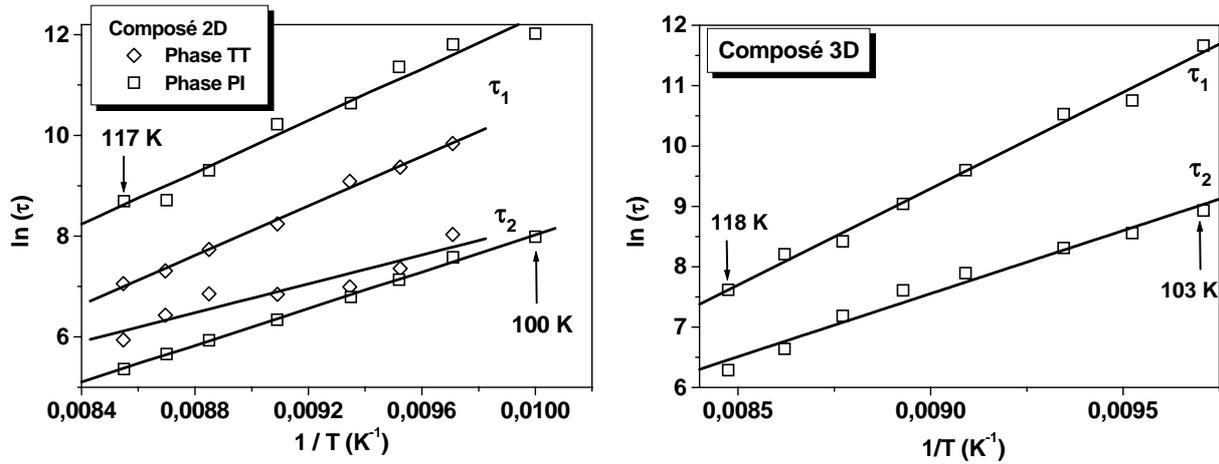
Les temps caractéristiques  $\tau_1$  et  $\tau_2$  obtenus à partir des courbes ajustées sont reportés dans le **Tableau IV.3**.

<b><u>Composé 2D</u></b>					<b><u>Composé 3D Phase TT</u></b>		
T (K)	$\tau_1$ (s)		$\tau_2$ (s)		T (K)	$\tau_1$ (s)	$\tau_2$ (s)
	Phase PI	Phase TT	Phase PI	Phase TT		Phase TT	Phase TT
100	-	166000	-	2948	103	116220	7550
103	18722	134126	3083	1958	105	46800	5201
105	11713	85704	1568	1255	107	37318	4064
107	8850	41800	1090	890	110	14764	2680
110	3800	27510	940	567	112	8424	2015
113	2290	11000	950	377	114	4540	1320
115	1495	6096	620	287	116	3672	765
117	1160	5960	380	213	118	2033	537

**Tableau IV.3:** Paramètres thermodynamiques obtenus à partir des cinétiques de relaxation des réseaux 2D et 3D

Comme prévu par le modèle d'Avrami réadapté, pour les deux composés, les temps caractéristiques  $\tau_1$  sont supérieurs aux temps  $\tau_2$  montrant que les processus d'activation de sites sont plus longs que les processus de propagation. A chacun de ces temps caractéristiques, on peut alors associer une loi d'Arrhénius, représentée sur la **Figure IV.6**, avec un facteur préexponentiel et une énergie d'activation dans les **Equations IV.7**.

$$\text{Equations IV.7} \quad \tau_1 = \tau_1^0 e^{\frac{Ea_1}{kT}} \quad \tau_2 = \tau_2^0 e^{\frac{Ea_2}{kT}}$$



**Figure IV.6 :** Lois d'Arrhénius tracées à partir des temps caractéristiques obtenus à différentes températures pour les composés  $CoW$  et  $Co_3W_2$

Les paramètres thermodynamiques issus de la loi d'Arrhénius sont alors les suivants :

Réseau 2D	$\tau_1^0$ (s)	$\tau_2^0$ (s)	$E_a^1$ (cm <sup>-1</sup> )	$E_a^2$ (cm <sup>-1</sup> )
Phase PI	$(4,1 < 8,3 < 16,8) \cdot 10^{-7}$	$(0,2 < 2,2 < 17,6) \cdot 10^{-3}$	$1710 \pm 50$	$1000 \pm 160$
Phase TT	$(0,3 < 1,5 < 7,7) \cdot 10^{-6}$	$(2,6 < 3,6 < 4,8) \cdot 10^{-5}$	$1790 \pm 120$	$1270 \pm 25$

Réseau 3D	$\tau_1^0$ (s)	$\tau_2^0$ (s)	$E_a^1$ (cm <sup>-1</sup> )	$E_a^2$ (cm <sup>-1</sup> )
Phase TT	$(1,2 < 3,7 < 10,6) \cdot 10^{-9}$	$(0,4 < 1,3 < 4,4) \cdot 10^{-5}$	$2215 \pm 80$	$1450 \pm 90$

### IV.2.3. Simulations

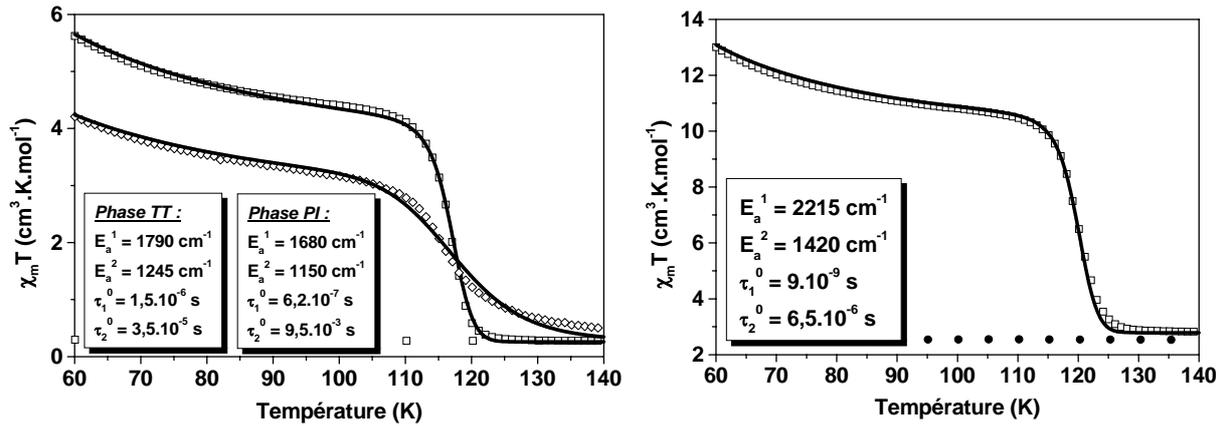
Les simulations, calculées à partir des paramètres extraits des cinétiques de relaxation par le modèle d'Avrami réadapté, s'effectuent de façon identique à celles présentées précédemment, nous prenons en compte la vitesse de remontée en température : on considère ainsi que le système passe 180 s à une température  $T_i$  avant d'atteindre instantanément la température  $T_{i+1}$ . La constante de relaxation est déterminée en combinant les **Equations IV.5** et **IV.8**. La constante de relaxation s'exprime alors en fonction des couples de paramètres  $\tau_1^0$ ,  $E_a^1$  et  $\tau_2^0$ ,  $E_a^2$  (**Equation IV.9**) :

$$\text{Equation IV.8} \quad \frac{dx}{dt} = k(x)(1-x) \quad \text{Equation IV.9} \quad k(x) = \frac{1-x}{\tau_1} + \frac{x}{\tau_2}$$

L'équation utilisée pour simuler l'expérience est la suivante :

**Equation IV.10** 
$$\left( \frac{\partial x_{HS}}{\partial t} \right)_T = (1-x) \left\{ \frac{1-x}{\tau_1^0} e^{-\frac{E_a^1}{kT}} + \frac{x}{\tau_2^0} e^{-\frac{E_a^2}{kT}} \right\}$$

La **Figure IV.7** montre la comparaison entre les courbes expérimentales d'enregistrement T(LIESST) et T(TIESST) des composés CoW et Co<sub>3</sub>W<sub>2</sub> avec leur simulation respective.



**Figure IV.7 :** Evolution du produit  $\chi_m T$  des Phases PI et TT en fonction de la température et simulation de l'expérience pour les composés CoW (gauche) et Co<sub>3</sub>W<sub>2</sub> (droite)

Les paramètres obtenus expérimentalement permettent de reproduire, avec un excellent accord, l'expérience du T(TIESST) pour les deux composés CoW et Co<sub>3</sub>W<sub>2</sub>. Les couples de paramètres  $E_a^1$ ,  $\tau_1^0$  et  $E_a^2$ ,  $\tau_2^0$  sont ajustés afin de reproduire au mieux la courbe expérimentale. L'allure de la courbe du T(LIESST) peut également être reproduite à l'aide des paramètres déterminées par le modèle. L'accord est moins bon que pour la simulation des courbes T(TIESST) mais, contrairement au modèle de Hauser, la simulation permet de reproduire l'effet de traîne observé au-dessus de 117 K.

Les modèles de Hauser et d'Avrami réadapté ont donc permis une simulation numérique de l'expérience. Les deux modèles reproduisent bien la relaxation des états métastables dans ces systèmes bi- et tridimensionnels, alors qu'ils sont construits sur des hypothèses de départ différentes. En effet, le modèle de Hauser est basé sur une approximation en champ moyen : l'apparition des sites BS s'effectue de façon aléatoire dans le réseau. Le modèle d'Avrami réadapté, basé sur une approche de type nucléation / croissance, rend compte d'interactions à courte portée entre les sites. Il est nécessaire d'avoir des sites préalablement transformés (nucléation) pour que les proches voisins se transforment également (croissance).

Une question se pose alors : est-il possible de discriminer les deux modèles ? En d'autres termes un modèle est-il mieux adapté que l'autre pour décrire ces réseaux ?

Nous allons discuter dans la partie suivante un point expérimental apportant un élément de réponse à cette question.

### IV.3 Discussion sur la validité des modèles

Pour distinguer les modèles de Hauser et d'Avrami réadapté, il suffit d'examiner les équations permettant d'exprimer la constante de relaxation  $k$  en fonction du taux de phases transformées. Dans le modèle d'Avrami, en reprenant l'**Equation IV.9**, il est possible d'exprimer la constante  $k$  en fonction de  $x$ , représentatif de la fraction BS (**Equation IV.11**).

$$\text{Equation IV.11} \quad k(x) = \frac{1-x}{\tau_1} + \frac{x}{\tau_2} = \frac{1}{\tau_1} \left( 1 + \left( \frac{\tau_1}{\tau_2} - 1 \right) x \right) = k_0 \left( 1 + \left( \frac{\tau_1}{\tau_2} - 1 \right) x \right)$$

$k(x)$  est donc une fonction linéaire de  $x$ . D'après l'**Equation IV.2**, dans le modèle de Hauser, la constante de relaxation  $k_{HL}(T, \gamma_{HS})$  s'exprime comme fonction d'une exponentielle de  $1-\gamma_{SF}$ , équivalent à  $x_{BS}$ .

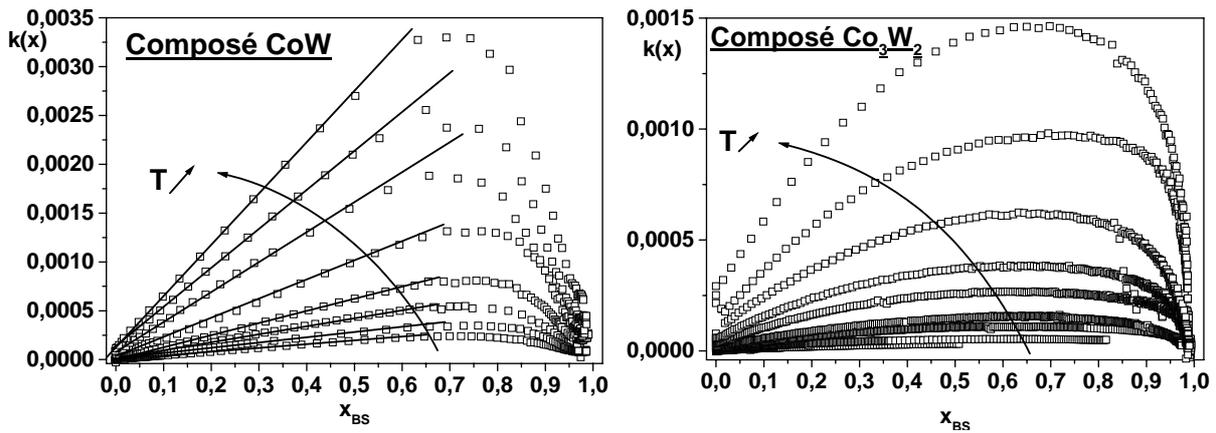
$$\text{Rappel : Equation IV.2} \quad k_{HL}(T, \gamma_{HS}) = k_{HL}(T) e^{\alpha(T)(1-\gamma_{SF})}$$

La courbe expérimentale d'évolution de  $k(x)$  en fonction de  $x$  doit donc nous fournir une réponse précieuse pour décider si un modèle est mieux adapté que l'autre pour décrire nos systèmes. Ainsi, si un comportement linéaire est observé, le modèle d'Avrami est adapté à la description de la transformation. A l'inverse, si un comportement est exponentiel, le modèle de Hauser doit être privilégié.

La **Figure IV.8** montre à différentes températures, l'évolution de la constante  $k$  au cours de la relaxation des Phases TT pour les deux composés 2D et 3D. Dans cette représentation,  $k$  est obtenu directement à partir de l'expérience, comme la dérivée en fonction du temps de la fraction  $\gamma_{SF}$  (**Equation IV.12**).

$$\text{Equation IV.12} \quad k(x) = \frac{dx/dt}{(1-x)}$$

Nous observons sur la **Figure IV.8**, qu'une augmentation de la température entraîne une augmentation de la vitesse de relaxation. La forme des courbes est identique quelque soit la température avec une allure en cloche. Deux régimes sont ainsi observés. Tout d'abord, une accélération progressive de la cinétique apparaît jusqu'à atteindre un maximum aux alentours de 70 % de conversion. Puis, la cinétique ralentit jusqu'à relaxation quasi-complète ( $x_{BS} > 95$  %) de la phase métastable.



**Figure IV.8:** Représentation à différentes températures des constantes de vitesse  $k$  en fonction du taux de fraction BS pour les composés  $CoW$  et  $Co_3W_2$

D'après les *Equations IV.2* et *IV.11*, les modèles de Hauser et d'Avrami réadapté doivent présenter une augmentation exponentielle (Hauser) ou linéaire (Avrami) de la constante de relaxation.

Concernant le composé  $CoW$ , la première partie de courbe ( $x_{BS} < 60\%$ ) présente un comportement linéaire, en accord avec le modèle d'Avrami où la constante de vitesse est une fonction linéaire de  $x$ . L'allure des courbes est identique pour la relaxation de la Phase PI. Pour le composé  $Co_3W_2$ , le comportement linéaire caractéristique du modèle d'Avrami réadapté est beaucoup moins marqué.

Pour les deux réseaux, il apparaît clairement que l'allure des courbes n'est pas de type exponentiel et donc ne suit pas la variation proposée par le modèle de Hauser. Par conséquent, le modèle d'Avrami semble plus représentatif des phénomènes de relaxation dans nos composés, au moins au début des cinétiques. Cependant, à la vue de la **Figure IV.8**, aucun des deux modèles ne rend compte du phénomène de ralentissement en fin de relaxation.

Pour expliquer ce phénomène de ralentissement de la relaxation pour  $x_{BS} > 70\%$ , deux hypothèses peuvent être avancées. On peut, dans un premier temps, suggérer une dérive de la mesure. Comme nous l'avons déjà énoncé précédemment, la diminution du signal magnétique lors de la collecte des données entraîne une augmentation de l'incertitude relative sur la mesure. En effet, pour le composé  $CoW$ , le produit  $\chi_m T$  atteint, à la fin de la relaxation, une valeur proche de 0 correspondant à la Phase BT du réseau, constituée de paires diamagnétiques  $Co^{III}-W^{IV}$ . Cependant, cette hypothèse est difficilement justifiable dans le cas du composé  $Co_3W_2$  car, après relaxation, la valeur  $\chi_m T$  est proche de  $3 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  et correspond à un ion  $Co^{II}(HS)$ . Or, le ralentissement dans ce composé est tout aussi, voire même plus, marqué.

On peut alors avancer une deuxième hypothèse dans le modèle nucléation / croissance (modèle semblant le plus adapté pour décrire la relaxation en début de cinétique) en prenant



## IV.4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons analysé les cinétiques de relaxation sigmoïdales pour des composés présentant le phénomène CTIST à partir de deux modèles. Le modèle de Hauser permet, dans un premier temps, la comparaison avec d'autres systèmes comme les composés à conversion de spin. La comparaison s'étend également aux composés dont la coopérativité est très faible voire inexistante puisque les énergies d'activation et la constante de vitesse  $k_{HL}(T \rightarrow \infty)$  ont une signification identique dans les différents cas. La notion de coopérativité est alors introduite par un facteur énergétique additionnel noté  $\alpha$ .

Cependant, l'approximation en champ moyen sur laquelle est basé le modèle de Hauser ne correspond pas à une description des processus de nucléation / croissance observés dans certains composés coopératifs. D'ailleurs, la représentation de l'évolution des constantes de vitesses  $k$  en fonction du taux de phase relaxée ne présente pas d'allure exponentielle comme attendue d'après le modèle de Hauser. L'utilisation d'un autre modèle introduit par Coulon, dans une autre problématique, permet de rendre compte des processus observés expérimentalement. Cette approche est cohérente avec la structure des composés. En effet, dans la plupart des composés à conversion de spin, on observe la relaxation de molécules isolées avec la présence d'interactions intramoléculaires. Par conséquent, le modèle de Hauser semble bien adapté pour décrire une relaxation aléatoire des centres métalliques. Dans les réseaux étudiés précédemment, des liaisons chimiques fortes existent entre les différents sites métalliques, on privilégie ainsi les interactions à courte portée. Dans ce cas, le modèle d'Avrami réadapté semble mieux adapté que le modèle de Hauser pour la description de ces réseaux, puisqu'il se base sur le principe de nucléation / croissance et donc sur le rôle important des interactions entre proches voisins.

Pour la première fois dans ces matériaux, les paramètres thermodynamiques des relaxations des états métastables sont déterminés à partir d'un modèle de nucléation / croissance avec un bon accord entre l'expérience et la théorie. Cependant, certains facteurs restent toujours à comprendre et notamment les processus de ralentissement des cinétiques aux temps longs. Le modèle qui permettrait de reproduire les cinétiques est sans doute plus complexe que celui proposé ici et construit à partir de deux temps caractéristiques.

## Références

- [1] S. Gawali-Salunke, F. Varret, I. Maurin, C. Enachescu, M. Malarova, K. Boukheddaden, E. Codjovi, H. Tokoro, S.-I. Ohkoshi, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 8251
- [2] I. Krivokapic, C. Enachescu, R. Bronisz, A. Hauser, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 3616
- [3] S. Decurtins, P. Gütllich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2174
- [4] A. Hauser, J. Jeftic, H. Romstedt, R. Hinek, H. Spiering, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190, 471
- [5] E. Buhks, G. Navon, M. Bixon, J. Jortner, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2918
- [6] a- B. Hôo, K. Boukkhedadden, F. Varret, *Eur. Phys. J. B* **2000**, 17, 449 ; b- H. Romstedt, A. Hauser, H. Spiering, *J. Phys. Chem. Solids* **1998**, 59, 265
- [7] a- A. Hauser, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 234, 155; b- C. Baldé, C. Desplanches, A. Wattiaux, P. Guionneau, P. Gütllich, J.-F. Létard, *Dalton Trans.* **2008**, 2702
- [8] C. Carbonera, J. Sanchez-Costa, V. A. Money, J. Elhaik, J. A. K. Howard, M. Halcrow, J.-F. Létard, *Dalton Trans.* **2006**, 3058
- [9] J.-F. Létard, G. Chastanet, O. Nguyen, S. Marcen, M. Marchivie, P. Guionneau, D. Chasseau, P. Gütllich, *Monatshefte für Chemie* **2003**, 134, 165
- [10] S. Pillet, J. Hubsch, C. Lecomte, *Eur. Phys. J. B* **2004**, 38, 541
- [11] W. Nicolazzi, S. Pillet, C. Lecomte, *communication privée*
- [12] a- M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **1939**, 7, 1103 ; b- M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **1940**, 8, 212 ; c- M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **1941**, 9, 177
- [13] J. Bandyopadhyay, S.S. Ray, M. Bousmina, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2008**, 8, 1812
- [14] R. Vaish, K.B.R. Varma, *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, 6, 1952
- [15] T. Yamaguchi, T. Shiraishi, *J. Am. Ceram. Soc.* **1971**, 54, 556
- [16] A. Pénicaud, O. Carreon, A. Perrier, D.J. Watkin, C. Coulon, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 913



## **Chapitre V**

# **Synthèses de nouveaux matériaux moléculaires construits à partir de précurseurs octacyanométallates**

<b>V.1 Variations autour du système CsCo[W(CN)<sub>8</sub>]</b>	<b>154</b>
V.1.1 Modifications chimiques : modifications dans la sphère de coordination de l'ion Co	154
V.1.2 Modifications chimiques : variations de la stoechiométrie W/Co	158
<b>V.2 Contrôle de la taille des particules du système CsCo[W(CN)<sub>8</sub>]</b>	<b>163</b>
V.2.1 Limitation de croissance par un polymère	163
V.2.2 Méthode des micelles inverses	166
V.2.3 Utilisation d'un solvant organique polaire	168
V.2.4 Résumé aux méthodes d'obtention des nanoparticules	169
<b>V.3 Conclusions</b>	<b>170</b>
<b>Références</b>	<b>171</b>



Nous avons vu au cours des chapitres précédents que les composés à base de précurseurs  $[W^V(CN)_8]^{3-}$  et d'ions  $Co^{2+}$  présentent des propriétés très intéressantes. En effet, ces composés, de structures connues, montrent des transitions avec l'ouverture de larges boucles d'hystérèse thermiques entre deux états magnétiques distincts. A ces variations de moment magnétique, on peut associer de fortes variations de couleurs des composés. De plus, ces composés sont photomagnétiques et les températures limites de photo-inscription T(LIESST) sont supérieures à celles généralement obtenues dans les composés à conversion de spin.

Néanmoins, à l'exception des deux composés étudiés précédemment [1 ; 2], il n'existe pas d'autres exemples d'octacyanométallates présentant des transitions entre deux états de spin distincts. On recense cependant quelques composés construits à partir de ces précurseurs octacyanométallates, tels que  $\{Co_3L_3[W(CN)_8]\} \cdot xSolavnt$  (avec  $L =$  pyrazine et 4,4'-bipyridine). Les spectres UV-Visible de ces composés ne présentent pas de bandes caractéristiques d'un transfert charge (MMCT). Ces matériaux sont constitués à basse température de paires  $Co^{II}-W^V$  et présentent un ordre ferromagnétique ( $T_c = 26$  K), cependant aucune transition thermique n'apparaît, l'état de spin des ions métalliques reste le même [3].

Au cours de ce travail de thèse, nous avons cherché à obtenir de nouveaux composés contenant les briques  $[W^V(CN)_8]^{3-}$ , l'ion  $Co^{2+}$  et des ligands organiques. Ce chapitre présente la synthèse et la caractérisation de ces nouveaux systèmes. Il se compose de deux parties : l'une axée sur les variations chimiques tentées autour du réseau  $CsCoW(CN)_8$  dont les propriétés ont été bien étudiées dans les chapitres III et IV, et l'autre sur la mise en forme de ces réseaux pour obtenir des particules de taille nanométrique.

## **V.1 Variations autour du système CsCo[W(CN)<sub>8</sub>]**

Le chapitre III de ce manuscrit a été en partie dédié aux études faites sur le composé Cs[Co(3-CNpy)<sub>2</sub>]{W(CN)<sub>8</sub>}•H<sub>2</sub>O dont la synthèse est reportée par le groupe de S.-I. Ohkoshi [1]. Ce composé présente, sous perturbations extérieures, des transitions entre différents états électroniques selon le phénomène CTIST. Le composé est de couleur rouge à température ambiante et présente, lors d'une diminution de la température, une transition se traduisant par un changement de couleur du matériau de rouge à vert. Nous avons envisagé des modifications chimiques du protocole initialement décrit afin d'observer des variations des propriétés optiques par rapport au composé originel. Pour cela, plusieurs stratégies ont été mises en œuvre.

Nous présentons dans un premier temps les modifications apportées à la sphère de coordination de l'ion Co subissant la transition de spin. Le ligand organique entourant l'ion métallique est changé pour affecter la force du champ cristallin. Par la suite, nous présentons des essais de synthèse pour lesquels les ions métalliques sont introduits dans des rapports Co/W non stœchiométriques. La dernière partie présente des tentatives de mises en forme des composés par plusieurs voies chimiques pour obtenir des films polymère ou bien des particules de taille nanométrique.

### **V.1.1 Modifications chimiques : modifications dans la sphère de coordination de l'ion Co**

Nous avons choisi de travailler avec des ligands chimiquement proches, le cycle aromatique de la pyridine est conservé et seul le groupement en position méta du cycle change. Le composé originel, présentant des transitions électroniques, est obtenu avec le ligand 3-CNpy. Le groupement -CN en position méta induit des effets mésomères et inductifs attracteurs (-M, -I). Cependant, les effets mésomères activent les sites en position ortho et para et n'ont aucune influence sur l'azote en position méta. Dans la suite, nous discutons uniquement des effets inductifs attracteurs. Ces derniers ont pour conséquence d'abaisser la densité électronique sur le cycle aromatique de la 3-cyanopyridine, et donc d'abaisser la force du champ du ligand sur l'ion Co<sup>2+</sup>.

Dans le but de faire varier la force du champ de ligand sur l'ion Co pour décaler l'hystérèse thermique à des températures supérieures, nous avons substitué le groupement -CN par d'autres groupes.

Nous avons utilisé des groupements -H (pyridine), et -NO<sub>2</sub> (3-nitropyridine). Le groupement -H a un effet inductif donneur (+I) alors que le groupement -NO<sub>2</sub> a un effet inductif attracteur (-I,) plus fort que celui du groupement -CN.

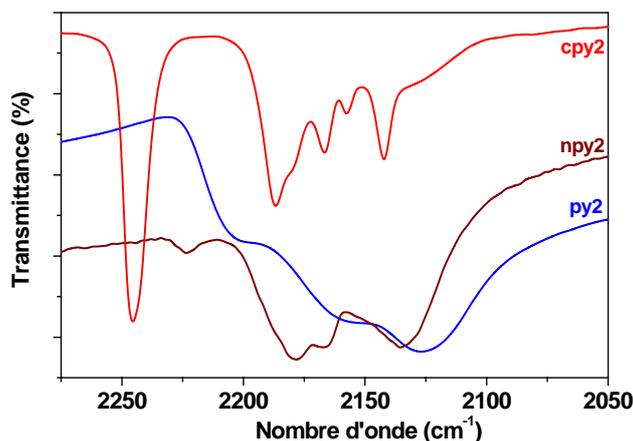
### V.1.1.1 synthèses et analyses IR

Plusieurs synthèses ont été réalisées en réadaptant le protocole, décrit en détail dans les annexes. Une solution aqueuse contenant le précurseur Cs<sub>3</sub>[W(CN)<sub>8</sub>]•H<sub>2</sub>O est ajoutée à une solution aqueuse contenant un sel de Co, et un ligand organique L. Nous obtenons dans un premier temps des composés de formule type Cs<sub>x</sub>[{Co(L)<sub>2</sub>}<sub>y</sub>{W(CN)<sub>8</sub>}]•zH<sub>2</sub>O, avec L = 3-cyanopyridine, 3-nitropyridine et pyridine, notés respectivement dans la suite cpy<sub>2</sub>, npy<sub>2</sub> et py<sub>2</sub>. Des différences apparaissent dès la fin de la synthèse. En effet les composés cpy<sub>2</sub> et npy<sub>2</sub> sont des poudres de couleur rouge alors que le composé py<sub>2</sub> est une poudre bleue très sombre. Les analyses élémentaires de ces composés sont reportées dans le **Tableau V.1**.

Composé	Cs (non dosé)	Co (non dosé)	W (non dosé)	C	N	H	O (non dosé)
<b>cpy<sub>2</sub></b>	Formule proposée : Cs[ {Co(3-CNpy) <sub>2</sub> } {W(CN) <sub>8</sub> } ]•H <sub>2</sub> O						
% exp.	-	-	-	29.33	21.01	1.23	-
(calculé)	(16.40)	(7.27)	(22.69)	(29.65)	(20.75)	(1.24)	(1.98)
<b>py<sub>2</sub></b>	Formule proposée : Cs <sub>0,7</sub> [ {Co <sub>1,15</sub> (py) <sub>2</sub> } {W(CN) <sub>8</sub> } ]•2,4H <sub>2</sub> O						
% exp.	-	-	-	30.19	18.90	2.12	-
(calculé)	(11.96)	(8.71)	(23.63)	(30.11)	(18.55)	(2.11)	(4.93)
<b>npy<sub>2</sub></b>	Formule proposée : Cs <sub>1,5</sub> [ {Co <sub>0,75</sub> (3-NO <sub>2</sub> py) <sub>1,5</sub> } {W(CN) <sub>8</sub> } ]•2,2H <sub>2</sub> O						
% exp.	-	-	-	21.67	17.25	1.22	-
(calculé)	(23.15)	(5.13)	(21.34)	(21.61)	(17.89)	(1.22)	(9.66)

**Tableau V.1 :** Analyses élémentaires et formules chimiques proposées

La **Figure V.1** présente les spectres IR de ces 3 composés.



**Figure V.1 :** Spectres IR des composés cpy<sub>2</sub>, npy<sub>2</sub> et py<sub>2</sub> dans la zone de vibration des -CN enregistrés à température ambiante.

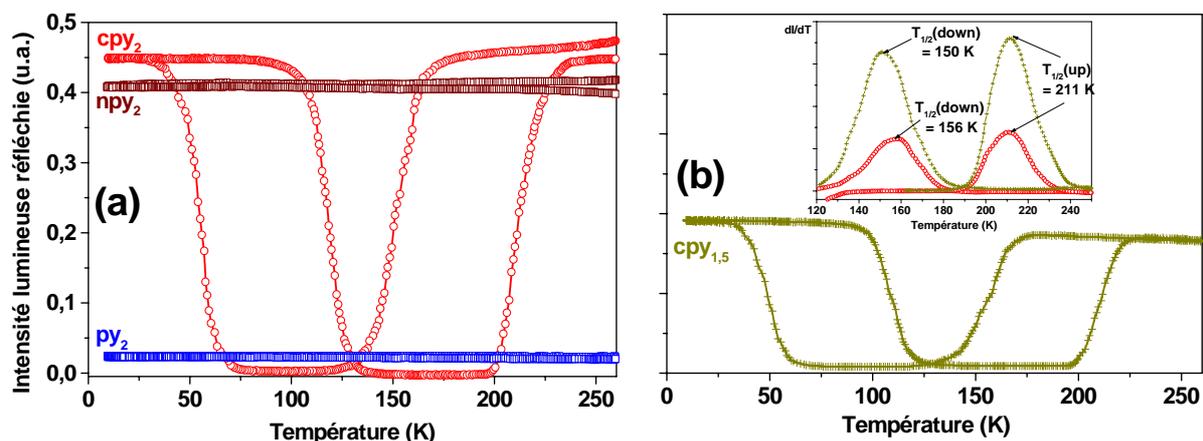
On distingue, dans la zone de vibration des groupements cyanures pour les trois composés obtenus  $cpy_2$ ,  $np_2$  et  $py_2$ , les pics caractéristiques de la construction de réseaux à l'aide de ponts CN ( $\nu > 2150 \text{ cm}^{-1}$ ). Alors qu'aux énergies plus basses des pics relatifs aux CN terminaux apparaissent ( $\nu < 2150 \text{ cm}^{-1}$ ) [4]. Le pic apparaissant à  $2247 \text{ cm}^{-1}$  dans le composé  $cpy_2$  est caractéristique de la vibration du groupement -CN du ligand 3-cyanopyridine [1].

Les spectres  $cpy_2$  et  $np_2$  présentent des allures similaires, on retrouve un massif constitué de trois pics à  $2186$ ,  $2178$  et  $2166 \text{ cm}^{-1}$  ainsi qu'un pic à des énergies inférieures à  $2140 \text{ cm}^{-1}$ . Cette similitude est le signe de la présence de paires  $W^V\text{-CN-Co}^{II}$  dans ces deux réseaux. Cette analyse est confirmée par la couleur rouge des deux composés caractéristique d'une bande de transfert de charge métal-métal entre des ions  $W^{5+}$  et  $Co^{2+}$ .

Concernant le réseau  $py_2$ , il présente des différences avec les composés  $cpy_2$  et  $np_2$ . Il montre 3 bandes larges centrées à  $2200$ ,  $2160$  et  $2125 \text{ cm}^{-1}$ . L'apparition de pics à des énergies légèrement plus faibles que pour les deux composés précédents pourrait s'expliquer par la présence d'entités  $[W^{IV}(\text{CN})_8]^{4-}$  [1 ; 4 ; 5]. Le spectre IR du composé  $py_2$  semble indiquer qu'il s'agit d'un réseau constitué de ponts  $W^{IV}\text{-CN-Co}^{III}$ .

### V.1.1.2 propriétés optiques

Des mesures de réflectivité ont été effectuées pour caractériser ces composés. Les résultats sont reportés sur la **Figure V.2a**.



**Figure V.2 :** Comparaison de l'évolution en température des propriétés optiques à  $\lambda$  fixe ( $\lambda = (825 \pm 25) \text{ nm}$ ) pour les composés :

a- (□)  $np_2$  ; (○)  $cpy_2$  ; (■)  $py_2$

b- (+)  $cpy_{1,5}$  (Cf. p157). En insert dérivé du signal optique par rapport à la température pour les composés (○)  $cpy_2$  et (+)  $cpy_{1,8}$

Des 3 composés  $\text{cpy}_2$ ,  $\text{np}_2$  et  $\text{py}_2$ , seul celui contenant le ligand 3-CN-py présente des transitions expliquées par le phénomène CTIST. Les composés contenant les ligands 3-nitropyridine et pyridine ne présentent aucune transition (respectivement  $I \approx 0,4$  et  $I \approx 0,02$ , sur toute la gamme de température sondée  $10 \text{ K} < T < 280 \text{ K}$ ). Ces mesures viennent confirmer les données IR. En effet, le composé  $\text{np}_2$  est rouge à température ambiante, et le reste à basse température. Il est donc composé à toute température d'entités  $\text{W}^{\text{V}}\text{-CN-Co}^{\text{II}}$ . Le composé  $\text{py}_2$  est bleu à température ambiante et les reste à basse température. Il se comporte comme la Phase BT du composé  $\text{cpy}_2$  constituée d'entités  $\text{W}^{\text{IV}}\text{-CN-Co}^{\text{III}}$  sur la gamme de température étudiée.

Ces différences de comportement peuvent s'expliquer par la nature chimique des ligands. En effet la force du champ de ligand est régie par le groupement chimique en position méta du cycle aromatique.

- dans le cas du composé  $\text{py}_2$ , un atome -H est en position méta, il possède un effet inductif électro-donneur +I. Cet effet a pour conséquence d'augmenter la densité électronique sur le cycle aromatique. Par conséquent, le caractère  $\sigma$ -donneur de l'azote du cycle pyridine est renforcée, la force imposée par le champ de ligand est élevée, l'ion Co reste dans un état BS, aucune transition n'apparaît.

- au contraire dans le composé  $\text{np}_2$ , le groupement  $\text{-NO}_2$  possède un fort effet inductif électro-attracteur -I. Cet effet diminue la densité électronique du cycle et le caractère  $\sigma$ -donneur de l'azote. La force imposée par le champ de ligand est trop faible, l'ion Co reste dans un état HS, aucune transition n'apparaît.

- le composé  $\text{cpy}_2$  est intermédiaire à ces deux situations. Le groupement  $\text{-CN}$  possède un effet inductif attracteur plus faible que le groupement  $\text{-NO}_2$ , la densité électronique du cycle aromatique est diminuée mais dans des proportions moindres. Une transition est alors possible entre les deux états  $\text{W}^{\text{IV}}\text{-CN-Co}(\text{BS})^{\text{III}}$  et  $\text{W}^{\text{V}}\text{-CN-Co}(\text{HS})^{\text{II}}$ .

Cette étude préliminaire montre la sensibilité de ces systèmes pour obtenir des matériaux avec hystérèse. Le comportement d'un matériau est complètement modifié, grâce en particulier, à des effets électroniques, induits par les substituants des cycles aromatiques. Nous avons voulu tester la possibilité de moduler le comportement en effectuant des synthèses avec des mélanges de ligand. L'objectif étant de décaler les hystérèses thermiques à des températures supérieures, nous cherchons à stabiliser l'état BS à des températures plus élevées. Pour cela, nous choisissons d'utiliser les ligands 3-CNpy, permettant d'obtenir des transitions électroniques, et py, stabilisant l'ion Co dans son état BS à température ambiante.

Nous avons donc effectué des synthèses avec des mélanges de ligands pyridine et 3-cyanopyridine pour obtenir des composés de type  $\text{Cs}[\{\text{Co}(\text{3-CNpy})_x(\text{py})_{2-x}\}\{\text{W}(\text{CN})_8\}]\bullet\text{H}_2\text{O}$ .

*Chapitre V : Synthèses de nouveaux matériaux moléculaires construits  
à partir de précurseur octacyanométallates*

Nous faisons varier le taux  $x$ , pour  $1 < x < 2$ , de ligand 3-cyanopyridine introduit lors de la synthèse. Nous observons à la fin des synthèses un assombrissement progressif des composés en fonction du taux de pyridine introduit. Nous présentons ici les études menées sur un composé issu de ces mélanges. Les analyses élémentaires de ce composé sont reportées dans le **Tableau V.2**.

Composé	Cs (non dosé)	Co (non dosé)	W (non dosé)	C	N	H	O (non dosé)
cpy <sub>1,5</sub>	Formule proposée : Cs <sub>1,2</sub> [{Co <sub>0,9</sub> (py) <sub>0,3</sub> (3-CNpy) <sub>1,5</sub> } {W(CN) <sub>8</sub> }]•2,1H <sub>2</sub> O						
% exp.	-	-	-	27.29	19.24	1.43	-
(calculé)	(19.40)	(6.45)	(22.36)	(27.02)	(19.25)	(1.43)	(4.09)

**Tableau V.2 :** Analyses élémentaires et formule chimique proposée

Les propriétés optiques de ce composé sont représentées sur la **Figure V.2b**. Des transitions thermo- et photo-induites apparaissent avec ouverture de boucles d'hystérèse thermiques. Les températures de transition ne sont que peu modifiées par rapport au composé pur cpy<sub>2</sub> (*encart Figure V.2b*).

La conservation des hystérèses thermiques semble suggérer que nous n'avons pas formé un réseau unique avec une alternance de sites Co entourés par les deux ligands différents mais plutôt deux réseaux distincts : un premier Cs[Co(py)<sub>2</sub>]{W(CN)<sub>8</sub>}•H<sub>2</sub>O qui ne présente aucune transition et un second Cs[Co(3-CNpy)<sub>2</sub>]{W(CN)<sub>8</sub>}•H<sub>2</sub>O présentant le phénomène CTIST. La diffraction par RX pourrait confirmer cette hypothèse. Cependant nous n'avons synthétisé que trop peu de poudre pour une telle analyse.

En conclusion, la méthode de substitution partielle du ligand 3-CNpy par un autre n'est pas la voie de synthèse adaptée pour contrôler la force du champ du ligand autour de l'ion Co afin d'observer des changements dans les températures de transitions thermiques.

### **V.1.2 Modifications chimiques : variations de la stoechiométrie W/Co**

Une autre stratégie a été de travailler non pas sur le ligand mais sur la stoechiométrie en ions métalliques. Le protocole de synthèse est similaire à celui décrit précédemment. Nous travaillons en milieu aqueux et ajoutons à une solution contenant 1 équivalent d'ions Co pour 2 équivalents de ligand 3-CNpy, une solution contenant le précurseur Cs<sub>3</sub>[W(CN)<sub>8</sub>]•H<sub>2</sub>O en sous-stoechiométrie par rapport à l'ion Co. On obtient ainsi 3 composés notés nW où n représente le nombre d'équivalents d'ions W introduit lors de la synthèse. Les analyses

*Chapitre V : Synthèses de nouveaux matériaux moléculaires construits  
à partir de précurseur octacyanométallates*

élémentaires, couplées à des études en microsonde sont reportées dans le **Tableau V.3**. Les analyses élémentaires du composé CoW sont données pour référence.

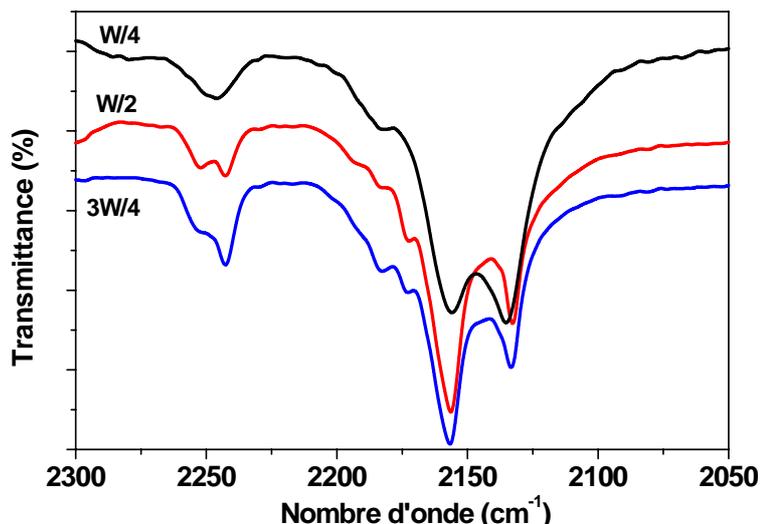
Composé	Cl (non dosé)	Co (non dosé)	W (non dosé)	C	N	H	O (non dosé)
<b>CoW</b>	Formule proposée: $\text{CsCo}[\text{W}(\text{CN})_8] \bullet (3\text{-CNpy})_2 \bullet \text{H}_2\text{O}$						
(calculé)	-	(7.27)	(22.69)	(29.65)	(20.75)	(1.24)	(1.98)
<b>W/4</b>	Formule proposée: $\text{Cl}_{0,5}\text{Co}_{1,75}[\text{W}(\text{CN})_8] \bullet (3\text{-CNpy}) \bullet 3\text{H}_2\text{O}$						
% exp.	-	-	-	25.20	20.00	1.47	-
(calculé)	(2.64)	(15.37)	(27.40)	(25.06)	(20.88)	(1.50)	(7.15)
<b>W/2</b>	Formule proposée: $\text{Cl}_{0,7}\text{Co}_{1,85}[\text{W}(\text{CN})_8] \bullet (3\text{-CNpy})_{1,4} \bullet 1,2\text{H}_2\text{O}$						
% exp.	-	-	-	28.30	20.96	1.15	-
(calculé)	(3.58)	(15.73)	(26.52)	(28.41)	(21.82)	(1.16)	(2.77)
<b>3W/4</b>	Formule proposée: $\text{Cl}_{0,6}\text{Co}_{1,8}[\text{W}(\text{CN})_8] \bullet (3\text{-CNpy})_{1,4} \bullet 1,5\text{H}_2\text{O}$						
% exp.	-	-	-	28.60	21.10	1.26	-
(calculé)	(3.07)	(15.32)	(26.56)	(28.46)	(21.86)	(1.25)	(3.47)

**Tableau V.3 :** *Analyses élémentaires et formules chimiques proposées*

Les analyses élémentaires montrent des différences avec le composé référence CoW. Comme attendu lors de la synthèse les formules proposées présentent un taux d'ions Co supérieur à celui des ions W. Le rapport entre les ions métalliques a été fixé à partir des études par microsonde. De plus afin de compenser le surplus de charge positive apporté par la surstoéchiométrie en ions Co, il est nécessaire de prendre en compte dans la formule une insertion d'ions Cl<sup>-</sup>, provenant du sel métallique  $\text{CoCl}_2 \bullet 6\text{H}_2\text{O}$  utilisé lors des synthèses. Les nouveaux composés présentent également moins de ligand organique que le composé CoW. Ce départ semblant être compensé par une plus grande quantité d'eau au sein de la structure. Les analyses élémentaires des composés W/2 et 3W/4 sont très proches. Seul le composé W/4 diffère avec une quantité moindre de 3-CNpy et une plus grande quantité d'eau.

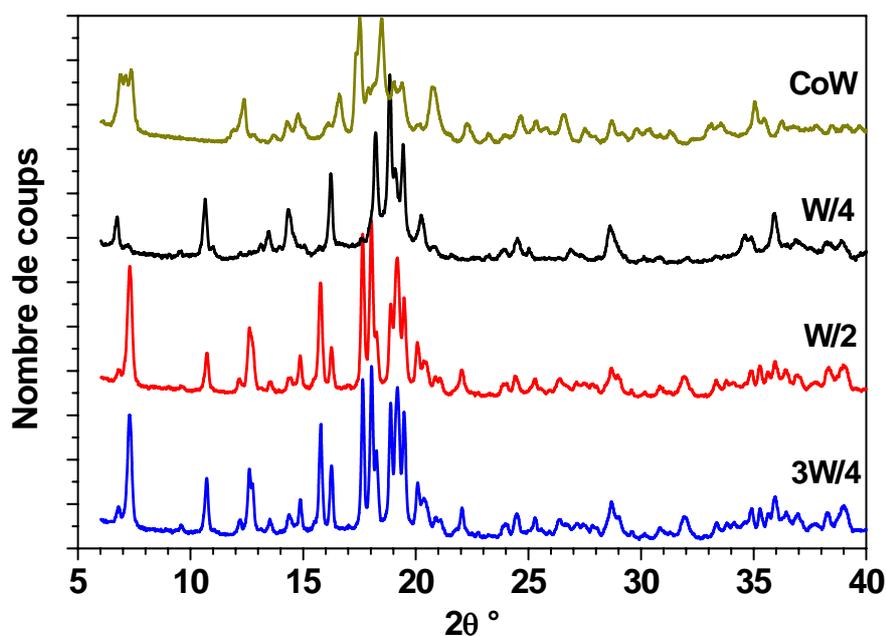
Des trois synthèses, le composé W/2 est celui qui se rapproche le plus de la formule attendue. Le calcul des rendements des trois composés montre effectivement une synthèse optimisée pour le composé W/2, avec un rendement de 45 % supérieur aux rendements obtenus pour les composés W/4 et 3W/4 ( $\approx 35\%$ ). Une nouvelle synthèse du composé W/2 a été effectuée et montre la reproductibilité du résultat avec l'obtention d'un composé de couleur rouge à température ambiante, et une formule proposée après les analyses élémentaires et par microsonde :  $\text{Cl}_{0,7}\text{Co}_{1,85}[\text{W}(\text{CN})_8] \bullet (3\text{-CNpy})_{1,3} \bullet 2,1\text{H}_2\text{O}$ .

Les spectres IR des composés W/4, W/2 et 3W/4 sont très similaires (*Figure V.3*). Ils montrent clairement la présence du ligand 3-CNpy avec l'apparition de deux pics caractéristiques des vibrations du groupement CN aux alentours de  $2250\text{ cm}^{-1}$ . Des pics larges et intenses apparaissent également à  $2133$ ,  $2156$ ,  $2173$  et  $2183\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques de cyanures terminaux et pontants entre les centres métalliques.



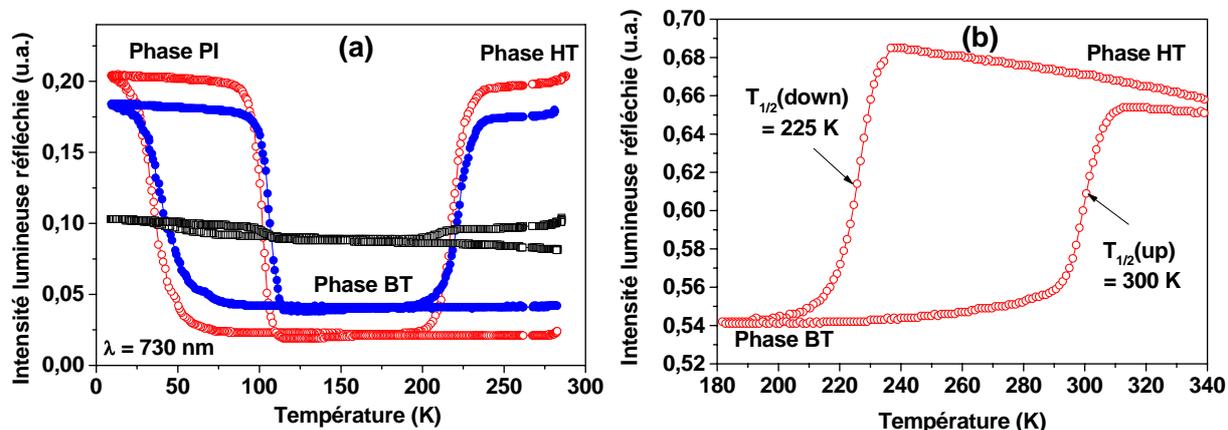
**Figure V.3 :** Spectres IR des composés W/4, W/2 et 3W/4 dans la zone de vibration des -CN à température ambiante

Ces différences et similitudes entre les composés se retrouvent également sur les diffractogrammes sur poudre (*Figure V.4*). En effet les clichés de RX des composés W/2 et 3W/4 sont rigoureusement identiques alors que celui du composé W/4 est différent. Pourtant aucun de ces trois composés ne présente un diffractogramme identique à celui du composé originel CoW. Il reste difficile d'aller plus avant dans la description des structures car malgré nos tentatives, l'indexation des pics de diffraction par la méthode d'affinement global du profil n'a pour l'instant pas aboutie.



**Figure V.4 :** Diffractogrammes des composés W/4 (—), W/2 (—) et 3W/4 (—) comparés au composé originel CoW (—)

Les propriétés optiques de ces composés ont été suivies par réflectivité. La **Figure V.5** présente l'évolution de la réflectivité en fonction de la température. La courbe de gauche a été enregistrée à l'aide de notre appareillage à hélium liquide permettant de sonder la gamme de température 10 K - 280 K, la courbe de droite est enregistrée à l'aide d'un appareil de réflectivité à azote liquide permettant de sonder des températures supérieures 150 K - 390 K.



**Figure V.5 :** Comparaison de l'évolution en température des propriétés optiques

(a) par réflectivité He ( $\lambda = 730$  nm) pour les composés : ( $\square$ ) W/4 ; ( $\circ$ ) W/2 ; ( $\bullet$ ) 3W/4  
(b) par réflectivité N (lumière blanche) pour le composé ( $\circ$ ) W/2

Les mesures par réflectivité He montrent des similitudes entre les deux composés W/2 et 3W/4. Tout d'abord, nous voyons que le comportement général de ces deux composés est similaire. Aux alentours de la température ambiante une Phase HT est accessible ( $I \approx 0,2$ ), puis lors de la descente en température une transition apparaît pour atteindre une Phase BT ( $I \approx 0,04$ ) vers 200 K. Les températures de transition entre ces deux phases sont estimées à  $T = 219$  K pour le composé W/2 et  $T = 220$  K pour le composé 3W/4. Le retour de la Phase BT vers la Phase HT s'effectue à des températures  $T > 280$  K, la transition peut être observée à l'aide d'un appareil à réflectivité azote. La température de transition pour le composé W/2 est alors estimée pour  $T_{1/2}(\text{up}) = 300$  K. A plus basses températures (de 10 K à 100 K) une phase photo-induite est également accessible dans ces deux composés (Phase PI,  $I \approx 0,2$ ). Cet état métastable est conservé jusqu'aux environs de  $T = 120$  K.

Concernant les mesures optiques du composé W/4, on distingue une allure sensiblement identique avec l'apparition des 3 Phases HT, BT et PI. Les températures de transition semblent également proches de celles décrites pour les composés précédents. Cependant, la variation d'intensité entre ces phases est bien inférieure. Cette perte de la transition peut s'expliquer à partir des analyses élémentaires et de la formule proposée. Dans ce composé la quantité de ligand organique est inférieure à celle obtenue dans les composés W/2 et 3W/4. On peut alors supposer que les positions autour des ions Co sont occupées non plus par le ligand 3-CNpy mais par des molécules d'eau, imposant un champ de ligand plus faible sur

l'ion métallique. Ceci a pour effet de stabiliser l'ion Co dans un état HS. Le transfert électronique entre les sites métalliques n'est alors possible que pour un minimum de paires Co-W.

L'objectif de ces études était d'obtenir des composés possédant des propriétés optiques et magnétiques originales. Nous avons obtenu une nouvelle phase (avec deux stoechiométries différentes W/2 et 3W/4) qui présente deux boucles d'hystérèse thermiques, une à hautes températures (225 K - 300 K) due uniquement à un effet de la température et une seconde aux basses températures (35 K - 100 K) due aux effets cumulés de la lumière et de la température. Nous venons de montrer qu'il est possible, en conservant le ligand organique 3-CNpy du composé originel CoW, de décaler la boucle d'hystérèse à des températures supérieures. En ajustant les quantités de réactifs introduites lors de la synthèse, l'hystérèse thermique a pu être décalée de 75 K par rapport au réseau 2D CoW, par contre, la température de relaxation de la Phase PI varie peu.

Les températures de transition de l'hystérèse thermique sont très influencées par l'architecture des composés. Des variations de la dimensionnalité (réseau 2D et 3D) ou de la composition (composés CoW, W/2,...) mènent à des variations des interactions élastiques dans les systèmes entraînant de fortes variations des températures, tout en conservant de larges hystérèses. Mais, ces différences dans la nature des composés ne semblent pas influencer les températures de relaxation des phases métastables photo-induites. Par réflectivité, on observe des températures  $T_{\text{relax}}(\text{surface}) = 116 \text{ K}$ ,  $103 \text{ K}$  et  $102 \text{ K}$ , respectivement pour les composés CoW,  $\text{Co}_3\text{W}_2$  et W/2. La relaxation des phases métastables est un phénomène purement moléculaire et ne considère que l'ion métallique subissant la transition de spin.

Afin de décrire au mieux les processus se déroulant dans le nouveau composé W/2 synthétisé, un point important reste à résoudre, à savoir la structure cristallographique. Les analyses IR montrent la formation de paires W-CN-Co laissant supposer l'organisation de réseaux. Malheureusement, toutes nos tentatives pour obtenir des monocristaux n'ont pour l'instant pas été couronnées de succès. Des efforts devront être menés en ce sens dans le futur.

## **V.2 Contrôle de la taille des particules du système CsCo[W(CN)<sub>8</sub>]**

Une autre stratégie pour observer des propriétés nouvelles dans ces composés est le contrôle de la taille des matériaux. L'obtention de nanoparticules de réseaux de coordination a connu un fort engouement durant ces deux dernières années. La diminution de taille des particules dans le domaine des matériaux commutables ouvre des perspectives intéressantes grâce à une augmentation de la densité de stockage de l'information, mais également grâce à l'obtention de particules dispersables dans des solvants usuels afin de faciliter leur mise en forme [6].

Plusieurs méthodes de synthèses sont ainsi décrites pour stabiliser des particules de taille nanométrique pour des réseaux de coordination. On retrouve dans la littérature l'utilisation de polymères ou de micelles. Les polymères ont pour rôle de limiter la croissance des particules et de les stabiliser en solution par des effets d'encombrement stérique [7 ; 8]. L'utilisation des micelles inverses mène à la formation de « nanoréacteurs » à l'intérieur desquels vont se développer les réseaux [9]. Ainsi la taille de l'objet final est contrôlée par la taille du réacteur. On relève plus récemment l'obtention de nanoparticules stabilisées par un solvant organique [10]. Dans ce type de synthèse, c'est un solvant très polaire qui joue le rôle d'agent stabilisant pour les particules grâce à des interactions électrostatiques.

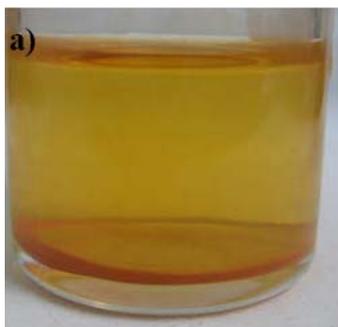
La plupart des composés ainsi mis en forme sont des analogues du bleu de Prusse, ou bien des composés à transition de spin. Nous avons tenté d'adapter ces trois grands types de synthèses aux composés octacyanotungstates.

### **V.2.1 Limitation de croissance par un polymère**

Dans la littérature, ce type de synthèse a été décrit pour la première fois pour des nanoparticules de bleu de Prusse en utilisant un polymère, le poly(vinylpyrrolidone), ou PVP [7]. Elle consiste à introduire un précurseur type polycyanométallate dans une solution contenant un sel métallique et le polymère. Le PVP, mis en solution dans l'eau, forme des pelotes qui sont utilisées pour limiter la croissance des particules et les stabiliser. Les travaux effectués ont montré qu'il était possible d'obtenir des particules d'une vingtaine de nanomètres en faisant varier le rapport PVP / ion métallique. Par la suite, cette synthèse a été étendue à des réseaux édifiés à partir de briques octacyanomolybdate [8]. Nous avons adapté cette synthèse au composé CoW. Une solution aqueuse de précurseur  $[W^V(CN)_8]^{3-}$  (0,1 mol) est ajoutée en goutte-à-goutte à une solution aqueuse contenant le sel de cobalt (0,1 mol), le ligand 3-CNpy (0,2 mol) ainsi qu'une quantité variable de polymère PVP. En effet, plusieurs

synthèses ont été réalisées en faisant varier les rapports molaires PVP/Co<sup>2+</sup> (100, 50 et 20). Les détails de la synthèse sont donnés en annexe.

Contrairement aux synthèses des nanoparticules de bleu de Prusse décrites dans la littérature, nous obtenons des solutions instables, comme représenté sur la **Figure V.6**. Un précipité de couleur orange apparaît dès la fin de la synthèse alors que la solution limpide est également orange. Nous obtenons donc un système biphasique qui évolue avec le temps. Par exemple, si on isole le précipité après sa formation et laissons reposer la solution, un nouveau précipité apparaît.



**Figure V.6 :** Cliché d'un composé obtenu par la méthode de stabilisation de la taille des particules à l'aide d'un polymère pour un rapport PVP / Co = 100

Pour remédier à ce problème de stabilité, nous avons travaillé sur plusieurs paramètres pouvant influencer la formation du précipité :

- la variation des temps d'addition : d'un ajout instantané à une addition durant 8 heures afin de laisser le temps au réseau d'interagir avec le polymère
- la variation du protocole de synthèse : ajout d'une solution de précurseur octacyanotungstate et de ligand à la solution de sel de cobalt et de polymère afin de favoriser l'interaction entre le PVP et l'ion Co<sup>2+</sup> et créer les points d'ancrage du réseau
- le changement de polymère : nous avons utilisé un polymère avec une chaîne plus courte (PVP-K10).

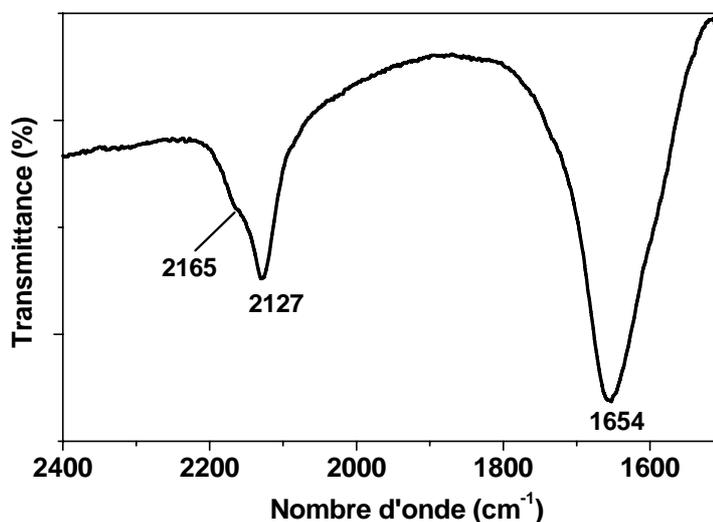
Malgré toutes ces variations dans la synthèse des composés, nous obtenons irrémédiablement un mélange biphasique avec un précipité de couleur orange en fin de synthèse. Cependant, il reste possible de disperser ces précipités dans des solvants tels que le méthanol ou le diméthylformamide.

La **Figure V.7** montre un spectre IR représentatif de l'ensemble des précipités obtenus. Les analyses IR effectuées sur les différents précipités apportent plusieurs informations sur leur composition chimique.

- Tout d'abord, elles montrent la présence du polymère PVP dans le composé. En effet nous observons la présence d'un pic à  $1654\text{ cm}^{-1}$ , attribué à la vibration  $\nu_{\text{C=O}}$  du polymère. Or le spectre IR du polymère seul fait apparaître ce pic à  $1660\text{ cm}^{-1}$ . La différence s'explique par la formation d'une liaison entre le groupement C=O et le réseau de coordination.

- Ensuite, les vibrations attendues pour le ligand organique 3-CNpy dans la zone des cyanures n'apparaissent pas.

- Enfin, la position des pics relatifs à l'élongation des groupements CN apporte une réponse à l'attribution des degrés d'oxydation des métaux. En effet, les pics à  $2127\text{ cm}^{-1}$  et  $2165\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques de groupements -CN libres et pontants dans une brique  $[\text{M}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$  [4]. De plus, les valeurs observées sont proches de celles obtenues pour le composé  $\text{py}_2$  décrit précédemment ( $2125\text{ cm}^{-1}$  ;  $2160\text{ cm}^{-1}$ ), ainsi que dans la littérature pour des composés contenant la brique  $[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$  pontée à des ions  $\text{Co}^{\text{III}}$  [11].



**Figure V.7 :** Spectre IR du précipité obtenu pour une synthèse avec le rapport PVP / Co = 100

Sur la base de cette étude, il semble que nous avons synthétisé des réseaux de coordination, mais différents de ceux attendus, car le ligand 3-CNpy semble totalement absent des poudres obtenues. D'après les analyses IR, le polymère PVP est lié au composé, sans doute par l'ion cobalt bloquant ainsi la formation de liaisons Co-N(3-CNpy), pourtant nécessaire à l'observation de transitions électroniques (Cf. **Partie V.1.1**). La position des pics nous montre la création de ponts CN entre des ions  $\text{W}^{\text{IV}}$  et  $\text{Co}^{\text{III}}$ . Nous pouvons alors proposer une formule chimique des composés CoW dans le cas où le PVP est lié au réseau de coordination par l'ion Co :  $\text{Cs}[\{\text{Co}^{\text{III}}(\text{PVP})_x(\text{H}_2\text{O})_{2-x}\}\{\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8\}]$ . On suppose la création d'un réseau avec la présence de polymère et/ou de molécules d'eau autour des sites Co pour compléter leur sphère de coordination. Nous avons également vérifié, par réflectivité, que ces poudres ne présentaient aucune transition.

Ainsi la méthode de synthèse basée sur l'utilisation du polymère PVP ne semble pas adaptée à l'obtention de nanoparticules de ces réseaux. On peut dès lors s'interroger sur la différence entre les analogues du bleu de Prusse (réseaux 3D) et les réseaux 2D octacyanotungstates. Les nanoparticules du bleu de Prusse sont obtenues par un mélange de trois constituants : la brique  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , un sel de  $\text{Co}^{2+}$  et le polymère PVP. Nous avons essayé pour stabiliser les nanoparticules des réseaux octacyanotungstates un mélange à quatre constituants : la brique  $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$ , un sel de  $\text{Co}^{2+}$ , le ligand 3-CNpy et le polymère PVP. Il apparaît une affinité de l'ion Co plus grande avec le PVP qu'avec le ligand, pour générer des poudres de taille bien supérieures au nanomètre. Nous avons alors envisagé une autre voie de synthèse pour l'obtention des nanoparticules.

### **V.2.2 Méthode des micelles inverses**

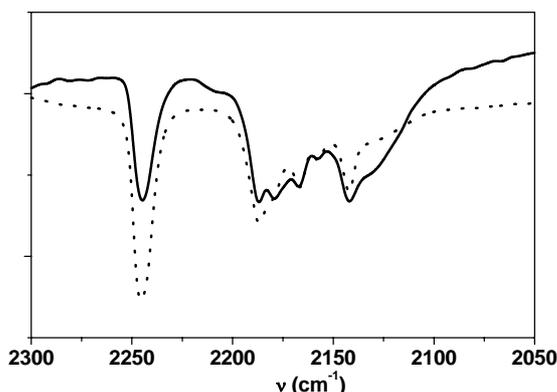
La méthode des micelles inverses est basée sur la préparation de microémulsions, c'est-à-dire l'obtention de gouttelettes d'eau entourée d'un tensio-actif à petite tête polaire et avec de longues chaînes alkyles. La réaction s'effectue au sein de gouttelettes qui jouent le rôle de nanoréacteurs et permettent de limiter la croissance des particules [9]. Les synthèses ont été réalisées en milieu aqueux avec l'Ifralan<sup>®</sup> en tant que tensio-actif.

Le protocole de synthèse est le suivant : une solution aqueuse (8 mL) contenant un mélange sel de Co (0,5 mmol), ligand 3-CNpy (1 mmol) et 250 mg d'Ifralan<sup>®</sup> est ajoutée à une solution aqueuse (8 mL) contenant le précurseur  $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$  (0,5 mmol) et 250 mg d'Ifralan<sup>®</sup>. Un gel de couleur rouge se forme immédiatement. Les micelles sont alors détruites avec de l'éther diéthylique. Plusieurs synthèses ont été effectuées en faisant varier le rapport W / Ifralan<sup>®</sup>. Une poudre rouge est récupérée après filtration. Des clichés du milieu réactionnel avant et après l'ajout d' $\text{Et}_2\text{O}$  sont présentés sur la **Figure V.8**.



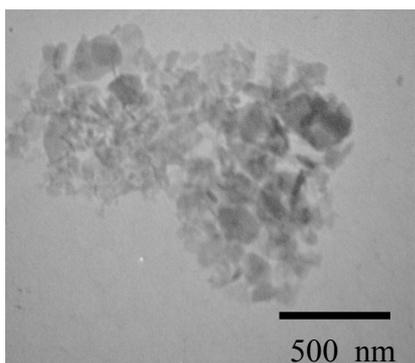
**Figure V.8 :** Clichés d'un composé obtenu par la méthode des micelles inverses avant et après ajout d'éther diéthylique

Les analyses IR effectuées sur ces composés ne présentent pas de différences significatives avec le composé référence CoW (**Figure V.9**). L'apparition de pics dans la zone 2100-2200  $\text{cm}^{-1}$  montre la formation du réseau 2D avec la création de ponts CN entre les sites métalliques W et Co. Contrairement à ce qui a pu être observé lors de la synthèse avec le polymère PVP, le ligand organique est présent dans le réseau avec une bande caractéristique vers 2250  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure V.9 :** Spectres IR du composé obtenu avec un rapport W / Ifralan<sup>®</sup> = 0,4 (—) et du composé référence CoW (....)

Il n'a pas été possible d'effectuer des analyses élémentaires car il reste de l'Ifralan<sup>®</sup> en quantité non négligeable dans ces composés. Les quantités importantes de C, N et H masquent la stoechiométrie exacte des réseaux. Les études optiques par réflectivité sont similaires au composé originel. Des transitions s'effectuent aux mêmes températures et les largeurs d'hystérèse sont conservées. Cependant les études par microscopie électronique en transmission ont montré la formation d'agglomérats de taille micrométrique et non pas de nanoparticules (**Figure V.10**).



**Figure V.10 :** Cliché TEM d'un composé obtenu par la synthèse en micelles inverses  
Échelle = 500 nm

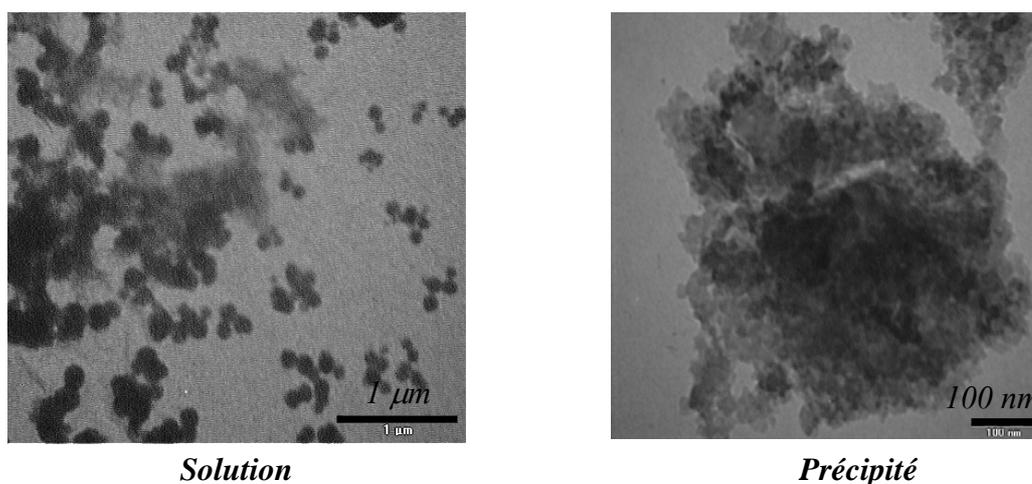
En conclusion, le tensioactif n'a pas eu de rôle significatif lors de l'obtention du réseau.

### **V.2.3 Utilisation d'un solvant organique polaire**

Récemment Vo et coll. ont publié des résultats sur l'obtention de nanoparticules de bleu de Prusse stabilisées par un solvant organique polaire : le formamide [10]. Nous avons adapté cette méthode pour les octacyanométallates.

Pour effectuer la synthèse, une solution du précurseur  $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$  (0,1 mmol), dissous dans 1,5 ml de formamide, est ajoutée à une solution de 1,5 ml de formamide contenant un mélange de sel de Co (0,1 mmol) et de 3-CNpy (0,2 mmol). Après ajout des réactifs, la solution se colore pour devenir rouge, et contrairement aux méthodes précédentes, aucun précipité n'apparaît. Des clichés TEM ont confirmé la présence de nanoparticules dans cette solution, avec un diamètre de l'ordre de 80 nm (**Figure V.11**).

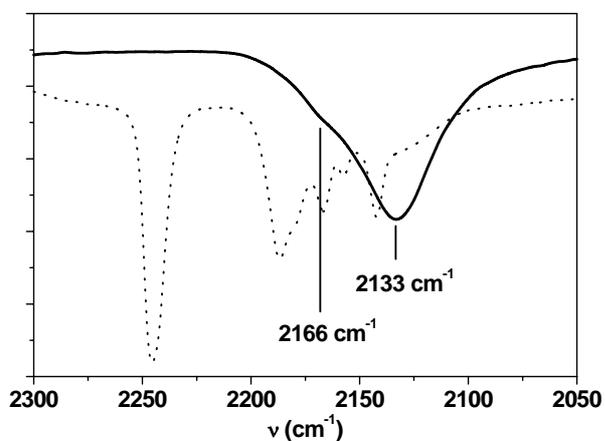
Afin de caractériser ce composé par des techniques spectroscopiques, nous avons essayé de faire précipiter ces nanoparticules sous forme de poudre. Pour cela, de l'acétone est ajoutée à la solution et une poudre rouge est récupérée après centrifugation. De nouvelles mesures par TEM ont alors mis en évidence la disparition des nanoparticules au profit d'agglomérats avec des tailles de l'ordre de 800 nm, présentés sur la **Figure V.11**.



**Figure V.11 :** Clichés TEM de la solution (gauche) et après précipitation  
Gauche : Échelle = 1 µm ; Taille des particules ≈ 80 nm  
Droite : Échelle = 100 nm ; Taille des agglomérats ≈ 800 nm

L'analyse des spectres IR (**Figure V.12**) révèle la présence de ponts CN entre les sites métalliques W et Co. Des bandes larges apparaissent à 2133 et 2166  $\text{cm}^{-1}$ . Cependant aucune bande caractéristique de ligand 3-CNpy n'est présente. Les pics ainsi obtenus sont caractéristiques de la formation de paires  $\text{W}^{\text{IV}}\text{-CN-Co}^{\text{III}}$  [4]. Ce résultat peut paraître surprenant car à la fin de la synthèse nous obtenons une poudre de couleur rouge,

généralement caractéristique pour les réseaux octacyanométallates, de la création de paires paramagnétiques  $W^V-Co^{II}$ .



**Figure V.12 :** Spectres IR du composé synthétisé dans le formamide (—) et du composé référence CoW (....)

Des études optiques par réflectivité ont également été menées sur cette poudre. Cependant aucune variation significative du signal n'apparaît. Il n'y a pas de transitions électroniques thermo- ou photo-induite dans ce composé.

## **V.2.4 Résumé aux méthodes d'obtention des nanoparticules**

Comme nous venons de le voir sur la description des ces trois méthodes, la mise en forme des réseaux de coordination édifiés à partir de brique  $[W^V(CN)_8]^{3-}$  à l'échelle nanométrique présente quelques difficultés. En effet, après ces synthèses « tests », il semble que la chimie de ces réseaux octacyanométallates soit plus complexe que celle des analogues du bleu de Prusse. Le ligand pourrait alors être la source des difficultés rencontrées. Nous avons vu que lors de l'utilisation du PVP ou bien du formamide, le ligand n'apparaît pas à la fin de la réaction dans les composés formés. Or comme cela a été montré dans la première partie du chapitre, ce ligand 3-CNpy joue un rôle majeur dans l'observation des transitions électroniques pour ces réseaux 2D. Cependant, il ressort de ces essais que l'utilisation du formamide en tant qu'agent stabilisant est la technique la plus prometteuse. Cette méthode a eu un effet sur la mise en forme d'un réseau avec la formation de nanoparticules. L'introduction d'un ligand comme la 3-CNpy dans le matériau final reste encore une difficulté qu'il faudra maîtriser dans le futur. Un moyen pour y parvenir est peut-être l'utilisation d'une autre méthode de synthèse consistant en une stabilisation électrostatique spontanée des nanoparticules en ajoutant un des réactifs en large excès [12].

## V.3 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons exploré de voies de synthèse afin d'obtenir des nouveaux composés moléculaires photomagnétiques et à larges hystérèses thermiques. L'objectif était de cerner les protocoles de synthèse les plus pertinents pour obtenir de tels réseaux.

Dans une première partie, nous nous sommes intéressés à la chimie du réseau 2D CoW. Nous avons montré que le rôle joué par le ligand 3-CNpy sur l'ion Co subissant la transition de spin est primordial. En effet, le ligand 3-CNpy permet une transition entre deux états électroniques différents alors que les ligands py et 3-NO<sub>2</sub>py stabilisent un des deux états sur la gamme de température étudiée. Ces variations dans le comportement en température des matériaux ont été expliquées par les effets inductifs des substituants du cycle pyridine sur la densité électronique de l'ion Co. Nous avons étudié également l'influence du rapport des ions métalliques introduits lors de la synthèse. Les analyses élémentaires et par diffraction de RX sur poudre ont montré l'obtention d'une nouvelle phase photomagnétique à large hystérèse thermique. Les propriétés sont différentes de celles du matériau CoW originel. La boucle d'hystérèse thermique est décalée, de plus de 80 K, aux alentours de la température ambiante. Des tests de cristallisation sont en cours afin de déterminer de façon précise la structure cristalline du composé.

La deuxième partie a été consacrée à la mise en forme du composé originel. Plusieurs voies de synthèse ont été utilisées afin d'obtenir des nanoparticules du réseau de coordination. D'après ces premières études, seule l'utilisation d'un solvant organique polaire a permis de synthétiser des particules de taille nanométrique ( $d \approx 80$  nm). Cependant, elles se trouvent dans un état constitué de paires Co<sup>III</sup>-W<sup>IV</sup> et ne présentent pas de transitions sur la gamme de températures étudiée (10 K - 300 K). Nous avons remarqué que l'ajout d'un agent stabilisant (PVP ou formamide), capable de créer des liaisons chimiques avec les réseaux, exclut l'introduction du ligand 3-CNpy dans le matériau final. Or, nous avons vu dans la première partie que cette liaison est primordiale pour observer une transition électronique. Bien sûr, l'obtention de nanoparticules est un défi intéressant à relever mais dans notre étude s'est accompagné de la perte des propriétés des composés. De nouvelles voies de synthèses sont en cours d'exploration afin d'éradiquer, ou du moins de limiter, la compétition entre les agents de stabilisation des nanoparticules et le ligand 3-CNpy.

## Références

- [1] Y. Arimoto, S.-I. Ohkoshi, N. Machida, Z. Zhong, H. Seino, Y. Mizobe, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9240
- [2] S.-I. Ohkoshi, S. Ikeda, T. Hozumi, T. Kashigawa, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 5320
- [3] R. Podgajny, M. Balanda, M. Sikora, M. Borowiec, L. Spalek, C. Kapusta, B. Sieklucka, *Dalton Trans.* **2006**, 2801
- [4] B. Sieklucka, R. Podgajny, P. Przychodzen, T. Korzeniak, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 2203
- [5] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds 4<sup>th</sup> Edition* **1986**, Ed. John Wiley
- [6] Observatoire Français des Techniques Avancées (OFTA), *Nanomatériaux ARAGO 27* **2002**, Ed. Tec&Doc
- [7] a- T. Uemura, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7814 ; b- T. Uemura, M. Ohba, S. Kitagawa, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 7339
- [8] L. Catala, C. Mathonière, A. Gloter, O. Stefan, T. Gacoin, J.-P. Boillot, T. Mallah, *Chem. Commun.* **2005**, 746
- [9] S. Vaucher, M. Li, S. Mann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1793
- [10] V. Vo, M. N. Van, H. I. Lee, J. M. Kim, Y. Kim, S. J. Kim, *Materials Chemistry and Physics* **2008**, 107, 6
- [11] R. Kania, K. Lewinski, B. Sieklucka, *Dalton Trans.* **2003**, 1033
- [12] D. Brinzei, L. Catala, G. Rogez, A. Gloter, T. Mallah, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 3931



**Conclusion générale**



Durant ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à des composés de coordination présentant le phénomène Charge Transfer-Induced Spin Transition. Nous avons principalement étudié les processus de relaxation d'états métastables, obtenus par irradiation lumineuse ou par trempe thermique.

Au cours du premier chapitre, nous avons présenté les « études historiques » de photomagnétisme menées sur des composés moléculaires présentant une conversion de spin et/ou un transfert de charge. Les propriétés électroniques de ces matériaux sont contrôlables par des stimuli externes et des états métastables peuvent être obtenus par irradiation lumineuse (effet LIESST) ou par trempe thermique. Cependant, les températures T(LIESST) de ces composés, délimitant la zone thermique de bistabilité, sont encore trop basses pour permettre des applications en terme de stockage de l'information. L'objectif affiché par les scientifiques du domaine est une recherche permanente de composés présentant des températures T(LIESST) toujours plus élevées. Cette recherche passe non seulement par la synthèse de nouveaux matériaux dont l'architecture peut permettre une meilleure stabilisation des états métastables mais également par la compréhension des phénomènes régissant la relaxation de ces états. En ce sens, les matériaux présentant le phénomène CTIST semblent être de bons candidats, car les quelques exemples répertoriés dans la littérature présentent des températures T(LIESST) généralement supérieures à celles des composés à conversion de spin [1-3]. Mais, curieusement une seule étude complète des processus de relaxation a été publiée à ce jour [2]. C'est pourquoi nous avons choisi de concentrer nos études sur les systèmes, présentant le phénomène CTIST, et construits à partir des précurseurs hexacyanoferrates  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ou octacyanotungstates  $[\text{W}(\text{CN})_8]$  et d'ions métalliques Co afin d'avoir une vision globale des processus photo-induits dans ces systèmes.

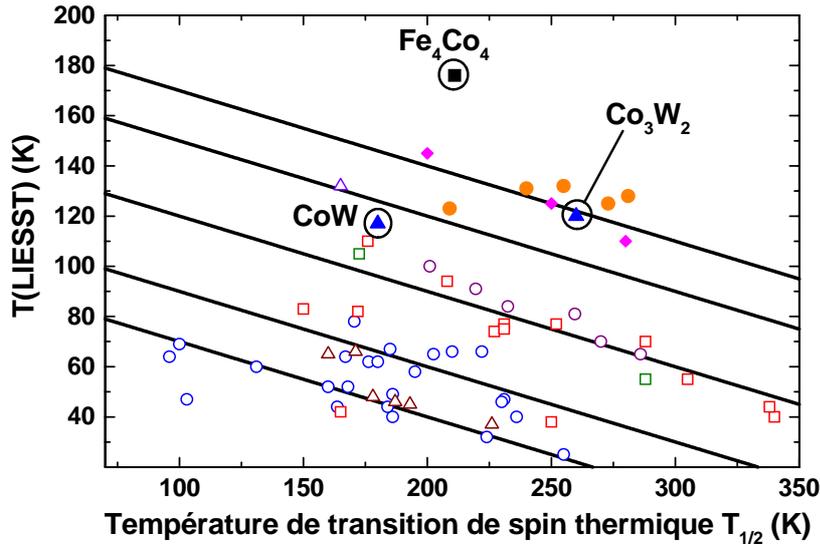
Le début du second chapitre a ainsi été consacré à l'étude de quelques analogues de bleu de Prusse photomagnétiques FeCo. Nous nous sommes concentrés sur leurs propriétés optiques et magnétiques. Ces matériaux présentent généralement des transitions thermiques avec ouverture de boucles d'hystérèse liées aux interactions intramoléculaires existant dans ce type de réseaux. Nous avons montré l'obtention d'états métastables photo-induits, puis étudié en détail la relaxation de ces états. Des paramètres thermodynamiques caractérisant la durée de vie de ces états ont été obtenus en analysant les cinétiques de relaxation à l'aide d'un modèle basé sur une approximation en champ moyen. Cependant, la structure 3D lacunaire de ces systèmes les rend imparfaits. Les inhomogénéités jouent un rôle important, dans la relaxation des phases métastables, dont il est difficile de tenir compte dans les modèles. Le composé étudié dans la deuxième partie du chapitre a permis de s'affranchir du caractère inhomogène des réseaux 3D [4]. Pour la première fois dans la famille des bleus de Prusse, nous avons caractérisé un composé de structure cristalline connue. Ce composé présente des

propriétés de bistabilité particulièrement intéressantes. Un état métastable est généré par irradiation lumineuse ou par trempe thermique. Le contraste magnétique entre les différents états ( $\Delta\chi_m T = (\chi_m T)_{HS} - (\chi_m T)_{BS}$ ) est de l'ordre de  $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Il est bien supérieur à celui observé dans les composés à conversion de spin  $\Delta\chi_m T = 2 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ . La zone de bistabilité optique est également très large, la température  $T(\text{LIESST})$  obtenue à 183 K est la température la plus élevée reportée aujourd'hui pour des composés photomagnétiques.

Les chapitres III et IV de ce manuscrit ont été dédiés à l'étude des matériaux construits à partir des précurseurs octacyanotungstates [5 ; 6]. Deux composés CoW (réseau 2D) et  $\text{Co}_3\text{W}_2$  (réseau 3D) de structures connues ont ainsi été étudiés. Ces matériaux présentent des transitions électroniques mises en évidence par plusieurs techniques de caractérisation (magnétométrie, réflectivité, spectroscopie Raman, diffraction de neutrons) et des états métastables sont générés par irradiation lumineuse ou par trempe thermique [7]. Les relaxations de ces états présentent dans les deux cas des déclin sigmoidaux. Deux modèles ont été utilisés pour déterminer les paramètres thermodynamiques régissant la relaxation. L'utilisation du modèle de Hauser, basé sur une approximation en champ moyen, nous a permis de comparer les réseaux obtenus avec les composés reportés dans la littérature. Nous avons également adapté un deuxième modèle à nos systèmes. Le modèle d'Avrami réadapté est basé sur le principe de nucléation / croissance, et reproduit avec un très bon accord les expériences, notamment aux temps courts de la cinétique. Un point reste cependant à mieux comprendre concernant le ralentissement de la cinétique aux temps longs.

Finalement, le dernier chapitre a été consacré à l'obtention de nouveaux réseaux photomagnétiques. Différentes synthèses ont été effectuées autour du réseau 2D CoW. Dans un premier temps, nous avons mis en avant le caractère primordial joué par le ligand 3-CNpy sur la transition de spin de l'ion métallique Co. L'influence du rapport des ions métalliques a été suivie. Les analyses élémentaires et structurales ont montré l'obtention d'une nouvelle phase photomagnétique à large hystérèse avec une transition thermique décalée à des températures supérieures. Nous avons également montré que l'obtention de nanoparticules de ces réseaux est délicate. L'utilisation d'un solvant organique polaire semble être la solution la plus prometteuse pour obtenir des nanoparticules de ces réseaux de coordination. Synthétiser des nanoparticules présentant le phénomène CTIST à partir de précurseurs  $[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}$  et possédant des propriétés photochromes et photomagnétiques reste encore un défi. La voie utilisant un solvant polaire comme agent stabilisant doit être poursuivie dans le futur.

Pour illustrer des matériaux présentant le phénomène CTIST, nous proposons de reporter les composés étudiés durant ce travail de thèse dans la base de données  $T(\text{LIESST}) = f(T_{1/2})$  (**Figure CG.1**) [8].



**Figure CG.1 :** Base de données  $T(\text{LIESST})$  en fonction de  $T_{1/2}$ . Composés à conversion de spin (symboles ouverts), les analogues du bleu de Prusse reportés par Hashimoto (◆), étudiés lors de ce travail (●), le composé  $\text{Fe}_4\text{Co}_4$  (■), les composés octacyanotungstates (▲)

A l'exception du réseau 2D, tous les composés étudiés lors de ce travail montrent bien la présence d'une zone d'existence, représentée par la droite  $T_0 = 200$  K (Cf. paragraphe I.2.4), pour les réseaux tridimensionnels. Les composés photomagnétiques présentant le phénomène CTIST permettent d'obtenir des températures  $T(\text{LIESST})$ , et donc des zones thermiques de bistabilité, supérieures à la grande majorité des composés à conversion de spin. Ces températures sont encore augmentées dans un système purement moléculaire, le composé  $\text{Fe}_4\text{Co}_4$ . Cette famille de matériaux photomagnétiques est donc extrêmement prometteuse en terme de stockage de l'information. Les couples de paramètres thermodynamiques  $E_a$  et  $k_{\text{HL}}(T \rightarrow \infty)$  montrent l'obtention de longues durées de vie des états métastables et par conséquent permettent de conserver ces états jusqu'à des températures élevées.

A l'issue de ce travail, nous pouvons envisager plusieurs perspectives. Tout d'abord, il apparaît clairement que le cluster moléculaire  $\text{Fe}_4\text{Co}_4$  étudié lors de travail de recherche présente de propriétés photomagnétiques très intéressantes et très prometteuses. Il serait intéressant d'obtenir de nouveaux clusters moléculaires de la même famille pour valider une nouvelle zone d'existence dans la base de données  $T(\text{LIESST}) = f(T_{1/2})$  correspondant à ces composés. Ensuite, le développement de modèles permettant de décrire les cinétiques de relaxation, et ainsi de comprendre et quantifier les processus qui mènent à la perte de l'information piégée, est une clé pour obtenir des systèmes moléculaires photomagnétiques performants.

Afin de développer les matériaux de demain, il est nécessaire que chimistes, physico-chimistes et théoriciens travaillent main dans la main au-delà de tous clivages. Autant pour nos matériaux que pour nous, l(es) interaction(s) reste(nt) la clé...

## Références

- [1] N. Shinamoto, S.-I. Ohkoshi, O. Sato, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 678
- [2] S. Gawali-Salunke, F. Varret, I. Maurin, C. Enachescu, M. Malarova, K. Boukheddaden, E. Codjovi, H. Tokoro, S.-I. Ohkoshi, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 8251
- [3] J.-H. Park, F. Frye, N.E. Anderson, D.W. Pajerowski, Y.D. Huh, D.R. Talham, M.W. Miesel, *Journal of Magnetism and Magnetic Material* **2007**, 310, 1458
- [4] D. Li, R. Clérac, O. Roubeau, E. Harté, C. Mathonière, R. Le Bris, S.M. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 252
- [5] Y. Arimoto, S.-I. Ohkoshi, N. Machida, Z. Zhong, H. Seino, Y. Mizobe, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9240
- [6] a- S.-I. Ohkoshi, S. Ikeda, T. Hozumi, T. Kashiwagi, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 5320; b- S.-I. Ohkoshi, Y. Hamada, T. Matsuda, Y. Tsunobuchi, H. Tokoro, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 3048
- [7] R. Le Bris, C. Mathonière, J.-F. Létard, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 426, 380
- [8] J.-F. Létard, L. Capes, G. Chastanet, N. Moliner, S. Létard, J.-A. Real, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 313, 115

# **Annexes**

<b>ANNEXE 1 : Fiches toxicologiques</b>	<b>181</b>
<b>ANNEXE 2 : Destruction des cyanures</b>	<b>198</b>
<b>ANNEXE 3 : Protocoles de synthèses</b>	<b>199</b>
<b>ANNEXE 4 : Etudes photomagnétiques des analogues de bleu de Prusse et du réseau 3D Co<sub>3</sub>W<sub>2</sub></b>	<b>203</b>
<b>ANNEXE 5 : Description des appareils de caractérisations</b>	<b>205</b>
<b>Références</b>	<b>208</b>



# ANNEXE 1 : Fiches toxicologiques

**Cyanure d'hydrogène :** produit dégagé lors de la synthèse du précurseur  $K_4[M^{IV}(CN)_8] \bullet 2H_2O$  (avec  $M = Mo, W$ ).

édition 2006

## FICHE TOXICOLOGIQUE

## FT 4

## Cyanure d'hydrogène et solutions aqueuses

Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS  
(N. Bonnard, M. Falcy, D. Jargot)

### CARACTÉRISTIQUES

#### UTILISATIONS [1 à 3]

Le cyanure d'hydrogène est principalement utilisé pour la fabrication de produits tels que : acrylonitrile, adiponitrile, chlorure de cyanogène, chlorure cyanurique, acrylates et méthacrylates, cyanures, ferrocyanures, agents chélatants (EDTA...). Il est également utilisé en tant qu'insecticide et rodenticide, généralement par fumigation.

#### PROPRIÉTÉS PHYSIQUES [1 à 3, 5 à 7]

Le cyanure d'hydrogène se présente sous forme d'un liquide (point d'ébullition : 26 °C) ou d'un gaz incolore d'odeur caractéristique d'amande amère, détectable dès 0,58 ppm ; ce seuil de détection olfactive peut varier, selon les sources, jusqu'à 4,5 ppm.

Le cyanure d'hydrogène est très soluble dans l'eau et l'éthanol, peu soluble dans l'éther. Il est souvent utilisé en solution aqueuse.

Ses principales caractéristiques sont les suivantes.

Masse molaire	27,03
Point de fusion	-13,2 °C
Point d'ébullition	25,7 °C
Densité ( $D_{20}^{20}$ )	0,687
Densité de vapeur (air = 1)	0,94
Tension de vapeur	82,6 kPa à 20 °C
Point d'éclair	-17,8 °C en coupelle fermée
Auto-inflammabilité	538 °C
Limites d'explosibilité (% en volume dans l'air)	
limite inférieure	5,6%
limite supérieure	40%
Coefficient de partage octanol/eau	log Pow = -0,25

À 25 °C et 101,3 kPa, 1 ppm = 1,10 mg/m<sup>3</sup>.

#### PROPRIÉTÉS CHIMIQUES [1, 2]

Le cyanure d'hydrogène, s'il n'est pas rigoureusement pur ou stabilisé, peut polymériser dangereusement (formation de composés solides noirs). Après une période d'incubation, la polymérisation est rapide et violente et peut être explosive. La présence d'eau ou

### H - C = N

#### Numéro CAS

74-90-8

#### Numéro CE (EINECS)

200-821-6

#### Numéros Index

006-006-00-X : Cyanure d'hydrogène

006-006-01-7 : Cyanure d'hydrogène en solution

#### Synonymes

Acide cyanhydrique  
Formonitrile

T - Très toxique



N - Dangereux pour l'environnement

### CYANURE D'HYDROGÈNE (... ≥ 25 %)

R 26/27/28 - Très toxique par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.

R 50/53 - Très toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.

S 7/9 - Conserver le récipient bien fermé et dans un endroit bien ventilé.

S 16 - Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles. Ne pas fumer.

S 36/37 - Porter un vêtement de protection et des gants appropriés.

S 38 - En cas de ventilation insuffisante, porter un appareil respiratoire approprié.

S 45 - En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).

S 60 - Éliminer le produit et son récipient comme un déchet dangereux.

S 61 - Éviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales/la fiche de données de sécurité.

200-821-6 - Étiquetage CE.

Pour HCN anhydre, voir paragraphe « Réglementation ».

d'alcalis accélère le processus. L'acide sulfurique ou l'acide phosphorique jouent un rôle d'inhibiteurs de polymérisation. On stabilise généralement le cyanure d'hydrogène avec 0,05 % à 0,1 % d'acide phosphorique.

Le cyanure d'hydrogène est un acide faible. Il est toutefois corrosif dans deux conditions particulières [1] :

- les solutions aqueuses diluées de cyanure d'hydrogène peuvent agir sur l'acier inoxydable à température ambiante dans certaines conditions,
- les solutions aqueuses stabilisées à l'acide sulfurique corrodent sévèrement l'acier au-dessus de 40 °C et l'acier inoxydable au-dessus de 80 °C.

Certains plastiques, caoutchoucs ou revêtements peuvent être attaqués par le cyanure d'hydrogène.

### VALEURS LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE

Des valeurs limites indicatives d'exposition dans l'air des locaux de travail ont été établies pour le cyanure d'hydrogène.

- France :  
2 ppm soit 2 mg/m<sup>3</sup> (VME)  
10 ppm soit 10 mg/m<sup>3</sup> (VLE)

Ces VLEP sont réglementaires pour les opérations de fumigation.

- États-Unis (ACGIH) :  
4,7 ppm en CN (TLV-STEL-C, valeur plafond)
- Allemagne (valeur MAK) :  
1,9 ppm soit 2,1 mg/m<sup>3</sup>

### MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE DÉTERMINATION DANS L'AIR

- Prélèvement sur un ensemble constitué d'un préfiltre en esters celluloseux (pour retenir les éventuels cyanures particulaires en suspension dans l'air) et d'un barboteur contenant une solution de potasse. Dosage de l'acide cyanhydrique gazeux piégé dans la solution de barbotage à l'aide d'une électrode sélective [12].
- Prélèvement sur un filtre en cellulose imprégné de soude, désorption du filtre par distillation acide. Deux méthodes d'analyse peuvent alors être utilisées :
  - la potentiométrie directe des cyanures par électrode spécifique,
  - le dosage des cyanates par chromatographie ionique avec détection conductimétrique, après traitement des échantillons à l'hypochlorite de sodium [13].
- Appareils à réponse instantanée équipés des tubes réactifs colorimétriques DRAEGER (acide cyanhydrique 2/a), GASTEC (Hydrogen cyanide 12 L) ou MSA (HCN-2) pouvant couvrir différentes fractions de la gamme [0,4-60 ppm].

## RISQUES

### RISQUES D'INCENDIE [2, 7]

Le cyanure d'hydrogène est un composé extrêmement inflammable (point d'éclair en coupelle fermée : – 18 °C)

qui peut former des mélanges explosifs avec l'air dans les limites de 5,6 % à 40 % en volume. Les agents d'extinction préconisés sont l'eau pulvérisée, les poudres chimiques, les mousses spéciales résistantes aux alcools, le dioxyde de carbone.

Les incendies provoqués par le cyanure d'hydrogène sont extrêmement dangereux en raison du risque d'intoxication qu'ils font courir au voisinage. Les intervenants, qualifiés, seront équipés d'appareils de protection respiratoire autonomes isolants et de combinaisons de protection spéciales.

### RISQUES D'INTOXICATION

Le cyanure d'hydrogène est produit accidentellement :

- par la réaction de cyanures avec un acide,
- par l'incendie ou la combustion de nitriles, polyacrylonitriles, polyuréthanes...

### PATHOLOGIE – TOXICOLOGIE

#### Métabolisme [2, 4, 8, 10]

#### Pénétration dans l'organisme

En milieu industriel, l'intoxication aiguë est le plus souvent due à une absorption par voie pulmonaire de vapeurs.

Parmi les autres voies de pénétration, on peut citer :

- la voie digestive (exceptionnelle et généralement le fait d'intoxications volontaires) ;
- la voie cutanée (rôle favorisant des érosions cutanées et de l'hyperhidration) ;
- la voie oculaire (rôle favorisant des conjonctivites).

#### Mécanisme d'action toxique

L'ion cyanure est un poison cellulaire. Il se lie à certains ions métalliques, en particulier à l'ion ferrique de la cytochrome-oxydase mitochondriale, bloquant ainsi la respiration cellulaire. Les tissus les plus riches en cytochrome-oxydase (cerveau, rétine) sont les plus sensibles et les plus rapidement touchés. Les manifestations cliniques observées sont la conséquence d'un effet anoxiant aigu.

#### Catabolisme et élimination

Dans des conditions physiologiques, plusieurs systèmes enzymatiques permettent une détoxification rapide, le plus important étant représenté par la rhodanèse de Lang (sulfure transférase) qui aboutit à la formation de thiocyanates, substances beaucoup moins toxiques, éliminées principalement par voie urinaire et accessoirement par voie cutanée. Le dosage urinaire des thiocyanates est utile pour la surveillance de l'exposition ; des valeurs de références ont été établies (voir *Recommandations* § II) [10].

En dehors de ces processus enzymatiques, d'autres voies d'élimination du toxique existent : formation de cyanocobalamine, élimination respiratoire sous forme de cyanure d'hydrogène, de dioxyde de carbone...

Face à une absorption de grandes quantités de cyanures, tous ces mécanismes de détoxification sont débordés.

### Toxicité expérimentale

Elle ne sera pas abordée ici. La compréhension des mécanismes d'action des intoxications cyanhydriques et l'efficacité d'un certain nombre de thérapeutiques adaptables à l'homme sont les points essentiels des études chez l'animal.

Les CL50 du cyanure d'hydrogène varient de 428 ppm à 503 ppm chez le rat, et de 310 à 325 ppm chez la souris pour une exposition de 5 minutes [2, 5].

### Toxicité sur l'homme

#### Aiguë [2, 8]

Il est habituel de distinguer trois formes cliniques :

#### 1. Forme foudroyante (ou suraiguë)

Les effets sont immédiats et la mort survient en quelques minutes dans un tableau de coma convulsif, avec apnée et collapsus cardio-vasculaire.

#### 2. Forme aiguë

Soit immédiatement, soit après un bref temps de latence, il apparaît une perte de connaissance brutale, parfois précédée de céphalées, vertiges, ébriété, oppression thoracique et angoisse intense ; les troubles de conscience sont accompagnés d'une respiration ample et rapide, et souvent de convulsions. L'évolution se fait rapidement vers un coma profond avec cyanose, collapsus cardio-vasculaire, parfois œdème aigu pulmonaire, puis arrêt cardio-respiratoire.

#### 3. Forme légère

Les intoxications bénignes se résument souvent à quelques sensations vertigineuses, avec ébriété, hébété, état confusionnel, voire une discrète gêne respiratoire. Cette symptomatologie ne doit pas forcément être négligée et peut nécessiter certaines mesures thérapeutiques.

Enfin, la perception olfactive d'émanations de cyanure d'hydrogène en faible quantité donne souvent lieu à un véritable état de panique, accompagné d'un certain degré d'anxiété et d'angoisse. L'absence de signes de gravité ne doit pas faire sous-estimer le danger et on procédera à une évacuation des locaux de travail et à une vérification des teneurs atmosphériques.

Précisons que le seuil de perception olfactive est inférieur à 1 ppm chez les sujets attentifs, sains et non habitués, mais qu'il existe une modification de ce seuil chez les personnes exposées au long cours (accoutumance, anesthésie olfactive, etc.).

D'une manière générale, on estime que des taux atmosphériques de cyanure d'hydrogène supérieurs à 50 ppm respirés pendant plus d'une demi-heure représentent un risque important, et que 200 à 400 ppm ou plus pendant quelques minutes sont des concentrations susceptibles d'être rapidement mortelles.

#### Chronique [2, 4, 8]

Un assez grand nombre de symptômes non spécifiques semblent liés à l'exposition chronique aux vapeurs de cyanure d'hydrogène en milieu professionnel. On retrouve le plus souvent les troubles suivants :

- généraux : céphalées, asthénie, vertiges, palpitations et perte de poids ;
- digestifs : nausées, vomissements, gastralgies, parfois crampes abdominales ;

- sensoriels : altérations des qualités olfactives et gustatives ;
- oculaires : conjonctivites ;
- endocriniens : goitre thyroïdien associé à une augmentation de la TSH (hormone stimulant la thyroïde) et à une réduction de la fixation de l'iode par cette glande.

Enfin, chez certains sujets exposés, des taux bas de vitamine B12 et de folates sont rapportés.

Le contact cutané avec les solutions liquides entraîne parfois l'apparition de lésions caustiques (ulcérations, brûlures) et peut être à l'origine de dermatoses eczématoïdes.

## RÉGLEMENTATION

### HYGIÈNE ET SÉCURITÉ DU TRAVAIL

#### 1. Règles générales de prévention des risques chimiques

- Articles R. 231-54 à R. 231-54-17 du Code du travail.

#### 2. Aération et assainissement des locaux

- Articles R. 232-5 à R. 232-5-14 du Code du travail.
- Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au *JO*).
- Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (*JO* du 22 octobre 1987) et du 24 décembre 1993 (*JO* du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

#### 3. Prévention des incendies et des explosions

- Articles R. 232-12 à R. 232-12-22 du Code du travail.
- Articles R. 232-12-23 à R. 232-12-29 du Code du travail.
- Décret 96-1010 modifié du 19 novembre 1996 (*JO* du 24 novembre 1996) relatif aux appareils destinés à être utilisés en atmosphère explosible.

#### 4. Valeurs limites d'exposition professionnelle

- Circulaire du 21 mars 1983 modifiant la circulaire du ministère du Travail du 19 juillet 1982 (non parues au *JO*).
- Décret 88-448 du 26 avril 1998 modifié (cf. 8).

#### 5. Maladies de caractère professionnel

- Articles L. 461-6 et D. 461-1 et annexe du Code de la sécurité sociale : déclaration médicale de ces affections.

#### 6. Classification et étiquetage

##### a) du cyanure d'hydrogène *pur*

- Arrêté du 27 juin 2000 (*JO* du 25 juillet 2000) modifiant l'arrêté du 20 avril 1994, qui prévoit la classification suivante :

Extrêmement inflammable, R 12  
Très toxique, R 26/27/28  
Dangereux pour l'environnement, R 50-53

##### b) du cyanure d'hydrogène en *solution*

- Arrêté du 7 août 2005 (*JO* du 11 août 2005) modifiant l'arrêté du 20 avril 1994, qui prévoit la classification suivante :

Conc. ≥ 25% : T+, N ; R 26/27/28-50-53  
7% ≤ conc. < 25% : T+, N ; R 26/27/28-51-53  
2,5% ≤ conc. < 7% : T, N ; R 23/24/25-51-53  
1% ≤ conc. < 2,5% : T, N ; R 23/24/25-52-53  
0,25% ≤ conc. < 1% : Xn ; R 20/21/22-52-53  
0,1% ≤ conc. < 0,25% : Xn ; R 20/21/22

- c) des **préparations** contenant du cyanure d'hydrogène
  - Arrêté du 9 novembre 2004 (JO du 18 novembre 2004). Des limites spécifiques de concentration sont fixées à l'annexe 1 des substances dangereuses.

#### 7. Travaux interdits

- Jeunes travailleurs : art. 234-20.

#### 8. Travaux de fumigation

- Décret 88-448 du 26 avril 1988 modifié par le décret 95-608 du 6 mai 1995 relatif à la protection des travailleurs exposés aux gaz destinés aux opérations de fumigation.

#### 9. Entreprises extérieures

- Arrêté du 19 mars 1993 (JO du 27 mars 1993) fixant en application de l'article R. 237-8 du Code du travail la liste des travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention.

### PROTECTION DE LA POPULATION

- Articles L. 5132-2, R. 5132-43 à R. 5132-73 et R. 1342-1 à R. 1342-12 du Code de la santé publique notamment :
  - détention dans des conditions déterminées (art. R. 5132-66);
  - étiquetage (cf. 6);
  - cession réglementée (art. R. 5132-58 et R. 5132-59).

### PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

Installations classées pour la protection de l'environnement, Paris, imprimerie des Journaux officiels, brochure n° 1001 :

- n° 1110, fabrication industrielle de substances et préparations très toxiques.
- n° 1111, emploi ou stockage de substances et préparations très toxiques.
- n° 1171, dangereux pour l'environnement – A et/ou B –, fabrication industrielle de substances très toxiques et/ou toxiques pour les organismes aquatiques.
- n° 1172, dangereux pour l'environnement – A –, stockage et emploi de substances très toxiques pour les organismes aquatiques.
- n° 1432, stockage en réservoirs manufacturés de liquides inflammables.

### TRANSPORT

Se reporter éventuellement aux règlements suivants.

#### 1. Transport terrestre national et international (route, chemin de fer, voie de navigation intérieure)

- ADR, RID, ADN :
  - N° ONU :
    - 1051 : cyanure d'hydrogène stabilisé avec moins de 3 % d'eau.
    - 1614 : cyanure d'hydrogène stabilisé avec moins de 3 % d'eau et adsorbé sur un matériau poreux inerte.
    - 1613 : cyanure d'hydrogène en solution aqueuse contenant au plus 20 % de HCN.
    - 3294 : cyanure d'hydrogène en solution alcoolique contenant au plus 45 % de HCN.
  - Classe : 6.1
  - Groupe d'emballage : I

#### 2. Transport par air

- IATA

#### 3. Transport par mer

- IMDG

## RECOMMANDATIONS

### I. AU POINT DE VUE TECHNIQUE

En raison de la toxicité élevée du cyanure d'hydrogène, de son inflammabilité et des risques d'explosion qu'il présente, des mesures très sévères de prévention et de protection s'imposent lors du stockage et de la manipulation de ce produit.

#### Stockage

- Stocker le produit dans des locaux séparés, bien ventilés, à l'abri de toute source d'ignition et des rayons du soleil, à l'écart des produits incompatibles (oxydants...). Ces locaux ne seront accessibles qu'aux personnes autorisées et formées.

- Pour les containers de gaz, observer rigoureusement les instructions du fournisseur (la durée maximum du stockage peut être limitée à 90 jours en raison du risque de polymérisation et donc de surpression dans les cylindres).

- Le sol formera une cuvette de rétention pour empêcher tout déversement accidentel à l'extérieur.

- Le matériel électrique, y compris l'éclairage, sera en conformité avec la réglementation en vigueur.

- Contrôler la concentration en cyanure d'hydrogène dans l'air des locaux afin de détecter toute fuite éventuelle.

- Le personnel chargé de la manutention devra être équipé d'appareils de protection respiratoire adaptés. Ne jamais laisser une personne seule pénétrer dans ces locaux : elle ne pourra y entrer que sous la surveillance du préposé responsable du dépôt.

- Fermer soigneusement les récipients et les étiqueter correctement. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.

- Prévoir, à proximité immédiate des locaux, des équipements de protection individuelle et des appareils de protection respiratoire autonomes isolants pour intervention d'urgence.

#### Manipulation

Les prescriptions relatives aux zones de stockage sont applicables aux ateliers où est utilisé le cyanure d'hydrogène. En outre :

- Instruire le personnel des risques présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident. Les procédures spéciales en cas d'accident feront l'objet d'exercices d'entraînement.

- L'inhalation de gaz ou de vapeurs doit absolument être évitée. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête. Prévoir une aspiration du gaz ou des vapeurs à leur source d'émission ainsi qu'une ventilation générale des locaux. Prévoir également des appareils de protection respiratoire filtrants équipés de filtre B pour

certaines opérations de courte durée. Par contre, pour des interventions d'urgence, le port d'un appareil respiratoire autonome isolant est nécessaire.

- Procéder à des contrôles fréquents de l'atmosphère.
- Empêcher tout contact du produit avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des équipements de protection individuelle : gants, lunettes de sécurité et, pour certaines opérations, combinaisons de type 1 étanches au gaz. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après chaque usage.
- Ne pas fumer, boire ou manger dans les ateliers. Observer une hygiène corporelle et vestimentaire très stricte : passage à la douche et changement de vêtements après le travail.
- Prévoir l'installation de douches.
- Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu du cyanure d'hydrogène sans prendre les précautions d'usage [14].
- En cas de fuite ou de déversement accidentel, faire évacuer la zone dangereuse en ne faisant intervenir que du personnel spécialement entraîné, muni d'équipements de protection individuelle appropriés. Aérer la zone. Éliminer toute source d'ignition. Récupérer le produit liquide après l'avoir recouvert d'un matériau absorbant inerte dans des récipients spéciaux. Traiter la surface souillée, par exemple avec de l'hypochlorite de sodium [1].
- Ne pas rejeter à l'égout ou dans le milieu naturel les eaux polluées par le cyanure d'hydrogène.
- Conserver les déchets dans des récipients spécialement prévus à cet effet, hermétiquement fermés, convenablement étiquetés et les éliminer dans les conditions autorisées par la réglementation.

## II. AU POINT DE VUE MÉDICAL

### Aptitude [9]

À l'embauchage et lors d'examen périodiques, on se souviendra que les risques d'intoxication cyanhydrique sont plus grands pour les sujets atteints d'affections cutanées et respiratoires. Au cours des examens périodiques, on recherchera des signes généraux traduisant une exposition aux cyanures.

Les concentrations urinaires de thiocyanates, prélèvements réalisés en fin de poste de travail, sont utiles pour la surveillance de l'exposition aux cyanures. Ces concentrations augmentent jusqu'au 3<sup>e</sup> jour après l'exposition et commencent à diminuer au 6<sup>e</sup> jour. Dans la population générale, les valeurs de référence des thiocyanates urinaires sont inférieures à 2,5 mg/g de créatinine chez les non-fumeurs (< 5 mg/g de créatinine chez les fumeurs). Dans l'interprétation des résultats, on tiendra compte de l'influence du tabac mais aussi de l'alimentation (chou, rutabaga, maïs, manioc, amande de certains fruits) et des médicaments (la vitamine C diminue la détoxification des cyanures) [10].

### Conduite à tenir en cas d'inhalation et de projections [8, 9]

#### Organisation des secours

Il est de la responsabilité du médecin du travail en collaboration avec les responsables de sécurité de l'entreprise,

les secouristes et les organismes extérieurs de secours d'urgence :

- d'établir un plan d'intervention précis en cas d'accident, plan nécessairement affiché dans les locaux de travail et comportant :
  - les précautions à prendre pour éviter d'autres accidents,
  - les premiers soins aux victimes,
  - les coordonnées des personnes et organismes à appeler d'urgence ;
- de prévoir le matériel nécessaire pour cette intervention.

L'importance des risques potentiels d'intoxication aiguë cyanhydrique nécessite une formation et une information bien organisées de l'ensemble du personnel et la présence de secouristes entraînés aux gestes de premiers secours à appliquer dans ces accidents spécifiques, ces secouristes devant nécessairement être recyclés périodiquement.

#### Matériel

Le médecin du travail doit prévoir un minimum de matériel de secours, placé à proximité des ateliers et en dehors des zones à risque, vérifié et entretenu régulièrement, de préférence en deux exemplaires ou plus. Il comprendra :
 

- des appareils de protection individuelle avec appareils de détection des concentrations atmosphériques,
- des douches,
- un matériel de ventilation assistée et surtout d'oxygénothérapie avec masque,
- une trousse d'urgence dont le contenu et l'utilisation seront précisés par le médecin du travail.

#### Conduite à tenir

En cas de malaise faisant suspecter l'intoxication cyanhydrique, il faut :

- alerter :
    - les secouristes,
    - le SAMU et les pompiers,
    - les responsables de l'usine,
    - le médecin du travail et l'infirmier(ère) ;
  - faire évacuer le personnel des locaux de travail ;
  - revêtir les équipements de protection individuelle ;
  - agir sur la source d'émission et mettre en marche les ventilations de secours si elles existent ;
  - soustraire la (ou les) victime(s) de l'atmosphère polluée ;
  - dresser un bilan rapide sur son (leur) état : conscience, respiration, circulation (pouls) ;
  - mettre en route les premiers soins :
    - décontamination cutanée, en cas de besoin, après déshabillage complet, sous la douche et par une personne ayant revêtu un équipement individuel de protection,
    - oxygénothérapie au masque ou, à défaut, ventilation assistée au masque, jusqu'à l'arrivée des secours médicaux d'urgence ;
  - accueillir et guider le SAMU et les pompiers ;
  - mettre à la disposition des médecins intervenants les thérapeutiques contenues dans la trousse d'urgence.
- Il ne faut pas :**
- risquer de provoquer des accidents en chaîne lors de l'évacuation de l'intoxiqué ;

- pratiquer de ventilation assistée au bouche à bouche ;
- utiliser abusivement d'autres thérapeutiques que celles préconisées par les médecins ou les organismes spécialisés.

#### En cas d'ingestion

Seulement si le sujet est parfaitement conscient, on s'efforcera d'obtenir l'évacuation du toxique par vomissements provoqués. Ensuite, on appliquera la même conduite à tenir que celle décrite précédemment.

### BIBLIOGRAPHIE

1. KIRK-OTHMER – *Encyclopedia of chemical technology*, vol. 7, 4<sup>e</sup> éd. New York, John Wiley and sons, 1993, pp. 765-775.
2. *Hydrogen cyanide*. In : Base de données HSDB. Consultable sur le site <http://toxnet.nlm.nih.gov>, 2006.
3. *Hydrogen cyanide*. CHEMINFO n° 521, Canadian Centre for Occupational Health and Senior services (CCOHS). Consultable sur CD-ROM CCIInfo, 2005 ou sur le site <http://www.ccohs.ca/products>.
4. COHRSEN B. – *Hydrogen cyanide*. In *Patty's toxicology*, vol. 4, 5<sup>e</sup> éd. Édité par Eula Bingham, Barbara Cohrsen, and Charles H. Powell, 2001, pp. 1378-1385.
5. *Hydrogen cyanide*. In : ACGIH – Threshold limit values for chemicals and physical agents and biological exposure indices. American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati, 2001. Consultable sur CD-ROM, 2005.
6. *Hawley's condensed chemical dictionary*, 14<sup>e</sup> éd. Richard J. Lewis, New York, John Wiley & sons, 2001.
7. *Fire protection guide to hazardous materials*, 13<sup>e</sup> éd. Quincy, MA, National Fire Protection Association, 2001, pp. 49-86.
8. *Hydrogen cyanide and cyanides: human health aspects*, CICADs n° 61. World Health Organisation, Geneva, 2004. Consultable sur le site <http://www.inchem.org>.
9. ROUSSELIN X., GARNIER R. – *L'intoxication cyanhydrique : conduite à tenir en milieu de travail et aspect actuel du traitement de l'intoxication aiguë*. Documents pour le médecin du travail, n° 23, 1985.
10. Base de données *Biotox*. INRS. Consultable sur le site <http://www.inrs.fr>.
11. BAUD F., BENAÏSSA L. – *Cyanures et nitriles*. In : Toxicologie clinique, Chantal Bismuth. Médecine-Sciences, Flammarion, 5<sup>e</sup> éd., 2000, pp. 907-910.
12. *Health and safety executive methods for the determination of hazardous substances. Hydrogen cyanide in air*. MDHS 56/2. Consultable sur le site <http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/>.
13. Base de données *Métropol*. Métrologie des polluants. Fiche 027 (Cyanures). INRS. Consultable sur le site <http://www.inrs.fr>.
14. *Cuves et réservoirs*. Recommandation CNAM R 276. INRS.



Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles  
30, rue Olivier-Noyer 75680 Paris cedex 14 • Tél. 01 40 44 30 00 • Fax 01 40 44 30 99 • Internet : [www.inrs.fr](http://www.inrs.fr) • e-mail : [info@inrs.fr](mailto:info@inrs.fr)

**Cyanure de potassium :** réactif utilisé pour la synthèse du précurseur  $K_4[M^{IV}(CN)_8] \cdot 2H_2O$  (avec  $M = Mo, W$ ).



édition 2006

**FICHE TOXICOLOGIQUE**

## Cyanure de sodium Cyanure de potassium

*Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS  
(N. Bonnard, M. Falcy, J.-C. Protois)*

**FT 111**

**NaCN**  
*Cyanure de sodium (1)*

**KCN**  
*Cyanure de potassium (2)*

**Numéros CAS**  
143-33-9 (1)  
151-50-8 (2)

**Numéros CE (EINECS)**  
205-599-4 (1)  
205-792-3 (2)

**Numéro Index**  
006-007-00-5

**CARACTÉRISTIQUES**

**UTILISATIONS [1, 3]**

- Galvanoplastie.
- Traitements thermiques des métaux.
- Extraction de l'or et de l'argent.
- Fabrication de produits chimiques (colorants, agents chélatants, nitriles...).
- Industries pharmaceutique et phytopharmaceutique.
- Laboratoires d'analyse.

**PROPRIÉTÉS PHYSIQUES [1 à 4]**

Les cyanures de sodium et de potassium se présentent sous la forme de poudre blanche, hygroscopique, sans odeur à l'état sec.

Ils sont solubles dans l'eau et les solutions ont un caractère basique (pH = 11 pour une solution 0,1 N de cyanure de potassium). Le cyanure de sodium est légèrement soluble dans les alcools ; la solubilité du cyanure de potassium dans ces solvants est plus faible.

	Cyanure de sodium	Cyanure de potassium
<i>Masse molaire</i>	49,02	65,11
<i>Point de fusion en °C</i>	563	634,5
<i>Point d'ébullition en °C</i>	1496	1625
<i>Densité (D<sub>20</sub><sup>4</sup>)</i>	1,6	1,55
<i>Tensions de vapeur</i>	0,1 kPa à 800 °C 12 kPa à 1200 °C	
<i>Solubilité dans l'eau</i>	48 g/100 ml à 10 °C 82 g/100 ml à 35 °C	71,6 g/100 ml à 25 °C

**PROPRIÉTÉS CHIMIQUES [1, 3]**

Les cyanures de sodium et de potassium sont des produits qui se décomposent lentement au contact de l'eau, de l'humidité de l'air ou du dioxyde de carbone libérant de faibles quantités de cyanure d'hydrogène, gaz inflammable et très toxique. En milieu acide, l'émission de cyanure d'hydrogène est plus rapide et plus importante.

À des températures supérieures à 50 °C, le cyanure de sodium s'hydrolyse en ammoniac et formiate de sodium ; la réaction est irréversible ; l'augmentation de la température au cours de la réaction accélère le processus et peut entraîner des effets de surpression



T+ - Très toxique



N - Dangereux pour l'environnement

**CYANURE DE SODIUM**

R 26/27/28 - Très toxique par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.

R 32 - Au contact d'un acide, dégage un gaz très toxique.

R 50/53 - Très toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.

S 7 - Conserver le récipient bien fermé.

S 28 - Après contact avec la peau, se laver immédiatement et abondamment avec de l'eau.

S 29 - Ne pas rejeter les résidus à l'égout.

S 45 - En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).

S 60 - Éliminer le produit et son récipient comme un déchet dangereux.

S 61 - Éviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales/la fiche de données de sécurité.

205-599-4 Étiquetage CE.

dans des réacteurs clos. Cette réaction est plus modérée avec le cyanure de potassium.

Les cyanures sont des agents réducteurs qui peuvent réagir violemment (risque d'explosion) avec de nombreux composés : chlorates, nitrites, acide nitrique, fluor, trichlorure d'azote...

Le cyanure est décomposé à chaud par la potasse avec dégagement d'ammoniac et formation de formiate de potassium.

#### VALEURS LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE

Des valeurs limites indicatives d'exposition dans l'air des locaux de travail ont été établies pour les cyanures :

- France  
5 mg/m<sup>3</sup>, exprimé en CN (VME)
- États-Unis (ACGIH)  
5 mg/m<sup>3</sup>, exprimé en CN (TLV-STEL-C, valeur plafond)
- Allemagne (valeur MAK)  
2 mg/m<sup>3</sup>, exprimé en CN

#### MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE DÉTERMINATION DANS L'AIR [8 à 10]

- Appareil à réponse instantanée : Dräger équipé du tube cyanure 2/a.
- Prélèvement par pompage de l'atmosphère au travers d'un filtre imprégné de soude ; dosage par chromatographie ionique, détection conductimétrique ou par électrode spécifique.

### RISQUES

#### RISQUES D'INCENDIE [3, 7]

Les cyanures de sodium et de potassium ne sont pas inflammables. Ils ne sont pas combustibles. Toutefois, en présence d'acides et de produits à réaction acide, ils s'hydrolysent en libérant du cyanure d'hydrogène, gaz très inflammable et toxique.

Lorsque ces produits sont impliqués dans un incendie, ils peuvent se décomposer à la chaleur libérant du cyanure d'hydrogène et des oxydes d'azote.

Les agents d'extinction préconisés sont les poudres chimiques et les mousses. **Ne pas utiliser l'eau ni le dioxyde de carbone.**

On pourra utiliser l'eau sous forme pulvérisée pour refroidir les fûts exposés ou ayant été exposés au feu, en évitant tout contact de la substance avec l'eau.

En raison de la toxicité des produits émis lors de la combustion, les intervenants, qualifiés, seront équipés d'appareils de protection respiratoire autonomes isolants et de combinaisons de protection spéciales.

#### RISQUES D'INTOXICATION

Les cyanures alcalins peuvent provoquer des intoxications cyanhydriques par :

- inhalation de cyanure d'hydrogène, résultant le plus souvent de la mise en présence accidentelle de cyanures avec un acide,
- ingestion de cyanures, le plus souvent volontaire, aboutissant à la formation rapide de cyanure d'hydrogène au contact de l'acidité gastrique,
- pénétration cutanée, facilitée par l'existence de plaies, de brûlures, voire de lésions minimes, par les souillures vestimentaires et par l'hypersudation.

#### PATHOLOGIE — TOXICOLOGIE

La toxicité des cyanures alcalins est tout à fait comparable à celle du cyanure d'hydrogène (cf. FT n° 4). En effet, ils se décomposent en milieu acide, même faible, avec formation de cyanure d'hydrogène.

#### Métabolisme [3, 4, 12]

##### Mécanisme d'action toxique

L'ion cyanure est un poison cellulaire. Il se lie à certains ions métalliques, en particulier à l'ion ferrique de la cytochrome-oxydase mitochondriale, bloquant ainsi la respiration cellulaire. Les tissus les plus riches en cytochrome-oxydase (cerveau, rétine) sont les plus sensibles et les plus rapidement touchés. Les manifestations cliniques observées sont la conséquence d'un effet anoxiant aigu.

##### Catabolisme et élimination

Dans des conditions physiologiques, plusieurs systèmes enzymatiques permettent une détoxification rapide ; le plus important étant représenté par la Rhodanèse de Lang qui aboutit à la formation de thiocyanates, substances beaucoup moins toxiques, éliminées principalement par voie urinaire et accessoirement par voie cutanée.

En dehors de ces processus enzymatiques, d'autres voies d'élimination du toxique existent : formation de cyanocobalamine, élimination respiratoire sous forme de cyanure d'hydrogène, de dioxyde de carbone...

Face à une absorption de grandes quantités de cyanures, tous ces mécanismes de détoxification sont débordés.

##### Toxicité expérimentale

Elle ne sera pas abordée ici ; la compréhension des mécanismes d'action des intoxications cyanhydriques et l'efficacité d'un certain nombre de thérapeutiques adaptables à l'homme sont les points essentiels des études chez l'animal.

Les DL 50 par voie orale chez le rat varient de 6,4 à 15 mg/kg pour le cyanure de sodium et de 5 à 10 mg/kg pour le cyanure de potassium [3, 5, 6].

##### Toxicité sur l'homme

##### Aiguë [3, 13]

Les sels libèrent de l'acide cyanhydrique au contact d'un acide et notamment, après déglutition, au contact du liquide gastrique. Il est habituel de distinguer les trois formes cliniques suivantes.

##### 1. Forme foudroyante (ou suraiguë)

Les effets sont immédiats et la mort survient en quelques minutes dans un tableau de coma convulsif, avec apnée et collapsus cardiovasculaire.

**2. Forme aiguë**

Soit immédiatement, soit après un bref temps de latence, il apparaît une perte de connaissance brutale, parfois précédée de céphalées, vertiges, ébriété, oppression thoracique et angoisse intense ; les troubles de conscience sont accompagnés d'une respiration ample et rapide et souvent de convulsions. L'évolution se fait rapidement vers un coma profond avec cyanose, collapsus cardiovasculaire, parfois œdème aigu pulmonaire, puis arrêt cardio-respiratoire.

**3. Forme légère**

Les intoxications bénignes se résument souvent à quelques sensations vertigineuses avec ébriété, hébétude, état confusionnel, voire une discrète gêne respiratoire. Cette symptomatologie ne doit pas forcément être négligée et peut nécessiter certaines mesures thérapeutiques.

Enfin, la perception olfactive d'émanations de cyanure d'hydrogène en faible quantité donne souvent lieu à un véritable état de panique, accompagné d'un certain degré d'anxiété et d'angoisse. L'absence de signes de gravité ne doit pas faire sous-estimer le danger et on procédera à une évacuation des locaux de travail et à une vérification des teneurs atmosphériques.

Précisons que le seuil de perception olfactive est inférieur à 1 ppm chez les sujets attentifs, sains et non habitués, mais qu'il existe une modification de ce seuil chez les personnes exposées au long cours (accoutumance, anesthésie olfactive, etc.).

D'une manière générale, on estime que des taux atmosphériques de cyanure d'hydrogène supérieurs à 50 ppm respirés pendant plus d'une demi-heure représentent un risque important et que 200 à 400 ppm ou plus pendant quelques minutes sont des concentrations susceptibles d'être mortelles immédiatement.

**Chronique** [4, 13, 14]

Un assez grand nombre de symptômes non spécifiques semblent liés à l'exposition chronique aux cyanures et aux vapeurs de cyanure d'hydrogène en milieu professionnel. Ils sont décrits chez des sujets travaillant dans des ateliers de galvanoplastie ou de récupération de métaux. On retrouve le plus souvent les troubles suivants :

- généraux : céphalées, asthénie, vertiges, palpitations et perte de poids ;
- digestifs : nausées, vomissements, gastralgies, parfois crampes abdominales ;
- sensoriels : altérations des qualités olfactives et gustatives ;
- oculaires : conjonctivites ;
- endocriniens : goitre thyroïdien associé à une augmentation de la TSH (hormone stimulant la thyroïde) et à une réduction de la fixation de l'iode par cette glande.

Enfin, chez certains sujets exposés, des taux bas de vitamine B12 et de folates sont rapportés.

Le contact cutané avec les cyanures alcalins entraîne parfois l'apparition de lésions caustiques (ulcérations, brûlures) et peut être à l'origine de dermatoses eczématoïdes.

**RÈGLEMENTATION****HYGIÈNE ET SÉCURITÉ DU TRAVAIL****1. Règles générales de prévention des risques chimiques**

- Articles R. 231-54 à R. 231-54-17 du Code du travail.

**2. Aération et assainissement des locaux**

- Articles R. 232-5 à R. 232-5-14 du Code du travail.
- Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au JO).
- Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (JO du 22 octobre 1987) et du 24 décembre 1993 (JO du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

**3. Valeurs limites d'exposition professionnelle**

- Circulaire du 21 mars 1983 modifiant la circulaire du ministère du Travail du 19 juillet 1982 (non parues au JO).

**4. Maladies de caractère professionnel**

- Articles L. 461-6 et D. 461-1 et annexe du Code de la sécurité sociale : déclaration médicale de ces affections.

**5. Classification et étiquetage**

a) du cyanure de sodium et du cyanure de potassium **purs** :

- arrêté du 27 juin 2000 (JO du 25 juillet 2000) modifiant l'arrêté du 20 avril 1994, qui prévoit la classification suivante :  
Très toxique, R 26/27/28  
R 32  
Dangereux pour l'environnement, R 50-53

b) des **préparations** contenant du cyanure de sodium ou du cyanure de potassium :

- arrêté du 9 novembre 2004 (JO du 18 novembre 2004).

**6. Travaux interdits**

- Jeunes travailleurs : art. 234-21.

**7. Entreprises extérieures**

- Arrêté du 19 mars 1993 (JO du 27 mars 1993) fixant en application de l'article R. 237-8 du Code du travail la liste des travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention.

**PROTECTION DE LA POPULATION**

- Articles L. 5132-2, R. 5132-43 à R. 5132-73 et R. 1342-1 à R. 1342-12 du Code de la santé publique notamment :
  - détention dans des conditions déterminées (art. R. 5132-66) ;
  - étiquetage (cf. 5) ;
  - cession réglementée (art. R. 5132-58 et 5132-59).

**PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT**

Installations classées pour la protection de l'environnement, Paris, imprimerie des Journaux officiels, brochure n° 1001 :

- n° 1110, fabrication industrielle de substances et préparations très toxiques ;

- n° 1111, emploi ou stockage de substances et préparations très toxiques ;
- n° 1171, dangereux pour l'environnement -A et/ou B-, fabrication industrielle de substances très toxiques et/ou toxiques pour les organismes aquatiques ;
- n° 1172, dangereux pour l'environnement -A-, stockage et emploi de substances très toxiques pour les organismes aquatiques ;
- n° 1820, emploi ou stockage de substances ou préparations dégageant des gaz toxiques au contact de l'eau.

## TRANSPORT

Se reporter éventuellement aux règlements suivants.

### 1. Transport terrestre national et international (route, chemin de fer, voie de navigation intérieure)

- ADR, RID, ADN R :  
N°s ONU : 1680 (cyanure de potassium, solide) - 1689 (cyanure de sodium, solide)  
Classe : 6.1  
Groupe d'emballage : I  
N°s ONU : 3413 (cyanure de potassium, en solution) - 3414 (cyanure de sodium, en solution)  
Classe : 6.1  
Groupe d'emballage : I, II ou III

### 2. Transport par air

- IATA

### 3. Transport par mer

- IMDG

## RECOMMANDATIONS

### I. AU POINT DE VUE TECHNIQUE

En raison de la grande toxicité des cyanures, des mesures très sévères de protection s'imposent lors de leur stockage et de leur manipulation.

#### Stockage

- Stocker le produit dans des locaux spéciaux, bien ventilés, fermés à clef et d'accès interdit à toute personne ne possédant pas une autorisation spéciale, à l'abri de l'humidité, de la chaleur et des rayons du soleil, à l'écart des produits incompatibles (acides, chlorates, nitrates...).
- Le sol et les murs de ces locaux seront construits en matériaux imperméables ; le sol sera légèrement incliné dans la direction d'un dispositif de récupération. Ils seront maintenus dans un parfait état d'entretien et de propreté.
- Fermer soigneusement les récipients et les étiqueter correctement. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.
- Prévoir à proximité immédiate des locaux des équipements de protection individuelle et des appareils de protection respiratoire autonomes isolants pour intervention d'urgence.

### Manipulation

Les prescriptions relatives aux zones de stockage sont applicables aux ateliers où sont utilisés les cyanures de sodium ou de potassium. En outre :

- Instruire le personnel de la très grande toxicité et des risques présentés par les cyanures, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident. Les procédures spéciales en cas d'accident feront l'objet d'exercices d'entraînement.
- L'inhalation de poussières ou de vapeurs doit absolument être évitée. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête. Prévoir une aspiration des poussières et vapeurs susceptibles de se former (acide cyanhydrique notamment) à leur source d'émission ainsi qu'une ventilation générale des locaux.
- Procéder à des contrôles fréquents de l'atmosphère.
- La manipulation à main nue des cyanures à l'état sec ou en solution sera interdite. Empêcher tout contact de produit avec la peau et les yeux. Mettre à la disposition du personnel des équipements de protection individuelle : combinaisons avec serrage au cou, aux poignets et aux chevilles, bottes, coiffe, gants, lunettes de sécurité à protection latérale, appareils de protection respiratoire, voire cagoules en surpression pour certaines opérations. Ces effets seront maintenus en bon état et nettoyés après chaque usage.
- Ne pas fumer, boire ou manger dans les ateliers. Observer une hygiène corporelle et vestimentaire très stricte : passage à la douche et changement de vêtements après le travail, rangement séparé des vêtements de ville et des vêtements de travail, lavage soigneux des mains et du visage avant les repas. L'employeur assurera l'entretien et le lavage fréquent des vêtements de travail qui devront rester dans l'entreprise.

■ Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu des cyanures sans prendre les précautions d'usage [15].

■ En cas de déversement accidentel, faire évacuer la zone dangereuse en ne faisant intervenir que du personnel spécialement entraîné, muni d'équipements de protection individuelle appropriés. Récupérer immédiatement le produit (si besoin après l'avoir recouvert d'un matériau absorbant inerte) dans des récipients spéciaux, secs. Traiter la surface souillée avec de l'hypochlorite de sodium pour neutraliser les résidus de cyanures puis laver à l'eau.

■ Ne pas rejeter à l'égout ou dans le milieu naturel les eaux polluées par les cyanures.

■ Conserver les déchets dans des récipients spécialement prévus à cet effet, hermétiquement fermés, convenablement étiquetés et les éliminer dans les conditions autorisées par la réglementation.

### II. AU POINT DE VUE MÉDICAL

#### Aptitude [13]

À l'embauchage et lors d'examen périodiques, on se souviendra que les risques d'intoxication cyanhydrique sont plus grands pour les sujets atteints d'affections cutanées et respiratoires. Au cours des examens périodiques, on recherchera des signes généraux traduisant une exposition aux cyanures.

Les dosages de cyanures sanguins sont essentiellement utilisés pour l'évaluation de la gravité d'une intoxication aiguë aux cyanures alcalins. Ces dosages doivent être réalisés rapidement après l'arrêt de l'exposition et le prélèvement (dans les 24 heures).

Les concentrations urinaires de thiocyanates, prélèvements réalisés en fin de poste de travail, sont utiles pour la surveillance de l'exposition aux cyanures. Ces concentrations augmentent jusqu'au 3<sup>e</sup> jour après l'exposition et commencent à diminuer à partir du 6<sup>e</sup> jour. Dans la population générale, les valeurs de référence des thiocyanates urinaires sont inférieures à 2,5 mg/g créatinine chez les non-fumeurs (< 5 mg/g créatinine chez les fumeurs). Dans l'interprétation des résultats, on tiendra compte de l'influence du tabac mais aussi de l'alimentation (chou, rutabaga, maïs, manioc, amande de certains fruits) et des médicaments (la vitamine C diminue la détoxification des cyanures).

#### Conduite à tenir en cas d'inhalation d'acide cyanhydrique formé par la décomposition des cyanures de sodium et de potassium [12, 14]

##### Organisation des secours

Il est de la responsabilité du médecin du travail en collaboration avec les responsables de sécurité de l'entreprise, les secouristes et les organismes extérieurs de secours d'urgence :

- d'établir un plan d'intervention précis en cas d'accident ; plan nécessairement affiché dans les locaux de travail et comportant :
  - les précautions à prendre pour éviter d'autres accidents ;
  - les premiers soins aux victimes ;
  - les coordonnées des personnes et organismes à appeler d'urgence ;
- de prévoir le matériel nécessaire pour cette intervention.

L'importance des risques potentiels d'intoxication aiguë cyanhydrique nécessite une formation et une information bien organisées de l'ensemble du personnel et la présence de secouristes entraînés aux gestes de premiers secours à appliquer dans ces accidents spécifiques ; ces secouristes devant nécessairement être recyclés périodiquement.

##### Matériel

Le médecin du travail doit prévoir un minimum de matériel de secours, placé à proximité des ateliers et en dehors

des zones à risque, vérifié et entretenu régulièrement, de préférence en deux exemplaires ou plus. Il comprendra :

- des appareils de protection individuelle avec appareils de détection des concentrations atmosphériques ;
- des douches ;
- un matériel de ventilation assistée et surtout d'oxygénothérapie avec masque ;
- une trousse d'urgence dont le contenu et l'utilisation seront précisés par le médecin du travail.

##### Conduite à tenir

En cas de malaise faisant suspecter l'intoxication cyanhydrique, il faut :

- alerter :
  - les secouristes,
  - le SAMU et les pompiers,
  - les responsables de l'usine,
  - le médecin du travail et l'infirmier(ère) ;
- faire évacuer le personnel des locaux de travail ;
- revêtir les équipements de protection individuelle ;
- agir sur la source d'émission et mettre en marche les ventilations de secours si elles existent ;
- soustraire la(ou les) victime(s) de l'atmosphère polluée ;
- dresser un bilan rapide sur son (leur) état : conscience, respiration, circulation (pouls) ;
- mettre en route les premiers soins :
  - décontamination cutanée, en cas de besoin, après déshabillage complet, sous la douche et par une personne ayant revêtu un équipement individuel de protection,
  - oxygénothérapie au masque ou, à défaut, ventilation assistée au masque, jusqu'à l'arrivée des secours médicaux d'urgence ;
- accueillir et guider le SAMU et les pompiers ;
- mettre à la disposition des médecins intervenants les thérapeutiques contenues dans la trousse d'urgence.

Il ne faut pas :

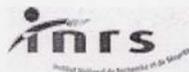
- risquer de provoquer des accidents en chaîne lors de l'évacuation de l'intoxiqué ;
- pratiquer de ventilation assistée au bouche à bouche ;
- utiliser abusivement d'autres thérapeutiques que celles préconisées par les médecins ou les organismes spécialisés.

##### En cas d'ingestion

Seulement si le sujet est parfaitement conscient, on s'efforcera d'obtenir l'évacuation du toxique par vomissements provoqués. Ensuite, on appliquera la même conduite que celle décrite précédemment.

## BIBLIOGRAPHIE

1. KIRK-OTHMER – Encyclopedia of chemical technology. New York, John Wiley and sons, 1993, vol. 7, pp. 765-775.
2. Weast RC Handbook of chemistry and physics. Cleveland, CRC Press, 1974-1975.
3. Sodium Cyanide – In : Base de données HSDB. Consultable sur le site <http://toxnet.nlm.nih.gov>
4. COHRSEN B. – Cyanides and nitriles in Patty's Toxicology, 5<sup>th</sup> edition, volume 4. Edited by Eula Bingham, Barbara Cohrsen and Charles H. Powell, 2001, pp. 1373-1378.
5. Sax's Dangerous properties of industrial materials, 30<sup>th</sup> ed. New York, John Wiley and sons, 2000, pp. 3026, 3240-3241.
6. The Merck Index, 13<sup>e</sup> ed. Budavari, Merck and Co, 2001.
7. Fire Protection Guide to Hazardous Materials, 12<sup>th</sup> ed. Quincy, MA. National Fire Protection Association, 1997, p. 49.109-110, 49.118.
8. Base de données METROPOL. Métrologie des polluants. Fiche 027, 11/09/03. Consultable sur le site <http://www.inrs.fr>
9. NIOSH Manual of analytical methods – Méthode 7904, Cyanide, aerosol and gas, 15/08/1994. Consultable sur le site <http://www.cdc.gov/niosh/nmam>.
10. OSHA Occupational Safety and Health Administration – Méthode n° PV 2115, avril 2003. Consultable sur le site <http://www.osha.gov/dts/sltc/methods>.
11. ROUSSELIN X., GARNIER R. – L'intoxication cyanhydrique : conduite à tenir en milieu de travail et aspect actuel du traitement de l'intoxication aiguë. Documents pour le médecin du travail, n° 23, 1985.
12. Cyanure – In : Base de données BIOTOX. Consultable sur le site <http://www.inrs.fr>.
13. BAUD F., BENAÏSSA L. – Cyanures et nitriles. In : Toxicologie Clinique, Chantal Bismuth. Médecine-Sciences, Flammarion, 5<sup>e</sup> édition, 2000, pp. 907-910.
14. Hydrogen Cyanide and Cyanides: Human Health Aspects. Cicads n° 61, World Health Organization, Geneva, 2004.
15. Cuves et réservoirs. Recommandation CNAM R 276, INRS.



Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles  
30, rue Olivier-Noyer 75680 Paris cedex 14 • Tél. 01 40 44 30 00 • Fax 01 40 44 30 99 • Internet : [www.inrs.fr](http://www.inrs.fr) • e-mail : [info@inrs.fr](mailto:info@inrs.fr)

**Trifluorure de bore** : gaz servant au « piégeage » des neutrons.

	<b>FICHE DE DONNEES DE SECURITE</b>	Page : 1 / 5
		Edition révisée n° : 1
		Date : 15/7/2005
		Remplace la fiche : 0/0/0
<b>Trifluorure de bore</b>		<b>AL007</b>



Etiquette 2.3 : Gaz toxique.



Etiquette 8 : Matière corrosive.



C : Corrosif



T+ : Très toxique

**1 IDENTIFICATION DE LA SUBSTANCE / PRÉPARATION ET DE LA SOCIÉTÉ / ENTREPRISE**

Nom commercial	: Trifluorure de bore
N° FDS	: AL007
Formule chimique	: BF <sub>3</sub>
Identification de la société	: AIR LIQUIDE SA France
	: Voir le paragraphe 16 "AUTRES INFORMATIONS"
N° de téléphone en cas d'urgence	: Voir le paragraphe 16 "AUTRES INFORMATIONS"

**2 COMPOSITION / INFORMATIONS SUR LES COMPOSANTS**

Substance / Préparation	: Substance.				
Nom de la substance	Contenance	No CAS	No CE	Numéro index	Classification
Trifluorure de bore	: 100 %	7637-07-2	231-569-5	005-001-00-X	R14 T+; R26 C; R35

Ne contient pas d'autres composants ni impuretés qui pourraient modifier la classification du produit.

**3 IDENTIFICATION DES DANGERS**

Identification des dangers	: Gaz liquéfié. Très toxique par inhalation. Très corrosif pour les yeux, le système respiratoire et la peau.
----------------------------	---

**4 PREMIERS SECOURS**

Preliers secours	
- Inhalation	: Très toxique par inhalation. Effets retardés possibles. L'exposition prolongée à de faibles concentrations peut entraîner un oedème pulmonaire. Déplacer la victime dans une zone non contaminée, en s'équipant d'un appareil respiratoire autonome. Laisser la victime au chaud et au repos. Appeler un médecin. Pratiquer la respiration artificielle si la victime ne respire plus.
- Contact avec la peau et les yeux	: Peut causer des brûlures sévères de la peau et de la cornée. Prévoir un traitement de premier secours immédiatement disponible. Demander l'avis médical avant d'utiliser le produit. Rincer immédiatement les yeux abondamment avec de l'eau pendant au moins 15 minutes. Enlever les vêtements contaminés. Asperger la zone contaminée avec de l'eau pendant au moins 15 minutes. Obtenir une assistance médicale. En portant des gants de caoutchouc, appliquer un gel de gluconate de calcium à 2.5% d'une manière continue sur la zone touchée pendant 1,5 heure ou jusqu'à l'arrivée de secours médical.

	<b>FICHE DE DONNEES DE SECURITE</b>	Page : 2 / 5
		Edition révisée n° : 1
		Date : 15/7/2005
		Remplace la fiche : 0/0/0
<b>Trifluorure de bore</b>		<b>AL007</b>

#### 5 MESURES DE LUTTE CONTRE L'INCENDIE

<b>Classe d'inflammabilité</b>	: Ininflammable.
<b>Risques spécifiques</b>	: L'exposition prolongée au feu peut entraîner la rupture et l'explosion des récipients.
<b>Produits de combustion dangereux</b>	: Aucun produit plus dangereux que le produit lui-même.
<b>Moyens d'extinction</b>	
- <b>Agents d'extinction appropriés</b>	: Tous les agents d'extinction connus peuvent être utilisés.
<b>Méthodes spécifiques</b>	: Si possible, arrêter le débit gazeux. S'éloigner du récipient et le refroidir avec de l'eau depuis un endroit protégé.
<b>Equipements de protection spéciaux pour pompiers</b>	: Utiliser un appareil respiratoire autonome et un vêtement de protection chimiquement résistant.

#### 6 MESURES À PRENDRE EN CAS DE DISPERSION ACCIDENTELLE

<b>Précautions individuelles</b>	: Evacuer la zone. Utiliser un appareil respiratoire autonome et un vêtement de protection chimiquement résistant. Assurer une ventilation d'air appropriée.
<b>Précautions pour l'environnement</b>	: Essayer d'arrêter la fuite. Empêcher la pénétration du produit dans les égouts, les sous-sois, les fosses, ou tout autre endroit où son accumulation pourrait être dangereuse. Diminuer la vapeur par pulvérisation d'eau sous forme de brouillard ou de fines gouttelettes.
<b>Méthodes de nettoyage</b>	: Ventiler la zone. Laver la zone à l'eau. Laver abondamment à l'eau l'équipement contaminé, et les endroits où s'est produite la fuite.

#### 7 MANIPULATION ET STOCKAGE

<b>Stockage</b>	: Entreposer le récipient dans un endroit bien ventilé, à température inférieure à 50°C.
<b>Manipulation</b>	: Interdire les remontées de produits dans le récipient. Utiliser seulement l'équipement spécifié approprié à ce produit et à sa pression et température d'utilisation. Contacter votre fournisseur de gaz en cas de doute. Se reporter aux instructions du fournisseur pour la manipulation du récipient. Empêcher l'aspiration d'eau dans le récipient.

#### 8 CONTRÔLE DE L'EXPOSITION / PROTECTION INDIVIDUELLE

<b>Protection individuelle</b>	: Disposer d'un vêtement de protection approprié résistant chimiquement prêt à l'usage en cas de nécessité. Disposer d'un appareil respiratoire autonome prêt à l'usage en cas de nécessité. Ne pas fumer pendant la manipulation du produit. Assurer une ventilation appropriée.
<b>Limites d'exposition professionnelle</b>	: Trifluorure de bore : TLV <sup>®</sup> - Ceiling [ppm] : 1 Trifluorure de bore : OEL (UK)-STEL [ppm] : 1 Trifluorure de bore : VLE - France [ppm] : 1 Trifluorure de bore : MAK - Allemagne [ppm] : 1

	<b>FICHE DE DONNEES DE SECURITE</b>	Page : 3 / 5
		Edition révisée n° : 1
		Date : 15/7/2005
		Remplace la fiche : 0/0/0
<b>Trifluorure de bore</b>		<b>AL007</b>

**9 PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES**

Etat physique à 20 °C	: Gaz liquéfié.
Couleur	: Incolore. Dégage des fumées blanches dans l'air humide.
Odeur	: Piquant(e).
Masse moléculaire	: 68
Point de fusion [°C]	: -129
Point d'ébullition [°C]	: -100
Température critique [°C]	: -12,3
Pression de vapeur, 20°C	: Non applicable.
Densité relative, gaz (air=1)	: 2,4
Densité relative, liquide (eau=1)	: 1,6
Solubilité dans l'eau [mg/l]	: 3280
Domaine d'inflammabilité [%vol dans l'air]	: Ininflammable.
Temp. d'autoinflammation [°C]	: Non applicable.
Autres données	: Gaz ou vapeur plus lourd que l'air. Peut s'accumuler dans les endroits confinés, en particulier au niveau ou en-dessous du sol.

**10 STABILITÉ ET RÉACTIVITÉ**

Stabilité et réactivité	: Réagit avec la plupart des métaux en présence d'humidité, en libérant de l'hydrogène, gaz extrêmement inflammable. En présence d'eau entraîne une corrosion rapide de certains métaux. Réagit avec l'eau pour former des acides corrosifs. Peut réagir violemment avec les alcalis.
-------------------------	--

**11 INFORMATIONS TOXICOLOGIQUES**

Informations toxicologiques	: Brûlures sévères de la peau, des yeux et des voies respiratoires à concentration plus élevée. Oedème retardé fatal du poumon. L'absorption excessive de F- peut entraîner une fluorose aiguë avec hypocalcémie, interférence avec diverses fonctions métaboliques et atteinte d'organes (coeur, foie, reins).
CL50 [ppm/1h]	: 387

**12 INFORMATIONS ÉCOLOGIQUES**

Information relative aux effets écologiques	: Peut causer des changements de pH aux systèmes écologiques aqueux.
---	--

**13 CONSIDÉRATIONS RELATIVES À L'ÉLIMINATION**

Généralités	: Ne pas rejeter dans tout endroit où son accumulation pourrait être dangereuse. Eviter de rejeter à l'atmosphère. Contacter le fournisseur si des instructions sont souhaitées.
-------------	--

	<b>FICHE DE DONNEES DE SECURITE</b>	Page : 4 / 5
		Edition révisée n° : 1
		Date : 15/7/2005
		Remplace la fiche : 0/0/0
<b>Trifluorure de bore</b>		<b>AL007</b>

#### 14 INFORMATIONS RELATIVES AU TRANSPORT

No ONU	: 1008
I.D. n°	: 268
ADR/RID	
- Désignation officielle de transport	: TRIFLUORURE DE BORE
- ADR Classe	: 2
- Code de classification ADR/RID	: 2 TC
- Etiquetage ADR	: Etiquette 2.3 : Gaz toxique. Etiquette 8 : Matière corrosive.
Autres informations relatives au transport	: Eviter le transport dans des véhicules dont le compartiment de transport n'est pas séparé de la cabine de conduite. S'assurer que le conducteur du véhicule connaît les dangers potentiels du chargement ainsi que les mesures à prendre en cas d'accident ou autres éventualités. Avant de transporter les récipients : - S'assurer que les récipients sont fermement arrimés. - S'assurer que le robinet de bouteille est fermé et ne fuit pas. - S'assurer que le bouchon de protection de sortie du robinet (quand il existe) est correctement mis en place. - S'assurer que le dispositif de protection du robinet (quand il existe) est correctement mis en place. - Assurer une ventilation convenable. - Se conformer à la réglementation en vigueur.

#### 15 INFORMATIONS RÉGLEMENTAIRES

Classification CE	: Numéro index : 005-001-00-X R14 T+; R26 C; R35
Etiquetage CE	
- Symbole(s)	: T+ : Très toxique. C : Corrosif.
- Phrase(s) R	: R14 : Réagit violemment au contact de l'eau. R26 : Très toxique par inhalation. R35 : Provoque de graves brûlures.
- Phrase(s) S	: S9 : Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé. S26 : En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste. S28 : Après contact avec la peau, se laver immédiatement et abondamment avec S36/37/39 : Porter un vêtement de protection approprié, des gants et un appareil de protection des yeux/du visage. S45 : En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).

#### 16 AUTRES INFORMATIONS

S'assurer que toutes les réglementations nationales ou locales sont respectées.  
S'assurer que les opérateurs comprennent bien les risques de toxicité.  
Les utilisateurs d'appareils respiratoires doivent être formés.

La présente Fiche de Données de Sécurité a été établie conformément aux Directives Européennes en vigueur et est applicable à tous les pays qui ont traduit les Directives dans leur droit national.

Avant d'utiliser ce produit pour une expérience ou un procédé nouveaux, examiner attentivement la compatibilité et la sécurité du matériel mis en oeuvre.

**AIR LIQUIDE SA**

France

	<b>FICHE DE DONNEES DE SECURITE</b>	Page : 5 / 5
		Edition révisée n° : 1
		Date : 15/7/2005
		Remplace la fiche : 0/0/0
<b>Trifluorure de bore</b>		<b>AL007</b>

**16 AUTRES INFORMATIONS (suite)**

Les informations données dans ce document sont considérées comme exactes au moment de son impression. Malgré le soin apporté à sa rédaction, aucune responsabilité ne saurait être acceptée en cas de dommage ou d'accident résultant de son utilisation.

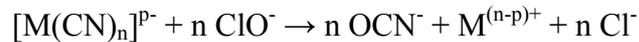
**Utilisations recommandées & restrictions**

: La présente FDS est donnée à titre purement informatif et peut être modifiée sans préavis. [Avant d'acheter quelque produit que ce soit, veuillez prendre contact avec le bureau local d'AIR LIQUIDE afin d'obtenir une FDS complète (comportant la raison sociale du fabricant et le numéro de téléphone à contacter en cas d'urgence).]

**Fin du document**

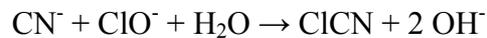
## ANNEXE 2 : Destruction des cyanures

La réaction de destruction des cyanures utilisée au laboratoire s'effectue en deux étapes. La première étape consiste en une oxydation rapide des cyanures par de l'hypochlorite de sodium et qui aboutit à la formation de cyanates [1] :

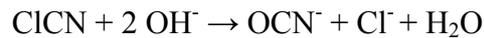


Cette oxydation s'effectue elle-même en deux étapes :

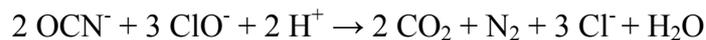
- Il y a tout d'abord formation de chlorure de cyanogène ClCN par réaction avec l'ion hypochloreux :



Puis le chlorure de cyanogène, très toxique, est détruit par le milieu fortement alcalin (pH > 9,5) et transformé en cyanates OCN<sup>-</sup> :



- La seconde phase de destruction des cyanures consiste en la dégradation des cyanates en dioxyde de carbone et diazote, par acidification du milieu et traitement par un excès d'hypochlorite de sodium :



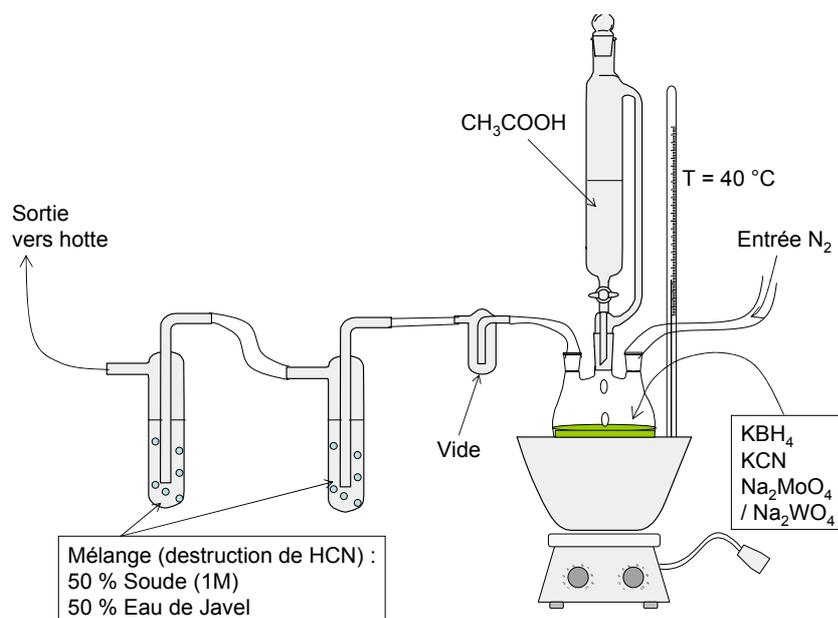
Pour la destruction des cyanures, un bain contenant une solution de soude à 1 mol.l<sup>-1</sup> (milieu fortement basique) et un volume équivalent en eau de Javel (hypochlorite de sodium) est préparé. Tout matériel étant entré en contact avec des ions cyanures est tout d'abord lavé dans ce bain avant d'être nettoyé.

## ANNEXE 3 : Protocoles de synthèses

### 1. Synthèse des précurseurs octacyanométallates $[M^{IV}(CN)_8]^{4-}$ [2]

Les synthèses des deux composés  $K_4[W^{IV}(CN)_8] \cdot 2H_2O$  et  $K_4[Mo^{IV}(CN)_8] \cdot 2H_2O$  sont similaires. Elles consistent en une réaction de réduction du métal du degré d'oxydation (VI) au degré d'oxydation (IV) par le borohydure de potassium.

Dans un tricol, dissoudre 16,5 g de  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  (respectivement 12,1 g de  $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ ) (0,05 mol), 66 g (1 mol) de cyanure de potassium KCN et 6 g (0,11 mol) de borohydure de potassium  $KBH_4$  dans 100 ml d'eau. Mettre sous agitation, et chauffer à 40°C au bain marie. A l'aide d'une ampoule à brome, y ajouter en goutte à goutte 50 ml d'acide acétique  $CH_3COOH$ . L'addition doit se faire lentement, sur une période de 2 heures environ. La solution, initialement incolore prend d'abord une couleur jaune-vert, puis jaune-orange. Après l'addition, laisser le mélange réactionnel à chaud pendant encore 20 minutes. Ensuite, couper le chauffage, puis laisser le mélange réactionnel une heure sous un flux constant d'azote et sous agitation, afin de permettre une élimination complète du cyanure d'hydrogène.



**Figure A1 :** Schéma de montage pour la synthèse de  $K_4[M^{IV}(CN)_8] \cdot 2H_2O$  ( $M = Mo, W$ ) et l'élimination in situ de l'acide

Par la suite les réactions peuvent être effectuées à l'air.

Ajouter 100 ml de méthanol au mélange réactionnel. Un précipité jaune-orangé se forme, il s'agit du produit  $K_4[M^{IV}(CN)_8] \cdot 2H_2O$  (avec  $M = W$  ou  $Mo$ ). La solution est filtrée sur un fritté (pore 4), puis la poudre est redissoute dans un minimum d'eau. On fait précipiter à nouveau le produit en ajoutant du méthanol à la solution. Un précipité jaune se forme. Si le

précipité n'est pas d'un beau jaune, on répète l'opération de dissolution-précipitation autant que nécessaire. Le produit est filtré sur un fritté (pore 4) puis lavé avec de l'éther diéthylique. L'ajout d'acide acétique durant la réaction sur le cyanure de potassium induit la formation de cyanure d'hydrogène. La réaction s'effectue en milieu hermétiquement clos permettant une élimination in situ du cyanure d'hydrogène. Le montage expérimental est effectué sous hotte aspirante.

## 2. Synthèse des précurseurs octacyanométallates $[M^V(CN)_8]^{3-}$ d'après [3]

### a) $\{(C_4H_9)_3NH\}_3[W(CN)_8] \bullet 4H_2O$ : soluble en milieu organique

Dans un ballon, dissoudre 5,84 g (0,01 mol) de  $K_4W(CN)_8 \bullet 2H_2O$ , 1,38 g (0,02 mol) de nitrite de sodium  $NaNO_2$  dans 100 ml d'eau. Mettre sous agitation. A l'aide d'une ampoule à brome, y ajouter en goutte à goutte 5,1 g d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  dilué dans 200 ml d'eau. L'addition est faite lentement, sur une période d'environ 1 heure. La solution, initialement jaune prend une teinte mauve. A la fin de l'addition, ajouter 9,7 ml (0,04 mol) de tributylamine au mélange réactionnel il se forme instantanément un précipité blanc,  $\{(C_4H_9)_3NH\}_3[W(CN)_8] \bullet 4H_2O$ . Le filtrer sur un fritté (pore 4), puis le sécher à l'éther.

Le composé synthétisé est sensible à la lumière et instable dans le temps pour donner une brique diamagnétique contenant des ions  $W^{4+}$ . Afin de prévenir toute phototransformation, la poudre est stockée dans un récipient en verre brun et entouré de papier aluminium. Une mesure magnétique permet de vérifier la pureté du produit.

### b) $Cs_3[W(CN)_8] \bullet 2H_2O$ : soluble en milieu aqueux

Dans un bécher, dissoudre 3,4 g (3,6 mmol) de  $\{(C_4H_9)_3NH\}_3[W(CN)_8] \bullet 4H_2O$  dans un minimum de méthanol (environ 5 ml). Dissoudre séparément trois équivalents de chlorure de césium  $CsCl$  dans un minimum de méthanol, préalablement chauffé à 50°C. Compléter la dissolution en ajoutant quelques gouttes d'eau. Mettre sous agitation, puis ajouter la solution chaude de chlorure de césium à celle du complexe octacyanométallate. Il se forme instantanément un précipité jaune,  $Cs_3[W(CN)_8] \bullet 2H_2O$ . Le filtrer sur un fritté de porosité 4, puis le sécher à l'éther.

## 3. Synthèse de $Cs\{\{Co(3-CNpy)_2\}\{W(CN)_8\}\} \bullet H_2O$ d'après [4]

Dans un bécher, dissoudre 193 mg (0,8 mmol) de  $CoCl_2 \bullet 6H_2O$ , 165 mg (1,6 mmol) de 3-CNpy dans 8 ml d'eau. Mettre sous agitation. La solution est de couleur rose. Dans un deuxième bécher, protégé de la lumière par du papier d'aluminium, dissoudre 700 mg (0,85 mmol) de  $Cs_3[W(CN)_8] \bullet 2H_2O$  dans 8 ml d'eau. Mettre sous agitation. La solution est d'une

couleur jaune. A l'aide d'une pipette, ajouter en goutte à goutte la solution de précurseur octacyanotungstate à la solution de sel de cobalt et de ligand organique. Un précipité rouge se forme immédiatement, il s'agit du produit  $\text{Cs}[\{\text{Co}(\text{3-CNpy})_2\}\{\text{W}(\text{CN})_8\}]\bullet\text{H}_2\text{O}$ . Après l'addition, laisser le mélange réactionnel sous agitation pendant 15 min. La solution rouge est filtrée sur un fritté pore 4.

#### 4. Synthèse de $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2\bullet 4\text{prm}\bullet 6\text{H}_2\text{O}$ d'après [5]

Dans un bécher, dissoudre 223 mg (0,9 mmol) de  $\text{CoCl}_2\bullet 6\text{H}_2\text{O}$ , 100 mg (1,25 mmol) de pyrimidine dans 5 ml d'eau. Mettre sous agitation. La solution est de couleur rose. Dans un deuxième bécher, protégé de la lumière par papier d'aluminium, dissoudre 500 mg (0,6 mmol) de  $\text{Cs}_3[\text{W}(\text{CN})_8]\bullet 2\text{H}_2\text{O}$  dans 5 ml d'eau. La solution est de couleur jaune. A l'aide d'une pipette, ajouter en goutte à goutte la solution jaune à la solution rose. Un précipité rouge se forme immédiatement, il s'agit du produit  $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2\bullet 4\text{prm}\bullet 6\text{H}_2\text{O}$ . Après l'addition, laisser le mélange réactionnel sous agitation pendant 15 min. La solution rouge est filtrée sur un fritté de pore 4.

#### 5. Essais de synthèse de nanoparticules du composé $\text{Cs}[\{\text{Co}(\text{3-CNpy})_2\}\{\text{W}(\text{CN})_8\}]\bullet\text{H}_2\text{O}$

Des essais similaires ont été effectués sur le composé  $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2\bullet 4\text{prm}\bullet 6\text{H}_2\text{O}$  mais ils ne sont pas présentés dans ce manuscrit.

##### a) avec le polymère PVP d'après [6]

Plusieurs synthèses ont été effectuées en faisant varier le rapport molaire  $\text{PVP}/\text{Co}^{2+}$ . Dans un ballon, dissoudre 23,8 mg (0,1 mmol) de  $\text{CoCl}_2\bullet 6\text{H}_2\text{O}$ , 20,8 mg (0,2 mmol) de 3-CNpy et 2,22 g (20 mmol), 1,11 g (10 mmol), 0,55 g (5 mmol) et 0,22 g (2 mmol) de polymère PVP - K30 pour des rapports molaires respectifs  $\text{PVP}/\text{Co}^{2+} = 200, 100, 50$  et 20 dans 8 ml d'eau. La solution est de couleur rouge. Dans un deuxième ballon, protégé de la lumière par du papier d'aluminium, dissoudre 82,5 mg (0,1 mmol) de  $\text{Cs}_3[\text{W}(\text{CN})_8]\bullet 2\text{H}_2\text{O}$  dans 2 ml d'eau.

Les deux solutions sont alors réunies suivant des protocoles différents, résumés dans le **Tableau A1**. Pour chaque tentative nous obtenons invariablement une solution biphasique avec un précipité de couleur orange et une solution limpide également orange.

Composés (n°)	Type de PVP	Rapport PVP/Co <sup>2+</sup>	Temps d'addition	Temps d'agitation
1	K30	200	2 minutes	20 minutes
2	K30	100	2 minutes	20 minutes
3	K30	50	2 minutes	20 minutes
4	K30	20	2 minutes	20 minutes
5	K30	100	1 goutte / 2 minutes	20 minutes
6	K30	100	2 minutes	1 nuit
7	K30	100	Instantané	20 minutes
8	K30	100	0,5 ml / 2 heures	1 nuit
9	K10	100	2 minutes	20 minutes

**Tableau A1 :** Expériences réalisées en modifiant le protocole de synthèse utilisant le polymère PVP

b) avec le tensio-actif Ifralan<sup>®</sup> d'après [7]

Plusieurs synthèses ont été effectuées en faisant varier le rapport massique  $R = \text{Cs}_3[\text{W}(\text{CN})_8] \bullet 2\text{H}_2\text{O} / \text{Ifralan}^{\text{®}}$ . Dans un ballon, dissoudre 119 mg (0,5 mmol) de  $\text{CoCl}_2 \bullet 6\text{H}_2\text{O}$ , 104 mg (1 mmol) de 3-CNpy dans 0,8 ml d'eau. Dans un deuxième ballon, protégé de la lumière par papier d'aluminium, dissoudre 413 mg (0,5 mmol) de  $\text{Cs}_3[\text{W}(\text{CN})_8] \bullet 2\text{H}_2\text{O}$  dans 0,8 ml d'eau. Puis, à chaque solution, est ajoutée à l'aide d'une pipette, 250 mg, 515 mg, 735 mg et 1030 mg d'Ifralan<sup>®</sup> pour des rapports respectifs  $R = 0,82, 0,4, 0,28$  et  $0,2$ . Les deux solutions sont alors réunies en ajoutant en goutte-à-goutte la solution de précurseur cyanométallate à la solution contenant le sel de Co. Un précipité rouge se forme immédiatement. Pour casser les micelles, de l'éther diéthylique est ajouté à la solution. Un gel se forme instantanément. Il est lavé dans au moins 200 ml d'éther diéthylique (ou plus, dépendant de la quantité d'Ifralan<sup>®</sup>). Une poudre rouge est récupérée après filtration sur un fritté pore 4.

c) avec le solvant polaire formamide d'après [8]

Dans un ballon, dissoudre 23,8 mg (0,1 mmol) de  $\text{CoCl}_2 \bullet 6\text{H}_2\text{O}$ , 20,8 mg (0,2 mmol) de 3-CNpy dans 1,5 ml de formamide. A cette solution est ajoutée rapidement une solution (1,5 ml de formamide) contenant 82,5 mg (0,1 mmol) de  $\text{Cs}_3[\text{W}(\text{CN})_8] \bullet 2\text{H}_2\text{O}$ . La solution initialement rose devient rouge au moment de l'addition, aucun précipité n'apparaît.

## **ANNEXE 4 : Etudes photomagnétiques des analogues de bleu de Prusse et des composés octacyanotungstates**

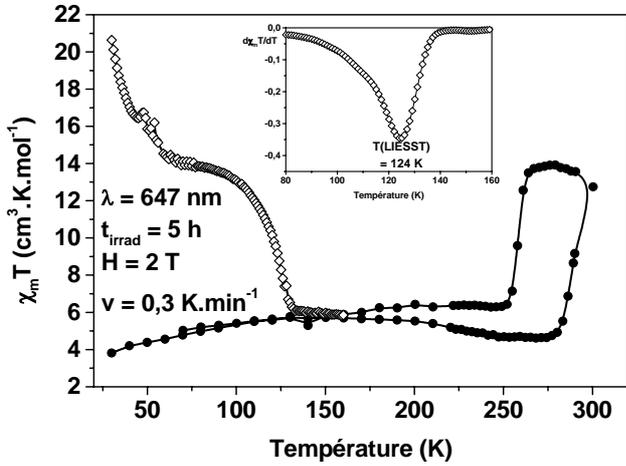
Dans le *Tableau A2* sont reportées les données magnétiques et photomagnétiques des analogues de bleu de Prusse et des composés octacyanotungstates étudiés durant ce travail de thèse.

Composés	Notation	T(LIESST) <i>T(TIESST)</i>	T <sub>1/2</sub> (down) T <sub>1/2</sub> (up)	T <sub>1/2</sub>
Na <sub>2</sub> Co <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3,33</sub> •13H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub>	130 K -	243 K 272 K	258 K
Rb <sub>2</sub> Co <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3,33</sub> •13H <sub>2</sub> O	Rb <sub>2</sub>	97 K -	- -	-
Na <sub>1,3</sub> Co <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3,1</sub> •14H <sub>2</sub> O	Na <sub>1,3</sub>	124 K -	258 K 286 K	272 K
Na <sub>1,8</sub> Co <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3,3</sub> •14H <sub>2</sub> O	Na <sub>1,8</sub>	126 K -	265 K 285 K	275 K
Cs <sub>0,7</sub> Co <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2,9</sub> •16H <sub>2</sub> O	Cs <sub>0,7</sub>	123 K -	206 K 210 K	208 K
Cs <sub>0,95</sub> Co <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3,1</sub> •16H <sub>2</sub> O	Cs <sub>0,95</sub>	132 K -	237 K 241 K	239 K
{[(pzTp)Fe(CN) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> [Co(pz) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> OH] <sub>4</sub> [ClO <sub>4</sub> ] <sub>4</sub> }•13DMF•4H <sub>2</sub> O	Fe <sub>4</sub> Co <sub>4</sub>	183 K 180 K	- -	251 K
Cs[ {Co(3-CNpy) <sub>2</sub> } {W(CN) <sub>8</sub> } ]•H <sub>2</sub> O	CoW	117 K 115 K	153 K 208 K	180 K
Co <sub>3</sub> [W(CN) <sub>8</sub> ] <sub>2</sub> •4pm•6H <sub>2</sub> O	Co <sub>3</sub> W <sub>2</sub>	120 K 98 K	225 K 295 K	260 K

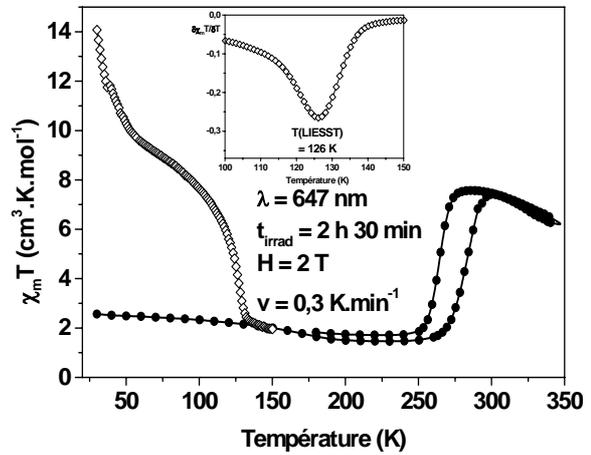
***Tableau A2*** : Récapitulatif des expériences de magnétisme et de photomagnétisme menées sur les analogues de bleu de Prusse et sur les composés octacyanotungstates

Les **Figures A2** présentent les études magnétiques et photomagnétiques menées sur quatre analogues de bleu de Prusse ainsi que le réseau octacyanotungstate 3D  $\text{Co}_3\text{W}_2$ .

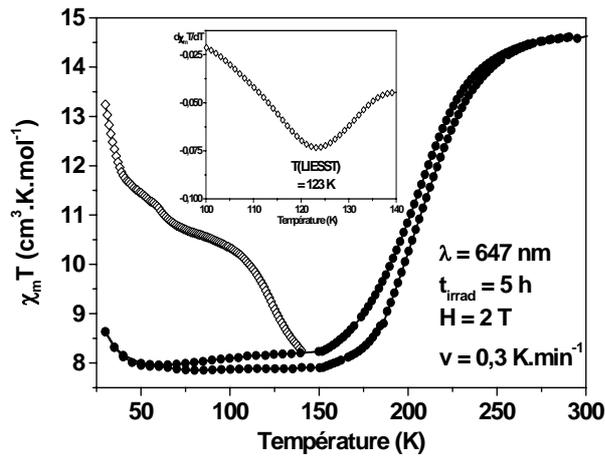
**Composé  $\text{Na}_{1,3}$**



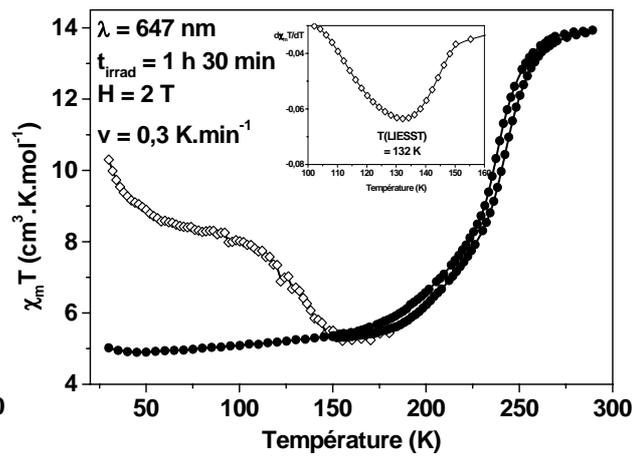
**Composé  $\text{Na}_{1,8}$**



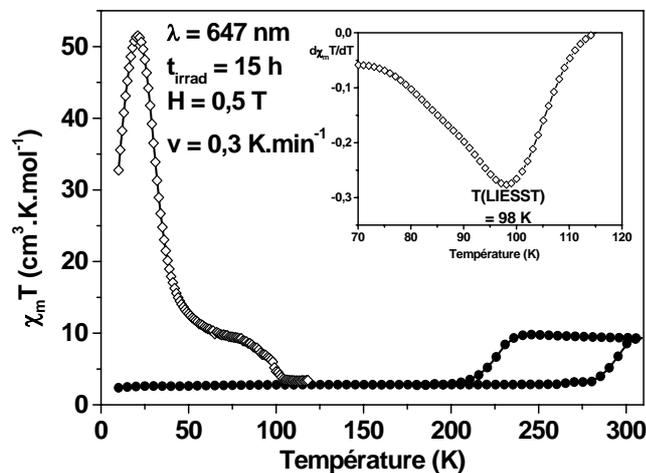
**Composé  $\text{Cs}_{0,7}$**



**Composé  $\text{Cs}_{0,95}$**



**Composé  $\text{Co}_3\text{W}_2$**



**Figures A2** : Expériences de photomagnétisme menées sur quatre analogues de bleu de Prusse et sur le réseau 3D octacyanotungstate  $\text{Co}_3\text{W}_2$   
 Etudes magnétiques : (●)  
 Etudes photomagnétiques : (◇)  
 En encart de chaque figure est représentée la dérivée première du produit  $\chi_m T$  en fonction de la température des Phases PI.

## **ANNEXE 5 : Description des appareils de caractérisation**

### **CARACTERISATION DES MATERIAUX**

#### 1. Spectroscopie Infra-Rouge

Les spectres IR ont été enregistrés à l'ICMCB sur un appareil Perkin Elmer-Paragon 1000 (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ). Les composés sont étudiés sous forme de pastilles, après dilution dans du KBr (1 % en masse).

#### 2. Spectroscopie Raman

Les études de spectroscopie Raman ont été menées au Laboratoire de Chimie de Coordination à l'université de Toulouse. L'appareillage consiste en un spectromètre Jobin-Yvon équipé d'un microscope optique de type Olympus, couplé à un détecteur CCD. La température est régulée à l'aide d'un cryostat de type Linkam à azote liquide (80 K - 400 K). La source d'excitation utilisée est un laser He-Ne ( $\lambda = 632 \text{ nm}$ ).

### **ANALYSES ELEMENTAIRES**

#### 1. Analyses centésimales CHNS

Le dosage des éléments C, H et N a été réalisé à l'ICMCB sur un analyseur élémentaire automatique FlashEA 1112. 1 à 2 mg d'échantillon sont introduits dans des nacelles en étain, puis placés dans un four d'oxydation / réduction à 900°C. La réaction de l'oxygène avec les nacelles 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 élémentaires. Ces même gaz, après plusieurs réductions, sont séparés par chromatographie sur colonne, et finalement décelés par un détecteur de conductivité thermique hautement sensible.

#### 2. Microsonde-X

Les mesures ont été effectuées au « Centre de Caractérisation des Matériaux Avancés » - CeCaMA de l'ICMCB par Michel Lahaye sur une microsonde électronique à émission de RX (CAMECA SX 100) équipée de 3 spectromètres WDS et un EDS-SDDD (Brüker AXS).

## **MESURES OPTIQUES**

Les mesures optiques ont été effectuées à l'ICMCB sur des appareillages de réflectivité. Une fine couche d'échantillon est déposée au fond d'une nacelle en verre transparent, de telle sorte que l'échantillon recouvre en intégralité le fond de la nacelle. Durant les mesures, l'échantillon est irradié en permanence et la lumière réfléchie est récoltée par un photomultiplicateur. Les appareils sont calibrés en enregistrant les spectres de réflectivité du noir de charbon comme standard noir (réflectivité = 0 %) et du sulfate de baryum comme standard blanc (réflectivité = 100 %). Deux appareillages à liquide cryogénique azote (100 K - 380 K) et hélium (5 K - 280 K) sont disponibles.

### 1. Réflectivité hélium

L'appareillage est équipé d'un spectromètre type CVI, d'une lampe Oriol, 9V délivrant une puissance de  $90 \text{ mW.cm}^{-2}$  en surface de l'échantillon. Le porte-échantillon est placé au bout d'une canne, contrôlée de manière automatique par le logiciel, et introduit directement dans la bouteille d'hélium. La régulation de la température s'effectue en ajustant la hauteur de l'échantillon dans la bouteille. La vitesse de balayage en température est de  $3 \text{ K.min}^{-1}$ .

### 2. Réflectivité à l'azote

L'appareillage est constitué d'une lampe halogène (Fiber Optic Illuminator Model 77501). La régulation de la température s'effectue à l'aide d'une résistance électrique couplée au système cryogénique. La vitesse de balayage en température est de  $2 \text{ K.min}^{-1}$ .

## **CARACTERISATIONS STRUCTURALES**

### 1. Diffraction de Rayons-X sur poudre

Les expériences de diffraction X ont été menées à l'ICMCB sur un appareil Philips PW1820 avec une géométrie Bragg-Brentano (raie  $K\alpha$  du cuivre  $1,5406 \text{ \AA}$ ). Les composés sont étudiés sur le domaine angulaire  $5^\circ - 60^\circ$  en  $2\theta$  avec un pas de  $0,02^\circ$ .

L'indexation des pics a été réalisée par le logiciel DICVOL.

## 2. Diffraction de neutrons sur poudre

Les expériences de diffraction de neutrons ont été effectuées au LLB-CEA Saclay sur l'appareil G4.1 du réacteur Orphée. Il consiste en un diffractomètre deux axes équipé d'un monochromateur en graphite pyrolytique et d'un détecteur de 800 cellules en ligne couvrant une gamme de  $80^\circ$  en  $2\theta$ . La longueur d'onde d'excitation utilisée est  $\lambda = 2,43 \text{ \AA}$ .

Pour réaliser la mesure, 2,5 g d'échantillon sont introduits dans un tube en vanadium de 5 cm de hauteur (correspondant à la hauteur du faisceau de neutrons), puis placés dans un cryostat à l'hélium permettant de faire varier la température de l'ambiante jusqu'à 1,5 K.

## MESURES MAGNETIQUES

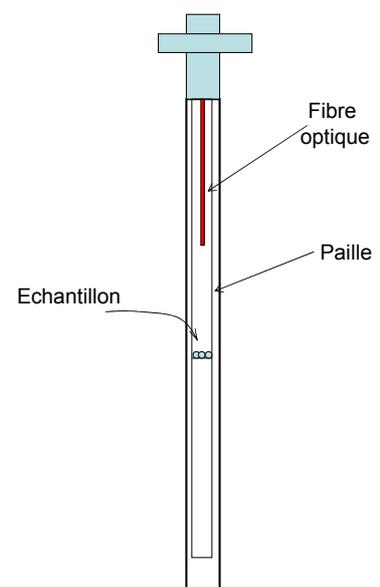
### 1. Magnétomètre à SQuID

Les propriétés magnétiques ont été enregistrées à l'aide d'un magnétomètre à SQuID (Super Quantum Interference Device) Quantum Design MPMS-5S à l'ICMCB (excepté les mesures présentées dans la partie II.2.3 réalisées au CRPP). Les mesures peuvent être effectuées entre 1,8 K et 350 K avec un champ magnétique allant de 0 T à 5 T. Le contact thermique entre l'échantillon et la cuve d'hélium se fait au moyen d'un gaz d'échange (He) 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 corrections diamagnétiques sont estimées à l'aide des constantes de Pascal.

### 2. Technique d'irradiation

Les expériences de photomagnétisme sont réalisées en couplant le magnétomètre à SQuID à une source lumineuse (laser, diode, lampe halogène, etc...). La canne utilisée pour les mesures classiques de magnéto-métrie a été modifiée pour permettre le passage d'une fibre optique monobrin.

Pour effectuer la mesure une fine couche d'échantillon est déposée sur un support horizontal (scotch) à l'intérieur d'une paille. L'utilisation d'une fine couche d'échantillon se justifie pour limiter les problèmes de pénétration de la lumière dans le solide et ainsi optimiser l'irradiation. La masse d'échantillon introduite et la constante diamagnétique sont estimées par comparaison avec une mesure de magnéto-métrie classique réalisée sur un échantillon de masse connue précisément.



## Références

- [1] G. Lunn, E.B. Sansone, *Destruction of hazardous chemicals in the laboratory* **1990**, Wiley, New-York,
- [2] J.P. Leipoldt, L.D.C. Bok, P.J. Cilliers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 407, 350
- [3] L.D.C. Bok, J.P. Leipoldt, S.S. Basson, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 415, 81
- [4] Y. Arimoto, S.-I. Ohkoshi, N. Machida, Z. Zhong, H. Seino, Y. Mizobe, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9240
- [5] S.-I. Ohkoshi, S. Ikeda, T. Hozumi, T. Kashigawa, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 5320
- [6] L. Catala, C. Mathonière, A. Gloter, O. Stefan, T. Gacoin, J.-P. Boillot, T. Mallah, *Chem. Commun.* **2005**, 746
- [7] S. Vaucher, M. Li, S. Mann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1793
- [8] V. Vo, M. N. Van, H. I. Lee, J. M. Kim, Y. Kim, S. J. Kim, *Materials Chemistry and Physics* **2008**, 107, 6