



**HAL**  
open science

# Commutation thermo- et photo-induite de solides moléculaires a transition de spin : du monocristal aux nano-objets

Antoine Tissot

► **To cite this version:**

Antoine Tissot. Commutation thermo- et photo-induite de solides moléculaires a transition de spin : du monocristal aux nano-objets. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2011. Français. NNT : 2011PA112012 . tel-00665234

**HAL Id: tel-00665234**

**<https://theses.hal.science/tel-00665234>**

Submitted on 1 Feb 2012

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

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

Université de Paris-Sud 11  
UFR Scientifique d'Orsay  
Ecole doctorale de Chimie de Paris-Sud

## THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITE PARIS XI

Discipline : CHIMIE

Par

Antoine TISSOT

COMMUTATION THERMO- ET PHOTO- INDUITE DE SOLIDES  
MOLECULAIRES A TRANSITION DE SPIN : DU  
MONOCRISTAL AUX NANO-OBJETS

Soutenance prévue le 28 Janvier 2011 devant le jury composé de :

Dr. A. BOUSSEKSOU

Rapporteur

Pr. F. VARRET

Rapporteur

Pr. H. CAILLEAU

Examineur

Pr. J.-J. GIRERD

Examineur

Pr. T. MALLAH

Examineur

Dr. M.-L. BOILLOT

Directrice de thèse



# Laboratoire d'accueil

**Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay – Equipe Chimie Inorganique**

Université Paris-Sud 11

Bâtiment 420

15, Rue G. Clémenceau

91405 Orsay



# Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier le Dr. Azzedine Bousseksou et le Pr. François Varret d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse, ainsi que le Pr. Hervé Cailleau, le Pr. Jean-Jacques Girerd et le Pr. Talal Mallah de participer à mon jury de thèse.

Ce travail s'est déroulé au sein de l'équipe de Chimie Inorganique de l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, à l'Université Paris XI. A ce titre, je remercie Jean-Jacques Girerd, ancien directeur de l'Institut de Talal Mallah, directeur de l'équipe, de m'avoir accueilli au laboratoire.

Je remercie très chaleureusement Marie-Laure Boillot pour avoir m'avoir fait découvrir la recherche et avoir accepté d'encadrer mon travail de thèse. Sa connaissance encyclopédique des composés à transition de spin, ses précieux conseils, son enthousiasme et sa grande disponibilité ont, durant ces presque 4 années passées au laboratoire, grandement contribué à la réalisation de ce travail. J'espère que nous pourrons encore longtemps continuer à explorer ensemble l'univers des nano-objets et des transformations photo-induites !!

Merci également à toutes les personnes de l'ICMMO avec lesquelles j'ai eu l'occasion de travailler : François Brisset pour les mesures de MET et MEB, qui ont permis les premières observations de nano-objets moléculaires à transition de spin!, Guillaume Blain et Laurianne Billon pour la spectroscopie RPE, Régis Guillot pour la diffraction des rayons X sur monocristal, Romuald Saint-Martin pour la diffraction des rayons X sur poudre et bien sur Eric Rivière pour m'avoir enseigné l'art des mesures magnétiques (en particulier, comment mesurer une minuscule variation d'aimantation après 12 h d'irradiation !) et avoir déplanté un certain nombre de fois le SQUID ou mon ordinateur !!

Je remercie également les nombreux collaborateurs extérieurs qui ont largement contribué aux résultats présentés dans ce manuscrit et m'ont souvent accueilli dans leur équipe afin de me faire découvrir de nombreuses techniques :

- Pour la microscopie électronique en transmission, Jeryl Degrouard puis Danielle Jaillard, du Centre Commun de Microscopie Electronique d'Orsay, pour leurs précieux conseils et pour les expériences de microtomie.
- Pour la spectroscopie Raman, Jean-François Bardeau (Université du Mans) ainsi qu'Azzedine Bousseksou, Gabor Molnar et Lionel Rechinat (LCC, Toulouse).

- Pour les mesures de diffraction sur les composés photo-isomérisables, ainsi que pour l'étude du composé  $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{PF}_6$ , Sébastien Pillet (Université de Nancy).
- Pour les mesures d'ellipsométrie spectroscopique et de réflectivité à température variable sur les composés photo-isomérisables : Kamel Boukheddaden, Davy Loutete-Danguy et Epiphane Codjovi (Université de Versailles Saint-Quentin en Yvelines).
- Pour les mesures de spectroscopie UV-Visible et l'étude de la relaxation de l'effet LIESST : Andreas Hauser, Cristian Enachescu et Pradip Chakraborty (Université de Genève).
- Pour des mesures de diffraction des rayons X, et pour l'ensemble des mesures d'effet LIESST résolues en temps : l'équipe d'Eric Collet et particulièrement Marilyse Buron, Maciej Lorenc, Marina Servol, Loic Toupet et toutes les personnes ayant contribué à cette étude (Université de Rennes).

Un grand merci également aux stagiaires qui ont travaillé à mes cotés et apportés des résultats intéressants à ces travaux : Marie, Cyril, Florent et Thibaud.

Je tiens enfin à remercier l'ensemble des membres du laboratoire grâce à qui ses années de thèses ont été des plus agréables. Tout d'abord parmi les permanents, je remercie le Pr. Banse pour sa bonne humeur contagieuse et ses blagues sans cesse renouvelées, Laure pour nos discussions, Yu pour m'avoir tenu compagnie un certain nombre de week-end au SQUID et tous les autres pour leur gentillesse. Je remercie également les (ex-)thésards et (ex-)post-doc, notamment ceux qui m'ont supporté dans le bureau : Aurore, Caroline, Nicolas, Minh-Thu, Véronique et Youssuf, ainsi que les amateurs de bières du vendredi soir, au bar Capitaliste© puis au Bombardier© : Simon, Florence, Yoann, Laurent, Etienne, Luke, Stéphanie, Nathalie... Un grand merci particulier à Yoann, avec qui j'ai eu la chance de pouvoir discuter de science, d'épistémologie, du développement de l'agriculture selon un axe horizontal, et de plein d'autres choses pendant tout mon séjour au laboratoire.

Enfin, je remercie ma famille, qui m'a soutenu pendant ces 4 ans, notamment ma cousine Jennifer pour m'avoir accueilli et nourri un certain nombre de dimanche soir et ma mère pour son soutien inconditionnel.

# Résumé

Ce travail de thèse est consacré à l'élaboration de composés à transition de spin et l'étude de leurs propriétés induites par irradiation lumineuse ou par une variation de la température. L'induction à l'état solide de la transition de spin par la lumière, via les effets appelés Light-Induced Excited Spin State Trapping (LIESST) et Ligand Driven Light-Induced Spin Change (LD-LISC)) a été étudiée. La préparation de nanoparticules et leur mise en forme ont été ensuite développées à partir de composés à transition de spin de nature moléculaire, puis leurs propriétés de commutation ont été examinées.

Deux familles de matériaux aux propriétés optimisées pour l'étude du mécanisme de photo-conversion par effet LIESST aux temps ultra-courts ont été examinées et les premiers résultats de mesures résolues en temps sont présentés. Par ailleurs, l'étude de l'effet photomagnétique LD-LISC a été menée avec les composés de  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{stpy})_4(\text{NCSe})_2$  (stpy = 4-styrylpyridine, ligand photo-isomérisable), soit en dispersant les composés dans une matrice polymérique, soit à l'état cristallin. L'influence du milieu sur la photo-réactivité du composé a été démontrée et, dans le solide cristallin, une isomérisation unidirectionnelle du ligand stpy via un mécanisme original mettant en jeu des états excités MLCT a été mise en évidence.

Le développement de méthodes originales permettant la préparation de nanoparticules à transition de spin à partir de composés moléculaires a été effectuée. Tout d'abord, la chimie sol-gel a été utilisée afin d'obtenir des nano-objets dispersés dans un film mince de silice. Cette approche élégante a permis un bon contrôle de la taille des objets et l'obtention de solides de bonne qualité optique, dans lesquels une conversion thermo- et photo-induite a été observée avec le composé  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mepy})_3\text{tren}](\text{PF}_6)_2$ . Une autre méthode de synthèse, consistant en la précipitation rapide d'objets, éventuellement limitée par la présence de polymère a été appliquée avec succès à l'étude de plusieurs composés moléculaires à transition de spin. Avec le composé  $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ , des objets de taille contrôlée ont été synthétisés et, de manière remarquable, un effet, relativement faible, de la réduction de taille sur la coopérativité a été observé. Enfin, l'étude de microcristaux  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ , a permis de démontrer de manière indiscutable que la présence de polymère enrobant les objets pouvait influencer sur leur transition thermo- et photo-induite en induisant des contraintes au niveau des particules.

**Mots clés :** transition de spin, photo-commutation, LIESST, LD-LISC, nanoparticules, coopérativité, composites.



# Abstract

This work is devoted to synthesis of spin-crossover compounds and to the study of their thermo- or photo-induced switching. Photo-induced spin-crossover, either by the Light-Induced Excited Spin State Trapping (LIESST) or the Ligand Driven Light-Induced Spin Change (LD-LISC) effects, has been studied in the solid state. The synthesis of spin-crossover nanoparticles built with compounds of molecular nature and the study of their switching properties has then been examined.

The synthesis of optimized materials for the study of the photo-switching mechanism (LIESST effect) at ultrafast timescales has been developed and the first time-resolved measurements are presented. The study of the LD-LISC effect on the  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{stpy})_4(\text{NCSe})_2$  (stpy = 4-styrylpyridine, photo-isomerizable ligand) complexes has also been performed, either by dispersing the compound in a polymeric matrix, or on the crystalline state. Different photo-induced behaviours have been evidenced, depending on the compound environment. On the crystalline state, a unidirectional reactivity of the stpy ligand through an original mechanism following the excitation in the MLCT excited states has been evidenced.

The synthesis of spin-crossover nanoparticles with compounds of molecular nature has then been performed with two different methods. First, the sol-gel process has been used to obtain well dispersed nanoparticles in a silica thin film. This approach allows the synthesis of size-controlled particles trapped on solids of good optical quality, in which a thermo- and photo-induced spin crossover has been observed with the  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mepy})_3\text{tren}](\text{PF}_6)_2$  compound. Another synthetic method, based on the precipitation in an anti-solvent, has been successfully applied to various spin-crossover complexes. With the  $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$  compound, size-controlled particles have been prepared and, interestingly, the size reduction effect on the cooperative processes appears to be limited. Finally, the study of  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$  microcrystals has evidenced that the interaction between the polymer and the particles can affect their thermo- and photo-induced spin-crossover processes.

**Keywords:** spin-crossover, photo-switching, LIESST, LD-LISC, nanoparticles, cooperativity, composites.



# Sommaire

<b>INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 : TRANSITIONS THERMO- ET PHOTO-INDUITES A L'ETAT SOLIDE : DE L'ETAT CRISTALLIN AUX NANOPARTICULES.</b>	<b>5</b>
<b>I. BISTABILITE A L'ETAT SOLIDE.</b>	<b>7</b>
I.1. DIFFERENTS PHENOMENES DE BISTABILITE THERMIQUE.	7
I.2. LE PHENOMENE DE TRANSITION DE SPIN	10
I.2.1. Composés à transition de spin.	10
I.2.1.1. Généralités	10
I.2.1.2. Exemples de transitions thermo-induites à l'état solide : vers la coopérativité.	12
I.2.1.2.1. Ligands et transition de spin.	13
I.2.1.2.2. Coopérativité dans des systèmes moléculaires.	13
I.2.1.2.2.1. Complexes de Fe(II).	13
I.2.1.2.2.2. Complexes de Fe(III).	17
I.2.1.2.3. Coopérativité dans des polymères de coordination.	18
I.2.1.2.3.1. polymères 1D : exemple de la famille des 1,2,4-triazoles.	18
I.2.1.2.3.2. polymères 2D et 3D : la famille des clathrates d'Hofmann.	21
I.2.2. Origine physique de la coopérativité.	22
I.2.2.1. Généralités <sup>6</sup>	22
I.2.2.2. Modèles thermodynamiques et coopérativité.	25
I.2.2.2.1. Répartition aléatoire des molécules.	25
I.2.2.2.1.1. Modèle de Slichter et Drickamer.	25
I.2.2.2.1.2. Modèle de Spiering.	27
I.2.2.2.1.3. Une nouvelle interprétation de l'interaction intermoléculaire.	28
I.2.2.2.1.4. Modèle de type Ising.	29
I.2.2.2.2. Répartition non aléatoire des molécules : Modèle de Sorai et Seki.	30
I.2.3. Commutation à l'état solide : effet de la pression et du champ magnétique.	32
I.2.3.1. Effet de la pression.	32
I.2.3.2. Effet du champ magnétique.	34
<b>II. TRANSITIONS PHOTO-INDUITES A L'ETAT SOLIDE.</b>	<b>35</b>
II.1. DIFFERENTS PHENOMENES DE TRANSITIONS PHOTO-INDUITES A L'ETAT SOLIDE.	35
II.2. EFFETS PHOTO-INDUITS DANS LES COMPOSES A TRANSITION DE SPIN.	37
II.2.1. L'effet LIESST.	37
II.2.1.1. Photo-commutation à basse température.	37
II.2.1.2. Mécanismes de relaxation.	39
II.2.1.2.1. Généralités	39
II.2.1.2.2. Relaxation à l'état solide : influence de la coopérativité.	41
II.2.1.2.3. Relaxation à l'état solide : influence de la présence de distributions de configurations.	43
II.2.1.2.4. Relaxation à l'état solide : l'approche $T_{LIESST}$ .	44
II.2.1.2.5. Relaxation à l'état solide : cas du Fe(III).	45
II.2.2. Photo-commutation dans la boucle d'hystérésis.	46
II.2.3. L'effet LD-LISC.	48
<b>III. TRANSITIONS THERMO- OU PHOTO-INDUITES DANS DES NANO-OBJETS.</b>	<b>52</b>
III.1. PREPARATION DE NANOPARTICULES : BASES THEORIQUES.	52
III.2. METHODES DE PREPARATION DE NANOPARTICULES : QUELQUES EXEMPLES.	55
III.2.1. Synthèse par voie micellaire.	55
III.2.2. Synthèse par voie sol-gel.	56
III.2.2.1. Le procédé sol-gel.	56

III.2.2.2. Préparation de nanoparticules.	57
III.2.3. Synthèse par précipitation rapide.	59
III.2.4. Synthèse par ablation Laser.	61
III.3. NANOPARTICULES A TRANSITION DE SPIN.	62
III.3.1. Prédications théoriques.	62
III.3.2. Préparation par croissance séquentielle.	63
III.3.3. Préparation par synthèse directe.	65
III.3.3.1. Systèmes 1D	65
III.3.3.2. Systèmes 3D	67
III.3.3.3. Systèmes 2D	69
III.3.3.4. Vers des nanoparticules à base de systèmes moléculaires à transition de spin.	70
III.3.4. Bilan et perspectives.	71

---

**CHAPITRE 2 : EFFET LIESST : PHOTO-EXCITATION ET RELAXATIONS A L'ETAT SOLIDE.** 79

---

<b>I. ETUDE DU MECANISME DE PHOTO-CONVERSION DE COMPOSES A TRANSITION DE SPIN A L'ETAT SOLIDE.</b>	<b>81</b>
I.1. ETUDE DU COMPOSE [(TPA)Fe <sup>III</sup> (TCC)]PF <sub>6</sub> .	81
I.1.1. Caractérisation des matériaux à l'état cristallin.	81
I.1.2. Mesures résolues en temps.	93
I.2. VERS L'ETUDE DE SYSTEMES A TRANSITION PLUS COOPERATIVE.	101
I.2.1. Caractérisation d'un matériau à l'état cristallin.	101
I.2.1.1. Choix du système étudié.	101
I.2.1.2. Etude du composé [Fe(3OMe-SalEen) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> .	103
I.2.1.2.1. Etude structurale.	103
I.2.1.2.2. Etude par spectroscopie Raman.	107
I.2.1.2.3. Spectroscopie UV-Visible à température variable.	108
I.2.2. Mesures résolues en temps.	109
<b>II. ETUDE DE LA RELAXATION DE L'EFFET LIESST.</b>	<b>112</b>
II.1. ETUDE DES COMPOSES [Fe(MEPY) <sub>3</sub> TREN](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> .SOLVANT.	112
II.1.1. Transition thermo-induite.	112
II.1.1.1. Composé non-solvaté : synthèse « classique ».	112
II.1.1.2. Composé solvaté obtenu par recristallisation.	113
II.1.1.3. Etude de l'influence de la désolvatation.	119
II.1.2. Transition photo-induite : effet LIESST.	122
II.1.2.1. Une première caractérisation des relaxations : mesures de T <sub>LIESST</sub> .	125
II.1.2.2. Etude détaillée des cristaux solvatés 2.	125
II.2. ETUDE DU COMPOSE [Fe(PAP) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> .	131
II.2.1. Transition thermo-induite.	131
II.2.1.1. Mesures magnétiques.	131
II.2.1.2. Etude structurale.	135
II.2.1.3. Etude par spectroscopie Raman.	138
II.2.1.4. Effet de dilution.	140
II.2.2. Effet LIESST.	142
II.2.2.1. Mesures magnétiques.	142
II.2.2.2. Spectroscopie RPE.	144
<b>III. CONCLUSIONS.</b>	<b>149</b>

---

**CHAPITRE 3 : EFFET LD-LISC EN MILIEU CONFINE** 153

---

<b>I. EFFET LD-LISC EN MILIEU POLYMERIQUE.</b>	<b>155</b>
--	------------

<b>II. EFFET LD-LISC SUR SOLIDE CRISTALLIN.</b>	<b>165</b>
II.1. DETECTION DE LA PHOTO-ISOMERISATION A TEMPERATURE AMBIANTE.	165
II.2. CONSEQUENCES DE LA PHOTO-ISOMERISATION SUR LES PROPRIETES MAGNETIQUES DU SOLIDE.	175
II.3. MECANISME DE PHOTO-CONVERSION DU SOLIDE.	178
<b>III- CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.</b>	<b>181</b>

---

**CHAPITRE 4 : PREPARATION DE NANOPARTICULES A TRANSITION DE SPIN INCLUSES DANS DES FILMS MINCES.** 185

---

<b>I. CHOIX DU SYSTEME ETUDIE.</b>	<b>187</b>
<b>II. STRATEGIES POUR CONTROLER LA TAILLE DES OBJETS PREPARES.</b>	<b>189</b>
<b>III. TRANSITION DE SPIN THERMO-INDUITE DANS LES FILMS MINCES.</b>	<b>193</b>
<b>IV. EFFET LIESST DANS LES FILMS MINCES.</b>	<b>200</b>

---

**CHAPITRE 5 : PREPARATION DE NANOPARTICULES PAR PRECIPITATION RAPIDE** 207

---

<b>I. PRINCIPE GENERAL</b>	<b>209</b>
<b>II. NANOPARTICULES DE [Fe(3-OMESALEEN)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub></b>	<b>212</b>
II.1. PREPARATION DES NANOPARTICULES.	212
II.2. CARACTERISATIONS DES NANOPARTICULES.	216
II.3. PROPRIETES PHYSIQUES DES NANOPARTICULES.	218
<b>III. NANOPARTICULES DE [Fe(PAP)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>.</b>	<b>226</b>
III.1. SYNTHESE DES NANOPARTICULES.	226
III.2. CARACTERISATION DES NANOPARTICULES.	229
III.3. PROPRIETES PHYSIQUES DES PARTICULES DE [Fe(PAP) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> .	231
III.3.1. Transition thermo-induite.	231
III.3.2. Transition photo-induite : effet LIESST.	235
<b>IV. NANOPARTICULES DE Fe(PHEN)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub></b>	<b>239</b>
IV.1. CARACTERISATION DU MATERIAU A L'ETAT CRISTALLIN.	239
IV.2. SYNTHESE ET ETUDE DES NANOPARTICULES.	243
IV.2.1. Préparation des nanoparticules.	243
IV.2.1.1. Obtention d'un mélange de composés.	244
IV.2.1.2. Synthèse directe de particules de Fe(phen) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> .	246
IV.2.1.3. Synthèse de particules de [Fe(phen) <sub>3</sub> ](NCS) <sub>2</sub> .	248
IV.2.2. Propriétés physiques des particules de Fe(phen) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> .	250
IV.2.2.1. Etude des microparticules.	250
<b>V. COMPARAISON DES SYSTEMES ETUDIES : FACTEURS INFLUENÇANT LES PROPRIETES PHYSIQUES DES MATERIAUX.</b>	<b>255</b>

---

**CONCLUSION** 261

---

**ANNEXES** 267

---

<b>ANNEXE 1 : SYNTHESE DES COMPOSES.</b>	<b>269</b>
1. SYNTHESE DU COMPOSE [(TPA)Fe(TCC)]PF <sub>6</sub>	269
2. SYNTHESE DES COMPOSES [Fe(X-OMESALEEN) <sub>2</sub> ]Y	270
3. SYNTHESE DES COMPOSES [Fe(MEPY) <sub>3</sub> TREN](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> . SOLVANT	272

4. SYNTHÈSE DU COMPOSÉ $[M(\text{PAP})_2]\text{PF}_6 \cdot \text{MeOH}$ ( $M = \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Ga}^{\text{III}}$ )	274
5. SYNTHÈSE DES COMPOSÉS $\text{Fe}(\text{STPY})_4(\text{NCSE})_2$	276
6. SYNTHÈSE DU COMPOSÉ $[\text{Fe}(\text{PHEN})_3](\text{NCS})_2$	278
<b>ANNEXE 2 : SYNTHÈSE DES NANOPARTICULES.</b>	<b>279</b>
1. PRÉPARATION DE FILMS MINCES CONTENANT $[\text{Fe}(\text{MEPY})_3\text{TREN}](\text{PF}_6)_2$ PAR SPIN-COATING.	279
2. PRÉPARATION DE PARTICULES PAR PRÉCIPITATION RAPIDE.	280
<b>ANNEXE 3 : MÉTHODES DE CARACTÉRISATION.</b>	<b>282</b>
<b>ANNEXE 4 : ARTICLES</b>	<b>285</b>

# Introduction



## Introduction

L'élaboration de nouveaux matériaux pouvant être utilisés dans des dispositifs pour l'électronique (stockage de l'information...) est un des grands challenges actuels de la science des matériaux. Une approche prometteuse consiste en l'utilisation de matériaux moléculaires bistables, c'est-à-dire qui, dans certaines conditions, possèdent deux états électroniques stables. On peut alors envisager, via l'application d'une perturbation extérieure, de commuter les propriétés physiques (optiques, magnétiques, mécaniques...) de ces systèmes. De nombreuses classes de composés, parmi lesquelles on trouve les composés à transition de spin, à tautomérie de valence, à transfert de charge ou encore des composés photochromes peuvent posséder de telles propriétés.

Les composés à transition de spin sont de bons modèles de systèmes bistables, largement étudiés dans la littérature. Cette bistabilité peut-être thermo- ou photo-induite. La transition thermo-induite entre l'état Bas-Spin et l'état Haut-Spin peut s'accompagner à l'état solide de l'ouverture d'un cycle d'hystérésis, attribuée à la présence d'interactions intermoléculaires, donnant ainsi lieu à deux états bistables sur une gamme de température donnée. Le contrôle optique de la bistabilité est une approche intéressante compte tenu du caractère ajustable de la lumière (longueur d'onde, puissance lumineuse, polarisation...). A très basse température, on peut réaliser la conversion de spin par irradiation lumineuse selon l'effet LIESST (Light-Induced Excited Spin State Trapping), pouvant aboutir au piégeage d'un état Haut-Spin métastable de longue durée de vie. Ce processus est basé sur une excitation lumineuse centrée sur le centre métallique. Une approche alternative, appelée effet LD-LISC (Ligand-Driven Light-Induced Spin Change), consiste en l'induction du changement de spin par la photo-isomérisation des ligands du complexe. Cette approche présente l'avantage de pouvoir être mise en œuvre à température ambiante, avec des systèmes convenablement choisis, et apparaît donc comme prometteuse, en vue d'applications de type mémoire optique à l'échelle moléculaire.

La compréhension des mécanismes de conversion par la lumière de solides à transition de spin présente un intérêt considérable. En effet, l'utilisation éventuelle au sein de dispositifs de ces effets photo-induits nécessite la mise en œuvre de processus rapides, efficaces et contrôlables. Le chapitre 2 de ce manuscrit est consacré, dans une première partie, à l'étude du mécanisme de photo-excitation de composés de Fe(III) à transition de spin à l'état solide. Dans une seconde partie, l'étude de la relaxation de l'effet LIESST est présentée, sur deux systèmes aux propriétés de relaxation intéressantes. Le chapitre 3 est dédié à la présentation

## Introduction

de la mise en œuvre de l'effet LD-LISC à l'état solide. Dans un premier temps, cet effet a été mis en évidence au sein de films polymériques dans lesquels le complexe est dilué. Par la suite, l'étude de la réactivité à l'état cristallin d'un système est présentée.

La mise en œuvre au sein de dispositifs de composés à transition de spin nécessite leur mise en forme à l'échelle nanométrique. Ainsi, l'étude de l'effet de la réduction de taille sur les processus coopératifs thermo- et photo-induits associés à la transition de spin est un domaine de recherche en plein essor. Les chapitres 4 et 5 sont consacrés à la mise en œuvre de nouvelles méthodes de synthèses de nanoparticules à partir de complexes moléculaires à transition de spin. Les conséquences de la taille et de l'environnement des nano-objets ainsi préparés sont ensuite discutées, afin de dégager quelques points clés associés à la compréhension des effets de réduction de taille.

Chapitre 1 : Transitions thermo- et photo-induites à l'état solide : de l'état cristallin aux nanoparticules.



## I. Bistabilité à l'état solide.

### I.1. Différents phénomènes de bistabilité thermique.

A l'état solide, de nombreux systèmes moléculaires peuvent, à une température donnée, posséder 2 états stables possédant des propriétés physiques (magnétisme, conductivité...) différentes.<sup>1</sup> Ces matériaux sont dits bistables et on peut passer d'un état à l'autre via un stimulus extérieur tel qu'une variation de température, de pression, une irradiation lumineuse... Dans un premier temps, nous allons nous intéresser au phénomène de bistabilité thermique.

Cette bistabilité peut être, par exemple, induite par un transfert de charge ou un changement de spin au sein du solide. La partie qui suit a pour but de montrer quelques exemples représentatifs de composés à transfert de charge qui peuvent présenter une bistabilité magnétique :

- Composés à tautomérie de valence :

Ce sont des composés moléculaires dans lesquels on peut avoir un transfert de charge thermo-induit entre le métal et le ligand.<sup>2</sup>

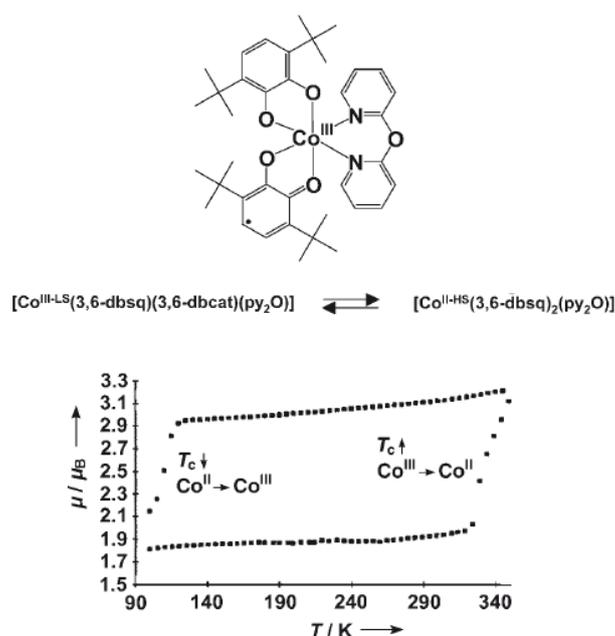


Figure 1 : Structure moléculaire d'un complexe de Cobalt à tautomérie de valence et propriétés magnétiques du complexe.<sup>3</sup>

## Chapitre 1

On trouve dans cette famille de nombreux complexes de Cobalt avec de ligands de type catéchol (Cat). En effet, les ligands de type catéchol possèdent la propriété de pouvoir s'oxyder assez facilement à un électron sous une forme semi-quinone (SQ). Ainsi, ces composés peuvent passer de l'état  $\text{Co}^{\text{III}}(\text{BS})-(\text{Cat})(\text{SQ})$  à un état  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})-(\text{SQ})_2$  (le ligand s'oxyde, de l'état catéchol Cat ( $S = 0$ ) vers l'état semiquinone SQ ( $S = \frac{1}{2}$ ) et le cobalt se réduit de l'état  $\text{Co}^{\text{III}}$  à l'état  $\text{Co}^{\text{II}}$ ). Ce type de transfert de charge peut donner lieu à l'apparition d'une hystérèse thermique, comme illustré dans la Figure 1.<sup>3</sup>

- Composés à transfert de charge métal-métal :

Dans les réseaux de coordination de type analogue du Bleu de Prusse, un transfert d'électron thermo-induit entre les centres métalliques peut avoir lieu.<sup>1</sup> Par exemple, dans les analogues synthétisés à partir de  $\text{Co}^{2+}$  et de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , dont la structure est représentée dans la Figure 2, on peut avoir un transfert d'électron entre l'état  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BS})-\text{CN}-\text{Co}^{\text{III}}(\text{BS})]$  diamagnétique, vers l'état  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BS})-\text{CN}-\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})]$ , paramagnétique à haute température. En ajustant la stoechiométrie des ions utilisés, la transition peut être coopérative avec ouverture d'un cycle d'hystérésis.<sup>4</sup>

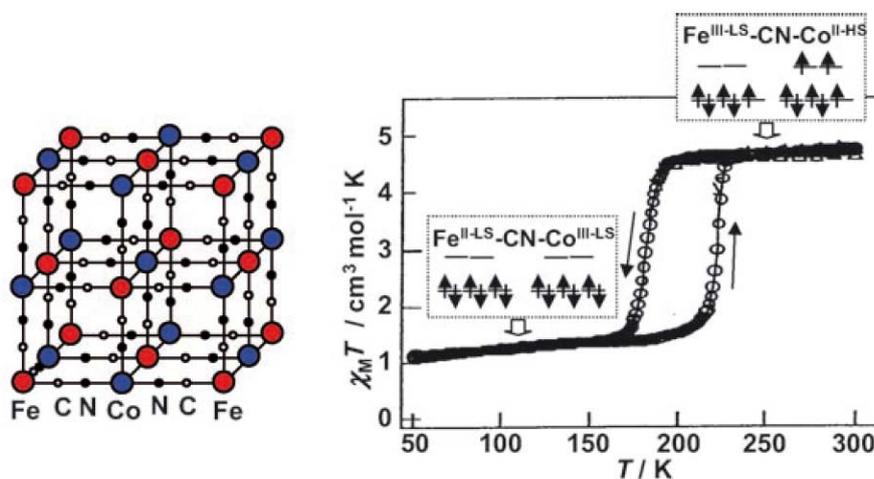


Figure 2 : Structure de l'analogue du Bleu de Prusse CoFe et propriétés magnétiques du composé.<sup>4</sup>

- Composés organiques à transfert de charge :

De nombreux composés purement organiques présentent des phénomènes de transfert de charge inter-moléculaires thermo-induits, s'accompagnant d'une modification des propriétés magnétiques et souvent de la conductivité de ces matériaux. Pour illustrer ceci, on peut prendre pour exemple le composé  $(\text{EDO-TTF})_2(\text{PF}_6)$  dans lequel un transfert de charge accompagné d'un changement structural a lieu vers 278 K (voir Figure 3).<sup>5</sup> En dessous de

## Transitions thermo- et photo-induites à l'état solide : de l'état cristallin aux nanoparticules

cette température, les molécules d'EDO-TTF sont pour moitié tordues et pour moitié planes. La charge est localisée sur les molécules planes et le composé est isolant. Au dessus de 278 K, les molécules d'EDO-TTF sont équivalentes et la charge est délocalisée entre les molécules. Le composé est alors conducteur.

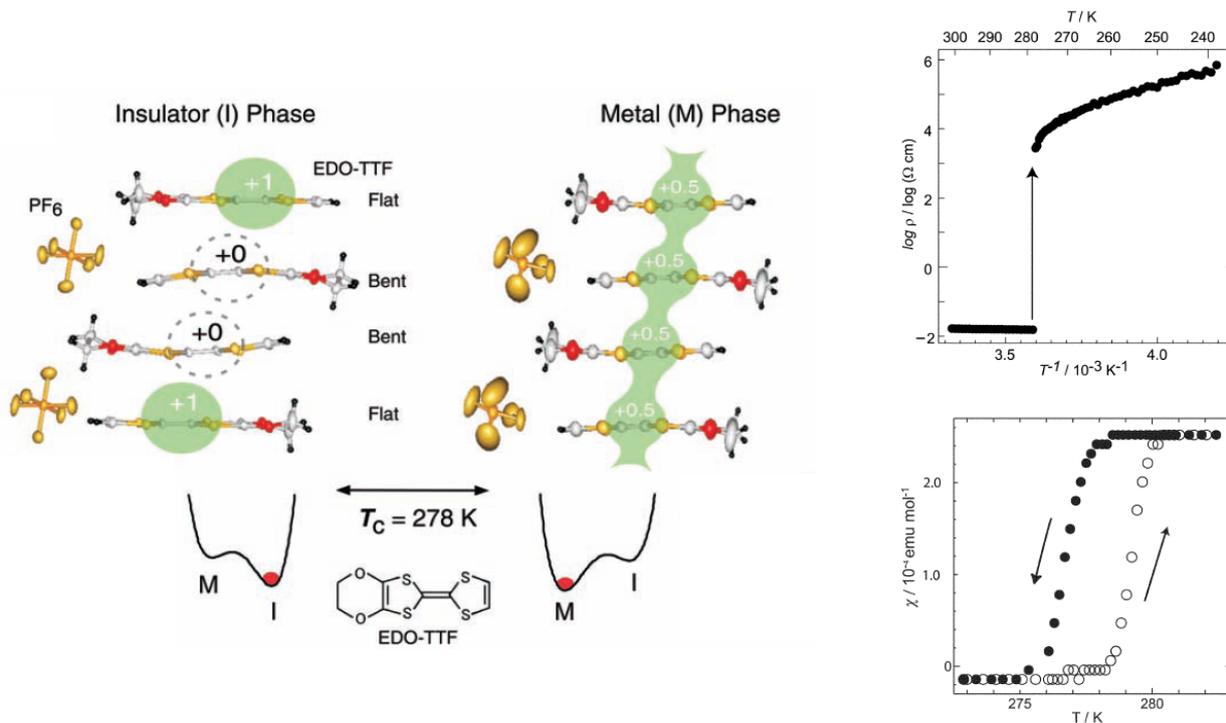


Figure 3 : Structure du composé  $(EDO-TTF)_2(PF_6)$  dans l'état isolant (basse température) et conducteur (haute température). Variation de la conductivité (en haut) et de la susceptibilité paramagnétique (en bas) du composé en fonction de la température.<sup>5</sup>

Il existe de nombreux matériaux dans lesquels un transfert de charge intra- ou inter-moléculaire peut donner lieu à des phénomènes de bistabilité thermique (magnétique, conductivité...). Nous allons maintenant voir plus en détail l'exemple des composés à transition de spin que j'ai étudié lors de ma thèse.

### I.2. Le phénomène de transition de spin

#### I.2.1. Composés à transition de spin.

##### I.2.1.1. Généralités

La majeure partie des complexes moléculaires se trouvent dans un état de spin donné. Le phénomène de transition de spin peut apparaître lorsque l'ion métallique peut s'interconvertir entre deux états de spin différents et d'énergie proche. Cette propriété apparaît pour les ions de configuration électronique  $3d^4$  à  $3d^7$  en géométrie octaédrique ou avoisinante. Dans ce cas, lorsque le champ de ligand est correctement ajusté, on peut observer une conversion thermique de l'état bas spin (BS) à basse température vers l'état haut spin (HS) à haute température.<sup>6</sup> La première mise en évidence de ce phénomène a été réalisée au début des années 30 par Cambi et al. sur des complexes de Fe(III) avec des ligands dithiocarbamates.<sup>7</sup> Toutefois, les auteurs attribuaient l'évolution des propriétés magnétiques du matériau en fonction de la température à la présence de différents isomères magnétiques et ce n'est qu'au début des années 60 que les bases conceptuelles de la transition de spin seront établies. Depuis, des recherches actives ont conduit à la découverte de nombreux complexes à transition de spin, notamment de Fe(II) ( $3d^6$ ) qui restent les plus étudiés,<sup>8</sup> mais également de Fe(III) ( $3d^5$ ),<sup>9, 10</sup> de Co(II) ( $3d^7$ )<sup>11</sup> et plus rarement de Co(III) ( $3d^6$ ), de Mn(III) ( $3d^4$ ) et de Cr(II) ( $3d^4$ ).<sup>12</sup>

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à l'exemple des complexes de Fe(II) qui sont les plus étudiés dans la littérature. Un complexe de Fe(II) en géométrie octaédrique peut exister sous deux états de spin différents : un état BS de spin ( $S = 0$ ), correspondant à un peuplement des orbitales d ( $t_{2g}$ )<sup>6</sup> et un état HS de spin ( $S = 2$ ) correspondant à une configuration ( $t_{2g}$ )<sup>4</sup>( $e_g$ )<sup>2</sup> (voir Figure 4). Si le champ de ligand  $\Delta$  est faible devant l'énergie d'appariement électronique P, la règle de Hund est appliquée et l'état HS est le plus stable. Dans le cas contraire, les électrons s'apparient sur les orbitales de plus basses énergies et la configuration BS est plus stable.

## Transitions thermo- et photo-induites à l'état solide : de l'état cristallin aux nanoparticules

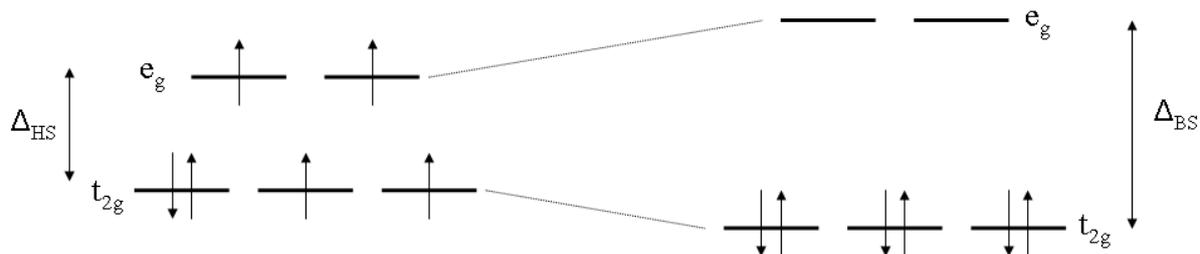


Figure 4 : Levée de dégénérescence des orbitales d en symétrie octaédrique et peuplement des orbitales dans le cas d'un complexe de  $Fe(II)$ .

Certains complexes possèdent un champ de ligand dont l'énergie est comparable à l'énergie d'appariement électronique. Dans ce cas, la différence d'énergie entre les états HS et BS est faible (de l'ordre de  $kT$ ) et on peut envisager de passer d'un état à l'autre via un stimulus extérieur tel qu'une variation de température, de pression, une irradiation lumineuse où encore l'application d'un champ magnétique.

Dans le cas d'une transition de spin thermo-induite, le complexe va passer de l'état BS stable à basse température à l'état HS à haute température. Une description théorique de ce phénomène sera présentée ultérieurement. Cette transition s'accompagne de nombreux changements des propriétés physiques du composé :

- Tout d'abord, de manière évidente, les propriétés magnétiques du matériau vont changer puisqu'on passe d'une espèce BS diamagnétique ( $S = 0$ ) à une espèce HS paramagnétique ( $S = 2$ ).
- Ce changement s'accompagne de changements structuraux. En effet, la transition  $BS \rightarrow HS$  s'accompagne du peuplement d'orbitales  $e_g$  antiliantes. On a donc lors de la transition une augmentation de la distance moyenne métal-ligand (de 0.16 à 0.24 Å pour le  $Fe^{II}$ ) qui s'accompagne d'une modification des propriétés vibrationnelles du complexe. A l'état solide, cette modification entraîne une modification du volume de maille du cristal et des propriétés mécaniques du matériau.
- Le changement dans le peuplement des orbitales d du métal entraîne également une modification des propriétés optiques des matériaux. En effet les transitions électroniques de type d-d ou transfert de charge dépendent de l'état de spin (voir Figure 5 où la transition de spin s'accompagne d'un changement de couleur de transparent (HS) à violet (BS) pour un composé de  $Fe(II)^{13}$ ). La transition s'accompagne donc fréquemment d'un spectaculaire changement de couleur qui peut être exploité pour suivre le phénomène.

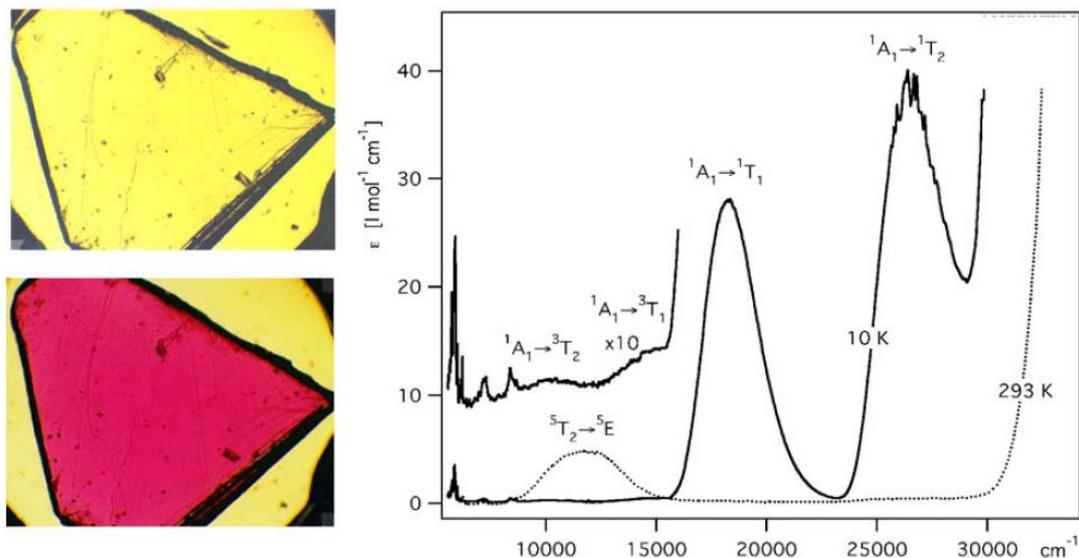


Figure 5 : Photographies d'un cristal de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  dans l'état HS (en haut) et BS (en bas) et spectres d'absorption associés à 10 K (BS) et 293 K (HS).<sup>13</sup>

- Plus récemment il a été montré qu'à l'état solide, le changement de spin s'accompagnait d'une modification des propriétés électriques du matériau. En effet, la constante diélectrique du solide peut varier d'environ 10% lors de la transition.<sup>14</sup> Ce phénomène laisse envisager des applications des matériaux à transition de spin dans des dispositifs électroniques.

Le phénomène de transition de spin s'accompagne donc de modifications d'un ensemble de propriétés physiques (magnétiques, structurales, vibrationnelles, mécaniques, optiques, électriques) à l'état solide. De plus, la transition à l'état solide peut se faire d'une manière très abrupte, avec parfois l'apparition d'une hystérèse thermique. Ces composés sont donc de bons modèles de systèmes bistables, ce qui rend leur étude très intéressante, tant d'un point de vue fondamental que pour des applications technologiques. Dans la suite, nous allons voir quelles stratégies les chimistes ont utilisé dans la recherche de systèmes à transition de spin bistables.

### I.2.1.2. Exemples de transitions thermo-induites à l'état solide : vers la coopérativité.

Cette partie a pour but non pas de faire une présentation exhaustive des différents systèmes à transition de spin existants mais de montrer, via quelques exemples caractéristiques, des

## Transitions thermo- et photo-induites à l'état solide : de l'état cristallin aux nanoparticules

éléments clés à l'origine de la coopérativité et comment la recherche expérimentale travaille à la synthèse de systèmes coopératifs.

### I.2.1.2.1. Ligands et transition de spin.

Dans la grande majorité des cas, les composés pour lesquels on observe une transition de spin se trouvent dans une géométrie octaédrique ou proche. Dans le cas du Fe(II), la sphère de coordination privilégiée pour l'observation de la transition de spin est de type  $FeN_6$  où N est un atome d'azote provenant d'un ligand de type pyridine, phénanthroline, amine, imine, hétérocycle azoté (pyrazole, thiazole, imidazole, triazole, tétrazole...)... Plus rarement, des complexes en environnement de type  $FeN_4O_2$  ou  $FeC_2N_2O_2$  peuvent conduire à une transition de spin.<sup>15, 16</sup>

Pour le Fe(III), la sphère de coordination privilégiée est de type  $FeN_4O_2$  avec des ligands de type base de Schiff. On peut également rencontrer de nombreuses sphères de coordination compatibles avec la transition de spin telles que  $FeX_6$  (où X = S, Se) et  $FeX_3S_3$  (où X = O, Se) avec des ligands de type carbamates ou xanthates ;  $FeO_3S_3$  avec des monothiodicétones ;  $FeN_4S_2$  ou  $FeN_2S_2O_2$  avec des thiosemicarbazones...<sup>9</sup>

### I.2.1.2.2. Coopérativité dans des systèmes moléculaires.

#### I.2.1.2.2.1. Complexes de Fe(II).

- Influence des interactions intermoléculaires.

Dans les systèmes monomériques, la coopérativité dépend des interactions intermoléculaires. Ainsi, il est connu que des interactions de type liaison hydrogène ou de type  $\pi$  favorisent les transitions coopératives et l'apparition d'un cycle d'hystérésis. Ceci peut être illustré par l'exemple des complexes de  $Fe^{II}(L)_2(NCS)_2$  (L = 2,2'-bithiazoline (btz), 2,2'-phénanthroline (phen) ou dipyrido[3,2-a:2'3'-c]phénazine (dppz)) présentés dans la Figure 6.

Le ligand btz est aliphatique et la structure du complexe suggère peu d'interactions intermoléculaires. Ce composé présente une transition de spin graduelle.<sup>17</sup> Au contraire, le ligand phen est aromatique et on observe des interactions de type  $\pi$  dans la structure; la transition de spin est ici abrupte.<sup>18</sup> Ces interactions  $\pi$  sont encore plus importantes avec le ligand dppz et on observe l'ouverture d'un cycle d'hystérésis d'environ 40 K.<sup>19</sup> On a bien ici une illustration de l'influence directe des interactions intermoléculaires sur la coopérativité de la transition de spin.

## Chapitre 1

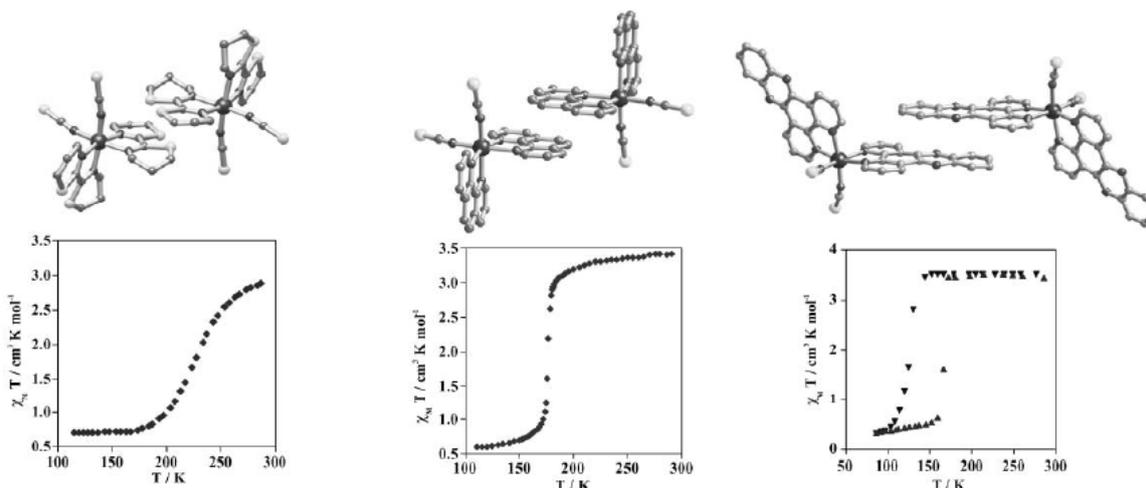


Figure 6 : Structures mettant en évidence les interactions intermoléculaires et propriétés magnétiques des complexes  $Fe^{II}(btz)_2(NCS)_2$  (à gauche),  $Fe^{II}(phen)_2(NCS)_2$  (au centre) et  $Fe^{II}(dppz)_2(NCS)_2.pyridine$  (à droite).<sup>20</sup>

Les interactions intermoléculaires au sein du solide peuvent également être modulées de manière plus ou moins contrôlée par d'autres facteurs tels que l'existence de polymorphisme, la présence de solvant dans la maille ou encore le contre-ion utilisé.

- Influence du polymorphisme.

L'influence du polymorphisme sur la transition de spin a par exemple été mis en évidence par Chasseau et al. sur le composé  $[Fe(PM-Bia)_2(NCS)_2]$ .<sup>21</sup> Ce composé peut cristalliser sous une forme orthorhombique (polymorphe I) ou monoclinique (polymorphe II). Le polymorphe I présente une transition très abrupte centrée à 167 K accompagnée d'une hystérèse de 10 K alors que le polymorphe II présente une transition graduelle centrée à 205 K (voir Figure 7). Les auteurs ont montré que les caractéristiques structurales (variation de distance métal-ligand, de volume lors de la transition...) sont similaires dans les deux polymorphes et ne peuvent pas rendre compte du changement de propriétés magnétiques observé. Deux facteurs ont été mis en évidence pour expliquer ces différences. Le premier est d'ordre intermoléculaire puisqu'il existe des liaisons hydrogène spécifiques au polymorphe I qui peuvent expliquer la coopérativité dans ce système. Le second est d'ordre intra-moléculaire : la déformation de la sphère de coordination est plus importante dans le polymorphe I et peut également expliquer une coopérativité plus importante.

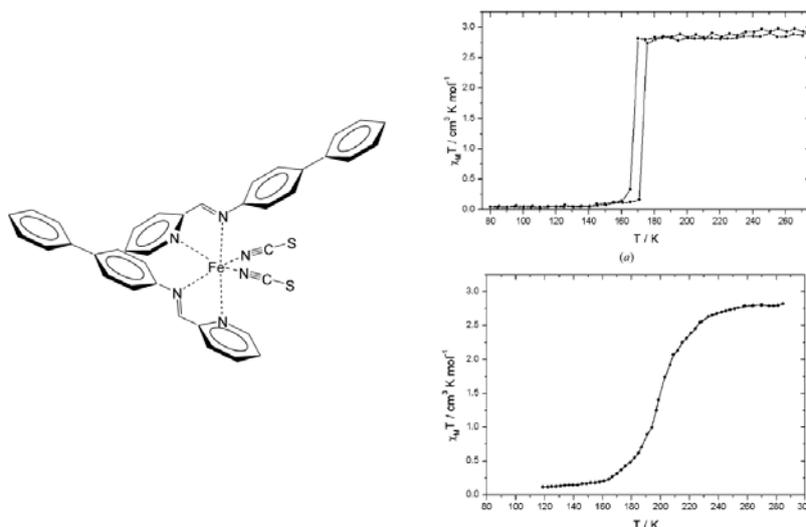


Figure 7 : Structure moléculaire du complexe  $[Fe(PM-Bia)_2](NCS)_2$  et propriétés magnétiques du polymorphe I (en haut) et II (en bas).<sup>21</sup>

Cet exemple nous montre qu'une variation même faible de l'empilement cristallin dans un cristal peut conduire à des polymorphes aux propriétés magnétiques très différentes. Cela illustre bien à quel point il est difficile de prévoir les propriétés des systèmes moléculaires, puisque le polymorphisme observé ici n'est pas prédictible a priori.

- Influence du contre-ion.

Tuchagues et al. ont étudié de manière systématique l'influence du contre-ion dans la série des complexes de formule  $[Fe(TRIM)_2](A)_x \cdot \text{Solv}$  où TRIM est un ligand tridentate représenté dans la Figure 8, A est un anion et Solv, une molécule de solvant dans la maille. Avec les différents anions halogénures, la température de transition varie de 60 à plus de 400K.<sup>22</sup>

Il existe dans la structure de ces composés des interactions via des liaisons hydrogène entre les halogénures et les groupes N-H du ligand TRIM. Les auteurs ont relié l'augmentation de la température de transition à la diminution de l'électronégativité de l'halogénure. En effet, l'effet inductif des anions est transmis aux azotes coordinants du ligand via la liaison hydrogène et le cycle imidazole. Ainsi, la basicité du ligand est liée à l'électronégativité de l'anion (plus l'anion est électronégatif, plus l'effet inductif est fort et donc plus la basicité de l'azote coordinant est faible).

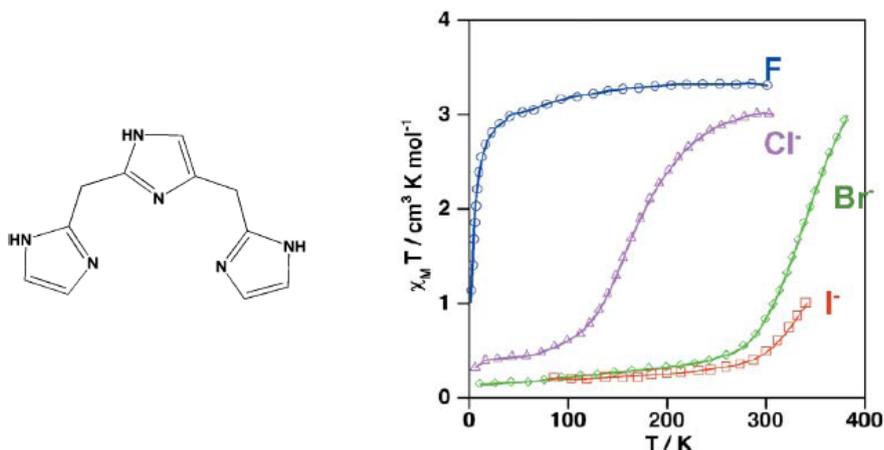


Figure 8 : Schéma du ligand TRIM et propriétés magnétiques des complexes  $[Fe(TRIM)_2](\text{halogénure})_2.Solv^{22}$

Cet exemple permet donc de mettre en évidence qu'un changement même faible dans l'anion utilisé peut avoir des conséquences très importantes sur la transition de spin.

- Influence du solvant.

Un exemple de l'influence du solvant co-cristallisé sur la transition de spin a été présenté par Gütlisch and al. en 1977.<sup>23</sup> Les auteurs ont étudié une famille de composés  $[Fe(2-pic)_3](Cl)_2.Solv$  où 2-pic est le ligand 2-picolylamine et le solvant est l'eau ou un alcool. Selon le solvant utilisé, les composés sont BS (2 H<sub>2</sub>O), présentent une transition graduelle (CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) ou une transition coopérative avec une hystérèse de 91 K (H<sub>2</sub>O) (voir Figure 9).

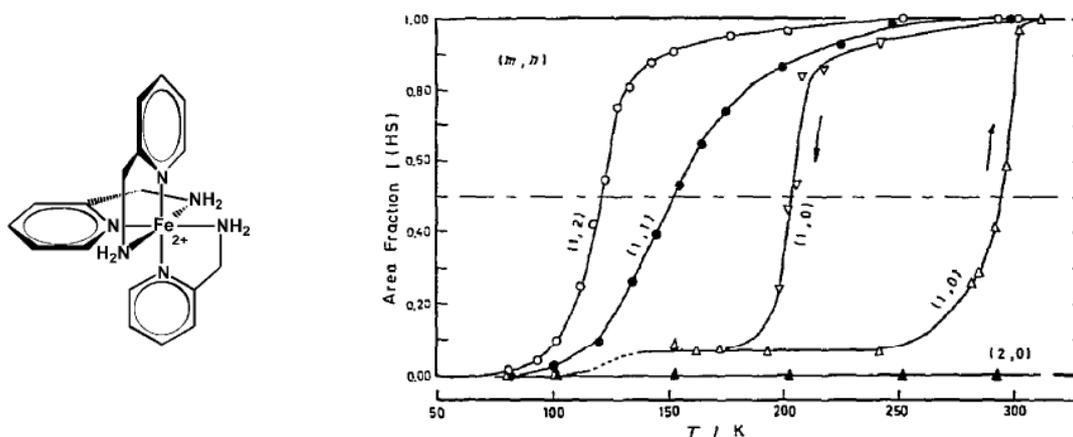


Figure 9 : Structure moléculaire du complexe  $[Fe(2-pic)_3]^{2+}$  et propriétés magnétiques des complexes  $[Fe(2-pic)_3](Cl)_2.Solv$  avec pour solvant C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (○), CH<sub>3</sub>OH (●), H<sub>2</sub>O (△ en chauffant et ▽ en refroidissant) et 2 H<sub>2</sub>O (▲).<sup>23</sup>

## Transitions thermo- et photo-induites à l'état solide : de l'état cristallin aux nanoparticules

Plus récemment, des études structurales approfondies ont été menées sur ces composés solvatés par différents alcools pour rationaliser leurs comportements magnétiques.<sup>24</sup> Il a été montré que le solvant interagit avec les complexes via des liaisons hydrogène. Les différences de propriétés entre les différents solvates s'expliquent par des modifications subtiles des liaisons intermoléculaires, difficile à prévoir a priori.

Cet exemple montre bien l'influence possible du solvant sur la transition de spin ainsi que le caractère parfois difficilement contrôlable de la coopérativité de la transition thermo-induite.

### I.2.1.2.2.2. Complexes de Fe(III).

La coopérativité est plus rarement observée avec des systèmes moléculaires à base de Fe(III). En effet, la plus faible réorganisation structurale ayant lieu lors de la transition (variation de distance métal ligand moyenne de 0.13 Å contre 0.20 Å pour le Fe(II)) rend le changement de volume du complexe lors de la transition plus facile à accommoder par le réseau.

On note cependant quelques exemples de complexes présentant des transitions fortement coopératives avec apparition d'une hystérèse thermique. Par exemple, le complexe  $[Fe^{III}(Hthpu)(Thpu)]$  présente une transition discontinue avec une hystérèse thermique de 14 K (voir Figure 10).<sup>25</sup> Dans ce complexe, la forte coopérativité observée est expliquée par la présence d'un réseau de liaisons hydrogène fortes dans le solide.

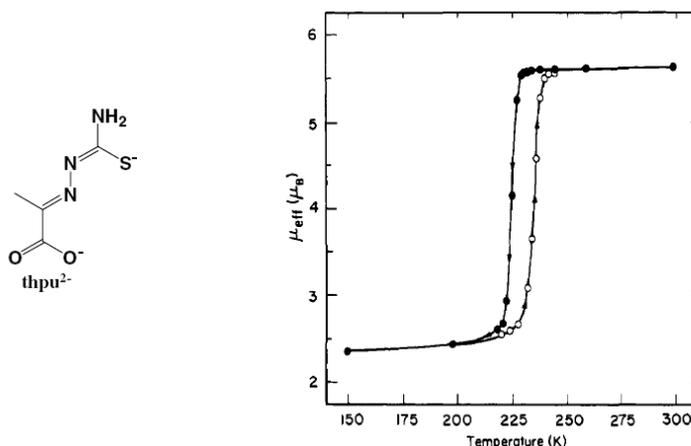


Figure 10 : Schéma du ligand  $Thpu^{2-}$  et évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour le complexe  $[Fe^{III}(Hthpu)(Thpu)]$ .<sup>25</sup>

On peut également citer comme exemple la famille de complexes possédant des ligands de type base de Schiff développée par Hayami et al. parmi laquelle on trouve le complexe  $[Fe(qsal)_2]NCSe$  qui présente une hystérèse de 70 K centrée légèrement en dessous de la température ambiante (voir Figure 11).<sup>26</sup>

## Chapitre 1

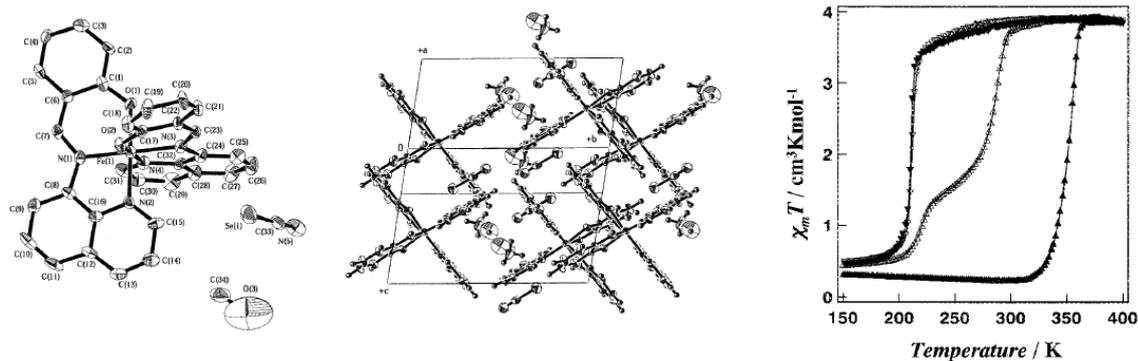


Figure 11 : Structure du complexe  $[Fe(qsal)_2](NCSe)$  (à gauche), mise en évidence des interactions intermoléculaires de type  $\pi$  dans la structure (au centre) et évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température (à droite,  $T_{1/2\uparrow} = 282\text{ K}$  et  $T_{1/2\downarrow} = 215\text{ K}$ , la transition observée à  $350\text{ K}$  est associée au départ de solvant).<sup>26</sup>

Cette coopérativité très importante est ici attribuée à l'existence d'interactions intermoléculaires de type  $\pi$  très fortes grâce à la présence d'un noyau de type quinoline sur le ligand.

Pour les complexes moléculaires, la coopérativité est donc souvent liée à la présence d'interactions intermoléculaires fortes au sein du composé. Le contrôle de ces interactions est bien souvent subtil et pas toujours prévisible car il peut dépendre du contre-ion utilisé, de la nature du solvant co-cristallisé... Ainsi, une alternative pour la synthèse de composés fortement coopératifs est la préparation de complexes polynucléaires ou de systèmes polymériques, où les liaisons entre les sites à transition de spin seront plus fortes (liaisons de covalentes ou de coordination) et donc a priori mieux contrôlables.

### I.2.1.2.3. Coopérativité dans des polymères de coordination.

#### I.2.1.2.3.1. polymères 1D : exemple de la famille des 1,2,4-triazoles.

Les composés à base de triazole constituent l'une des familles de composés à transition de spin les plus étudiées dans la littérature.<sup>27-29</sup> Ces ligands permettent la préparation de composés de formule générale  $[Fe(H-trz)_2(trz)](A)$  ou  $Fe(R-trz)_3](A)_2.nSolv$  ( $R-trz = 4-R-1,2,4-triazole$  et  $A^-$  est un anion). Il n'est pas possible d'obtenir de structure cristalline par diffraction des rayons X à partir de ces matériaux mais des informations structurales ont été obtenues par EXAFS, WAXS et XAS.<sup>27, 29, 30</sup> Ces composés sont constitués de chaînes linéaires où les ions  $Fe(II)$  sont liés aux azotes des triazoles occupant les positions 1 et 2. La géométrie autour du  $Fe(II)$  est proche d'un octaèdre régulier  $FeN_6$  (voir Figure 12).

## Transitions thermo- et photo-induites à l'état solide : de l'état cristallin aux nanoparticules

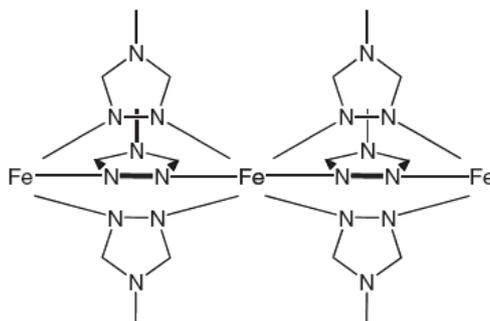


Figure 12 : Structure proposée pour les composés  $[Fe(R-trz)_3](A)_2 \cdot nSolv$

Cet arrangement sous forme de chaînes a été confirmé par des structures cristallines obtenues par diffraction des rayons X sur des composés analogues préparés avec des ions  $Cu(II)$ .<sup>31</sup> Ces structures ont mis en évidence la présence de molécules d'eau non liées et d'anions entre les chaînes polymériques.<sup>32</sup>

La majeure partie des composés de  $Fe(II)$ -triazole présentent une transition de spin. Elle s'accompagne d'un net changement de couleur du composé de blanc ou jaune pâle dans l'état HS à violet dans l'état BS. Différents paramètres influençant la température ou la coopérativité de la transition ont été mis en évidence. Tout d'abord, la taille de l'anion  $A^-$  est directement reliée à la température de transition  $T_{1/2}$  : plus l'anion est petit, plus l'état de spin de plus faible volume (donc l'état BS) est stabilisé et plus la température de transition est élevée.<sup>27, 33</sup> L'influence de la présence de solvant dans le solide a également été mise en évidence : de manière générale, la présence d'eau renforce les liaisons hydrogène entre les chaînes et la transition est alors plus coopérative.<sup>34</sup> Ces exemples montrent que malgré l'organisation du composé sous forme de chaînes, les propriétés du solide ne sont pas purement liées à une organisation 1D mais que les interactions inter-chaînes ont un rôle important pour expliquer la coopérativité au sein de ces matériaux.

Parmi cette famille de composés, on peut citer 2 exemples de composés intéressants où la transition de spin est particulièrement coopérative et centrée à des températures proches de la température ambiante :

- Le composé  $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$  est le premier composé de cette famille à avoir été synthétisé par Haasnoot et al. en 1977.<sup>35, 36</sup> Il présente une transition de spin très abrupte avec une hystérèse de 40 K ( $T_{\uparrow} = 385$  K et  $T_{\downarrow} = 345$  K) (voir Figure 13). L'important effet coopératif peut ici s'expliquer par la présence d'interactions électrostatiques inter-chaînes dues aux ligands triazolates chargés négativement.

## Chapitre 1

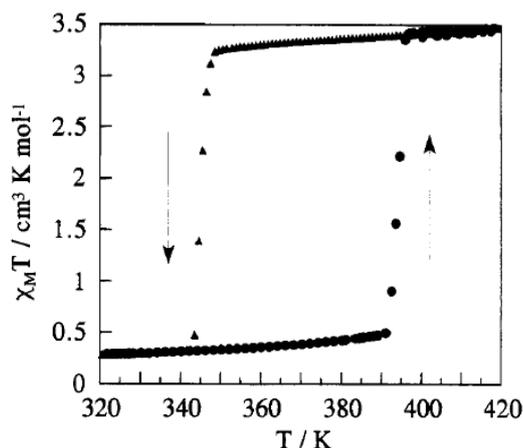


Figure 13 : Evolution du produit  $X_M T$  en fonction de la température pour le composé  $[Fe(Htrz)_2(trz)]BF_4$ .<sup>36</sup>

- Le composé  $[Fe(NH_2trz)_3](Br)_2 \cdot H_2O$  a été synthétisé pour la première fois par Kahn et al. en 1992.<sup>35</sup> Après traitement thermique à 350 K, il présente une transition de spin avec une hystérèse large de 28 K, centrée sur la température ambiante ( $T_\uparrow = 307$  K,  $T_\downarrow = 279$  K et  $T_{1/2} = 293$  K) (voir Figure 14).

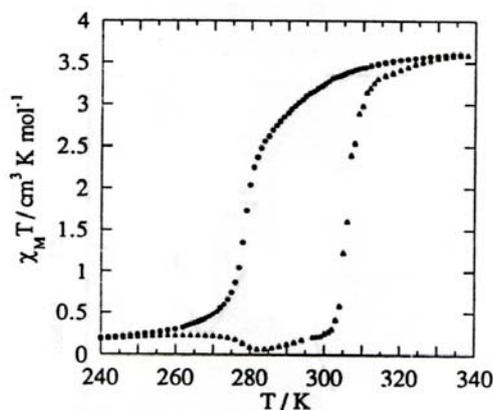


Figure 14 : Evolution du produit  $X_M T$  en fonction de la température pour le composé  $[Fe(NH_2trz)_3](Br)_2 \cdot H_2O$ .<sup>35</sup>

Une voie envisageable pour augmenter la coopérativité de la transition de spin est de préparer des réseaux plus rigides et de dimensionnalité plus importante. Pour cela, de nombreuses études se sont focalisées sur la préparation de matériaux à bases de briques anioniques rigides  $[M(CN)_x]^{n-}$  en vue de former des réseaux à pont cyanure. L'un des exemples les plus importants de matériaux à transition de spin préparés par cette stratégie sont les composés de type clathrate d'Hofmann.

## Transitions thermo- et photo-induites à l'état solide : de l'état cristallin aux nanoparticules

### I.2.1.2.3.2. polymères 2D et 3D : la famille des clathrates d'Hofmann.

Les clathrates d'Hofmann sont des réseaux bi- ou tri-dimensionnels contenant des anions tétracyanométallates  $[M(CN)_4]^{2-}$ .<sup>27</sup> Ces anions s'arrangent dans des plans en formant un réseau bidimensionnel avec des cations  $M^{2+}$ . La sphère de coordination des cations est composée dans un plan de 4 atomes d'azote provenant des tétracyanométallates et les 2 positions axiales sont complétées par des ligands pontants (on obtient alors un réseau 3D) ou non (le réseau est alors 2D).

En utilisant comme cation le Fe(II), des tétracyanométallates où  $M = Ni, Pd$  ou  $Pt$  et des ligands pyridiniques, des réseaux bidimensionnels à transition de spin ont été obtenus.<sup>37, 38</sup> Ils présentent une transition de spin coopérative centrée vers 200 K et une hystérèse thermique large de 10 K environ. La substitution de la pyridine par un ligand pontant pyrazine a conduit à des réseaux 3D à transition de spin.<sup>38</sup> En comparaison aux réseaux 2D, la transition est déplacée vers les hautes températures et la coopérativité est plus élevée. Ceci peut s'expliquer par la rigidité plus importante du réseau 3D qui à la fois stabilise l'état BS et donc augmente la température de transition et favorise les interactions inter-plans et donc la coopérativité (voir Figure 15).<sup>39</sup>

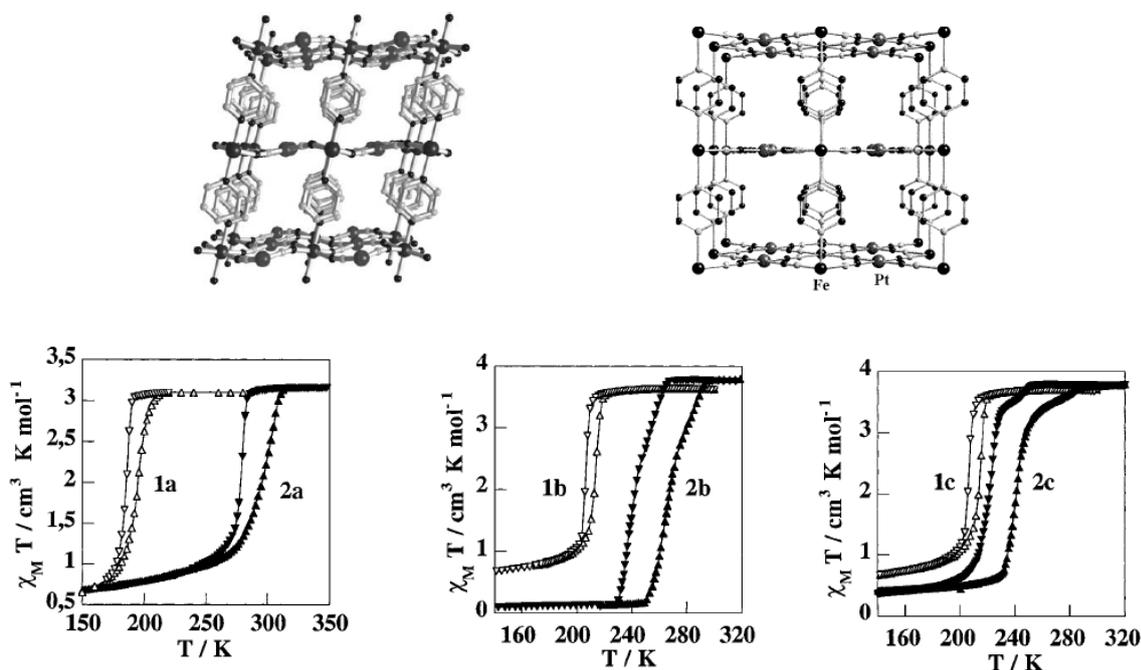


Figure 15 : Structure des composés  $Fe(pyridine)_2[Ni(CN)_4]$  (à gauche) et de  $Fe(pyrazine)_2[Pt(CN)_4]$  (à droite). Propriétés magnétiques des composés bidimensionnels 1a-c  $Fe(pyridine)_2[M(CN)_4]$  et tridimensionnels 2a-c  $Fe(pyrazine)_2[M(CN)_4] \cdot 2H_2O$  ( $M = Ni$  pour a,  $Pd$  pour b et  $Pt$  pour c).<sup>38</sup>

## Chapitre 1

La propriété de transition a même été améliorée dans les réseaux 3D lorsque les composés ont été déshydratés. On obtient au final des réseaux avec une transition de spin centrée vers la température ambiante et une boucle d'hystérésis large d'environ 20 K.<sup>40</sup>

Nous avons vu dans cette partie qu'à l'état solide, la coopérativité de la transition de spin est directement liée aux interactions intermoléculaires. Celles-ci peuvent être recherchées via l'utilisation de ligands propices à des interactions de type  $\pi$  ou liaisons hydrogène. Une autre stratégie développée pour l'obtention de systèmes coopératifs est la préparation de composés polymériques, où la communication entre les sites peut être favorisée par leur proximité et la rigidité du réseau. Cependant, l'existence de la coopérativité reste souvent peu prévisible puisque de nombreux facteurs tels que l'influence du contre-ion, du solvant, l'apparition de polymorphisme... peuvent influencer sur les propriétés magnétiques des systèmes. Après cette description chimique de quelques systèmes à transition de spin, nous allons maintenant nous intéresser aux différents modèles physiques rendant compte de la coopérativité pour essayer d'avoir une meilleure compréhension de ce phénomène.

### I.2.2. Origine physique de la coopérativité.

#### I.2.2.1. Généralités <sup>6</sup>

Considérons tout d'abord un ensemble de molécules indépendantes dont les ions métalliques peuvent se trouver dans l'état HS ou BS. La stabilité relative des deux formes est déterminée par la différence des enthalpies libres molaires standards :

$$\Delta G^0 = G_{HS}^0 - G_{BS}^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Où  $\Delta H^0$  est la variation d'enthalpie molaire standard et  $\Delta S^0$  la variation d'entropie molaire standard au cours de la transition.

La température de transition  $T_{1/2}$ , pour laquelle les états HS et BS sont également peuplés est définie par  $\Delta G^0(T_{1/2}) = 0$  soit  $T_{1/2} = \Delta H^0 / \Delta S^0$ , ce qui implique que  $\Delta H^0$  et  $\Delta S^0$  sont de même signe.

La variation d'entropie standard  $\Delta S^0$  peut être considérée comme la somme de contributions d'origine électronique et vibrationnelle.

$$\Delta S^0 = \Delta S_{el}^0 + \Delta S_{vib}^0$$

## Transitions thermo- et photo-induites à l'état solide : de l'état cristallin aux nanoparticules

Le terme  $\Delta S_{\text{él}}^0$  est lié à la différence de dégénérescence spin-orbitaire des configurations HS et BS et vaut :

$$\Delta S_{\text{él}}^0 = R \ln \frac{\Omega_{\text{HS}}}{\Omega_{\text{BS}}}$$

Dans le cas d'un ion Fe(II) en symétrie octaédrique, l'état BS est associé à un terme spectroscopique  $^1A_{1g}$  donc  $\Omega_{\text{BS}} = 1$  et l'état HS est associé à un terme spectroscopique  $^5T_{2g}$  et donc  $\Omega_{\text{HS}} = 15$ . On a alors  $\Delta S_{\text{él}}^0 > 0$ .

Dans le cas d'un ion Fe(III) en symétrie octaédrique, l'état BS est associé à un terme spectroscopique  $^2T_{2g}$  donc  $\Omega_{\text{BS}} = 6$  et l'état HS est associé à un terme spectroscopique  $^6A_{1g}$  et donc  $\Omega_{\text{HS}} = 6$ . On a donc  $\Delta S_{\text{él}}^0 = 0$ . Cependant, ces complexes présentent généralement de forts écarts à la géométrie octaédrique provoquant une levée de dégénérescence orbitale. Seule la variation de la dégénérescence de spin contribue alors à la variation d'entropie d'origine électronique et donc  $\Delta S_{\text{él}}^0 = R \ln 3 > 0$  (de même, pour un complexe de Fe(II) dont la géométrie n'est pas octaédrique, on a  $\Delta S_{\text{él}}^0 = R \ln 5$ ).

La variation d'entropie d'origine vibrationnelle  $\Delta S_{\text{vib}}^0$  peut se décomposer en une contribution intramoléculaire  $\Delta S_{\text{vib}}^{\text{int ra}}$  et une contribution intermoléculaire  $\Delta S_{\text{vib}}^{\text{int er}}$ .

Sachant que la transition de l'état BS vers l'état HS s'accompagne d'une augmentation des longueurs de liaison métal-ligand, les fréquences de vibration de ces liaisons sont plus faibles dans l'état HS et donc  $\Delta S_{\text{vib}}^{\text{int ra}} > 0$ .

Par ailleurs, il a été montré par Sorai et Séki que la contribution due aux changements intermoléculaires est faible et peut souvent être négligée devant le terme intramoléculaire.<sup>41</sup>

On en déduit donc que la variation d'entropie standard lors de la transition est une grandeur positive :

$$\Delta S^0 = \Delta S_{\text{él}}^0 + \Delta S_{\text{vib}}^0 > 0$$

Il en résulte que la variation d'enthalpie standard est positive et donc que pour  $T > T_{1/2}$ , la forme la plus stable sera la forme HS (et inversement pour  $T < T_{1/2}$ , la forme BS est plus stable).

## Chapitre 1

La molécule peut être caractérisée par des courbes d'énergie potentielle avec 2 minima associés aux états BS et HS (voir Figure 16). Le déplacement horizontal des deux courbes correspond à la différence de distance métal-ligand entre les deux états de spin.

La variation d'énergie interne lors de la transition peut être assimilée, à pression ambiante, à la variation d'enthalpie libre standard :

$$\Delta E^0 = \Delta H^0 - p\Delta V \approx \Delta H^0$$

Il en résulte que l'énergie de l'état BS est plus faible que celle de l'état HS.

Enfin, le puits de potentiel de l'état BS est plus étroit que celui de l'état HS du fait des fréquences de vibration de la liaison métal-ligand plus grandes dans l'état BS que dans l'état HS.

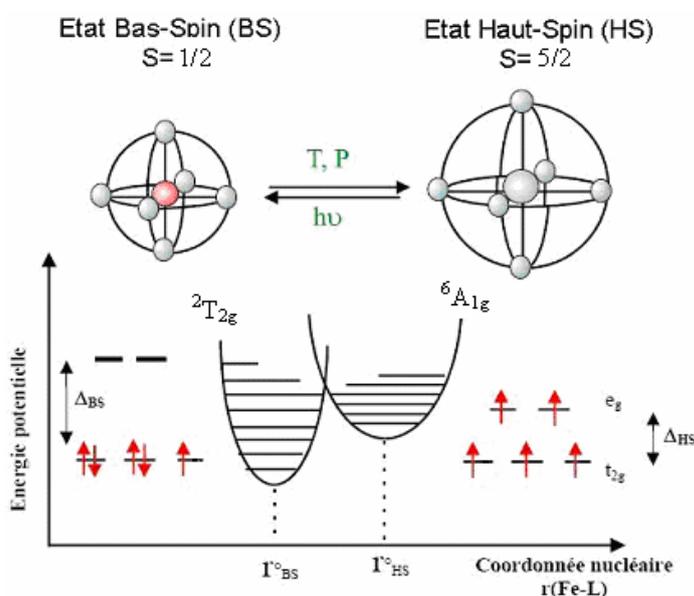


Figure 16 : Courbes d'énergie potentielle des états BS et HS de l'ion Fe(III).

Les transitions de spin thermo-induites procèdent par peuplement thermique de l'état HS. La variation d'entropie est la force motrice de la transition qui peut être décrite par une statistique de type Boltzmann. Cette description, réalisée en considérant les molécules comme isolées, rend bien compte des équilibres de spin observés en solution. Cependant, elle n'explique pas certaines observations faites à l'état solide comme l'existence de transitions abruptes présentant une hystérèse thermique. La description du phénomène à l'état solide doit donc prendre en compte les interactions intermoléculaires, à l'origine des phénomènes coopératifs.

### I.2.2.2. Modèles thermodynamiques et coopérativité.

Nous allons maintenant présenter différents modèles théoriques rendant compte des effets collectifs à l'état solide. On peut les classer en 2 catégories suivant qu'ils supposent une répartition aléatoire des sites HS et BS dans le solide ou une structuration sous forme de domaines de même spin du matériau.

#### I.2.2.2.1. Répartition aléatoire des molécules.

##### I.2.2.2.1.1. Modèle de Slichter et Drickamer.

En 1972, Slichter et Drickamer proposent un modèle illustrant les différents types de transitions de spin observées à l'état solide.<sup>42</sup> Il suppose une solution solide strictement régulière de molécules HS et BS dans le solide. Si l'on définit  $n_{BS}$  et  $n_{HS}$  les fractions molaires associées, respectivement, aux états BS et HS, l'enthalpie libre d'une assemblée d'ions en interaction s'exprime alors suivant l'équation :

$$G = n_{BS}G_{BS} + n_{HS}G_{HS} - TS_{mix} + \Gamma n_{HS}(1 - n_{HS})$$

avec  $\Gamma$ , le terme d'interaction intermoléculaire et  $S_{mix}$ , l'entropie de mélange dans le cas d'une solution idéale de molécules BS et HS, donnée par la relation :

$$S_{mix} = -R(n_{BS} \ln n_{BS} + n_{HS} \ln n_{HS})$$

Si l'on prend  $G_{BS}$  comme origine des énergies et  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , il en découle que :

$$G = n_{HS}\Delta H + \Gamma n_{HS}(1 - n_{HS}) - RT \left[ (1 - n_{HS}) \ln(1 - n_{HS}) + n_{HS} \ln n_{HS} + n_{HS} \frac{\Delta S}{R} \right]$$

La condition d'équilibre du système,  $\left( \frac{\partial G}{\partial n_{HS}} \right)_{T,P} = 0$  permet d'exprimer la température en

fonction de la fraction molaire HS.

$$T = \frac{\Delta H + \Gamma(1 - 2n_{HS})}{R \ln \left( \frac{1 - n_{HS}}{n_{HS}} \right) + \Delta S}$$

Pour  $\Gamma = 0$ , on peut exprimer  $n_{HS}$  en fonction de T :

$$n_{HS} = \frac{\exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right)}{\exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) + \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right)}$$

## Chapitre 1

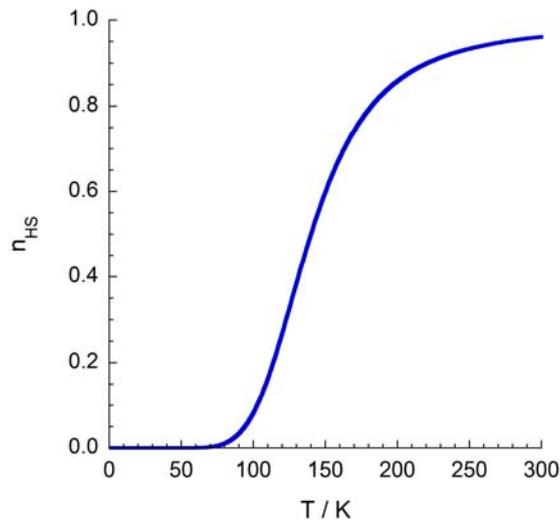


Figure 17 : Variation de la fraction molaire HS en fonction de la température ( $\Delta H = 7 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $\Delta S = 50 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ )

Dans ce cas, qui correspond à l'absence d'interactions intermoléculaires, on retrouve le peuplement thermique selon une loi de type Boltzmann, caractéristique d'une transition de spin graduelle (voir Figure 17).

Pour  $\Gamma \neq 0$ , l'équation n'a pas de sens physique mais permet par construction d'obtenir l'évolution de la fraction HS en fonction de T (voir Figure 18).

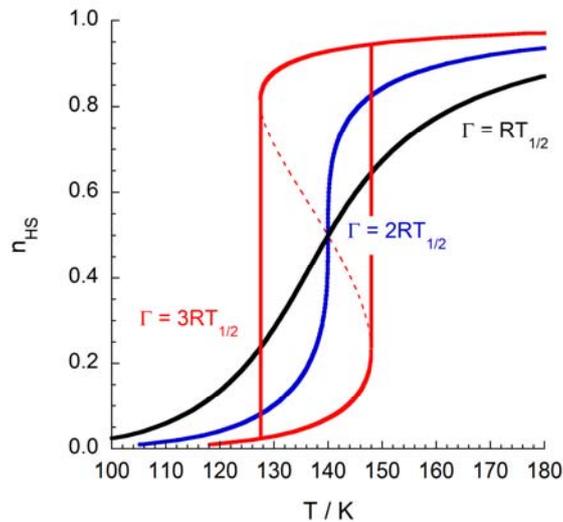


Figure 18 : Variation de la fraction molaire HS en fonction de la température calculée dans le modèle de Slichter et Drickamer ( $\Delta H = 7 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $\Delta S = 50 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ )

Plusieurs types de courbes sont possibles suivant la valeur du paramètre  $\Gamma$  :

## Transitions thermo- et photo-induites à l'état solide : de l'état cristallin aux nanoparticules

- $\Gamma < 2RT_{1/2}$  : Les interactions intermoléculaires sont faibles. La dérivée  $\frac{dT}{dn_{HS}}$  est positive pour  $n_{HS}$  compris entre 0 et 1. La transition est continue sans hystérèse.
- $\Gamma = 2RT_{1/2}$  : La dérivée  $\frac{dT}{dn_{HS}}$ , nulle pour  $n_{HS} = 0.5$  est positive ailleurs. La transition est discontinue mais sans hystérèse.
- $\Gamma > 2RT_{1/2}$  : Les interactions intermoléculaires et la coopérativité sont fortes. La courbe  $T = f(n_{HS})$  présente 2 extrema, ce qui se traduit par l'apparition expérimentale d'une hystérèse thermique.

Ce modèle thermodynamique simple permet donc de décrire le caractère continu ou discontinu des transitions de spin, ainsi que l'apparition d'une hystérèse thermique, en fonction d'un paramètre  $\Gamma$  représentant l'intensité des interactions intermoléculaires. Cependant, il ne donne aucune indication sur l'origine physique de la coopérativité dans les matériaux à transition de spin.

### I.2.2.2.1.2. Modèle de Spiering.

En 1982, Spiering considère que les ions susceptibles de transiter sont des sphères dures insérées dans un milieu élastique, isotrope et homogène.<sup>43</sup> Les molécules sont traitées comme des défauts ponctuels s'incluant mal dans les sites du réseau à cause de la différence entre les volumes des états HS et BS. Créant ainsi un champ de déplacement dans le cristal, elles interagissent les unes avec les autres via le milieu élastique.

Dans le cadre de ce modèle, l'énergie élastique d'une sphère de volume  $v_\alpha$  ( $\alpha = HS, BS$ ) placée dans un réseau où le volume à l'équilibre est  $v_0$  vaut :

$$e_\alpha = \frac{1}{2} K(\gamma_0 - 1) \frac{(v_\alpha - v_0)^2}{v_0} - \frac{1}{2} K\gamma_0(\gamma_0 - 1) \frac{(v_\alpha - v_0)^2}{V}$$

où  $K$  est le module de compressibilité du cristal,  $\gamma_0$  est la constante d'Eshelby et  $V$  le volume total du cristal.

Le premier terme correspond à l'énergie de déformation liée à la différence de volume dans un cristal infini. Le second terme, inversement proportionnel au volume du cristal, corrige l'effet de surface libre du cristal. Il peut être interprété comme un travail en volume contre la pression image sur la surface du cristal  $p_I$  qui vaut :

## Chapitre 1

$$p_l = -K(\gamma_0 - 1) \frac{(v_\alpha - v_0)}{V}$$

Cette pression dite « pression chimique » est positive si  $v_\alpha < v_0$  et négative si  $v_\alpha > v_0$ .

En évaluant l'énergie non plus d'un site dans le cristal mais de l'ensemble des sites du cristal, on retrouve une expression de l'énergie libre du système analogue à celle du modèle de Slichter-Drickamer où la constante d'interaction  $\Gamma$  est fonction d'observables du système :

$$\Gamma = \frac{1}{2} K \gamma_0 (\gamma_0 - 1) \frac{v_{HL}^2}{v_m}$$

avec  $v_{HL} = v_{HS} - v_{BS}$  et  $v_m = V / N$  (soit le volume moyen d'un site).

Avec un modèle plus élaboré prenant en compte l'anisotropie volumique de la déformation du complexe lors de la transition de spin, Jung a montré que la coopérativité dans le complexe à transition de spin  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  était principalement due à des effets élastiques.<sup>44</sup>

A travers ce modèle, on a donc une indication sur un « mécanisme » à l'origine de la coopérativité : le changement de volume lors de la transition (de l'ordre de 5 %) crée des contraintes élastiques dans le matériau responsables des effets collectifs observés. Avec ce modèle, la coopérativité est d'autant plus importante que le changement de volume lors de la transition est important et que le matériau est peu compressible.

Ce modèle permet donc d'appréhender la coopérativité à travers des interactions de type longue portée, dans le cadre d'une approche champ moyen. Nous allons maintenant voir comment la question de la coopérativité a été traitée avec une approche de type électrostatique basée sur les charges moléculaires.

### I.2.2.2.1.3. Une nouvelle interprétation de l'interaction intermoléculaire.

Récemment, Robert et al. ont utilisé des calculs ab-initio pour tenter d'explicitier les phénomènes physiques à l'origine de la coopérativité.<sup>45</sup> Ils ont ainsi pu évaluer la variation de charge formelle portée par le Fe(II) lors de la transition de spin<sup>46</sup> ainsi que l'influence de cette variation sur le potentiel électrostatique créé dans le cristal par le complexe.

A partir de ces données, les auteurs ont montré que l'on pouvait retrouver une expression analogue au modèle de Slichter-Drickamer avec un terme d'interaction qui vaut :

$$\Gamma = \Delta Q (\delta V_{BS} - \delta V_{HS})$$

où  $\Delta Q$  est la variation de charge portée par le Fe(II) et  $\delta V_{BS} - \delta V_{HS}$  la fluctuation de la polarisation lors de la transition BS-HS.

## Transitions thermo- et photo-induites à l'état solide : de l'état cristallin aux nanoparticules

De manière très intéressante, ce dernier terme apparaît comme fortement dépendant de l'empilement cristallin. Ainsi, les auteurs proposent une nouvelle explication de l'origine de la coopérativité : selon eux, elle est liée à la présence d'interactions intermoléculaires permettant la structuration du réseau d'une manière telle que les interactions électrostatiques entre les sites soient importantes.

Cette approche a permis de rationaliser les différents types de transitions observés pour plusieurs polymorphes d'un composé de Fe(II) à transition de spin. Elle apporte un éclairage nouveau sur le type d'interaction pouvant être à l'origine de la coopérativité.

### I.2.2.2.1.4. Modèle de type Ising.

Le modèle présenté ici est une correction du modèle de Wajnflasz où l'on ne prend en compte que les niveaux de plus basses énergies.<sup>47</sup> Il s'agit d'un modèle à deux niveaux de dégénérescences différentes, chaque niveau correspondant à une configuration électronique donnée.

L'Hamiltonien d'Ising peut s'écrire sous la forme :

$$H = \sum_i \frac{\Delta}{2} s_i + \sum_{i \neq j} J_{ij} s_i s_j$$

où  $\Delta$  est la différence en énergie entre les états HS et BS des molécules considérées indépendantes,  $s_i$  et  $s_j$  sont des opérateurs fictifs avec des valeurs propres  $\pm 1$  associées aux états HS et BS et  $J_{ij}$  est le paramètre d'interaction entre deux sites  $i$  et  $j$ .

Pour résoudre ce système, on utilise généralement l'approximation du champ moyen. On remplace toutes les interactions subies par une molécule dans le solide par un champ unique appelé champ moyen. La thermodynamique statistique permet alors de calculer la fonction de partition du système, qui rend compte du taux d'occupation des niveaux d'énergie, puis l'évolution de l'aimantation en fonction de la température. On retrouve alors des équations analogues à celles obtenues dans le modèle de Slichter-Drickamer, notamment l'apparition d'une boucle d'hystérésis pour une constante d'interaction  $J > k_B T_{1/2}$ .

Bousseksou a montré que ce modèle pouvait être modifié de manière à prendre en compte l'effet des vibrations intramoléculaires.<sup>48</sup> En associant à chaque molécule un ensemble de  $p$  oscillateurs harmoniques possédant une fréquence de vibration dépendante de l'état de spin, le modèle arrive à des prédictions correctes de la variation d'entropie  $\Delta S$  lors de la transition,

## Chapitre 1

contrairement aux modèles ne prenant en compte que la variation d'entropie d'origine électronique  $\Delta S_{el} = R \ln \frac{\Omega_{HS}}{\Omega_{BS}}$  qui sous-estiment systématiquement la variation réelle.

L'intégralité des modèles présentés précédemment supposaient une répartition aléatoire des sites HS et BS dans le solide (modèles de type solution régulière). Or, on peut imaginer qu'au contraire, on a apparition de domaines de spins dans les composés coopératifs. Voyons maintenant l'influence possible de la structuration sous forme de domaines sur le phénomène de transition de spin.

### I.2.2.2. Répartition non aléatoire des molécules : Modèle de Sorai et Seki.

En 1974, Sorai et Seki proposent une nouvelle approche pour caractériser la transition de spin. Ils considèrent que les sites BS et HS ne sont pas répartis de manière aléatoire mais qu'il y a apparition de domaines de même état de spin dans le matériau.<sup>41</sup>

On considère un système constitué de N domaines ayant des températures de transition centrées autour de  $T_c$ , chaque domaine comportant n molécules (avec  $N.n = 1$  mole). L'entropie de mélange du système s'écrit alors :

$$S_{mix} = k_B [N \ln N - n_{HS} N \ln(n_{HS} N) - (1 - n_{HS}) N \ln((1 - n_{HS}) N)]$$

ou

$$S_{mix} = -\frac{R}{n} [n_{HS} \ln n_{HS} + (1 - n_{HS}) \ln(1 - n_{HS})]$$

Comme précédemment, si on impose  $\left( \frac{\partial G}{\partial n_{HS}} \right)_{T,P} = 0$ , on obtient :

$$n_{HS} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{n\Delta H}{RT} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c}\right)\right)}$$

Ce modèle prédit que plus la taille des domaines de spin augmente, plus la transition sera abrupte (voir Figure 19). Cependant, il ne permet pas de reproduire de transitions hystérétiques. Son principal intérêt est de rendre compte de manière simple du rôle de la structuration du solide en domaines de même spin sur les propriétés de transition thermo-induite.

## Transitions thermo- et photo-induites à l'état solide : de l'état cristallin aux nanoparticules

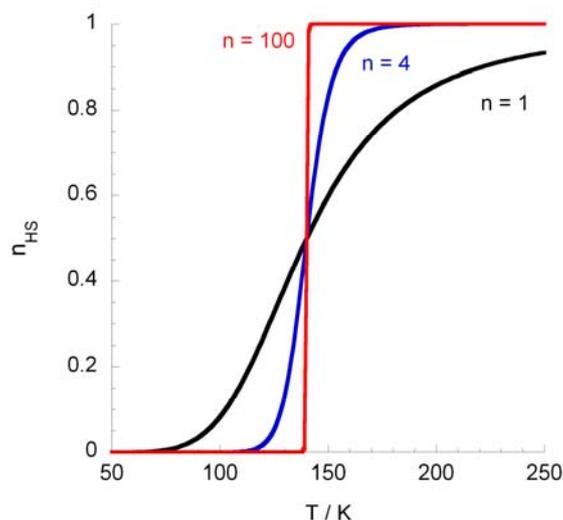


Figure 19 : Variation de la fraction molaire HS en fonction de la température calculée dans le modèle de Sorai et Seki ( $\Delta H = 7 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $T_c = 140 \text{ K}$ )

On peut noter qu'ici, aucune constante d'interaction  $n$  n'est introduite de manière explicite dans l'expression de l'énergie libre. Cependant, l'hypothèse de la structuration sous forme de domaines sous-entend l'existence d'interactions intermoléculaires qui favorisent le regroupement d'espèces de même spin. Faire l'hypothèse de l'existence de domaines revient donc à introduire implicitement des interactions entre les molécules à transition de spin.

Expérimentalement, des mesures par diffraction des rayons X sur monocristal ont montré la coexistence phases cristallographiques BS et HS lors de transitions du premier ordre, aussi bien thermiques<sup>49</sup> que photo-induites<sup>50</sup>. Le rôle de la structuration sous forme de domaines est donc bien à prendre en compte pour discuter de l'origine physique de la coopérativité.

Cette partie avait pour but, non pas de décrire de manière exhaustive les modèles existants, mais plutôt de dégager quelques clés pouvant expliquer l'origine de la coopérativité. Couramment reliée à la présence d'interactions inter-moléculaires dans le cristal (interaction  $\pi$ , liaisons H...), son origine physique peut être vue de diverses manières :

- Elle peut tout d'abord s'expliquer par des interactions de type longue portée : la transition de spin s'accompagnant d'un important changement de volume, les contraintes élastiques sont souvent invoquées comme étant à l'origine de la coopérativité, comme dans le modèle de Spiering.
- Un autre point à souligner est l'existence de domaines lors de la transition. Ce phénomène est directement lié à la présence d'une transition de phase du premier ordre dans le solide.

## Chapitre 1

Il apparaît donc que l'origine de la coopérativité reste sujette à discussion, différents types d'interactions (longue portée / courte portée, élastique / électrostatique) et différentes structurations du matériau (formation ou non de domaines) pouvant être à l'origine de ce phénomène.

### I.2.3. Commutation à l'état solide : effet de la pression et du champ magnétique.

Jusqu'à présent, nous nous sommes intéressés au phénomène de transition de spin induit par une variation de température. Or d'autres stimuli peuvent être utilisés pour induire cette transition parmi lesquels la pression, le champ magnétique ou encore une irradiation lumineuse. Les transitions de spin photo-induites feront l'objet d'une étude détaillée dans la partie suivante.

#### I.2.3.1. Effet de la pression.

A pression atmosphérique, le terme enthalpique  $\Delta H$  présent dans le modèle de Slichter-Drickamer est assimilé à  $\Delta E$ . Lors de l'application d'une pression  $P$ , le travail des forces de pression doit être pris en compte et on a alors :

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

où  $\Delta V$  représente la variation de volume lors de la transition. Ainsi, comme  $\Delta V = V_{HS} - V_{BS} > 0$ , le terme  $P\Delta V$  est positif. Par ailleurs, l'influence de la pression sur la distance métal-ligand a été étudiée par Hauser et al. sur le composé  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{PF}_6)_2$ . Les auteurs ont montré qu'elle était faible (environ  $-6.10^{-4}$  Å/kbar) et que par conséquent, les variations du champ de ligand sous l'effet de la pression sont négligeables devant celles de  $P\Delta V$ .<sup>51</sup> L'application d'une pression conduit donc à augmenter la valeur de  $\Delta H$  et donc à stabiliser l'état BS.

Expérimentalement, on étudie plus fréquemment, à cause de problèmes instrumentaux, l'effet d'une pression fixe appliquée sur la transition thermo-induite plutôt que l'influence d'une pression variable à température donnée sur l'état de spin du matériau. Les tendances généralement observées sont alors une augmentation de la température de transition, qui s'explique par la stabilisation de l'état BS sous pression, et une diminution de la coopérativité de la transition résultant de l'élévation de  $T_{1/2}$ .<sup>52</sup>

## Transitions thermo- et photo-induites à l'état solide : de l'état cristallin aux nanoparticules

La pression dans le solide est reliée à l'environnement et à la nature chimique des constituants. Comme expliqué ci-dessus, dans le modèle de Spiering, on peut définir une pression chimique ressentie dans le solide par les sites à transition de spin. Expérimentalement, cette pression chimique est modulable en substituant dans le solide des ions à transition de spin par des ions métalliques de volumes différents qui conservent le même état de spin à toute température. Si l'espèce à transition de spin se trouve dans un réseau contenant des espèces plus volumineuses, alors une pression chimique positive s'applique et l'état BS est stabilisé. A l'inverse, si on l'insère dans un réseau formé d'espèces moins volumineuses, on stabilise alors l'état HS.

De nombreuses mises en évidence de cet effet ont été décrites avec des complexes de Fe(II) ou de Fe(III). On peut citer l'exemple développé par Hendrickson et al. en 1981 sur le complexe de  $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMeSalEen})_2](\text{PF}_6)$ .<sup>53</sup> Des solides ont été préparés en substituant le Fe(III), par du Co(III) et du Cr(III). Le Co(III) (BS) possède un rayon ionique comparable au Fe(III) BS, il stabilise donc l'état BS. Ainsi, plus le taux de Co(III) inséré augmente, plus la transition est déplacée vers les hautes températures. A l'inverse, le Cr(III) stabilise l'état HS et la température de transition diminue quand le taux de dopage en Cr(III) augmente (voir Figure 20).

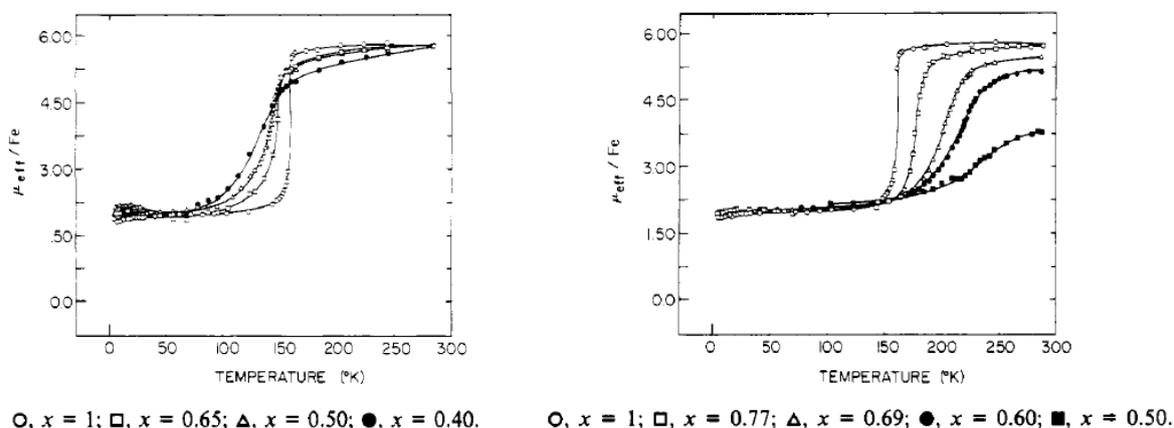


Figure 20 : Propriétés magnétiques des composés dopés  $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(3\text{-OMeSalEen})_2](\text{PF}_6)$  avec  $M = \text{Cr}^{\text{III}}$  à gauche et  $M = \text{Co}^{\text{III}}$  à droite.<sup>53</sup>

En plus du décalage de la température de transition, on observe parfois l'apparition d'une fraction résiduelle HS à basse température ou BS à haute température, qui s'explique également par la stabilisation d'un des 2 états due à l'effet de pression chimique.

On remarque également que le caractère coopératif de la transition diminue lorsque le taux de dopage augmente. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'en insérant des ions qui ne transitent pas, la variation moyenne de volume lors de la transition diminue, ce qui a pour conséquence

## Chapitre 1

de réduire les contraintes élastiques. De plus, les interactions de type courtes portées sont également diminuées puisque le nombre de sites voisins qui transitent diminue quand la quantité d'ions qui ne transitent pas dans le solide augmente.

### I.2.3.2 Effet du champ magnétique.

Un champ magnétique, statique ou pulsé, peut également perturber le processus de transition de spin.<sup>54</sup> De façon générale, l'application d'un champ magnétique stabilise l'état HS à cause de l'effet Zeeman, il en résulte une diminution de la température de transition.

Les premières études ont été effectuées avec un champ statique. Par exemple, Gütlich et al. ont montré que sous un champ de 5.5 T, la transition du composé  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  était déplacée de 0.12 K vers les basses températures.<sup>55</sup>

Pour obtenir des effets plus importants, des mesures ont été effectuées avec un champ magnétique pulsé, cette technique permettant d'atteindre jusqu'à 60 T. Ainsi, l'application d'un pulse de champ dans la branche ascendante (descendante) de la boucle d'hystérésis de  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  engendre une augmentation irréversible (diminution réversible) de la fraction HS dont l'amplitude varie selon la température.<sup>56</sup>

Une modulation de l'état de spin d'un complexe par application d'un champ magnétique est donc possible. Cependant, les effets observés restent faibles et nécessitent l'application de champs très élevés.

## II. Transitions photo-induites à l'état solide.

### II.1. Différents phénomènes de transitions photo-induites à l'état solide.

Il existe de nombreux phénomènes mettant en jeu des transitions photo-induites à l'état solide. Tout d'abord, dans la plupart des classes de composés présentant une bistabilité thermo-induite due à un transfert de charge ou une transition de spin (voir partie précédente), il est possible d'induire grâce la lumière la transition entre les états mis en jeu dans le processus thermique.

Ainsi, à suffisamment basse température, on peut, avec certains complexes de Cobalt, réaliser la transition photo-induite de l'état  $\text{Co}^{\text{III}}(\text{BS})\text{-Cat}$  vers l'état  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})\text{-SQ}$ . On obtient alors un état photo-induit métastable qui peut avoir une longue durée de vie à 10 K.<sup>57</sup>

De même, pour les composés à transfert de charge métal-métal tel que l'analogie du Bleu de Prusse  $\text{CoFe}$  décrits précédemment, le transfert photo-induit entre l'état  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BS})\text{-CN-Co}^{\text{III}}(\text{BS})]$  diamagnétique vers l'état  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BS})\text{-CN-Co}^{\text{II}}(\text{HS})]$  peut s'effectuer à basse température. On obtient alors une phase ordonnée magnétiquement en dessous de 25 K.<sup>58</sup>

Pour les composés organiques à transfert de charge tel que l' $(\text{EDO-TTF})_2(\text{PF}_6)$ , la transition entre l'état isolant et l'état métallique du matériau peut également être induite par la lumière. De manière très intéressante, il peut se produire dans ces composés un effet « domino » à savoir que l'absorption d'un seul photon peut convertir plusieurs centaines de molécules dans le solide.<sup>59</sup> Ce phénomène remarquable peut rendre la photo-excitation très efficace et ultra-rapide, ce qui présente de nombreux intérêts si l'on souhaite utiliser ce type de composés dans des dispositifs.

Il existe une autre classe de composés dont la bistabilité est photo-induite : les composés photochromes. Dans ces composés souvent organiques, une réaction photo-chimique (isomérisation cis-trans, photocyclisation...) engendre une modification de la structure du ligand et donc de ces propriétés, notamment de sa couleur. Pour de nombreux systèmes, le photochromisme n'est pas observable à l'état solide en raison de réarrangements structuraux trop importants lors de la photo-transformation. Cependant, il existe certaines classes de composés présentant quelques exemples de photochromisme à l'état cristallin, notamment la famille des diaryléthènes (voir Figure 21).<sup>60</sup> Ces composés sont alors de bons modèles de systèmes bistables photo-commutables.

## Chapitre 1

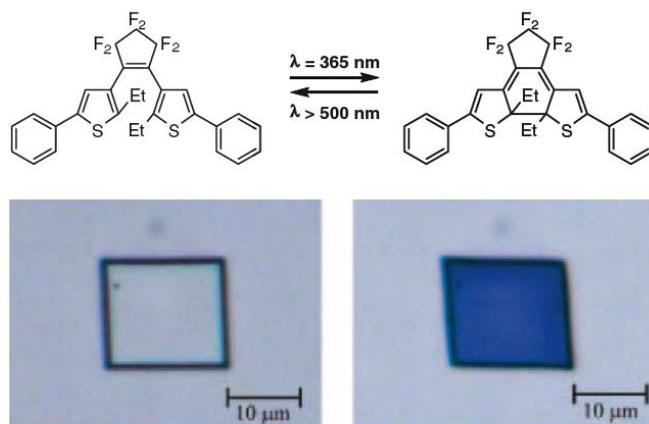


Figure 21 : Réaction de photo-cyclisation d'un diaryléthène et photochromisme à l'état cristallin associé.

De plus, ces composés photochromes peuvent être fonctionnalisés avec des radicaux ou des ions métalliques pour coupler la propriété de la bistabilité induite par le photochromisme à d'autres propriétés physiques intéressantes (magnétiques, redox...).<sup>61</sup>

Il existe également plusieurs mécanismes permettant la conversion photo-induite de composés à transition de spin tels que l'effet LIESST, la photo-commutation dans la boucle d'hystérésis ou l'effet LD-LISC. Ils seront présentés plus en détail dans la partie suivante.

## II.2. Effets photo-induits dans les composés à transition de spin.

### II.2.1. L'effet LIESST.

#### II.2.1.1. Photo-commutation à basse température.

L'effet LIESST a été découvert en 1984 par Decurtins et al. pour le composé  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ .<sup>62</sup> Par irradiation d'un complexe à transition de spin à très basse température, l'état BS est converti en un état HS métastable de longue durée de vie.

Le mécanisme proposé par Hauser est représenté dans la Figure 22. Par irradiation lumineuse à 20 K du complexe dans l'état BS à une longueur d'onde de 514 nm, on peuple un état excité  $^1\text{T}_1$  qui se désexcite de manière non radiative (par conversion intersystème) vers l'état  $^3\text{T}_1$ .<sup>63</sup> Le système évolue alors soit vers l'état BS, soit vers l'état HS où il reste piégé à cause des variations importantes de distance métal-ligand. Ce mécanisme proposé s'appuie sur le fait que la conversion directe d'un état singulet en un état quintuplet soit fortement interdite et donc que le passage par des états intermédiaires triplets semble nécessaire.

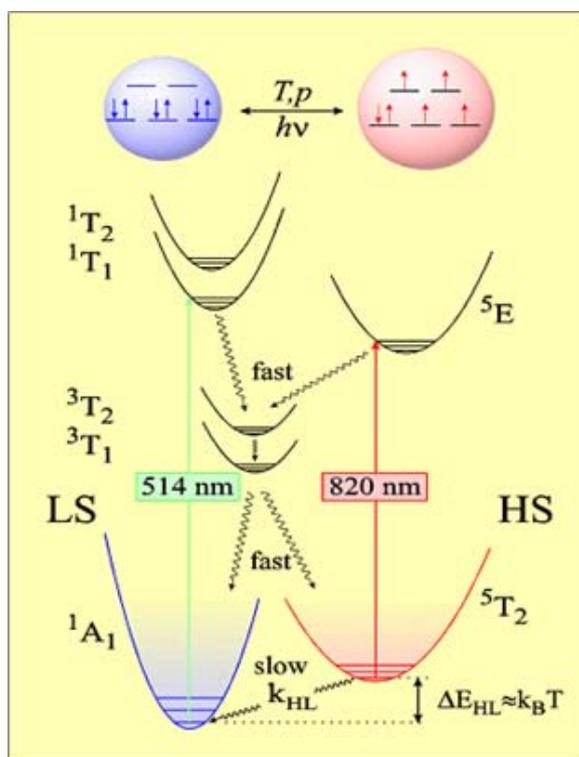


Figure 22 : Mécanisme proposé de l'effet LIESST et LIESST inverse pour le composé  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ .<sup>13</sup>

## Chapitre 1

La réversibilité du processus (effet LIESST inverse) a également été mise en évidence.<sup>64</sup> L'irradiation du complexe piégé dans l'état métastable HS dans une bande d'absorption d-d spécifique de l'état HS permet la transition vers un état  $^5E$  qui, par désexcitation, conduit à l'état fondamental BS.

Depuis, l'effet LIESST a été mis en évidence sur de nombreux complexes de Fe(II) à transition de spin. La photoexcitation est toujours réalisée par irradiation dans une bande d'absorption caractéristique de l'état BS (transition MLCT ou d-d). Cependant, le mécanisme de photo-transformation reste sujet à débat. En effet, la désexcitation vers l'état HS métastable est très rapide. Les états intermédiaires peuplés lors de ces processus sont donc difficilement observables expérimentalement et nécessitent l'utilisation de méthodes pompe-sonde présentant des résolutions temporelles de l'ordre de la pico- à la femto-seconde.

Avant même la découverte de l'effet LIESST, Netzel et al. ont montré que la transition BS→HS dans le complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$  s'effectuait en solution avec un rendement quantique proche de 1.<sup>65</sup> Ce résultat semble en contradiction avec le mécanisme proposé par Hauser : en effet, il existe de nombreuses voies possibles de désexcitation vers l'état fondamental BS qui devraient nécessairement aboutir à un rendement quantique inférieur.

En 1991, Hauser et al. a montré à l'aide d'une étude optique sur monocristal de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  que la conversion BS→HS pouvait s'effectuer via l'excitation du système dans 4 états différents ( $^1T_2$ ,  $^1T_1$ ,  $^3T_2$  et  $^3T_1$ ), confirmant ainsi la viabilité du mécanisme proposé incluant un passage par un état triplet.<sup>66</sup>

Plus récemment, Khalil et al. ont étudié à l'aide de mesures d'absorption X résolues en temps la photo-excitation à température ambiante du complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{py})_3\text{tren}]^{2+}$ , BS en solution.<sup>67</sup> Une irradiation dans la bande d'absorption MLCT du complexe aboutit à la formation d'une espèce HS en moins de 300 fs. Il a ensuite été montré que l'espèce HS photoproduite était vibroniquement excitée et relaxait vers l'état vibronique fondamental en moins de 10 ps.<sup>68</sup> Ces échelles de temps très courtes pourraient expliquer le rendement quantique élevé observé pour la conversion de spin photo-induite. En effet, les mécanismes compétitifs envisagés ont des temps caractéristiques supérieurs (de l'ordre de  $10^{-11}$  s).

Bressler et al. ont étudié en solution le complexe BS  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  par des mesures optiques et d'absorption X résolues en temps.<sup>69</sup> Après irradiation dans la bande MLCT, ils ont montré l'existence d'un chemin de relaxation passant par un état intermédiaire ( $^1\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MLCT} \rightarrow ^5T_2$ ) s'effectuant en 130 fs puis une relaxation vibronique qui s'effectue en quelques ps, apportant ainsi la preuve expérimentale directe du rôle des états triplets dans le mécanisme de l'effet LIESST.

## Transitions thermo- et photo-induites à l'état solide : de l'état cristallin aux nanoparticules

Récemment, des études théoriques (calculs ab-initio) ont été réalisées pour tenter de rationaliser le mécanisme de l'effet LIESST. Ordejon et al. ont étudiés un complexe proche de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tz})_6]^{2+}$  (tz = 1H-tétrazole).<sup>70</sup> Ils ont montré que la photo-excitation de ce système dans l'état  $^1\text{T}_{1g}$  aboutissait au peuplement de l'état  $^5\text{T}_{2g}$  via une cascade de désexcitation  $^1\text{T}_{1g} \rightarrow ^3\text{T}_{2g} \rightarrow ^5\text{T}_{2g}$ , comme décrit par Hauser.

Suaud et al. ont étudié la photoconversion d'un complexe de Fe(II) via une excitation dans une bande d-d ( $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{A}_{2g}$ ) et ont montré que 3 mécanismes aboutissant au peuplement de l'état  $^5\text{T}_{2g}$  sont possibles.<sup>71</sup> Ces mécanismes différents ont pour point commun de mettre en jeu des états intermédiaires triplets et quintuplets et il n'est pas possible pour le moment de déterminer un mécanisme privilégié.

Plus récemment, de Graaf et al. ont effectués des calculs sur le complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  étudié par Bressler et al. via des mesures ultra-rapides et ont confirmé que le mécanisme  $^1\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MLCT} \rightarrow ^5\text{T}_2$  était probable.<sup>72</sup>

Les mécanismes aboutissant au peuplement de l'état HS métastable peuvent donc être de différentes natures suivant les composés et/ou les niveaux énergétiques peuplés lors de l'irradiation (de nature d-d ou à transfert de charge). L'étude de ces mécanismes, tant d'un point de vue expérimental que théorique, reste un sujet ouvert aujourd'hui. Deux résultats généraux se dégagent cependant : (1) la photo-commutation BS-HS s'effectue en solution en moins d'une ps et (2) des états intermédiaires triplets entrent en jeu dans le mécanisme.

La plupart des études mécanistiques réalisées jusqu'à présent l'ont été en solution. A l'état solide, on peut s'attendre à ce que le processus de photo-transformation ne soit plus purement moléculaire mais mette en jeu des interactions avec le réseau. L'étude des mécanismes à l'état solide est donc un challenge expérimental important. Les premiers résultats obtenus à ce sujet seront présentés dans le Chapitre 2.

### II.2.1.2. Mécanismes de relaxation.

#### II.2.1.2.1. Généralités

Après avoir décrit le mécanisme de photo-transformation associé à l'effet LIESST, nous allons maintenant aborder l'étude de la relaxation vers l'état BS stable.

A basse température, la relaxation s'effectue par effet tunnel. En effet, la différence de distance métal-ligand entre les états BS et HS crée une barrière énergétique plus grande que l'énergie thermique, empêchant ainsi le retour à l'état stable. La relaxation par effet tunnel est

## Chapitre 1

d'autant plus lente que les puits de potentiels des 2 états sont éloignés, c'est-à-dire que la variation de distance métal-ligand lors de la transition est importante.

Ainsi, l'effet LIESST est couramment observé pour des complexes de Fe(II) où le réarrangement structural est important (de l'ordre de 0.2 Å en moyenne). Au contraire, il existe peu d'exemples dans la littérature d'effet LIESST avec des complexes de Fe(III) car le réarrangement lors de la transition est plus faible (de l'ordre de 0.13 Å en moyenne).

A plus haute température (supérieure à environ 40 K), les états vibroniques excités du puits HS commencent à être peuplés et participent au mécanisme de relaxation. L'effet tunnel via ces états est toujours plus efficace que via l'état vibronique HS fondamental. Ainsi plus la température augmente, plus la vitesse de relaxation vers l'état BS augmente. On parle alors de relaxation par effet tunnel thermiquement activée (voir Figure 23).

Hauser a développé un modèle basé sur un processus de relaxation adiabatique multiphonons. Ce modèle permet d'analyser les courbes de relaxation HS-BS à une température donnée. En l'absence d'interactions intermoléculaires, les relaxations sont monoexponentielles.

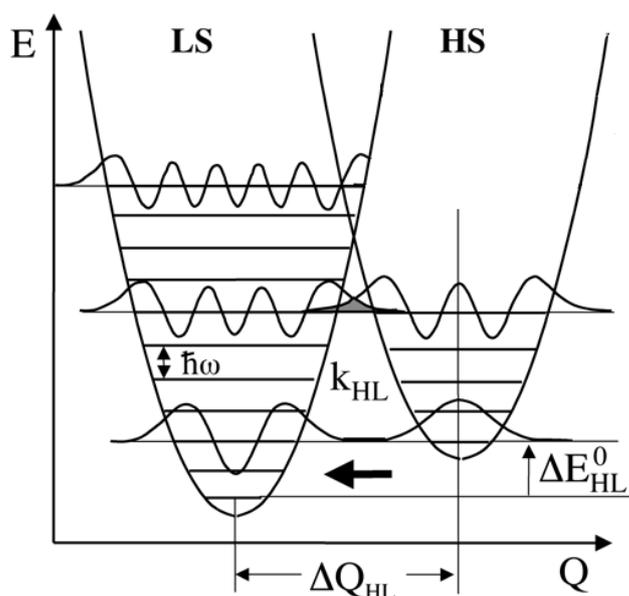


Figure 23 : Mécanismes de relaxation de l'effet LIESST. A basse température, la relaxation s'effectue depuis l'état vibrationnel fondamental. A plus haute température, on peuple des états vibroniques excités et la relaxation par effet tunnel est alors plus efficace (meilleur recouvrement avec les fonctions d'onde de l'état BS).<sup>13</sup>

Ces résultats ont été confirmés par de nombreuses études expérimentales sur des cristaux dopés. Il a été observé des relaxations monoexponentielles avec des constantes de relaxation indépendantes de la température pour des températures inférieures à 40 K (effet tunnel) puis une augmentation de la vitesse de relaxation à plus haute température (effet tunnel

## Transitions thermo- et photo-induites à l'état solide : de l'état cristallin aux nanoparticules

thermiquement activé). La vitesse de relaxation par effet tunnel est également reliée à la température de transition thermique. En effet, plus celle-ci est élevée et plus le décalage en énergie entre les puits BS et HS est important, ce qui induit une relaxation plus rapide. Hauser a ainsi corrélé la température de transition thermique  $T_{1/2}$  à la vitesse de relaxation observée à basse température  $k_{HL}(T \rightarrow 0)$  pour différents composés de Fe(II) comme le montre la Figure 24.

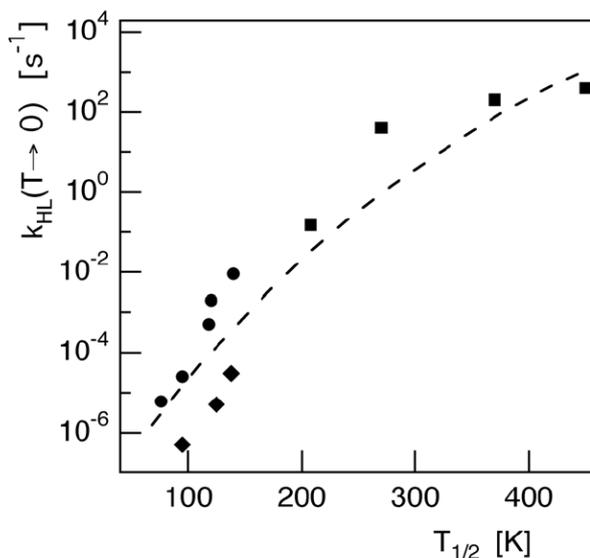


Figure 24 : Constantes de vitesse de relaxation de l'effet LIESST (échelle logarithmique) en fonction de la température de transition pour différents complexes de Fe(II) avec des ligands (●) picolylamine, (◆) tetrazoles, (■) (mepy)<sub>3-x</sub>(py)<sub>x</sub>tren.<sup>13</sup>

A l'état solide, les relaxations observées dévient souvent du modèle mono-exponentiel. On peut citer 2 raisons principales pour expliquer cela : la présence d'interactions intermoléculaires responsables de la coopérativité, ainsi que la présence d'inhomogénéités d'environnement au sein du solide.

### II.2.1.2.2. Relaxation à l'état solide : influence de la coopérativité.

Dans les composés présentant une transition thermo-induite coopérative, les interactions intermoléculaires vont influencer sur le processus de relaxation. En général, on obtient alors des relaxations sigmoïdales, comme par exemple pour le composé  $[Fe^{II}(ptz)_6](BF_4)_2$  (voir Figure 25).<sup>73</sup>

Hauser a développé un modèle phénoménologique permettant la modélisation de ces courbes de relaxation sigmoïdales. Il considère que la constante de relaxation n'est plus seulement dépendante de la température mais aussi de la fraction BS notée  $\gamma_{BS}$  selon la formule :

## Chapitre 1

$$k(T, \gamma_{BS}) = k(T, \gamma_{BS} = 0) \exp(\alpha(T)\gamma_{BS})$$

où  $\alpha(T)$  est appelé facteur d'accélération.

La variation de la fraction HS  $\gamma_{HS}$  au cours du temps à T donnée est alors régie par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d\gamma_{HS}}{dT} = -k(T, \gamma_{BS})\gamma_{HS}$$

Cette équation n'a pas de solution analytique mais les paramètres  $k(T, \gamma_{BS} = 0)$  et  $\alpha(T)$  peuvent être obtenus à partir des données expérimentales par un ajustement numérique.

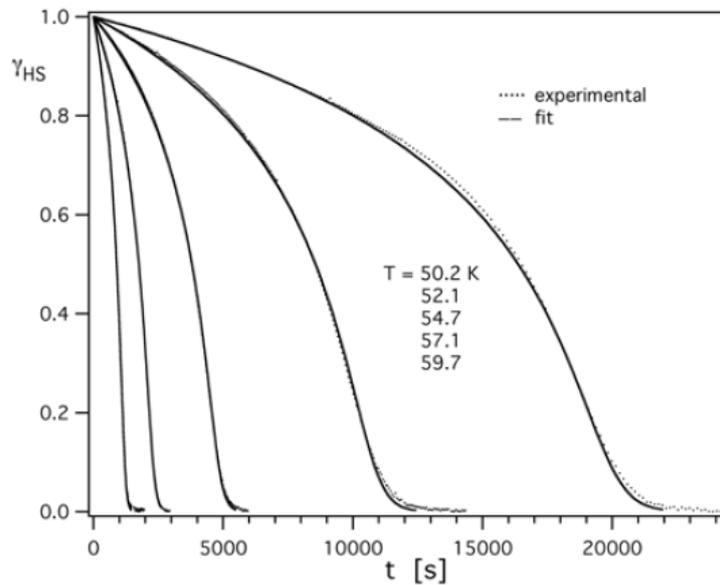


Figure 25 : Relaxation HS→BS pour le composé  $[Fe^{II}(ptz)_6](BF_4)_2$  obtenues par spectroscopie UV-visible (—) et modélisation à partir de l'équation phénoménologique (en pointillé).<sup>13</sup>

Le caractère sigmoïdal des relaxations peut être interprété dans le cadre du modèle élastique de Spiering : au début de la relaxation, on a des complexes HS dans un réseau HS qui relaxent vers l'état BS à une vitesse donnée. Au fur et à mesure que la quantité d'espèces BS augmente, le réseau se contracte et donc, la pression chimique augmente, ce qui cause l'accélération des vitesses de relaxation.

Hauser a également relié le facteur d'accélération à la constante d'interaction  $\Gamma$ . Par exemple, dans la région où la relaxation est thermiquement activée, la relation peut s'écrire :

$$\alpha(T) = \frac{\Gamma}{k_B T}$$

Ce modèle permet la reproduction de la grande majorité des courbes de relaxation de l'effet LIESST observées pour le Fe(II). Cependant, ce modèle étant construit sur des hypothèses de

## Transitions thermo- et photo-induites à l'état solide : de l'état cristallin aux nanoparticules

type champ moyen, il ne permet pas de reproduire les relaxations observées dans des composés où il existe des interactions intermoléculaires à courte distance spécifiques tel que le composé  $[\text{Fe}(\text{pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ .<sup>74</sup>

### II.2.1.2.3. Relaxation à l'état solide : influence de la présence de distributions de configurations.

Précédemment, on a toujours considéré le cas idéal où la différence d'énergie entre les états BS et HS notée  $\Delta E_{BS-HS}$  était identique pour toutes les molécules du système. Or, il existe des situations où cette hypothèse n'est clairement pas vérifiée. Par exemple, à basse température, le composé  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  existe sous 2 phases cristallographiques différentes : l'une d'entre elles est parfaitement ordonnée et son étude a été présentée dans la section précédente. L'autre phase présente un désordre structural sur les ligands, ce qui induit une distribution d'environnements dans le cristal. Hauser a montré que les cinétiques de relaxation HS→BS de cette phase désordonnée ne pouvaient pas être reproduites avec le modèle de type champ moyen développé précédemment. Par contre, l'introduction dans ce modèle d'une distribution en énergie sur le paramètre  $\Delta E_{BS-HS}$  permet une parfaite reproduction des données expérimentales.<sup>74</sup>

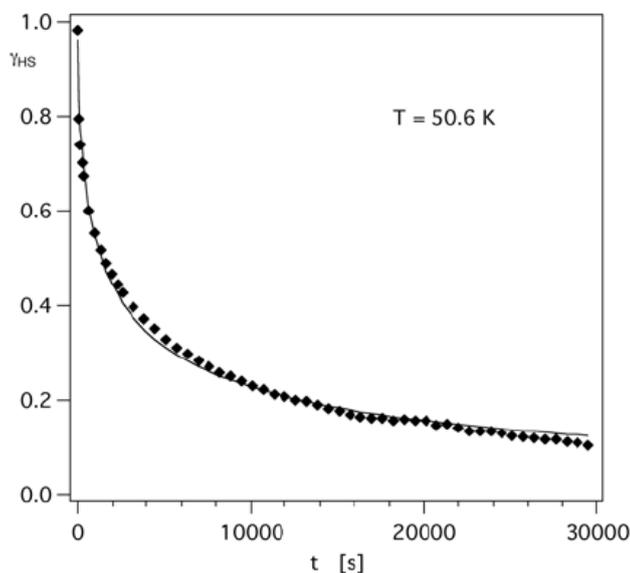


Figure 26 : Relaxation HS→BS pour le composé  $[\text{Fe}(\text{mephen})_3]^{2+}$  dispersé dans du PMMA (◆) et tenant compte de la distribution de configuration (—).<sup>75</sup>

De manière générale, l'introduction d'une distribution de configuration accélère la vitesse initiale de relaxation et entraîne l'apparition de relaxations qui aux temps longs sont plus lentes qu'attendues.

## Chapitre 1

Un autre exemple de cet effet est fourni par l'étude d'un composé à transition de spin dispersé dans une matrice polymérique. Dans ce cas, les interactions intermoléculaires sont supposées négligeables et les courbes relaxations ont l'allure d'exponentielles étirées, comme il a été montré par Hauser avec l'étude du composé  $[\text{Fe}(\text{mephen})_3]^{2+}$  dispersé dans du PMMA (voir Figure 26).<sup>75</sup>

### II.2.1.2.4. Relaxation à l'état solide : l'approche $T_{\text{LIESST}}$ .

Afin d'étudier l'influence de différents facteurs (nature du complexe, hapticité du ligand, solvation...) sur la vitesse de relaxation HS  $\rightarrow$  BS de l'effet LIESST, Létard a proposé une approche alternative.<sup>76</sup> Cette méthode, basée sur des mesures magnétiques, consiste à photo-exciter le composé à 10 K jusqu'à obtention de l'état HS métastable. Le composé est ensuite réchauffé à l'obscurité avec une vitesse donnée (0.3 K/min). On observe alors que le composé reste globalement HS sur une certaine gamme de température puis retourne à l'état BS stable. La température correspondant à l'inflexion de la courbe du produit  $\chi_M T(T)$  est définie comme  $T_{\text{LIESST}}$ . Ainsi, cette mesure nous indique que pour  $T < T_{\text{LIESST}}$ , la durée de vie de l'état HS métastable est grande devant le temps caractéristique de la mesure magnétique (donc supérieur à la minute) alors que pour  $T > T_{\text{LIESST}}$ , la relaxation est plus rapide que le temps de mesure. Cette mesure permet donc de définir l'intervalle de température dans lequel la relaxation est lente et où par conséquent, des applications de l'effet LIESST dans le domaine du stockage de l'information seraient envisageables. Une illustration de ce type de mesure est donnée dans la Figure 27.

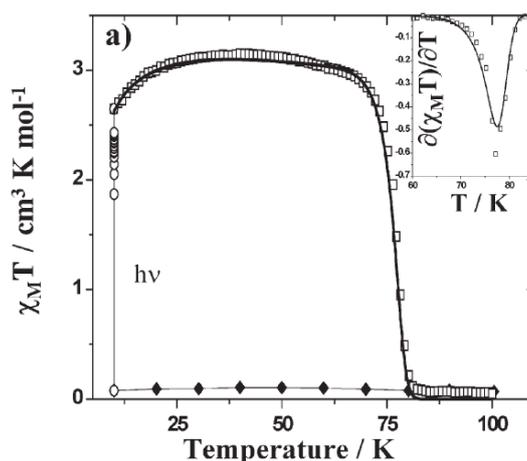


Figure 27 : Détermination de  $T_{\text{LIESST}}$  sur le composé à transition de spin  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ .<sup>76</sup>

Une étude systématique a permis de mettre en évidence 2 facteurs pertinents influençant la valeur de  $T_{\text{LIESST}}$  :

## Transitions thermo- et photo-induites à l'état solide : de l'état cristallin aux nanoparticules

- la température de transition thermique  $T_{1/2}$ , ce qui est cohérent avec la dépendance de la vitesse de relaxation par effet tunnel en fonction de  $T_{1/2}$  mis en évidence par Hauser.
- L'hapticité du ligand.

Les résultats obtenus sont regroupés dans la Figure 28.

Au contraire, il a été montré que le degré de coopérativité de la transition influait peu sur la valeur de  $T_{LIESST}$ , alors que l'allure des courbes de relaxation à une température donnée est très dépendante de ce critère.<sup>77</sup>

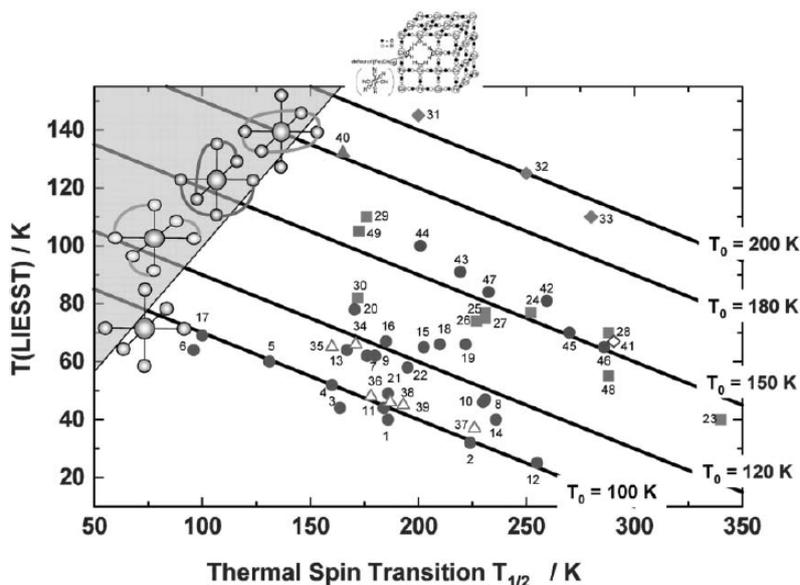


Figure 28 : Variation de  $T_{LIESST}$  en fonction de  $T_{1/2}$  pour différents composés à transition de spin. Deux tendances principales sont observées :  $T_{LIESST}$  diminue quand  $T_{1/2}$  augmente et quand l'hapticité du ligand diminue.<sup>76</sup>

A ce jour, la plus haute valeur de  $T_{LIESST}$  obtenue est de 132 K sur un composé de type  $[\text{Fe}(\text{L})(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  où L est un ligand macrocyclique.<sup>16</sup> Cette température reste bien en deçà de la température ambiante. Afin d'observer des effets photomagnétiques à plus haute température, deux approches alternatives ont été développées : la photo-excitation de composés à transition de spin dans leur boucle d'hystérésis et l'effet LD-LISC (Ligand Driven Light Induced Spin Change).

### II.2.1.2.5. Relaxation à l'état solide : cas du Fe(III).

Dans cette partie, nous avons jusqu'à présent traité des exemples d'effet LIESST avec des complexes de Fe(II). Comme énoncé précédemment, l'effet LIESST est rarement mis en évidence avec des complexes de Fe(III) à cause de la plus faible réorganisation structurale associée à la transition BS  $\rightarrow$  HS. Ainsi, les durées de vie des états métastables formés à partir de complexes de Fe(III) sont en général de l'ordre de la seconde ou moins, comme c'est le cas par exemple pour la famille des complexes  $[(\text{TPA})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{R-Cat})]\text{X}$ .<sup>78</sup>

## Chapitre 1

Il existe cependant une exception notable à cette règle : la famille des composés de type  $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{X}$  où Hpap désigne le ligand bis[2-hydroxyphenyl-(2-pyridyl)-méthane-imine] et X un contre-anion. Par exemple, avec l'anion perchlorate, un effet LIESST persistant jusqu'à environ 100 K a été détecté (voir Figure 29).<sup>79, 80</sup>

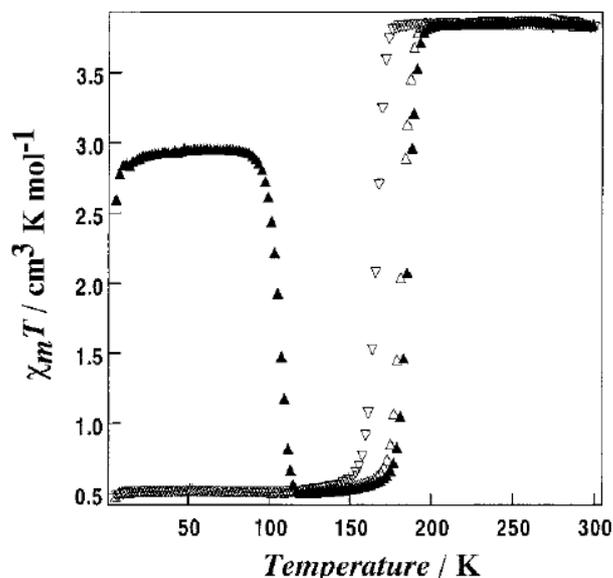


Figure 29 : Mise en évidence de l'effet LIESST avec le composé à transition de spin  $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{ClO}_4$ .<sup>79</sup>

La détection d'un effet LIESST avec une relaxation très lente dans ce composé met en question les mécanismes de photo-conversion et de relaxation dans les complexes de Fe(III). Bien qu'encore peu étudiés, mis à part l'étude théorique d'Ando et al.,<sup>81</sup> on peut supposer qu'un modèle simple à une coordonnée (la variation de distance métal-ligand) n'est, contrairement à la majorité des exemples avec le Fe(II), plus suffisant pour rationaliser les résultats observés.

La possibilité de nouveaux mécanismes de relaxation avec des complexes de Fe(III) rend leur étude particulièrement intéressante, tant d'un point de vue fondamental qu'appliqué. Ces mécanismes nouveaux pouvant être à l'origine de systèmes métastables à durée de vie « anormalement » longue.

### II.2.2. Photo-commutation dans la boucle d'hystérésis.

Récemment, une nouvelle approche a été développée pour induire des transformations par la lumière dans les composés à transition de spin à haute température : il s'agit de la photo-excitation dans la boucle d'hystérésis. L'objectif est d'induire la transition de spin en excitant

## Transitions thermo- et photo-induites à l'état solide : de l'état cristallin aux nanoparticules

le composé par un pulse Laser nanoseconde dans la boucle d'hystérésis. Des pulses très énergétiques sont requis pour pouvoir induire la formation coopérative de domaines dans le matériau et ainsi atteindre un état photo-induit stable.

La première conversion BS → HS a été observée par Freysz et al. par réflectivité optique sur le composé  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PM-Bia})_2(\text{NCS})_2]$ .<sup>82</sup> En irradiant le composé dans la branche ascendante de la boucle d'hystérésis, une conversion vers un état partiellement HS a été observée. Au contraire, aucune transition HS → BS n'a été mise en évidence.

Bousseksou et al. ont étudié le clathrate d'Hofmann à transition de spin  $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{Pt}(\text{CN})_4)]$  présenté précédemment. Une première étude par spectroscopie Raman menée sur de la poudre cristalline a mis en évidence une conversion partielle BS → HS dans la branche ascendante de la boucle d'hystérésis et HS → BS dans la boucle descendante, lors de l'irradiation avec un pulse laser de 8 ns et de longueur d'onde 532 nm dans les 2 cas.<sup>40</sup> Par la suite, une étude sur monocristal a montré que la conversion pouvait être totale dans les 2 sens par irradiation avec un pulse de 4 ns.<sup>83</sup> Des études de conversion à puissance Laser variable sur la poudre cristalline ont mis en évidence l'existence d'une puissance seuil nécessaire pour commencer à induire la transition.<sup>84</sup>

Cet effet a conduit les auteurs à proposer un mécanisme de photo-conversion à partir du modèle de Slichter-Drickamer : en calculant à une température donnée dans la boucle d'hystérésis la variation de l'enthalpie libre en fonction de la fraction de spin, on observe qu'il existe une barrière entre les états BS et HS, responsable de l'hystérèse. Le franchissement de cette barrière nécessite donc un flux lumineux minimum pour convertir une fraction de spin suffisante afin de passer la barrière et d'induire la transformation durable (voir Figure 30).

Par ailleurs, l'observation d'une conversion HS → BS pour ce composé indique que la conversion de spin observée n'est pas un due à un effet de chauffage engendré par le Laser. En effet, un chauffage induirait la transformation inverse, comme il a été observé lorsque le composé est irradié avec une puissance trop importante dans la branche descendante.

Un effet bidirectionnel a également été mis en évidence par des méthodes analogues sur le composé  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ .<sup>85</sup> Plus récemment, des conversions BS → HS dans la boucle d'hystérésis de composés de type  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{X})_2.n\text{H}_2\text{O}$  ont été observées par des mesures de réflectivité.<sup>86</sup> Les auteurs ont attribué cette conversion à un chauffage induit par le pulse Laser, qui crée localement une température suffisante pour dépasser le cycle d'hystérésis. Ainsi, le retour à l'équilibre thermique du matériau se fait via la branche descendante du cycle et la fraction HS augmente.

## Chapitre 1

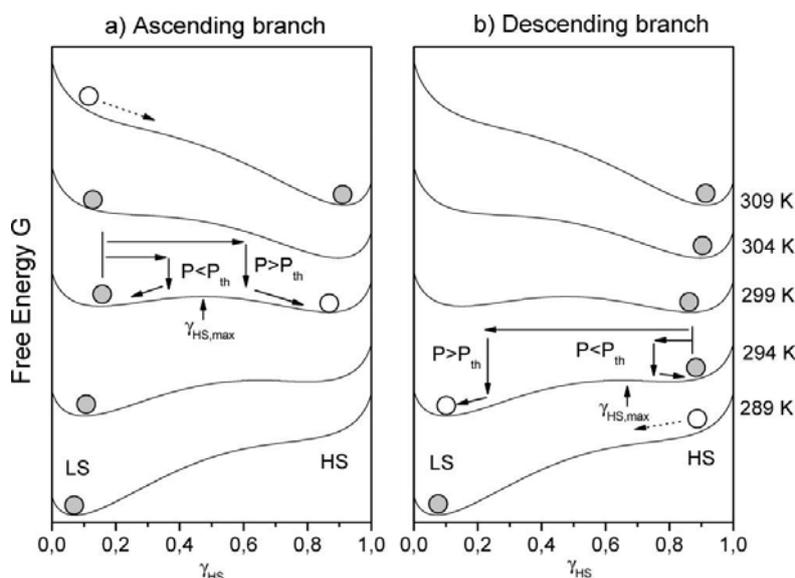


Figure 30 : Evolution de l'enthalpie libre en fonction de la fraction HS à différentes températures. Les points gris indiquent le peuplement à l'équilibre thermique et les points blancs le peuplement après irradiation avec une puissance supérieure à la puissance seuil  $P_{th}$ .<sup>84</sup>

Cette approche permet donc d'induire à l'aide d'un pulse ns une conversion de spin dans le matériau. Elle présente l'avantage de ne pas être limitée aux basses températures comme l'effet LIESST et peut être appliquée à la température ambiante, ce qui présente un grand intérêt en vue de l'application de ces composés dans des dispositifs. Nous allons maintenant voir une autre approche permettant d'observer des effets photo-induits à haute température : l'effet LD-LISC.

### II.2.3. L'effet LD-LISC.

L'approche LD-LISC, développée au laboratoire, consiste à induire le changement de spin d'un complexe à l'aide d'une modification photo-induite sur le ligand.<sup>87</sup> Ainsi, contrairement à l'effet LIESST où l'excitation lumineuse est centrée sur le centre métallique, la lumière interagit ici avec le ligand photo-sensible. La stabilité du composé photo-produit est donc gouvernée ici par la barrière énergétique entre les 2 états du ligand et non plus par la barrière entre les états BS et HS du métal. On peut donc obtenir des systèmes dont l'état photo-induit possède une longue durée de vie, même à température ambiante.

La méthode consiste à synthétiser un complexe photo-actif (A) et à vérifier que le comportement magnétique de son isomère (B) est différent. L'effet LD-LISC est alors théoriquement observable dans la gamme de température où les 2 isomères ont des propriétés magnétiques différentes.

## Transitions thermo- et photo-induites à l'état solide : de l'état cristallin aux nanoparticules

Les premières études ont été menées avec des ligands de type styrylpyridine qui sont composés d'un groupe pyridine introduit dans la sphère de coordination d'un ion Fe(II) compatible avec la transition de spin et d'un groupe styryl photo-isomérisable (voir Figure 31). La réaction de isomérisation cis-trans de la double liaison C=C présente l'avantage d'être réversible photochimiquement et irréversible thermiquement.

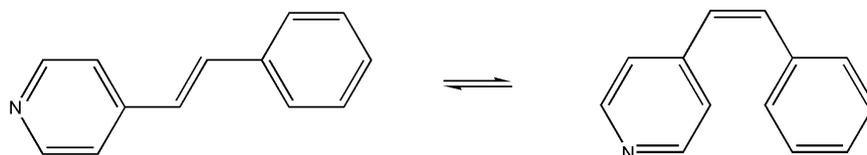


Figure 31 : Représentation des isomères trans (à gauche) et cis (à droite) de la styrylpyridine.

Le complexe  $[Fe(stpy)_4(NCS)_2]$  a été synthétisé sous 2 formes : avec 4 ligands sous la forme cis (noté  $C_{cis}$  dans la suite) et avec 4 ligands sous la forme trans (noté  $C_{trans}$ ).<sup>88</sup>

L'étude des propriétés magnétiques a montré que les 2 complexes possèdent des propriétés différentes : le composé  $C_{cis}$  est HS à toute température alors que le composé  $C_{trans}$  présente une transition de spin centrée autour de 108 K (voir Figure 32). Cette différence s'explique par une meilleure délocalisation du système  $\pi$  dans le ligand trans-stpy que dans le ligand cis-stpy due à la coplanarité des cycles aromatiques dans le premier. Le ligand trans-stpy possède donc un caractère  $\pi$ -accepteur plus marqué, ce qui renforce son champ de ligand.

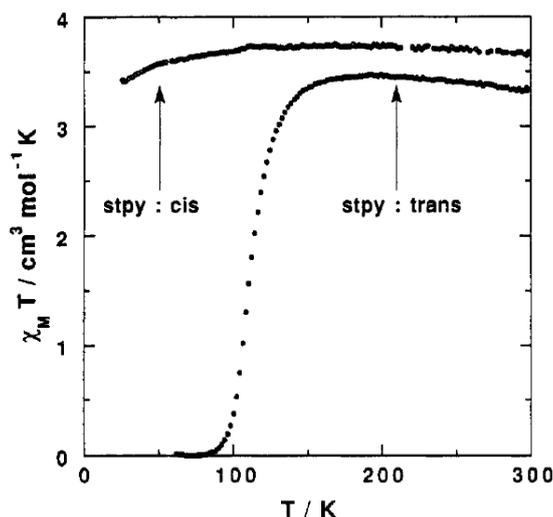


Figure 32 : Dépendance en température du produit  $X_M T$  pour les composés  $[Fe(stpy)_4(NCS)_2]$ .<sup>88</sup>

Avec ce couple de composé, l'effet LD-LISC est théoriquement observable en dessous de 100 K. Cependant, le rendement quantique de photo-isomérisation est très faible à cette température et aucun essai d'irradiation n'a été réalisé.

## Chapitre 1

Des travaux ont ensuite été effectués pour déplacer la température de transition vers de plus hautes températures en modifiant chimiquement le complexe. Deux stratégies ont été utilisées :

- L'anion  $\text{NCS}^-$  a été substitué par d'autres anions dont le champ de ligand est plus élevé. Ainsi, avec  $\text{NCBPh}_3^-$ , le composé trans présente une transition de spin centrée à 190 K.<sup>89</sup> L'effet LD-LISC a ainsi pu être observé pour la première fois à 140 K avec ce composé dispersé dans une matrice d'acétate de cellulose. Cette mise en forme a pour but d'optimiser l'absorbance du matériau et de diminuer les contraintes présentes à l'état solide cristallin. Les films préparés ont été irradiés dans l'UV et une isomérisation partielle des ligands a été mise en évidence par spectroscopie UV-Visible. Le suivi en température de l'absorbance à 344 nm du composé  $\text{C}_{\text{cis}}$  avant et après irradiation montre que l'isomérisation  $\text{cis} \rightarrow \text{trans}$  du ligand s'accompagne d'une modification de l'état de spin de l'ion métallique, illustrant ainsi la première observation de l'effet LD-LISC en milieu polymérique (voir Figure 33).

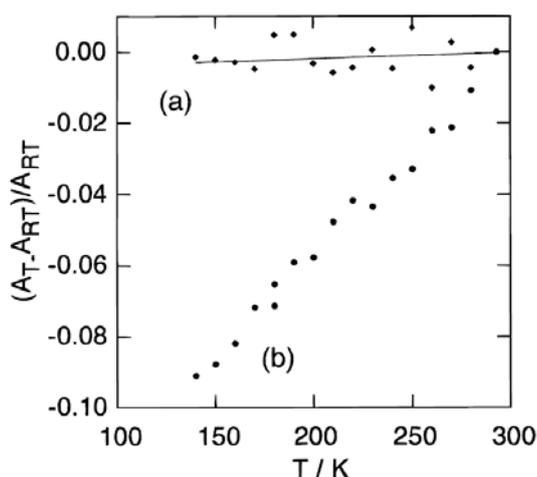


Figure 33 : Dépendance en température de la variation relative d'absorbance à 344 nm d'un film d'acétate de cellulose contenant le complexe  $[\text{Fe}(\text{cis-stpy})_4(\text{NCBPh}_3)_2]$  : (a) avant irradiation et (b) après irradiation à 140 K avec  $\lambda = 260 \text{ nm}$ .<sup>89</sup>

- Le ligand stpy a été modifié afin là aussi d'augmenter le champ de ligand dans le complexe. Il a été remplacé par un ligand bidenté de type bipyridine substitué par un groupement styryl, noté trans-msbpy. Le complexe  $[\text{Fe}(\text{trans-msbpy})_2(\text{NCS})_2]$  a ainsi été synthétisé.<sup>90</sup> Il a été montré que ce complexe est BS à 293 K en solution dans l'acétonitrile. L'irradiation d'une solution avec  $\lambda = 334 \text{ nm}$  induit une isomérisation  $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$  partielle qui s'accompagne d'une conversion de spin  $\text{BS} \rightarrow \text{HS}$ . Ce résultat constitue la première mise en évidence de l'effet LIESST en solution à température ambiante.

## **Transitions thermo- et photo-induites à l'état solide : de l'état cristallin aux nanoparticules**

Un effet LD-LISC réversible en solution et à température ambiante a également été observé avec un complexe de Fe(II) contenant des ligands dérivés de l'azobenzène.<sup>91</sup> En vue d'observer l'effet LD-LISC, non plus en milieu dilué (solution, film polymérique) mais à l'état cristallin, un complexe de Fe(II) possédant un ligand dérivé d'un diaryléthène a été synthétisé.<sup>92</sup> En effet, les diaryléthènes sont des composés organiques connus pour leur photochromisme mettant en jeu un faible réarrangement structural, qui peut favoriser la réaction dans le solide cristallin. Un faible effet photomagnétique associé à la photocyclisation du ligand a pu être observé à l'état solide et à la température ambiante.

Un des challenges actuels concernant l'effet LD-LISC reste donc l'observation de cet effet à l'état solide cristallin. En effet, cette condition est nécessaire en vue de l'application de ces systèmes moléculaires photo-commutables dans des dispositifs de mémoire magnétique (optique) ou dans le traitement optique du signal. L'étude de la photo-commutation d'un composé modèle pour l'effet LD-LISC en milieu polymérique et sur solide cristallin sera présentée au chapitre 3.

### III. Transitions thermo- ou photo-induites dans des nano-objets.

#### III.1. Préparation de nanoparticules : bases théoriques.

Le modèle cinétique de nucléation et croissance classiquement utilisé a été proposé par LaMer en 1950 pour expliquer la formation d'oxydes par précipitation en solution aqueuse.<sup>93-95</sup> Ce modèle, bien qu'imparfait, offre une base de réflexion pour l'élaboration d'objets de taille nanométrique.

La croissance d'un solide (cristal ou nano-objet) par voie chimique est directement liée au phénomène de précipitation en solution. Pour un solvant donné, un composé possède une solubilité donnée et l'addition d'un excès de ce composé entraîne un phénomène de précipitation et l'apparition de nanocristaux. La première étape nécessaire à l'obtention de nanoparticules est donc la préparation d'une solution sursaturée qui peut être obtenue par addition d'un réactif, diminution de la température... On a ensuite à partir de cette solution, nucléation puis croissance de particules.

Dans le cadre d'une nucléation dite homogène, la force motrice est l'instabilité thermodynamique de la solution sursaturée. La variation d'énergie libre lors de la formation d'un solide est la somme d'un terme « stabilisant » dû à la formation du solide (qui contribue à diminuer la sursaturation) et d'un terme « déstabilisant » correspondant à l'énergie nécessaire pour créer une interface solide-liquide. Dans le cas de particules sphériques, on a :

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{RT \ln(S)}{V_m} + 4\pi r^2 \gamma$$

où  $r$  est le rayon de la particule formée,  $V_m$  est le volume du cristal,  $S$  le taux de sursaturation (égal à la concentration divisée par la concentration à la limite de solubilité) et  $\gamma$  l'énergie de surface par unité de surface.

Dans le domaine de sursaturation ( $S > 1$ ), la variation d'énergie libre présente un maximum pour un rayon dit rayon critique, noté  $r^*$  (voir Figure 34). Les nucléi de taille supérieure à ce rayon critique vont donc se stabiliser en augmentant leur taille (croissance) alors que les nucléi plus petits vont se redissoudre.

## Transitions thermo- et photo-induites à l'état solide : de l'état cristallin aux nanoparticules

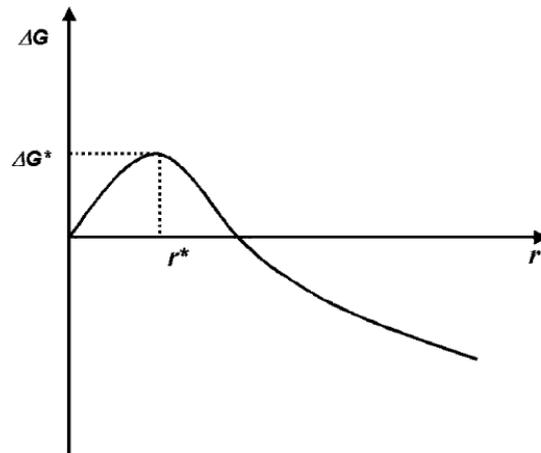


Figure 34 : Variation de l'énergie libre lors de la formation d'une particule solide de rayon  $r$  dans le cas d'une solution sursaturée ( $S > 1$ ).<sup>94</sup>

Cette apparition de germes entraîne une diminution de la concentration du composé en solution. Ceci a pour effet de ralentir, puis d'arrêter la nucléation des germes. On va alors avoir croissance par apport de matière sur les germes formés jusqu'à atteindre la concentration d'équilibre. Durant cette phase, les particules plus petites croissent plus vite que les plus grosses car l'énergie libre, qui est la force motrice du processus est plus importante pour les objets de faible taille.

Après un certain temps, la concentration en solution se rapproche de la limite de solubilité et on peut avoir un phénomène dit de murissement d'Ostwald : quand  $S$  se rapproche de 1, le rayon critique  $r^*$  augmente et donc, les objets les plus petits deviennent instables et vont se redissoudre au profit de la croissance des objets plus gros. On a donc ainsi une augmentation de la taille moyenne des objets et une augmentation de leur dispersion en taille (les gros objets croissent alors que les petits voient leur taille diminuer). On peut également, en plus du murissement d'Ostwald avoir un phénomène appelé croissance secondaire ou les particules formées vont s'agréger pour former des objets plus gros.

Ces phénomènes de nucléation, croissance puis vieillissement peuvent être résumés sur le diagramme proposé par LaMer présenté dans la Figure 35 :

D'après cette théorie, plusieurs critères sont donc nécessaires pour la préparation de nanoparticules de tailles uniformes :

- La sursaturation atteinte en solution doit être importante de manière à former de nombreux germes en solution : plus les germes formés sont nombreux, plus les particules obtenues seront petites.

## Chapitre 1

- La phase de nucléation doit être le plus nettement possible séparée de la phase de croissance, pour éviter l'apparition de nouveaux germes lorsque des particules sont déjà en train de croître, ce qui entraînerait une inhomogénéité de taille.
- Les nanoparticules sont thermodynamiquement instables et leur préparation est contrôlée par la cinétique. Pour éviter les phénomènes de type murissement d'Ostwald ou précipitation, la présence d'un agent protecteur en surface (ligand...) ou le confinement dans un environnement inerte (polymère...) est souvent nécessaire.

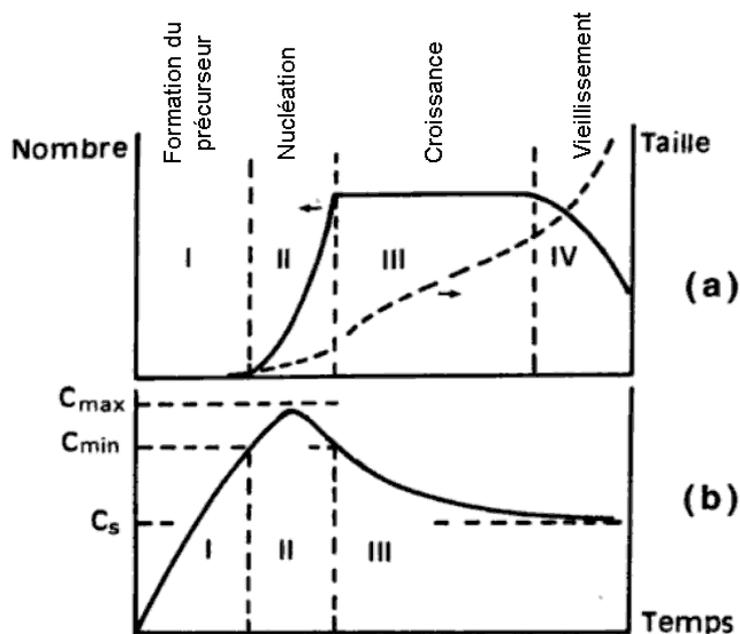


Figure 35 : Evolution schématique du (a) nombre et de la taille des particules en solution et (b) de la concentration  $C$  du précurseur soluble en fonction du temps. La vitesse de nucléation est nulle pour  $C < C_{min}$  et  $C_s$  est la limite de solubilité du composé.<sup>95</sup>

Après ces quelques généralités sur les phénomènes de nucléation et de croissance de particules, nous allons maintenant nous intéresser aux méthodes expérimentales permettant la préparation de nano-objets. La partie suivante a pour but, non pas d'effectuer une présentation exhaustive des différentes méthodes de synthèse de nanoparticules, mais de présenter, à travers des exemples, quelques procédés utiles à la compréhension de ce manuscrit. Les exemples ont été choisis en fonction de notre objectif qui est la préparation de nanoparticules à transition de spin. Ainsi, nous allons nous intéresser à la préparation de nanoparticules à base de composés moléculaires ou de coordination. Il faut noter qu'il existe d'autres composés (métaux, oxydes...) mis sous forme de nanoparticules et d'autres méthodes de synthèse (pyrolyse, méthode en phase vapeur...) qui ne seront pas présentés ici.<sup>94, 96</sup>

## III.2. Méthodes de préparation de nanoparticules : quelques exemples.

### III.2.1. Synthèse par voie micellaire.

De nombreux types de nanoparticules ont été synthétisés grâce à l'utilisation de micro-émulsions. Cette méthode consiste à faire croître des réseaux au sein de nano-réacteurs qui sont des micelles inverses.<sup>97</sup> Une micelle inverse est formée à partir d'un surfactant, d'un solvant organique et d'eau. Quand les réactifs sont mélangés dans des proportions adéquates, il se forme des nano-gouttelettes d'eau dispersées dans le solvant organique. Le surfactant, composé d'une tête polaire et d'une chaîne apolaire, s'organise à l'interface eau-solvant organique. La méthode générale de synthèse de nanoparticules consiste à préparer séparément les 2 précurseurs dans des micelles inverses, puis à mélanger les 2 solutions. Lors de la coalescence des micelles en solution, les 2 réactifs se mélangent, permettant ainsi la réaction à l'origine de la formation des particules. La croissance de la particule est alors confinée par la micelle, ce qui permet l'obtention de nano-objets.

Cette méthode a été appliquée avec succès pour la préparation de nanoparticules de nombreux réseaux de coordination tels que les analogues du bleu de Prusse. On peut citer l'exemple des analogues  $K_xCo[Fe(CN)_6]_y$  développé par Mann et al. qui a préparé de manière bien contrôlée des nanoparticules à l'aide de micelles inverses constituées du surfactant AOT dans un mélange eau/iso-octane.<sup>98</sup> Les particules obtenues sont cubiques et monodisperses ; leur taille est contrôlée entre 12 et 22 nm (voir Figure 36).

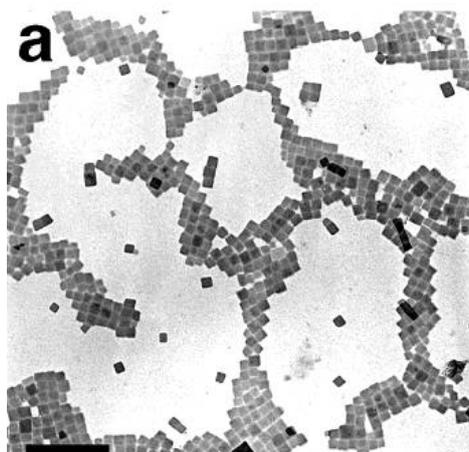


Figure 36 : Image par MET de nanoparticules de  $K_xCo[Fe(CN)_6]_y$  (échelle = 200 nm).<sup>98</sup>

### III.2.2. Synthèse par voie sol-gel.

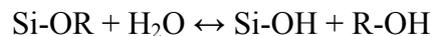
#### III.2.2.1. Le procédé sol-gel.

Le procédé sol-gel permet d'élaborer des oxydes métalliques à partir de précurseurs moléculaires, tout en travaillant à température et pression ambiante, donc dans des conditions beaucoup plus douces que celles rencontrées dans des procédés plus classiques utilisés en chimie du solide (haute température, haute pression).<sup>99</sup> Les précurseurs utilisés sont des alcoxydes de formule  $M(OR)_4$  ou  $M(OR)_{(4-x)}R_{(x)}$  (par exemple le tétraméthoxysilane (TMOS), de formule chimique  $Si(OCH_3)_4$  ou le diméthylidiméthoxysilane (DMMS), de formule chimique  $Si(OCH_3)_2(CH_3)_2$ ). Ces composés sont mélangés dans un solvant et rendus réactifs par addition d'eau et d'un catalyseur.

Les 2 étapes de la formation du solide, appelé gel (squelette de polymère inorganique gonflé de solvant) à partir du mélange initial liquide, appelé sol sont :

- l'hydrolyse des précurseurs :

C'est une réaction de substitution nucléophile, éventuellement catalysée par l'ajout d'un acide ou d'une base qui permet le remplacement d'un groupement alcoxo (-OR) par un groupement hydroxo (-OH) :



Les fonctions silanols formées sont alors plus réactives et le processus de condensation, qui à terme va conduire à la formation d'un solide, peut alors commencer.

- les réactions de condensation :

Deux réactions de condensation peuvent se produire :



Dans la majorité des cas, ces 2 processus se déroulent de manière simultanée et non successive. Si la condensation est totale, le gel obtenu est un réseau d'oxyde de silicium  $SiO_2$ , sauf si on utilise des précurseurs comme le DMMS, où l'on forme après condensation totale un oxyde de formule chimique  $SiO_x(CH_3)_{(4-x)}$ .

La proportion d'eau ajoutée est primordiale, en effet, elle peut d'influer sur le taux de condensation des silanols. Le choix de l'alcoxyde est également important car il permet de jouer sur la cinétique des réactions. Il est également possible d'optimiser la flexibilité de la matrice formée : l'usage du précurseur de type DMMS permet d'inclure des fonctions méthyl n'intervenant pas dans la condensation, et donc de former un réseau moins dense dans le gel.

## Transitions thermo- et photo-induites à l'état solide : de l'état cristallin aux nanoparticules

Le solvant organique conduit à une solution initiale homogène, alors que les alcoxydes de silicium ne sont pas miscibles dans l'eau. Il permet également de contrôler la quantité d'eau et donc la cinétique d'hydrolyse de l'alcoxyde. De nombreux solvants organiques sont utilisables (méthanol, éthanol, acétonitrile ...).

En modulant les proportions des réactifs, on peut facilement influencer sur de nombreux facteurs comme la vitesse de formation du gel, la porosité du solide formé mais aussi sa forme (monolithe, film mince, fibre...) et ce, tout en conservant les propriétés optiques de la silice.

La grande flexibilité de cette chimie offre donc des opportunités intéressantes pour la préparation de nanoparticules dispersées dans une matrice de bonne qualité optique (silice). Plusieurs approches ont déjà été développées dans ce sens.

### III.2.2.2. Préparation de nanoparticules.

Au laboratoire, Bleuzen et al. ont mis au point une méthode de préparation de nanoparticules du réseau de coordination analogue du Bleu de Prusse  $Rb_xCo[Fe(CN)_6]_y$ .<sup>100</sup> La méthode consiste tout d'abord en la préparation d'un xerogel contenant du Co(II) et du ferricyanure  $Fe(CN)_6^{3-}$  en milieu basique. Dans ces conditions, le Co(II) tétraédrique n'est pas réactif et le réseau ne se forme pas. Une acidification du gel obtenu permet la formation de réseau souhaité à l'intérieur des pores de la silice. Les pores de la silice agissent comme un nano-réacteur et permettent la croissance du réseau en milieu fortement confiné. Des nanoparticules de  $40 \pm 12$  nm dispersées dans la silice sont ainsi obtenues (voir Figure 37).

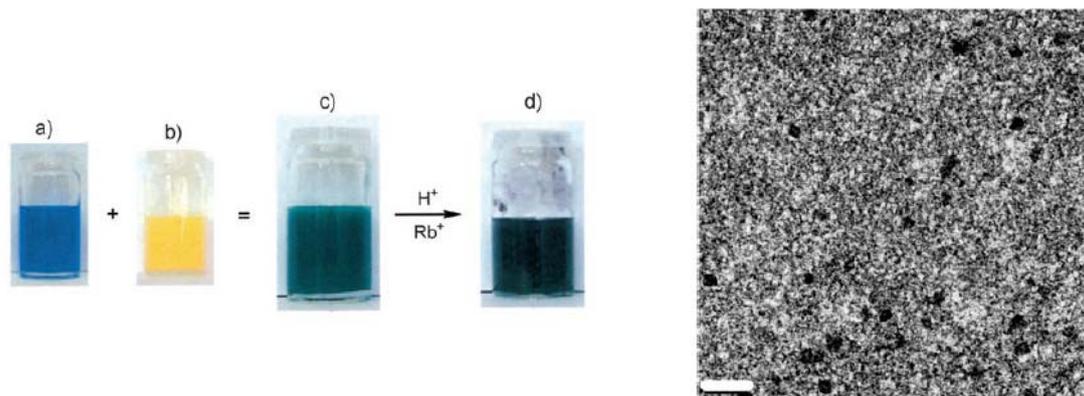


Figure 37 : Photographies de gels contenant a) du Co(II) en milieu basique, b) du ferricyanure, c) un mélange des 2 réactifs en milieu basique et d) le même mélange après acidification et formation du réseau. Image par MET du gel obtenu (barre d'échelle 100 nm).<sup>100</sup>

## Chapitre 1

Le composite ainsi préparé possède des propriétés photomagnétiques intéressantes : à basse température, il se produit un transfert d'électron photo-induit et le composé passe de l'état  $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$  diamagnétique à l'état  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$  paramagnétique. Cette transformation s'accompagne d'une nette augmentation de l'aimantation de l'échantillon.

Ibanez et al. ont développé une méthode permettant la préparation de nanoparticules de composés organiques (photochromes, fluorescents...) via le procédé sol-gel.<sup>101</sup> La méthode consiste en la solubilisation du composé organique dans le sol puis en la préparation, soit d'un gel massif, soit d'un film mince par spin-coating. Lors de la formation du gel, le solvant s'évapore jusqu'à dépasser la limite de solubilité du matériau. On a alors un phénomène de nucléation et croissance de particules contrôlé par la formation du gel (qui une fois formé empêche les processus de diffusion et donc stoppe la croissance des particules). Ainsi, les auteurs ont réussi à former des nanoparticules de taille contrôlée via un ajustement des cinétiques de précipitation du composé et de formation du gel (voir Figure 38).<sup>102</sup>

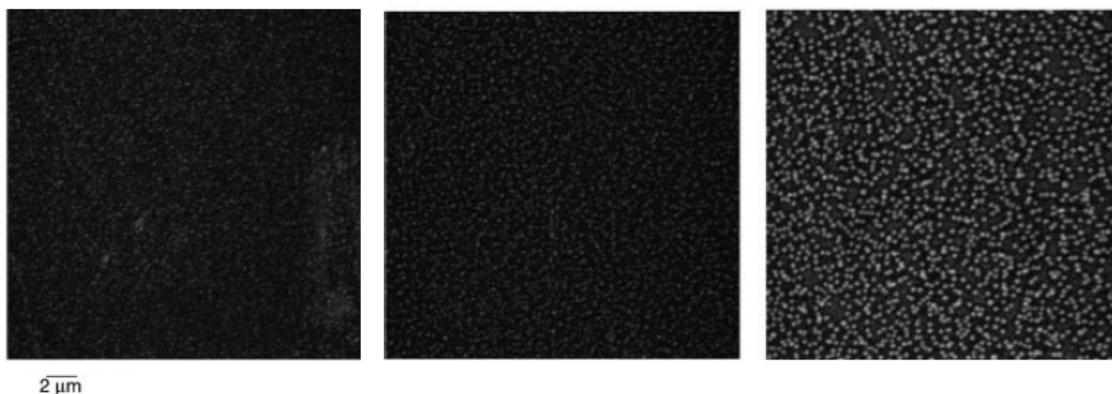


Figure 38 : Images par microscopie confocale de films minces contenant des nanoparticules de 4-(diéthylamino)-b-nitrostyrène. La taille des particules - moins de 100 nm (à gauche), 100 nm (au centre) et 300 nm (à droite) - est contrôlée par la concentration en molécules insérées dans le film.<sup>102</sup>

Cette méthode est intéressante car elle permet de préparer des nanoparticules à partir d'un composé moléculaire tout en contrôlant la taille des objets formés. De plus, elle permet l'obtention de matériaux de bonne qualité optique.<sup>103</sup> Ainsi, l'étude des propriétés de photochromisme<sup>104</sup> et de luminescence<sup>105</sup> de composés organiques sous forme de nanoparticules a pu être réalisée.

### III.2.3. Synthèse par précipitation rapide.

Cette méthode a été appliquée à la fois à la préparation de nanoparticules de réseaux de coordination et de composés moléculaires. Dans le cas des réseaux de coordination, la méthode générale consiste à mélanger rapidement les deux réactifs nécessaires à la formation du réseau. La croissance des objets obtenus peut être contrôlée par l'ajout de polymère dans la solution.

Des nano-objets photomagnétiques ont ainsi été préparés à partir de réseaux à pont cyanure de type  $\text{Rb}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ <sup>106</sup> ou  $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ .<sup>107</sup> Une solution d'hexacyanoferrate (octacyanomolybdate) a été brusquement ajoutée à une solution contenant le Co(II) (Cu(II)) et le PVP. L'idée ici est de limiter la croissance du réseau à l'aide du PVP. En effet ce polymère est légèrement coordonnant et, présent en large excès dans la solution, il va interagir avec la surface des nanoparticules, empêchant ainsi la croissance d'objets de taille trop importante et la coalescence des objets.

Dans le cas des nanoparticules de  $\text{Rb}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ , il a été montré qu'il était possible de contrôler la taille des particules entre 3.3 et 13 nm en fonction de la quantité de PVP utilisée.<sup>108</sup> Plus le ratio PVP/Co est important, plus les particules obtenues sont petites, ce qui confirme bien le rôle du PVP dans la limitation de la croissance des objets. Un effet photomagnétique à basse température dû à un transfert d'électron photo-induit a été observé. Les auteurs ont mis en évidence l'influence de la taille des particules sur les propriétés magnétiques du photo-produit.

Cette méthode a également été utilisée pour la préparation de nanoparticules à partir d'un réseau 1D à base de cobalt, présentant la propriété de tautomérie de valence.<sup>109</sup> L'ajout rapide d'une solution contenant le Co(II) sur une solution contenant les ligands permet l'obtention de nanoparticules, même si ici, aucun polymère n'est utilisé pour confiner leur croissance. La taille des nanoparticules obtenue est contrôlée (entre 75 et 200 nm) par la vitesse d'ajout de la solution de Co(II) dans la solution de ligand : plus l'ajout est rapide et plus les particules formées sont petites (voir Figure 39). Ce résultat est parfaitement cohérent avec la théorie de nucléation-croissance exposée précédemment : plus l'ajout est rapide, plus la formation de nucléi est rapide et donc plus les germes sont nombreux, ce qui permet la formation d'objets plus petits.

## Chapitre 1

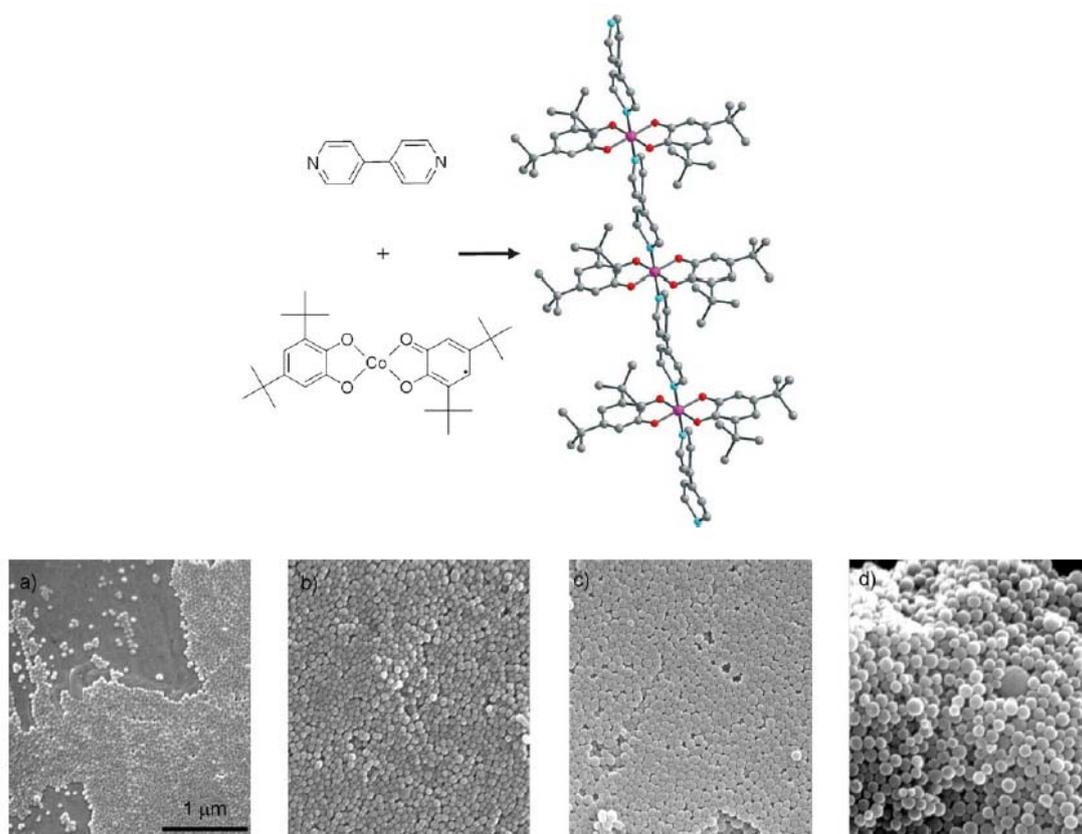


Figure 39 : Schéma de formation du polymère utilisé et images MEB des nanoparticules de a)  $76 \pm 9$ , b)  $110 \pm 10$ , c)  $140 \pm 9$ , and d)  $204 \pm 13$  nm, préparées à partir de ce composé.<sup>109</sup>

Les nanoparticules ainsi préparées présentent la propriété de tautomérie de valence : le système passe de l'état Co(III) BS – radical à basse température à un état Co(II) HS – ligand à haute température.

La méthode de précipitation rapide a également été employée pour la préparation de nanoparticules à partir de composés moléculaires organiques ou à partir de composés polynucléaires de coordination. La méthode utilisée consiste en la solubilisation du composé moléculaire dans un bon solvant puis en l'ajout brusque de cette solution dans un solvant dans lequel le composé est insoluble. On atteint alors rapidement la sursaturation dans la solution, ce qui entraîne la formation d'un grand nombre de germes qui ensuite croissent pour former des nanoparticules qui sont récupérées par centrifugation de la solution préparée.

Des nanoparticules à partir de composés organiques luminescents,<sup>110</sup> ou à partir de composés photochromes tels que les spiropyranes<sup>111</sup> ou les diaryléthènes<sup>112</sup> ont ainsi été préparées. L'influence de la taille des particules sur les propriétés physiques (fluorescence, photochromisme) des composés a été mise en évidence.

Récemment, des particules d'environ 25 nm ont été préparées à partir d'un cluster moléculaire de  $Mn_{12}O_{12}$ ,<sup>113</sup> démontrant ainsi la validité de cette méthode pour la préparation de nanoparticules à partir de composés de coordination pourtant « fragiles » car sujets à de possibles réactions de décooordination, oxydation... en solution.

### III.2.4. Synthèse par ablation Laser.

Récemment, Nakatani et al. ont préparé des nanoparticules d'un composé organique photochrome de type diaryléthène par ablation Laser.<sup>114, 115</sup> La méthode utilisée ici est intéressante car il ne s'agit pas, contrairement aux exemples précédents, d'une approche bottom-up (assemblage de molécules pour former un nano-objet) mais d'une approche top-down (fragmentation d'un objet macroscopique en nanoparticule). Dans cette approche, des cristaux du composé sont mis en suspension dans une solution contenant un surfactant. La solution est ensuite irradiée par des impulsions nanosecondes. Si la longueur d'onde utilisée est absorbée par le composé, il se produit alors une onde de choc au sein du cristal qui aboutit à sa fragmentation. La présence d'un surfactant empêche la coalescence des particules ainsi formées, permettant la caractérisation d'objets de taille comprise entre 60 et 220 nm (voir Figure 40).

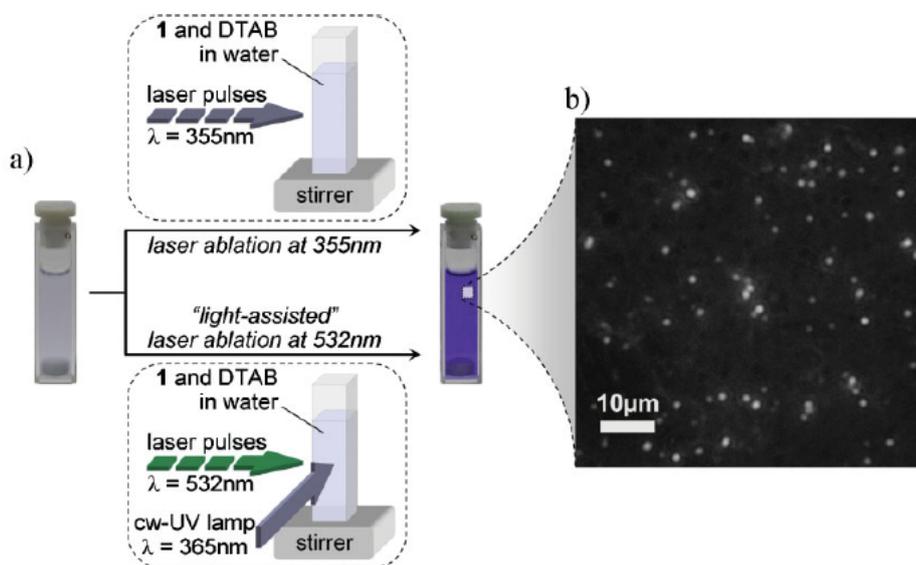


Figure 40 : Schéma illustrant le procédé d'ablation Laser et image en champ sombre des particules obtenues.<sup>114</sup>

Cette partie avait pour but de présenter les principales méthodes utilisées pour la préparation de nanoparticules de composés de coordination ou de molécules organiques. De part la nature des composés mis en jeu, ces méthodes semblent donc appropriées pour la préparation de

nanoparticules à partir de molécules ou de polymères à transition de spin. Nous allons maintenant voir comment certaines d'entre elles ont d'ores et déjà été appliquées à la préparation de nanoparticules de polymères de coordination à transition de spin puis comment, dans le cadre de ce travail de thèse, elles ont été utilisées pour préparer des nano-objets à bases de complexes moléculaires à transition de spin.

### III.3. Nanoparticules à transition de spin.

#### III.3.1. Prédictions théoriques.

En 2005, Abe et al. ont développé une approche de type simulation Monte-Carlo dans le cadre du modèle d'Ising.<sup>116</sup> Ils ont réussi à simuler le cycle d'hystérésis d'un composé à transition de spin en fonction de la taille, de la forme d'une particule et de la force d'interaction (les interactions coopératives sont ici seulement considérées entre premiers voisins). Ils ont notamment montré que la largeur du cycle d'hystérésis diminue quand le nombre de molécules dans le cluster diminue (voir Figure 41).

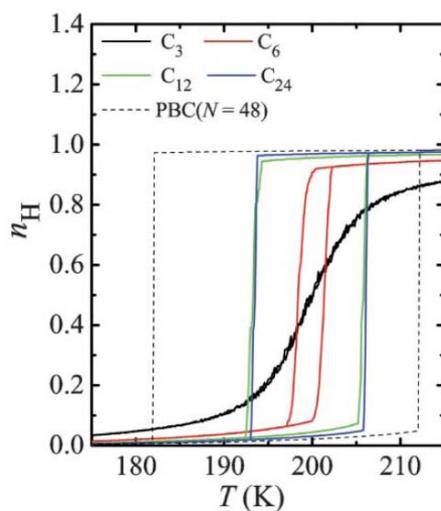


Figure 41 : Cycles d'hystérésis obtenus par simulation Monte-Carlo pour un cluster de taille infinie (pointillés) et des clusters cubiques de taille variable (dans la légende  $C_x$  indique que le cluster correspond à  $x$  spins de côté).<sup>116</sup>

Ces résultats ont été obtenus pour un gap d'énergie et une force d'interaction intermoléculaire donnée. Les auteurs expliquent la variation de la largeur de la boucle d'hystérésis en fonction de la taille des nanoparticules par le fait que la transition vers l'état HS débute au niveau de la surface puis se propage dans le cristal. En effet, les molécules de surface ayant moins de voisins, elles sont plus sujettes à des fluctuations de configuration qui peuvent favoriser la nucléation puis la croissance des espèces HS. Ainsi, plus les particules sont petites, plus elles

## Transitions thermo- et photo-induites à l'état solide : de l'état cristallin aux nanoparticules

possèdent de sites en surface et donc plus l'apparition d'espèce HS est favorisée. La conséquence directe de ce phénomène est la diminution de la coopérativité de la transition thermo-induite quand la taille des objets diminue.

Les mêmes auteurs ont étudiés avec une technique similaire la photo-commutation au sein d'une nanoparticule (effet LIESST).<sup>117</sup> Ils ont montré que l'intensité lumineuse seuil pour induire la conversion photo-induite était d'autant plus faible que la particule est petite.

Stancu et al. ont étudié le processus de relaxation de l'effet LIESST dans des particules par une méthode analogue (simulation Monte-Carlo et modèle d'Ising, prenant en compte des interactions à courte et longue portée) et ont montré que la vitesse de relaxation pouvait dépendre de la forme et de la taille des particules.<sup>118</sup> En particulier, ils ont montré que plus les particules sont petites, plus les processus de relaxation sont distribués sur une large gamme de temps, à cause des fluctuations de configuration plus importantes provenant de la surface.

Des études théoriques sur le comportement de nano-objets ont également été effectuées par des méthodes de dynamique moléculaire. Les mêmes auteurs ont mis en évidence le même effet de distribution sur les cinétiques de relaxation par cette méthode.<sup>119</sup> Varret et al. ont étudié avec ce formalisme la conversion de spin thermo-induite dans un cycle d'hystérésis.<sup>120</sup> Ils ont notamment montré que lors de la conversion HS→BS, il pouvait exister un phénomène de type nucléation-croissance de domaines de spin à partir de la surface du cristal. Cette influence de la surface laisse présager des conséquences importantes de la taille et de la forme des nanoparticules sur la conversion de spin thermo-induite, comme prédit par Abe.

Après avoir passé en revue quelques travaux théoriques sur l'influence de la taille sur la propriété de transition de spin, nous allons maintenant voir les résultats expérimentaux récemment obtenus à ce sujet.

### III.3.2. Préparation par croissance séquentielle.

La première approche permettant l'obtention de nano-objets à transition de spin a été développée par l'équipe de Bousseksou en 2006. Elle consiste en la synthèse de plots micro- ou nanométriques<sup>121</sup> (ou de films minces<sup>122</sup>) constitués de matériau à transition de spin grâce à une méthode de croissance séquentielle (voir Figure 42).

Pour la synthèse des plots, le procédé consiste à recouvrir une surface d'or par du polyméthacrylate de méthyle (PMMA), puis à générer par laser un motif de plots en négatif dans la couche de polymère. Le substrat est alors plongé dans une solution de 4,4'-azopyridine qui forme une monocouche auto-assemblée perpendiculaire à la surface d'or. Le

## Chapitre 1

substrat est alors trempé successivement dans des solutions diluées de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$  et de pyrazine pour faire croître le réseau à transition de spin de type clathrate d'Hofmann à partir de la surface (voir précédemment pour la description du réseau). Enfin, le polymère est dissous dans l'éthanol. Les plots ainsi obtenus ont ensuite été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB).

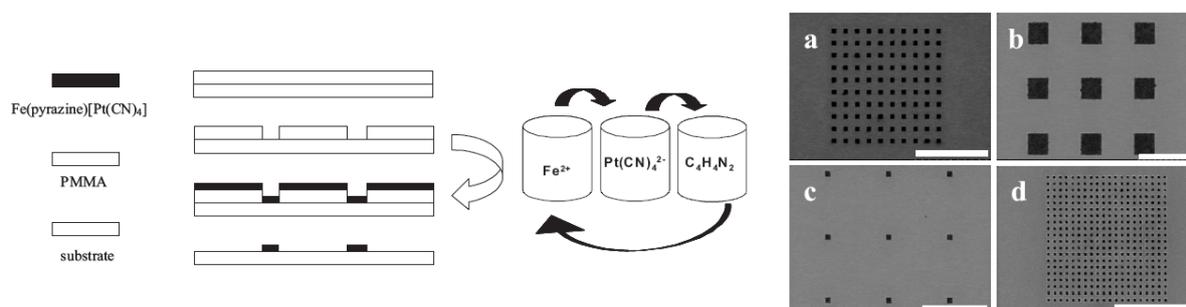


Figure 42 : Principe de croissance séquentielle du réseau et image par MEB de plots de  $2\ \mu\text{m}$  (a, b),  $500\ \text{nm}$  (c) et  $200\ \text{nm}$  (d).<sup>121</sup>

Par cette méthode, après 15 cycles de croissance, les auteurs ont obtenu des plots de taille contrôlée allant de  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m} \times 50\ \text{nm}$  jusqu'à  $50\ \text{nm} \times 50\ \text{nm} \times 12\ \text{nm}$ . La confirmation de la formation du réseau ainsi que la transition de spin correspondant aux plots a ensuite pu être mise en évidence par spectroscopie Raman pour des plots de taille supérieure ou égale à  $200\ \text{nm} \times 200\ \text{nm} \times 40\ \text{nm}$ .

Plus récemment, l'utilisation d'un réseau à transition de spin analogue où la pyrazine est substituée par la 4,4'-azopyridine et de cette méthode de croissance séquentielle a permis l'obtention de plots de  $200\ \text{nm}$  de côté dans lesquels la transition de spin reste coopérative avec une hystérèse thermique mise en évidence par spectroscopie Raman.<sup>123</sup> De plus, un effet photo-induit de type LIESST a été détecté sur ces composés à des températures inférieures à  $130\ \text{K}$ .

Cette méthode de synthèse permet donc d'obtenir de manière élégante des plots à transition de spin organisés sur une surface. Elle présente cependant quelques facteurs limitants : tout d'abord la sensibilité de la photo-inscription sur la surface polymérique limite la taille des objets synthétisables à  $30\ \text{nm}$  au minimum. De plus, la qualité du matériau est difficilement contrôlable lors de la croissance sur la surface, les auteurs ayant mis en évidence l'apparition de défauts sur la surface. Enfin, les caractérisations de ces matériaux sont extrêmement ardues du fait de la très faible quantité de matière les constituant. Ainsi, d'autres méthodes de

synthèses de nanoparticules ont été développées, notamment grâce à l'utilisation de procédés micellaires.

### III.3.3. Préparation par synthèse directe.

Une approche directe pour obtenir des nano-objets à transition de spin est la synthèse raisonnée d'objets polynucléaires de taille nanométrique. Ainsi, de nombreux composés binucléaires et quelques composés tétranucléaires à transition de spin ont été synthétisés.<sup>124</sup> Récemment, Batten et al. ont synthétisé une nanosphère à transition de spin comportant 6 ions  $\text{Fe}^{\text{II}}$ .<sup>125</sup> Ces objets d'environ 3 nm présentent une transition de spin thermo-induite graduelle et un effet LIESST a été mis en évidence à basse température.

Il est donc possible, via une synthèse raisonnée de type bottom-up, d'obtenir des clusters nanométriques à transition de spin. Cependant, ce type de synthèse reste délicat à mettre en œuvre car l'assemblage des différents ions est difficile à maîtriser. De plus, les propriétés physiques de ces objets ont seulement été étudiées sur les solides massifs. Ainsi, la plupart des études concernant la préparation de nanosystèmes à transition de spin se sont orientées vers d'autres méthodes, notamment la préparation d'objets à partir de polymères de coordination à transition de spin à l'aide de micelles inverses.

#### III.3.3.1. Systèmes 1D

Différents types de nanoparticules à transition de spin ont été synthétisés à partir d'un polymère de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  à transition de spin contenant des ligands dérivés du triazole. Les synthèses ont toutes été effectuées par voie micellaire : les réactifs (sel de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , ligand de type triazole) sont préalablement dissous en solution aqueuse puis cette solution est ajoutée dans un solvant apolaire en présence d'un surfactant. On forme ainsi des micelles inverses, c'est-à-dire des nano-gouttes d'eau contenant le réactif, dispersées dans un solvant apolaire. Les réactifs sous forme de micelle sont ensuite mélangés et laissés en contact un certain temps pour que se forme le polymère à transition de spin. Les nanoparticules ainsi formées sont récupérées par centrifugation ou déstabilisation de la micelle et précipitation du solide (voir Figure 43).

## Chapitre 1

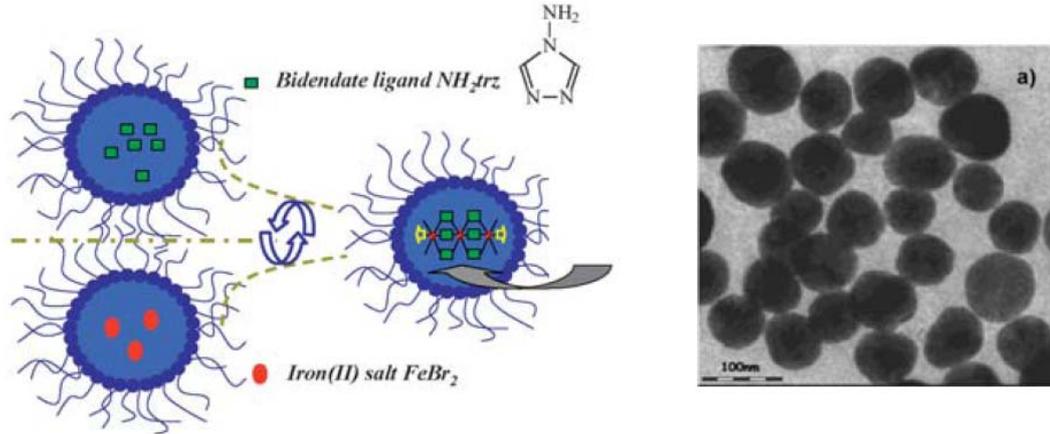


Figure 43 : Schéma de principe expliquant la synthèse des particules par voie micellaire (gauche) et image par MET de particules de 70 nm (droite).<sup>126</sup>

Létard et al. ont ainsi préparé des nanoparticules du composé  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{Br})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et ont montré qu'on pouvait contrôler la taille des objets obtenus entre 30 nm et 1.2  $\mu\text{m}$  en ajustant la quantité de surfactant utilisée.<sup>126, 127</sup> Ils observent que lorsque la taille des particules diminue, la largeur du cycle d'hystérésis diminue également, jusqu'à disparaître pour des tailles inférieures à 50 nm (voir Figure 44).

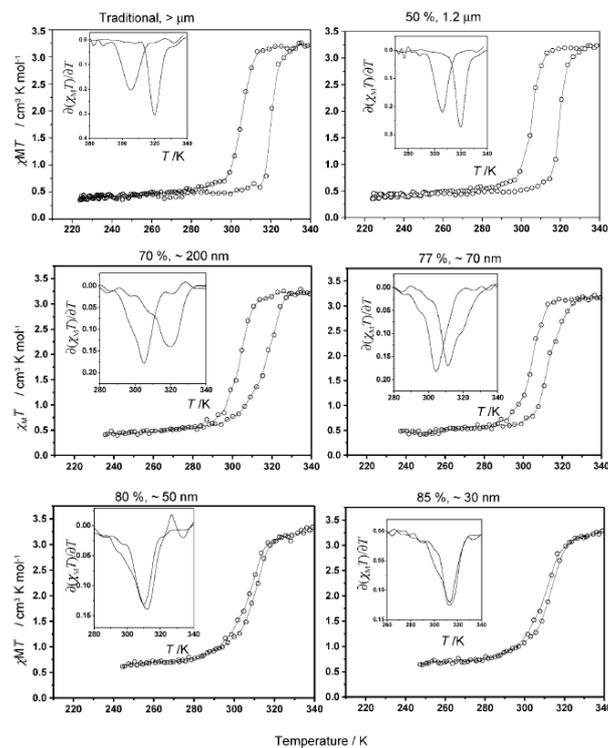


Figure 44 : Mise en évidence de l'effet de la taille des nanoparticules de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{Br})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  sur les propriétés magnétiques.<sup>127</sup>

## Transitions thermo- et photo-induites à l'état solide : de l'état cristallin aux nanoparticules

Coronado et al. ont travaillé avec un composé de la même famille de formule  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ .<sup>128</sup> Par une synthèse également effectuée par voie micellaire, ils ont montré que des particules de  $11 \pm 5$  nm conservaient les propriétés du matériau massif (hystérèse de 43 K,  $T_{c\uparrow} = 386$  K and  $T_{c\downarrow} = 343$  K) et que des particules de  $6 \pm 3$  nm possédaient toujours une large hystérèse de 29 K ( $T_{c\uparrow} = 372$  K and  $T_{c\downarrow} = 343$  K).<sup>129</sup> On note également que la réduction de taille semble peu affecter la température de transition et qu'une fraction HS résiduelle apparaît pour les plus petites particules.

Plus récemment, Bousseksou et al. ont synthétisé des particules du composé  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{tos})_2$  où tos est un anion tosylate. Ils ont préparé des particules de  $10 \pm 6$  nm et d'environ 4 nm. Leur étude par spectroscopie UV-Visible en solution montre l'existence d'un cycle d'hystérésis large d'environ 10 K pour les particules de 10 nm et d'une transition assez abrupte pour les particules d'environ 4 nm.<sup>130</sup> Les auteurs ont également montré les potentialités d'applications de ces composés pour former des nano-objets par lithographie douce<sup>131</sup> et pour des mesures de thermométrie.<sup>132</sup>

Il est remarquable de voir qu'avec des composés très proches, des effets de diminution de taille très différents sont observés puisque la taille limite pour observer un cycle d'hystérésis est de 50 nm, 10 nm et inférieure à 6 nm selon les cas. Cela montre que de faibles variations de la nature chimique du composé et/ou de la méthode de synthèse des nanoparticules peuvent avoir de grandes répercussions sur leurs propriétés physiques. A ce jour, le lien entre méthode de préparation/composé utilisé et effet de la réduction de taille reste mal compris et à étudier.

### III.3.3.2. Systèmes 3D

D'autres nanoparticules à transition de spin ont pu être préparées par voie micellaire, cette fois ci à partir du réseau tridimensionnel  $\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$  décrit précédemment. Real et al. ont pu préparer des nano-plaquettes de taille  $230 \times 230 \times 55$  nm et  $61 \times 61 \times 21$  nm.<sup>133</sup> Des mesures ont montré qu'avec la diminution de taille, la largeur du cycle d'hystérésis et la température de transition diminuent alors que la fraction HS résiduelle à basse température augmente. Ces résultats ont été confirmés par la synthèse d'objets plus petits (7 et 14 nm) à partir du même réseau de coordination réalisée par Mallah et al.<sup>134</sup> Une transition graduelle avec l'ouverture d'un faible cycle d'hystérésis a été observée pour des particules de 14 nm alors que pour des objets de 7 nm, la transition est très graduelle et plus de 50 % des sites sont HS à 10 K (voir Figure 45).

## Chapitre 1

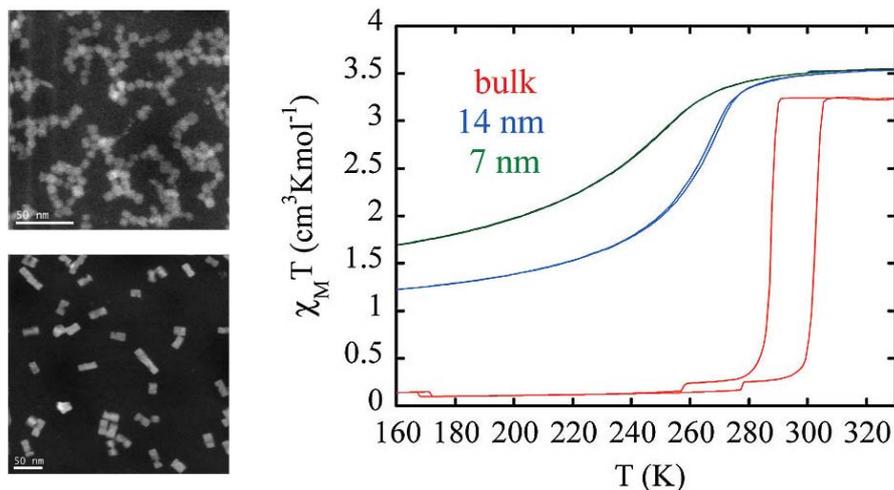


Figure 45 : Images STEM de particules de 7 nm (haut) et de 14 nm (bas) et propriétés magnétiques de nanoparticules comparées à celles du matériau massif.<sup>134</sup>

Une des hypothèses proposées pour expliquer l'augmentation de la fraction HS résiduelle quand la taille diminue est l'existence de sites en surfaces de la particule dont la sphère de coordination serait incomplète et qui resteraient HS. La baisse de la température de transition peut quant à elle être expliquée par une baisse de la pression chimique ressentie par la particule.

Bousseksou et al. ont préparé des nanoparticules d'un composé analogue où le platine est substitué par du nickel à l'aide d'un polymère coordonnant : le chitosan.<sup>135</sup> Par des trempages successifs de billes de polymère dans des solutions de  $\text{Fe}^{2+}$ , pyrazine et  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , ils ont obtenu des nanoparticules dispersées dans le chitosan avec une taille moyenne de 3,8 nm. De manière intéressante, ces nanoparticules conservent une transition coopérative avec une hystérèse thermique large d'environ 10 K alors qu'environ 2/3 des sites restent HS à toute température (voir Figure 46).

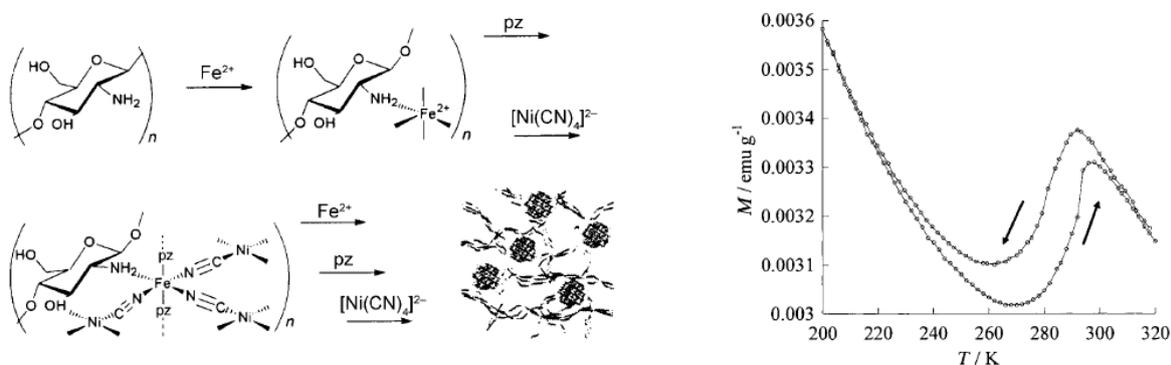


Figure 46 : Schéma de principe expliquant la synthèse des particules dans du chitosan (gauche) et mesure magnétique sur les particules de 3.8 nm (droite).<sup>135</sup>

## Transitions thermo- et photo-induites à l'état solide : de l'état cristallin aux nanoparticules

Avec ces exemples de nanoparticules d'une même famille de composés tridimensionnels, on voit encore qu'une faible variation d'environnement chimique du composé et/ou de méthode de synthèse peut avoir des conséquences importantes sur les propriétés des particules. Là encore, ces phénomènes restent mal compris et à étudier plus en détail.

### III.3.3.3. Systèmes 2D

Létard et al. ont préparé par méthode micellaire des nanoparticules de tailles variables d'un réseau bidimensionnel à transition de spin  $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bpe})_2]$  où bpe est le ligand 1,2-bis(4-pyridyl)éthane.<sup>136</sup> Il a été mis en évidence que lorsque la taille des particules diminue, la transition devient plus graduelle et la fraction HS résiduelle à basse température augmente très fortement, jusqu'à atteindre environ 80 % pour des particules dont la taille est comprise entre 30 et 80 nm. Les auteurs ont mis en évidence un effet LIESST dans les nanoparticules et ont montré que la température de relaxation  $T_{\text{LIESST}}$  dépendait peu de la taille des particules préparées (voir Figure 47).

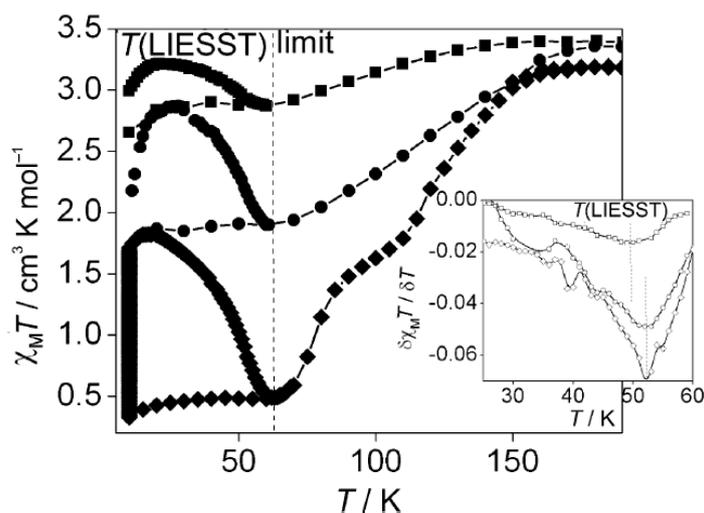


Figure 47 : Propriétés magnétiques du composé  $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bpe})_2]$  sous la forme de cristaux (◆), particules de 1 à 4  $\mu\text{m}$  (●) et nanoparticules de 30 à 80 nm (■) et mise en évidence de l'effet LIESST à basse température.<sup>136</sup>

Récemment, Real et al. ont étudié la préparation de nanoparticules à partir du réseau bidimensionnel à transition de spin  $[\text{Fe}(3\text{-Fpy})_2\text{M}(\text{CN})_4]$  où  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$  et 3-Fpy est la 3-fluoropyridine.<sup>137</sup> Des particules d'environ  $400 \times 400 \times 30$  nm ont été préparées à l'aide de micelles inverses. Des objets plus petits, dont la taille dépend du  $\text{M}^{\text{II}}$  utilisé, ont été synthétisés en utilisant du PVP pour confiner la croissance. Les résultats obtenus avec le  $\text{Pt}^{\text{II}}$  sont présentés dans la Figure 48. Ici, on observe que lorsque la taille diminue, la transition

## Chapitre 1

devient plus graduelle et est déplacée vers les basses températures. On note également l'apparition de fractions HS et BS résiduelles à toute température.

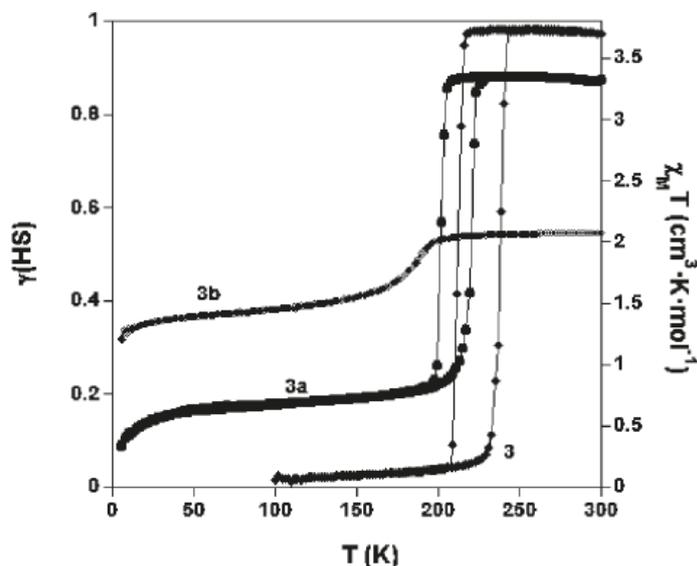


Figure 48 : Propriétés magnétiques du composé de particules de  $[Fe(3-Fpy)_2Pt(CN)_4]$  sous la forme de cristaux (3), de particules de 400 nm (3a) et de particules de 200 nm (3b).<sup>137</sup>

La baisse de la température de transition est ici aussi reliée à un effet de pression chimique. Ces particules peuvent être comparées à celles obtenues avec le réseau 3D analogue de  $Fe(pyrazine)[Pt(CN)_4]$ . Les auteurs notent que la coopérativité disparaît à des tailles bien plus importantes dans le cas du réseau 2D que dans celui du réseau 3D et concluent que la coopérativité de la transition est meilleure dans les réseaux 3D. Cependant, ce résultat ne peut pas être étendu aux polymères 1D à base de triazole décrits précédemment.

### III.3.3.4. Vers des nanoparticules à base de systèmes moléculaires à transition de spin.

Alors que de nombreux résultats commencent à paraître sur la préparation de nanoparticules à transition de spin à partir de composés polymériques (de 1 à 3D), il n'existe pas de résultats concernant des nanoparticules de systèmes moléculaires à ce jour. On peut cependant citer quelques exemples de travaux pionniers concernant la préparation de films minces ou de structures micrométriques à base de composés moléculaires à transition de spin.

Des premiers résultats ont été obtenus concernant la préparation de systèmes structurés à partir du composé  $Fe(phen)_2(NCS)_2$  via des méthodes de lithographie douce.<sup>138</sup> Les objets préparés par cette méthode ont une taille de l'ordre du  $\mu m$  et peuvent être organisés sur une

## Transitions thermo- et photo-induites à l'état solide : de l'état cristallin aux nanoparticules

surface (voir Figure 49). Une étude par spectroscopie Raman a mis en évidence la transition de spin dans ces systèmes.

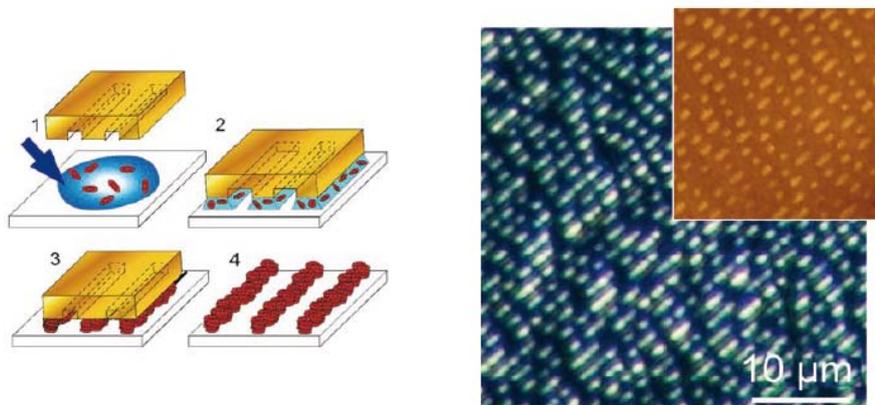


Figure 49 : Principe structuration de la surface (à gauche) et image par microscopie optique et par AFM du réseau inscrit sur la surface (à droite).<sup>138</sup>

Ruch et al. ont préparé à partir du même composé des films minces par une méthode d'évaporation sous ultra-vide.<sup>139</sup> L'épaisseur des films est bien contrôlée et la transition de spin observée pour un film de 280 nm d'épaisseur est proche de celle du matériau cristallin.

Des films minces du composé à transition de spin  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2](\text{BF}_4)_2$  (dpp = 2,6-di(pyrazolyl)pyridine) ont été préparés à l'aide d'une méthode de spin-coating : le complexe est dissous dans un solvant donné puis la solution est déposée sur une lame de verre placée en rotation jusqu'à évaporation du solvant.<sup>140</sup> Les auteurs ont montré l'existence d'une transition de spin assez coopérative et l'existence d'une fraction HS résiduelle à basse température sur un film de 30 nm d'épaisseur.

Des films minces de moins de 40 nm d'épaisseur, dans lesquels une transition de spin graduelle a pu être mise en évidence, ont également pu être préparés avec des complexes amphiphiles à transition de spin par la méthode de Langmuir-Blodgett.<sup>141</sup>

Ces résultats prometteurs semblent montrer qu'il est possible de conserver la propriété de transition de spin à l'échelle nanométrique pour des systèmes moléculaires. Dans la suite du manuscrit, nous décrirons des méthodes de synthèse développées lors de cette thèse pour obtenir des nanoparticules à transition de spin à base de composés moléculaires.

### III.3.4. Bilan et perspectives.

Ces dernières années, de nombreux groupes se sont attachés à la préparation de nanoparticules à transition de spin. La méthode la plus couramment utilisée est la synthèse micellaire. Pour

## Chapitre 1

cela, des composés polymériques à transition de spin de différents types ont été utilisés (chaînes à base de triazole, réseaux 3D...). Le principal objectif de ces travaux était l'étude de l'influence de la taille des nanoparticules sur la coopérativité et la recherche de nanoparticules bistables de taille la plus petite possible. Différentes tendances ont été observées :

- en général, comme prédit par les modèles théoriques, la coopérativité diminue avec la taille des particules. Cependant, la taille critique à laquelle le phénomène d'hystérèse disparaît est très variable selon les composés (de moins de 4 nm à plus de 100 nm).
- dans une majorité de cas, une fraction résiduelle HS à basse température apparaît quand la taille des objets diminue. Ce phénomène est en général attribué à la présence de sites en surface de la nanoparticule dont l'environnement fait qu'ils ne transitent pas. Là encore, l'importance de cette fraction HS résiduelle à taille similaire est très variable selon les composés.
- une autre tendance observée est la diminution de la température de transition lorsque la taille des particules diminue. Cette observation est attribuée à une baisse de pression chimique dans les nano-objets mais n'est pas observée pour tous les systèmes.

Malgré ces quelques tendances générales, il semble que l'effet de la diminution de taille sur la transition de spin soit très dépendant, à la fois du système utilisé et de la méthode de synthèse. Malgré quelques tentatives de rationalisation tenant compte de la dimensionnalité du système, cette variabilité reste très mal comprise et donc à étudier.

Enfin, on note qu'il n'existe aucun résultat concernant la préparation de nanoparticules à transition de spin à partir de systèmes moléculaires, qui constituent pourtant la majorité des composés à transition de spin connus. Nous nous sommes donc attachés au cours de cette thèse à la préparation de systèmes de ce type pour compléter les données actuelles sur l'effet de la taille sur la coopérativité et tenter de mieux comprendre ce phénomène. De plus, nous nous sommes également focalisés sur la mise en évidence d'effets photo-induits de type LIESST dans des nano-objets.

## Bibliographie

1. O. Sato, J. Tao and Y. Z. Zhang, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 2007, **46**, 2152-2187.
2. D. N. Hendrickson and C. G. Pierpont, in *Top. Curr. Chem., Spin Crossover in Transition Metal Compounds II*, Springer-Verlag, Berlin, 2004, vol. 234, pp. 63-95.
3. O. S. Jung, D. H. Jo, Y. A. Lee, B. J. Conklin and C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 19-24.
4. N. Shimamoto, S. Ohkoshi, O. Sato and K. Hashimoto, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 678-684.
5. A. Ota, H. Yamochi and G. Saito, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 2600-2602.
6. O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, New-York, 1993.
7. L. Cambi and L. Szego, *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1931, **64**, 2591-2598.
8. P. Gülich, *Structure and Bonding*, 1981, **44**, 83-195; P. Gülich, A. Hauser and H. Spiering, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.*, 1994, **33**, 2024-2054.
9. P. J. van Koningsbruggen, Y. Maeda and H. Oshio, in *Top. Curr. Chem., Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*, Springer-Verlag, Berlin, 2004, vol. 233, pp. 259-324.
10. M. Nihei, T. Shiga, Y. Maeda and H. Oshio, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 2606-2621.
11. J. Zarembowitch, *New J. Chem.*, 1992, **16**, 255-267; H. A. Goodwin, in *Top. Curr. Chem., Spin Crossover in Transition Metal Compounds II*, Springer-Verlag, Berlin, 2004, vol. 234, pp. 23-47.
12. Y. Garcia and P. Gülich, in *Top. Curr. Chem., Spin Crossover in Transition Metal Compounds II*, Springer-Verlag, Berlin, 2004, vol. 234, pp. 49-62.
13. A. Hauser, in *Top. Curr. Chem., Spin Crossover in Transition Metal Compounds II*, Springer-Verlag, Berlin, 2004, vol. 234, pp. 155-198.
14. A. Bousseksou, G. Molnar, P. Demont and J. Menegotto, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 2069-2071; S. Bonhommeau, T. Guillon, L. M. L. Daku, P. Demont, J. S. Costa, J. F. Letard, G. Molnar and A. Bousseksou, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 2006, **45**, 1625-1629.
15. B. Weber, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 2432-2449.
16. S. Hayami, Z. Gu, Y. Einaga, Y. Kobayasi, Y. Ishikawa, Y. Yamada, A. Fujishima and O. Sato, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 3240-3242.
17. J. A. Real, B. Gallois, T. Granier, F. Suez-Panama and J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 4972-4979.
18. B. Gallois, J. A. Real, C. Hauw and J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 1152-1158.
19. Z. J. Zhong, J. Q. Tao, Z. Yu, C. Y. Dun, Y. J. Liu and X. Z. You, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.*, 1998, 327-328.
20. J. A. Real, A. B. Gaspar and M. C. Munoz, *Dalton Trans.*, 2005, 2062-2079.
21. M. Marchivie, P. Guionneau, J. F. Letard and D. Chasseau, *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Sci.*, 2003, **59**, 479-486.
22. G. Lemerrier, N. Brefuel, S. Shova, J. A. Wolny, F. Dahan, M. Verelst, H. Paulsen, A. X. Trautwein and J. P. Tuchagues, *Chem.-Eur. J.*, 2006, **12**, 7421-7432.
23. M. Sorai, J. Ensling, K. M. Hasselbach and P. Gülich, *Chem. Phys.*, 1977, **20**, 197-208.
24. M. Hostettler, K. W. Tornroos, D. Chernyshov, B. Vangdal and H. B. Burgi, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 2004, **43**, 4589-4594.

## Chapitre 1

25. M. D. Timken, S. R. Wilson and D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 3450-3457.
26. S. Hayami, Z. Z. Gu, H. Yoshiki, A. Fujishima and O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 11644-11650.
27. Y. Garcia, V. Niel, M. C. Munoz and J. A. Real, in *Top. Curr. Chem., Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*, Springer-Verlag, Berlin, 2004, vol. 233, pp. 229-257.
28. J. G. Haasnoot, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **200**, 131-185.
29. O. Kahn and C. J. Martinez, *Science*, 1998, **279**, 44-48.
30. A. Michalowicz, J. Moscovici, B. Ducourant, D. Cracco and O. Kahn, *Chem. Mat.*, 1995, **7**, 1833-1842; N. V. Bausk, S. B. Erenburg, L. N. Mazalov, L. G. Lavrenova and V. N. Ikorskii, *J. Struct. Chem.*, 1994, **35**, 509-516; Y. Garcia, J. Moscovici, A. Michalowicz, V. Ksenofontov, G. Levchenko, G. Bravic, D. Chasseau and P. Gütllich, *Chem.-Eur. J.*, 2002, **8**, 4992-5000.
31. Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, G. Bravic, P. Guionneau, D. Chasseau, G. L. Cascarano, J. Moscovici, K. Lambert, A. Michalowicz and O. Kahn, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 6357-6365.
32. K. Drabent and Z. Ciunik, *Chem. Commun.*, 2001, 1254-1255; Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, G. Bravic, D. Chasseau and O. Kahn, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 356-362.
33. V. A. Varnek and L. G. Lavrenova, *J. Struct. Chem.*, 1995, **36**, 104-111.
34. Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Fournes, L. Rabardel, O. Kahn, V. Ksenofontov, G. Levchenko and P. Gütllich, *Chem. Mat.*, 1998, **10**, 2426-2433.
35. O. Kahn, J. Krober and C. Jay, *Adv. Mater.*, 1992, **4**, 718-728.
36. J. Krober, J. P. Audière, R. Claude, E. Codjovi, O. Kahn, J. G. Haasnoot, F. Grolière, C. Jay, A. Bousseksou, J. Linarès, F. Varret and A. Gonthiervassal, *Chem. Mat.*, 1994, **6**, 1404-1412.
37. T. Kitazawa, Y. Gomi, M. Takahashi, M. Takeda, M. Enomoto, A. Miyazaki and T. Enoki, *J. Mater. Chem.*, 1996, **6**, 119-121.
38. V. Niel, J. M. Martinez-Agudo, M. C. Munoz, A. B. Gaspar and J. A. Real, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 3838-3839.
39. G. Molnar, V. Niel, A. B. Gaspar, J. A. Real, A. Zwick, A. Bousseksou and J. J. McGarvey, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 9701-9707.
40. S. Bonhommeau, G. Molnar, A. Galet, A. Zwick, J. A. Real, J. J. McGarvey and A. Bousseksou, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 2005, **44**, 4069-4073.
41. M. Sorai and S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids*, 1974, **35**, 555-570.
42. C. P. Slichter and H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**, 2142-2160.
43. H. Spiering, E. Meissner, H. Koppen, E. W. Müller and P. Gütllich, *Chem. Phys.*, 1982, **68**, 65-71; H. Spiering, in *Top. Curr. Chem., Spin Crossover in Transition Metal Compounds III*, Springer-Verlag, Berlin, 2004, vol. 235, pp. 171-195.
44. J. Jung, F. Bruchhauser, R. Feile, H. Spiering and P. Gütllich, *Z. Phys. B-Condens. Mat.*, 1996, **100**, 517-522; J. Jung, G. Schmitt, L. Wiehl, A. Hauser, K. Knorr, H. Spiering and P. Gütllich, *Z. Phys. B-Condens. Mat.*, 1996, **100**, 523-534.
45. M. Kepenekian, B. Le Guennic and V. Robert, *Phys. Rev. B*, 2009, **79**, 5; M. Kepenekian, B. Le Guennic and V. Robert, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 11498-11502.
46. M. Kepenekian, V. Robert, B. Le Guennic and C. De Graaf, *J. Comput. Chem.*, 2009, **30**, 2327-2333.

47. J. Wajnsflasz and R. Pick, *J. Phys. Colloques*, 1971, **32**, C1-91; A. Bousseksou, J. Nasser, J. Linares, K. Boukheddaden and F. Varret, *J. Phys. I*, 1992, **2**, 1381-1403; A. Bousseksou, F. Varret and J. Nasser, *J. Phys. I*, 1993, **3**, 1463-1473.
48. A. Bousseksou, H. Constant-Machado and F. Varret, *J. Phys. I*, 1995, **5**, 747-760; J. P. Tuchagues, A. Bousseksou, G. Molnar, J. J. McGarvey and F. Varret, in *Top. Curr. Chem., Spin Crossover in Transition Metal Compounds III*, Springer-Verlag, Berlin, 2004, vol. 235, pp. 85-103.
49. S. Pillet, J. Hubsch and C. Lecomte, *Eur. Phys. J. B*, 2004, **38**, 541-552.
50. K. Ichiyanagi, J. Hebert, L. Toupet, H. Cailleau, P. Guionneau, J. F. Létard and E. Collet, *Phys. Rev. B*, 2006, **73**, 060408; N. Huby, L. Guerin, E. Collet, L. Toupet, J. C. Ameline, H. Cailleau, T. Roisnel, T. Tayagaki and K. Tanaka, *Phys. Rev. B*, 2004, **69**, 020101
51. J. Jeftic, R. Hinek, S. C. Capelli and A. Hauser, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 3080-3087.
52. V. Ksenofontov, A. B. Gaspar and P. Gütllich, in *Top. Curr. Chem., Spin Crossover in Transition Metal Compounds III*, Springer-Verlag, Berlin, 2004, vol. 235, pp. 23-64.
53. M. S. Haddad, W. D. Federer, M. W. Lynch and D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 1981, **20**, 131-139.
54. A. Bousseksou, F. Varret, M. Goiran, K. Boukheddaden and J. P. Tuchagues, in *Top. Curr. Chem., Spin Crossover in Transition Metal Compounds III*, Springer-Verlag, Berlin, 2004, vol. 235, pp. 65-84.
55. Y. Qi, E. W. Müller, H. Spiering and P. Gütllich, *Chem. Phys. Lett.*, 1983, **101**, 503-505.
56. A. Bousseksou, N. Negre, M. Goiran, L. Salmon, J. P. Tuchagues, M. L. Boillot, K. Boukheddaden and F. Varret, *Eur. Phys. J. B*, 2000, **13**, 451-456.
57. R. D. Schmidt, D. A. Shultz and J. D. Martin, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 3162-3168.
58. O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima and K. Hashimoto, *Science*, 1996, **272**, 704-705.
59. M. Chollet, L. Guerin, N. Uchida, S. Fukaya, H. Shimoda, T. Ishikawa, K. Matsuda, T. Hasegawa, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, R. Tazaki, S. Adachi and S. Koshihara, *Science*, 2005, **307**, 86-89.
60. S. Kobatake and M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2004, **77**, 195-210; M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2008, **81**, 917-926.
61. K. Matsuda and M. Irie, *J. Photochem. Photobiol. C-Photochem. Rev.*, 2004, **5**, 169-182; S. Kume and H. Nishihara, *Dalton Trans.*, 2008, 3260-3271.
62. S. Decurtins, P. Gütllich, C. P. Köhler, H. Spiering and A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **105**, 1-4.
63. S. Decurtins, P. Gütllich, K. M. Hasselbach, A. Hauser and H. Spiering, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 2174-2178.
64. A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **124**, 543-548.
65. M. A. Bergkamp, C. K. Chang and T. L. Netzel, *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**, 4441-4446.
66. A. Hauser, *J. Chem. Phys.*, 1991, **94**, 2741-2748.
67. M. Khalil, M. A. Marcus, A. L. Smeigh, J. K. McCusker, H. H. W. Chong and R. W. Schoenlein, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 38-44.
68. A. L. Smeigh, M. Creelman, R. A. Mathies and J. K. McCusker, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 14105-14107.
69. C. Bressler, C. Milne, V. T. Pham, A. ElNahas, R. M. van der Veen, W. Gawelda, S. Johnson, P. Beaud, D. Grolimund, M. Kaiser, C. N. Borca, G. Ingold, R. Abela and M. Chergui, *Science*, 2009, **323**, 489-492; C. Consani, M. Premont-Schwarz, A. ElNahas, C. Bressler, F. van Mourik, A. Cannizzo and M. Chergui, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 2009, **48**, 7184-7187.
70. B. Ordejon, C. de Graaf and C. Sousa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 13961-13968.

## Chapitre 1

71. N. Suaud, M. L. Bonnet, C. Boilleau, P. Labeguerie and N. Guihery, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 715-722.
72. C. de Graaf and C. Sousa, *Chem.-Eur. J.*, 2010, **16**, 4550-4556.
73. A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **192**, 65-70.
74. A. Hauser, J. Jeftic, H. Romstedt, R. Hinek and H. Spiering, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **192**, 471-491.
75. A. Hauser, J. Adler and P. Gütllich, *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **152**, 468-472.
76. J. F. Létard, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 2550-2559.
77. J. F. Létard, J. S. Costa, S. Marcen, C. Carbonera, C. Desplanches, A. Kobayashi, N. Daro and P. Guionneau, in *Second International Conference on Photo-Induced Phase Transitions: Cooperative, Nonlinear and Functional Properties*, eds. M. Buron and E. Collet, Iop Publishing Ltd, Bristol, 2005, vol. 21, pp. 23-29.
78. C. Enachescu, A. Hauser, J. J. Girerd and M. L. Boillot, *ChemPhysChem*, 2006, **7**, 1127-1135.
79. S. Hayami, Z. Z. Gu, M. Shiro, Y. Einaga, A. Fujishima and O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 7126-7127.
80. G. Juhasz, S. Hayami, O. Sato and Y. Maeda, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **364**, 164-170; S. Hayami, K. Hiki, T. Kawahara, Y. Maeda, D. Urakami, K. Inoue, M. Ohama, S. Kawata and O. Sato, *Chem.-Eur. J.*, 2009, **15**, 3497-3508.
81. H. Ando, Y. Nakao, H. Sato and S. Sakaki, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 5515-5522.
82. E. Freysz, S. Montant, S. Létard and J. F. Létard, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **394**, 318-323; J. Degert, N. Lascoux, S. Montant, S. Létard, E. Freysz, G. Chastanet and J. F. Létard, *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **415**, 206-210.
83. S. Cobo, D. Ostrovskii, S. Bonhommeau, L. Vendier, G. Molnar, L. Salmon, K. Tanaka and A. Bousseksou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 9019-9024.
84. S. Bonhommeau, G. Molnar, S. Cobo, D. Ostrovskii and A. Bousseksou, *Polyhedron*, 2009, **28**, 1610-1613.
85. N. O. Moussa, D. Ostrovskii, V. M. Garcia, G. Molnar, K. Tanaka, A. B. Gaspar, J. A. Real and A. Bousseksou, *Chem. Phys. Lett.*, 2009, **477**, 156-159.
86. O. Fouché, J. Degert, G. Jonusauskas, N. Daro, J. F. Létard and E. Freysz, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 3044-3052; G. Gallé, D. Deldicque, J. Degert, T. Forestier, J. F. Létard and E. Freysz, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96**, 041907.
87. M. L. Boillot, J. Zarembowitch and A. Sour, in *Top. Curr. Chem., Spin Crossover in Transition Metal Compounds II*, Springer-Verlag, Berlin, 2004, vol. 234, pp. 261-276.
88. C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gallois, T. Granier and R. Claude, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 2273-2279.
89. M. L. Boillot, C. Roux, J. P. Audière, A. Dausse and J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 3975-3980.
90. M. L. Boillot, S. Chantraine, J. Zarembowitch, J. Y. Lallemand and J. Prunet, *New J. Chem.*, 1999, **23**, 179-183.
91. Y. Hasegawa, S. Kume and H. Nishihara, *Dalton Trans.*, 2009, 280-284.
92. K. Sénéchal-David, N. Zaman, M. Walko, E. Halza, E. Rivière, R. Guillot, B. L. Feringa and M. L. Boillot, *Dalton Trans.*, 2008, 1932-1936.
93. V. K. Lamer and R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 4847-4854.
94. C. Burda, X. B. Chen, R. Narayanan and M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 1025-1102.
95. J.-P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde*, CNRS Editions, Paris, 1994.
96. B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko and C. J. O'Connor, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 3893-3946; J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang and T. Hyeon, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 2007, **46**, 4630-4660.

## Transitions thermo- et photo-induites à l'état solide : de l'état cristallin aux nanoparticules

97. M. P. Pileni, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 6961-6973; M. P. Pileni, *J. Exp. Nanosci.*, 2006, **1**, 13-27.
98. S. Vaucher, J. Fielden, M. Li, E. Dujardin and S. Mann, *Nano Lett.*, 2002, **2**, 225-229.
99. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-gel Science*, Academic Press, New-York, 1990.
100. G. Fornasieri and A. Bleuzen, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 2008, **47**, 7750-7752.
101. A. Ibanez, S. Maximov, A. Guin, C. Chaillout and P. L. Baldeck, *Adv. Mater.*, 1998, **10**, 1540-1543; V. Monnier, N. Sanz, E. Botzung-Appert, M. Bacia and A. Ibanez, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 1401-1409.
102. N. Sanz, A. C. Gaillot, Y. Usson, P. L. Baldeck and A. Ibanez, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 2723-2726.
103. J. Zaccaro, N. Sanz, E. B. Appert, P. L. Baldeck and A. Ibanez, *C. R. Phys.*, 2002, **3**, 463-478.
104. S. Spagnoli, D. Block, E. Botzung-Appert, I. Colombier, P. L. Baldeck, A. Ibanez and A. Corval, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 8587-8591.
105. E. Botzung-Appert, V. Monnier, T. H. Duong, R. Pansu and A. Ibanez, *Chem. Mat.*, 2004, **16**, 1609-1611; E. Dubuisson, V. Monnier, N. Sanz-Menez, B. Boury, Y. Usson, R. B. Pansu and A. Ibanez, *Nanotechnology*, 2009, **20**, 315301.
106. F. A. Frye, D. M. Pajerowski, N. E. Anderson, J. Long, J. H. Park, M. W. Meisel and D. R. Talham, *Polyhedron*, 2007, **26**, 2273-2275.
107. L. Catala, C. Mathonière, A. Gloter, O. Stephan, T. Gacoin, J. P. Boilot and T. Mallah, *Chem. Commun.*, 2005, 746-748.
108. D. M. Pajerowski, F. A. Frye, D. R. Talham and M. W. Meisel, *New J. Phys.*, 2007, **9**, 222.
109. I. Imaz, D. Maspoch, C. Rodriguez-Blanco, J. M. Perez-Falcon, J. Campo and D. Ruiz-Molina, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 2008, **47**, 1857-1860.
110. T. Tachikawa, H. R. Chung, A. Masuhara, H. Kasai, H. Oikawa, H. Nakanishi, M. Fujitsuka and T. Majima, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 15944-15945.
111. Y. Y. Liu, M. G. Fan, C. R. Zhang, X. H. Sheng and J. N. Yao, *Chin. J. Chem.*, 2007, **25**, 1612-1616.
112. N. Tagawa, A. Masuhara, H. Kasai, H. Nakanishi and H. Oikawa, *Cryst. Growth Des.*, 2010, **10**, 2857-2859; N. Tagawa, A. Masuhara, H. Kasai, H. Nakanishi and H. Oikawa, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, 2010, **520**, 521-526.
113. I. Imaz, F. Luis, C. Carbonera, D. Ruiz-Molina and D. Maspoch, *Chem. Commun.*, 2008, 1202-1204.
114. A. Spangenberg, R. Métivier, J. Gonzalez, K. Nakatani, P. Yu, M. Giraud, A. Léaustic, R. Guillot, T. Uwada and T. Asahi, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 309-313.
115. J. Piard, R. Métivier, M. Giraud, A. Léaustic, P. Yu and K. Nakatani, *New J. Chem.*, 2009, **33**, 1420-1426.
116. T. Kawamoto and S. Abe, *Chem. Commun.*, 2005, 3933-3935.
117. T. Kawamoto and S. Abe, in *Second International Conference on Photo-Induced Phase Transitions: Cooperative, Nonlinear and Functional Properties*, eds. M. Buron and E. Collet, Iop Publishing Ltd, Bristol, 2005, vol. 21, pp. 56-60.
118. A. Dobrinescu, C. Enachescu and A. Stancu, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2009, **321**, 4132-4138.
119. C. Enachescu, L. Stoleriu, A. Stancu and A. Hauser, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **102**, 257204.
120. M. Nishino, C. Enachescu, S. Miyashita, K. Boukheddaden and F. Varret, *Phys. Rev. B*, 2010, **82**, 020409.
121. G. Molnar, S. Cobo, J. A. Real, F. Carcenac, E. Daran, C. Vieu and A. Bousseksou, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 2163-2167.

## Chapitre 1

122. S. Cobo, G. Molnar, J. A. Real and A. Bousseksou, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 2006, **45**, 5786-5789.
123. G. Agusti, S. Cobo, A. B. Gaspar, G. Molnar, N. O. Moussa, P. A. Szilagy, V. Palfi, C. Vieu, M. C. Munoz, J. A. Real and A. Bousseksou, *Chem. Mat.*, 2008, **20**, 6721-6732.
124. J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Munoz, P. Gütlich, V. Ksenofontov and H. Spiering, in *Top. Curr. Chem., Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*, Springer-Verlag, Berlin, 2004, vol. 233, pp. 167-193.
125. M. B. Duriska, S. M. Neville, B. Moubaraki, J. A. Cashion, G. J. Halder, K. W. Chapman, C. Baldé, J. F. Létard, K. S. Murray, C. J. Kepert and S. R. Batten, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 2009, **48**, 2549-2552.
126. T. Forestier, S. Mornet, N. Daro, T. Nishihara, S. Mouri, K. Tanaka, O. Fouche, E. Freysz and J. F. Létard, *Chem. Commun.*, 2008, 4327-4329.
127. T. Forestier, A. Kaiba, S. Pechev, D. Denux, P. Guionneau, C. Etrillard, N. Daro, E. Freysz and J. F. Létard, *Chem.-Eur. J.*, 2009, **15**, 6122-6130.
128. E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, M. Monrabal-Capilla, J. Garcia-Martinez and P. Pardo-Ibanez, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 1359-1361.
129. J. R. Galan-Mascaros, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, M. Monrabal-Capilla, E. Pinilla-Cienfuegos and M. Ceolin, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 5706-5714.
130. A. Tokarev, L. Salmon, Y. Guari, W. Nicolazzi, G. Molnar and A. Bousseksou, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 8011-8013.
131. C. Thibault, G. Molnar, L. Salmon, A. Bousseksou and C. Vieu, *Langmuir*, 2010, **26**, 1557-1560.
132. L. Salmon, G. Molnar, D. Zitouni, C. Quintero, C. Bergaud, J. C. Micheau and A. Bousseksou, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 5499-5503.
133. I. Boldog, A. B. Gaspar, V. Martinez, P. Pardo-Ibanez, V. Ksenofontov, A. Bhattacharjee, P. Gütlich and J. A. Real, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 2008, **47**, 6433-6437.
134. F. Volatron, L. Catala, E. Rivière, A. Gloter, O. Stephan and T. Mallah, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 6584-6586.
135. J. Larionova, L. Salmon, Y. Guarl, A. Tokarev, K. Molvinger, G. Molnar and A. Bousseksou, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 2008, **47**, 8236-8240.
136. S. M. Neville, C. Etrillard, S. Asthana and J. F. Létard, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, 282-288.
137. V. Martinez, I. Boldog, A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, A. Bhattacharjee, P. Gütlich and J. A. Real, *Chem. Mat.*, 2010, **22**, 4271-4281.
138. M. Cavallini, I. Bergenti, S. Milita, G. Ruani, I. Salitros, Z. R. Qu, R. Chandrasekar and M. Ruben, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 2008, **47**, 8596-8600.
139. S. Shi, G. Schmerber, J. Arabski, J. B. Beaufrand, D. J. Kim, S. Boukari, M. Bowen, N. T. Kemp, N. Viart, G. Rogez, E. Beaurepaire, H. Aubriet, J. Petersen, C. Becker and D. Ruch, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**, 3.
140. M. Matsuda and H. Tajima, *Chem. Lett.*, 2007, **36**, 700-701.
141. H. Soyer, C. Mingotaud, M. L. Boillot and P. Delhaes, *Langmuir*, 1998, **14**, 5890-5895.

## Chapitre 2 : Effet LIESST : Photo-excitation et relaxations à l'état solide.



# I. Etude du mécanisme de photo-conversion de composés à transition de spin à l'état solide.

## I.1. Etude du composé [(TPA)Fe<sup>III</sup>(TCC)]PF<sub>6</sub>.

### I.1.1. Caractérisation des matériaux à l'état cristallin.

Depuis la découverte de l'effet LIESST, de nombreuses recherches ont eu pour but l'étude du mécanisme de photo-conversion de l'état BS vers l'état HS. Rapidement, il a été montré que cette conversion avait lieu sur une échelle de temps ultra-rapide, inférieure à la centaine de picoseconde.<sup>1</sup> Ces dernières années, les nouveaux développements concernant les mesures résolues en temps ont permis d'étudier les processus en solution à l'échelle femtoseconde.<sup>2</sup> Ainsi, plusieurs voies de désactivation ont pu être identifiées selon les composés étudiés et/ou les états excités mis en jeu (voir chapitre 1).

Un challenge majeur reste la compréhension des mécanismes à l'état solide, où s'ajoute, à la dimension moléculaire de la transition photo-induite, la problématique de l'influence du réseau sur la conversion de spin. Depuis quelques années, notre groupe s'intéresse, en collaboration avec l'équipe du Pr. Collet de l'Institut de Physique de Rennes à leur étude dans le solide cristallin à l'aide de techniques optiques fs et de diffraction des rayons X ps. Les premiers travaux ont été menés sur des cristaux d'un complexe de [(TPA)Fe<sup>III</sup>(TCC)]PF<sub>6</sub> (voir schéma page 3). Ce composé présente une conversion de spin thermo-induite graduelle centrée vers 210 K.<sup>3</sup> Il a été choisi comme composé modèle pour l'étude de la photo-excitation à l'état solide pour plusieurs raisons :

- Les mesures résolues en temps à l'échelle femtoseconde doivent être effectuées de manière stroboscopique avec une fréquence typique de l'ordre du kHz afin d'obtenir des rapports signal / bruit corrects. Ces mesures doivent donc être effectuées avec des composés pour lesquels la photoconversion de l'état BS en état HS ET la relaxation de l'état photo-induit vers l'état BS stable s'effectuent en moins d'une milliseconde. Cette nécessité oriente l'étude vers l'utilisation de complexes à transition de spin du Fe(III), dont les relaxations sont généralement plus rapides (variation de distance Métal-Ligand lors de la transition de spin plus faible que pour le Fe(II)). En particulier, ces échelles de temps avaient préalablement été mesurées avec la famille de composés à conversion de spin Fe<sup>III</sup>-Catéchol par photolyse Laser

## Chapitre 2

ns.<sup>4</sup> Ces mesures ont montré que la relaxation s'effectuait sur une échelle de temps compatible avec les mesures stroboscopiques pour des températures supérieures à 100 K.

- Le composé [(TPA)Fe<sup>III</sup>(TCC)]PF<sub>6</sub> peut être obtenu sous forme de cristaux de bonne qualité, stables à l'air. De plus, leurs propriétés d'absorption permettent leur étude par des méthodes spectroscopiques. Ce composé a donc été choisi comme modèle pour les premières études résolues en temps sur monocristal.

Il peut cristalliser sous la forme de deux polymorphes aboutissant à des cristaux de formes différentes (aiguilles ou plaquettes). Les premières études ont été effectuées sur les aiguilles. Durant ma thèse, mon travail a d'abord consisté en la recherche de conditions expérimentales permettant l'obtention de cristaux de l'un ou l'autre polymorphe de manière contrôlée. Puis, je les ai étudiés par des mesures optiques et magnétiques afin de comparer les propriétés des deux polymorphes. En parallèle, l'étude structurale à température variable ainsi que les mesures optiques en lumière polarisée en ont été effectuées par nos collègues de Rennes. Les résultats concernant la caractérisation des deux polymorphes de [(TPA)Fe<sup>III</sup>(TCC)]PF<sub>6</sub> sont présentés dans l'article suivant :

Collet E., Boillot M.-L., Hebert J., Moisan N., Servol M., Lorenc M., Toupet L.,  
Buron-Le Cointe M., Tissot A., Sainton J. *Acta Cryst.* (2009). B65, 474–480

## Chapitre 2

Collet E., Boillot M.-L., Hebert J., Moisan N., Servol M., Lorenc M., Toupet L.,  
Buron-Le Cointe M., Tissot A., Sainton J. *Acta Cryst.* (2009). B65, 474–480

Collet E., Boillot M.-L., Hebert J., Moisan N., Servol M., Lorenc M., Toupet L.,  
Buron-Le Cointe M., Tissot A., Sainton J. *Acta Cryst.* (2009). B65, 474–480

## Chapitre 2

Collet E., Boillot M.-L., Hebert J., Moisan N., Servol M., Lorenc M., Toupet L.,  
Buron-Le Cointe M., Tissot A., Sainton J. *Acta Cryst.* (2009). B65, 474–480

Collet E., Boillot M.-L., Hebert J., Moisan N., Servol M., Lorenc M., Toupet L.,  
Buron-Le Cointe M., Tissot A., Sainton J. *Acta Cryst.* (2009). B65, 474–480

## Chapitre 2

Collet E., Boillot M.-L., Hebert J., Moisan N., Servol M., Lorenc M., Toupet L.,  
Buron-Le Cointe M., Tissot A., Sainton J. *Acta Cryst.* (2009). B65, 474–480

Collet E., Boillot M.-L., Hebert J., Moisan N., Servol M., Lorenc M., Toupet L.,  
Buron-Le Cointe M., Tissot A., Sainton J. *Acta Cryst.* (2009). B65, 474–480

## Chapitre 2

Les deux polymorphes sont le résultat d'empilements différents de doubles couches de cations  $[(\text{TPA})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TCC})]^+$ . Leurs propriétés magnétiques sont relativement similaires (transitions graduelles centrée vers 203 K pour la phase monoclinique et 214 K pour la phase orthorhombique). Ceci peut s'expliquer, à la fois par le caractère faiblement coopératif de la transition et par le fait que les interactions intermoléculaires sont relativement similaires dans les 2 polymorphes à l'intérieur des plans de cations à transition de spin.

Au contraire, les propriétés optiques en lumière polarisée des 2 polymorphes sont très différentes (voir les photographies dans l'article) :

- A température ambiante, les 2 composés présentent un minimum d'absorption de la lumière polarisée selon le grand axe du cristal (aiguille ou plaquette) qui correspond à l'axe cristallographique *a*. Cependant, avec cette polarisation, le polymorphe monoclinique est de couleur orange alors que le polymorphe orthorhombique est lui bleu-violet. Quand la polarisation de la lumière est orientée perpendiculairement à l'axe *a*, le composé devient bleu très foncé dans les 2 polymorphes et l'absorption est maximale.
- L'évolution de la couleur et de l'absorbance à 480 et 600 nm a également été étudiée en fonction de la température pour une lumière polarisée selon l'axe cristallographique *a*. Lors de la transition HS  $\rightarrow$  BS, le polymorphe orthorhombique passe de bleu foncé à bleu clair et l'absorbance à 480 et 600 nm diminue. Au contraire, le polymorphe monoclinique passe d'une couleur orange à violet foncé. Son absorbance à 480 nm diminue mais augmente à 600 nm.

Afin de tenter de rationaliser ces différences, des expériences de spectroscopie UV-Visible à température variable ont été effectuées. Pour cela, le composé est dispersé dans des pastilles de KBr, puis étudié en transmission avec une lumière non polarisée. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 1.

Dans le domaine spectral situé dans le visible et le proche Infra-Rouge, les absorptions observées proviennent de transitions de transfert de charge du tétrachlorocatéchol vers le  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . Les spectres des 2 phases présentent des évolutions à première vue assez similaires et cohérentes avec les données publiées précédemment sur des systèmes analogues.<sup>4</sup> Lors de la descente en température, on observe la disparition de deux bandes de type LMCT caractéristiques de l'état HS situées vers 530 et 770 nm au profit de deux bandes LMCT caractéristiques de l'état BS, dont une présente une progression vibronique centrée vers 920 nm. Dans les 2 phases, la progression vibronique est similaire avec un pic de plus basse énergie à  $9230 \text{ cm}^{-1}$  et un écart énergétique entre les pics de  $553 \text{ cm}^{-1}$ . Malgré des pics BS et

## Effet LIESST : Photo-excitation et relaxations à l'état solide

HS situés aux mêmes positions, on observe certaines différences d'intensité relative des pics, notamment vers 600 nm où l'on note une absorbance dans l'état BS plus faible pour la phase monoclinique que pour la phase orthorhombique.

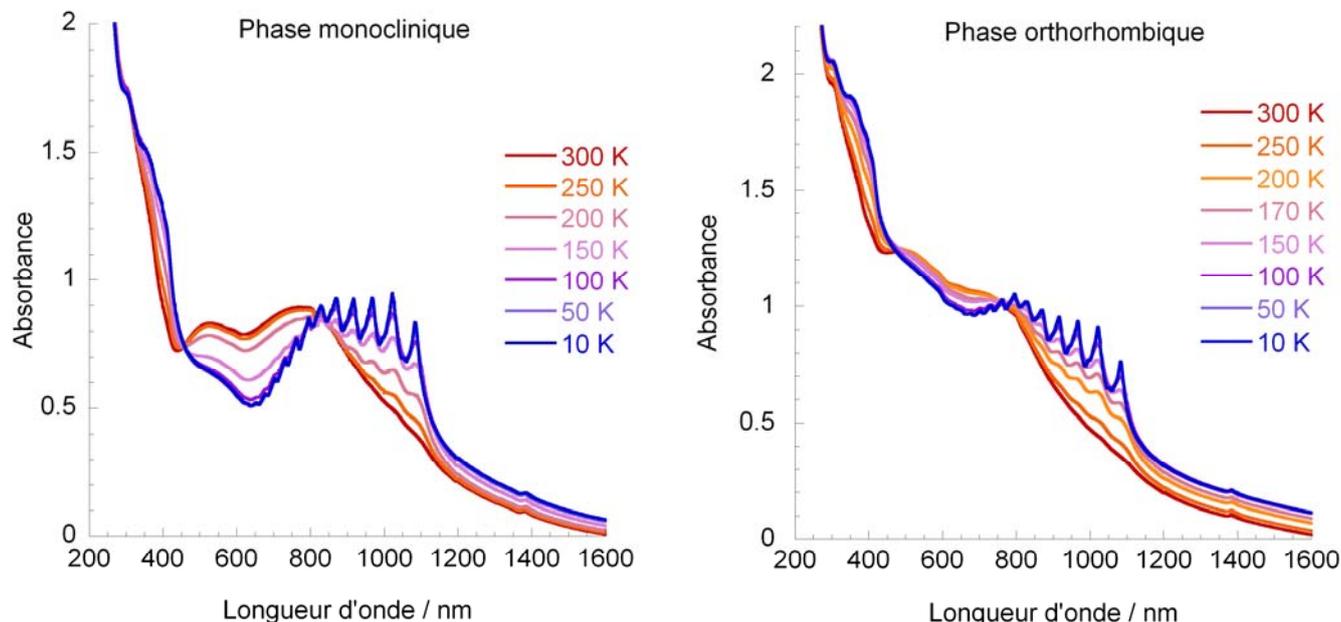


Figure 1 : Spectres d'absorption UV-Visible enregistrés à température variable sur des pastilles KBr contenant le composé  $[(TPA)Fe^{III}(TCC)]PF_6$  sous sa forme monoclinique (à gauche) et orthorhombique (à droite).

Dans les 2 phases, l'absorbance diminue à 480 et 600 nm lors de la transition HS  $\rightarrow$  BS. Ce résultat est a priori cohérent avec les mesures en lumière polarisée sur le polymorphe orthorhombique mais pas sur le composé monoclinique pour lequel l'absorbance en lumière polarisée selon a à 600 nm augmente quand la température diminue. En fait, il n'y a pas de lien évident entre l'absorption en lumière polarisée et les spectres sur poudre cristalline dispersée dans KBr car :

- L'étude en lumière polarisée sonde une orientation particulière des molécules dans le cristal, alors que l'étude sur poudre sonde de manière équiprobable toutes les orientations possibles de molécules.
- L'étude en lumière polarisée a été effectuée selon la polarisation qui est la moins absorbée. Sur poudre, on va donc voir majoritairement la contribution complémentaire.

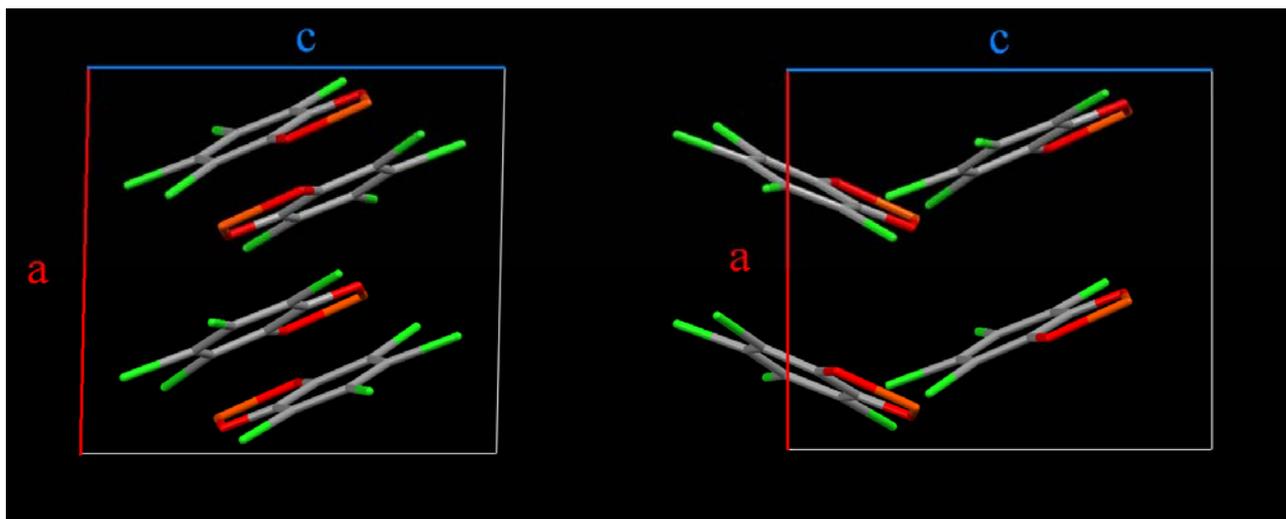
Il est donc difficile d'obtenir des informations sur les spectres en lumière polarisée selon l'axe a à partir des spectres d'absorptions réalisés sur les poudres cristallines. Il faut noter que ce fort effet dichroïque est très avantageux pour les mesures résolues en temps. En effet, il

## Chapitre 2

permet, en choisissant la polarisation de la lumière selon l'axe  $a$  d'avoir une faible absorption et donc :

- De pouvoir effectuer des mesures optiques en transmission.
- De pouvoir exciter efficacement le composé en volume grâce à la bonne pénétration de cette lumière polarisée dans le solide.

La faible absorption de la lumière observée selon l'axe cristallographique  $a$  peut s'expliquer par l'orientation relative des ligands tétrachlorocatécholates par rapport à cet axe. En effet, l'analyse des structures montre que ces ligands sont contenus dans des plans quasi-perpendiculaires à cet axe (voir Figure 2). Or, on peut raisonnablement penser que le moment dipolaire électrique de transition LMCT du cation  $[(\text{TPA})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TCC})]^+$  est orienté selon l'axe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -ligand catécholate. L'interaction entre le moment de transition et le champ électrique de l'onde lumineuse orienté selon l'axe cristallographique  $a$  est donc faible car ces 2 vecteurs sont alors quasi perpendiculaires (et donc le produit scalaire  $\vec{\mu} \cdot \vec{E}$  possède une valeur relativement faible).



*Figure 2 : Projections dans le plan  $ac$  (axe vertical  $a$ ) des structures HS de la phase monoclinique (à gauche) et orthorhombique (à droite) du composé  $[\text{Fe}(\text{TPA})(\text{TCC})]\text{PF}_6$  (C en gris, Cl en vert, Fe en orange et O en rouge). Le ligand TPA et les anions  $\text{PF}_6^-$  sont omis pour plus de clareté.*

Les différentes propriétés d'absorption des deux polymorphes en lumière polarisée selon l'axe  $a$  peuvent avoir deux origines :

- Une nature moléculaire des cations  $[(\text{TPA})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TCC})]^+$  différente entre les 2 polymorphes.

- Un effet de l'empilement cristallin qui fait que les cations  $[(TPA)Fe^{III}(TCC)]^+$  n'ont pas exactement la même orientation par rapport à l'axe de la lumière polarisée et qui peut affecter la structure de bandes des deux polymorphes.

Des mesures de spectroscopie RPE sur poudre ont mis en évidence de légères différences entre les 2 polymorphes dans les spectres du complexe dans l'état BS. Cependant, celles-ci restent faibles, de même que les différences entre les propriétés magnétiques des 2 systèmes, et peuvent difficilement expliquer les comportements spécifiques observés lors des mesures d'absorption en lumière polarisée. Il est donc plus probable que ces changements soient liés aux différences entre les empilements cristallins mis en évidence dans la Figure 2.

### I.1.2. Mesures résolues en temps.

Les premières mesures résolues en temps ont été effectuées sur le polymorphe monoclinique.<sup>5</sup> Deux types de techniques expérimentales ont été utilisées :

- Des mesures optiques pompe-sonde femtoseconde : dans ces mesures, le composé est excité par un pulse Laser ultra-court (de l'ordre de 100 fs) appelé pompe, afin d'engendrer la transition BS  $\rightarrow$  HS photo-induite. Un second pulse Laser appelé sonde vient sonder l'échantillon après un temps déterminé. Ce pulse permet d'observer les éventuels changements dans l'absorbance de l'échantillon engendrés par la pompe. En réglant le décalage temporel entre pompe et sonde, on peut observer l'évolution de l'absorption du composé après excitation en fonction du temps sur une échelle allant de 100 fs à plusieurs dizaines de ps. La longueur d'onde de pompe est choisie dans les bandes d'absorption BS du composé, à savoir 800 nm. Comme l'absorbance du composé dépend de son état de spin, les longueurs d'onde de sonde utilisées sont choisies dans des zones où l'absorption varie beaucoup en fonction de l'état de spin (480 et 600 nm, comme mis en évidence par les mesures à température variable en lumière polarisée selon l'axe a).

- Des mesures de diffraction des rayons X résolues en temps : La méthode utilisée est une méthode pompe-sonde analogue à la précédente. Le composé est excité par un pulse Laser femtoseconde à 800 nm. Il est cette fois sondé par un pulse picoseconde de rayons X. On peut alors explorer les conséquences structurales de l'excitation lumineuse (évolution des distances métal-ligand, des paramètres de maille...) en fonction du temps.

L'étude complète effectuée sur le polymorphe monoclinique par ces 2 méthodes a permis de dégager les résultats suivants : La photo-excitation dans une bande associée aux transitions LMCT conduit à la conversion partielle BS  $\rightarrow$  HS à l'échelle de la ps. Ce résultat est

## Chapitre 2

confirmé par des mesures optiques (changement de DO dû au changement de spin) et de diffraction des rayons X (augmentation des distances métal-ligand) résolues en temps. Ce processus ultra-rapide est de nature moléculaire mais, puisqu'on étudie ici des molécules au sein d'un cristal et non en solution, des processus mettant en jeu le réseau sont caractérisés à la suite de celui-ci. Ainsi, on observe une augmentation du volume et des paramètres de maille à l'échelle de la nanoseconde. Cette observation correspond à l'évolution du réseau qui doit accommoder les changements de distance métal-ligand photo-induits. On observe ensuite des phénomènes de diffusion de chaleur dans le matériau qui induisent une augmentation de température et une conversion de spin additionnelle à l'échelle microseconde. Ce phénomène est lié à la dispersion de l'énergie apportée par le pulse Laser dans le solide. Enfin, le système retourne à l'équilibre à l'échelle de la milliseconde, ce qui permet l'utilisation de mesures stroboscopiques (voir précédemment). L'ensemble des processus observés est résumé dans le schéma présenté Figure 3.

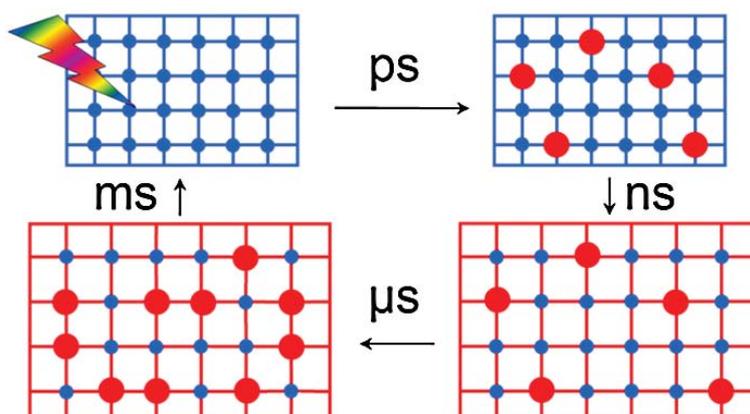


Figure 3 : Evolution schématique de la dynamique du cristal avec la photo-conversion  $BS \rightarrow HS$  à l'échelle  $ps$  suivie de l'accommodation de la perturbation par le réseau à l'échelle  $ns$ , de la diffusion thermique à l'échelle  $\mu s$  et du retour à l'équilibre à l'échelle  $ms$ .<sup>5</sup>

Après la caractérisation de la transition photo-induite dans le polymorphe monoclinique, l'étude s'est orientée vers l'utilisation du polymorphe orthorhombique. Les résultats obtenus par mesures optiques pompe-sonde femtosecondes ainsi que le montage expérimental utilisé à Rennes pour réaliser ces mesures sont présentés dans l'article suivant :

## Effet LIESST : Photo-excitation et relaxations à l'état solide

Moisan N., Servol M., Lorenc M., Tissot A., Boillot M.-L., Cailleau H., Koshihara S.-Y.,  
Collet E., C. R. Chimie (2008). 11, 1235-1240

## Chapitre 2

Moisan N., Servol M., Lorenc M., Tissot A., Boillot M.-L., Cailleau H., Koshihara S.-Y.,  
Collet E., C. R. Chimie (2008). 11, 1235-1240

## Effet LIESST : Photo-excitation et relaxations à l'état solide

Moisan N., Servol M., Lorenc M., Tissot A., Boillot M.-L., Cailleau H., Koshihara S.-Y.,  
Collet E., C. R. Chimie (2008). 11, 1235-1240

## Chapitre 2

Moisan N., Servol M., Lorenc M., Tissot A., Boillot M.-L., Cailleau H., Koshihara S.-Y.,  
Collet E., C. R. Chimie (2008). 11, 1235-1240

Moisan N., Servol M., Lorenc M., Tissot A., Boillot M.-L., Cailleau H., Koshihara S.-Y.,  
Collet E., C. R. Chimie (2008). 11, 1235-1240

## Chapitre 2

L'étude de ce composé a donc permis de dégager de nombreuses informations concernant la photo-commutation d'un composé à conversion de spin à l'état solide. En particulier, des étapes caractéristiques de l'état solide telles que l'accommodation de l'effet de la transition par le réseau et la diffusion de la chaleur résiduelle dans le cristal ont pu être caractérisés.

Un résultat important de cette étude est qu'il a pu être montré qu'un photon induisait la conversion d'environ un complexe de l'état BS vers l'état HS. Or, à l'état solide, on aurait pu s'attendre à des processus collectifs de transition analogues au mécanisme de type « domino » évoqué au chapitre 1 pour des matériaux à transition de phase métal-isolant.<sup>6</sup> La caractéristique de ce dernier est l'existence d'un effet coopératif permettant à un photon de convertir jusqu'à plusieurs centaines de molécules. L'absence de ce type d'observation dans notre étude est probablement due au caractère faiblement coopératif de la transition thermo-induite du composé. Ainsi, afin de poursuivre l'étude des mécanismes de photo-conversion de composés à transition de spin à l'état solide, nous nous sommes intéressés à la recherche d'autres systèmes étudiables par les techniques pompe-sonde et possédant une transition de spin thermo-induite plus coopérative.

## I.2. Vers l'étude de systèmes à transition plus coopérative.

### I.2.1. Caractérisation d'un matériau à l'état cristallin.

#### I.2.1.1. Choix du système étudié.

Peu de complexes de Fe(III) possèdent une transition coopérative avec hystérèse thermique, du fait de la plus faible réorganisation structurale lors de la transition par rapport aux complexes de Fe(II). De plus, pour certains exemples de composés de Fe(III) présentant des transitions coopératives, il est extrêmement difficile de préparer des monocristaux, condition nécessaire pour les études à l'état solide. Une famille de composés déjà décrits dans la littérature semble prometteuse pour obtenir des systèmes cristallins possédant une transition coopérative : il s'agit des complexes de formule générale  $[Fe(R-SalEen)_2]X$  où X est un anion (voir Figure 4).

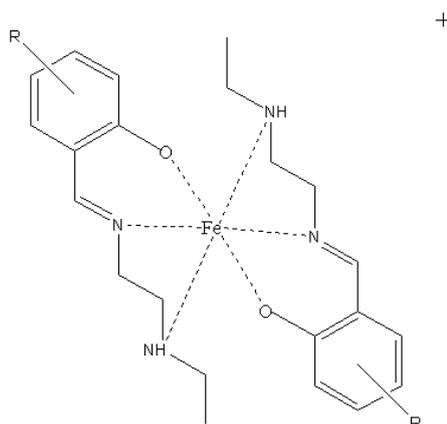


Figure 4 : Schéma du cation  $[Fe(R-SalEen)_2]^+$ .

Hendrickson et al. ont étudié ces systèmes avec un groupement méthoxy en position 3 sur le cycle aromatique et différents anions.<sup>7</sup> Les complexes avec des anions nitrate ( $NO_3^-$ ) et hexafluorophosphate ( $PF_6^-$ ) ont été synthétisés au laboratoire et obtenus sous forme de monocristaux. Leurs propriétés magnétiques sont cohérentes avec celles reportées par Hendrickson et al. et sont présentées à la Figure 5.

Le composé  $[Fe(3OMe-SalEen)_2]NO_3$  présente une transition thermo-induite graduelle (étalée entre 250 et plus de 400 K) centrée autour de  $T_{1/2} = 350$  K. Ce composé semble donc peu intéressant, au contraire du système  $[Fe(3OMe-SalEen)_2]PF_6$  qui présente lui une transition abrupte avec apparition d'une hystérèse thermique large d'environ 2 K ( $T_{1/2}^\downarrow = 161$  K et

## Chapitre 2

$T_{1/2}^{\uparrow} = 163$  K). Ce résultat est cohérent avec l'étude détaillée de ce composé par calorimétrie adiabatique réalisée par Hendrickson et al.<sup>8</sup>

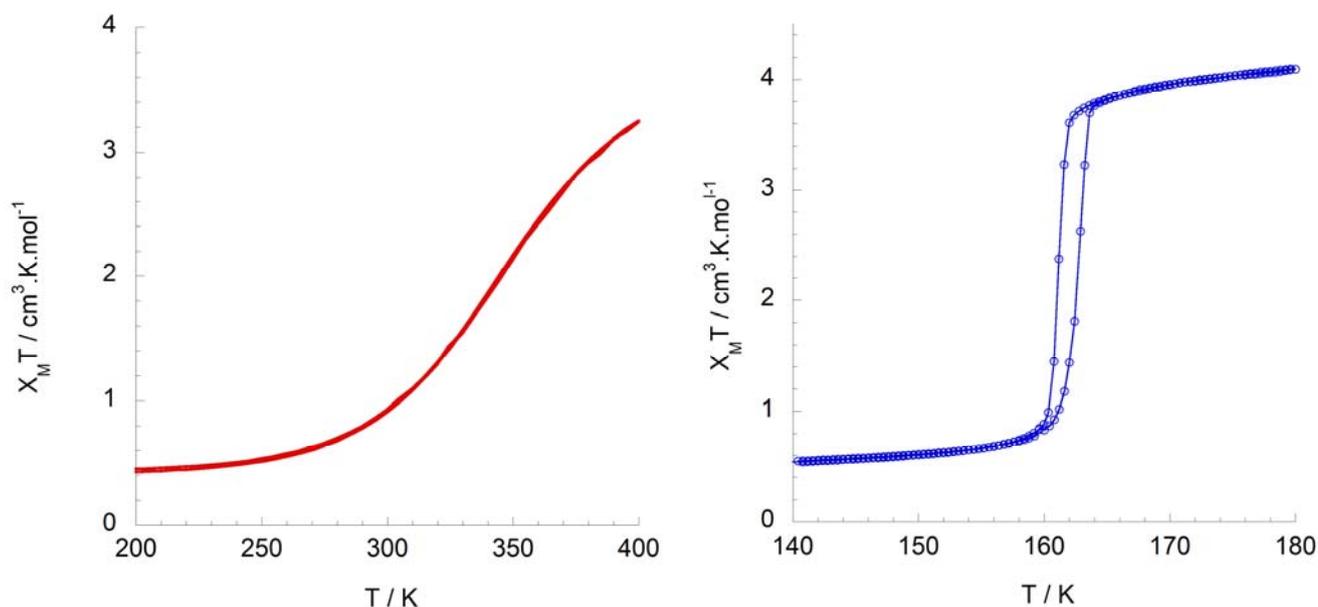


Figure 5 : Propriétés magnétiques des composés  $[\text{Fe}(\text{3OMe-SalEen})_2]\text{NO}_3$  (balayage à 2 K / min, à gauche) et  $[\text{Fe}(\text{3OMe-SalEen})_2]\text{PF}_6$  (balayage à 0.2 K / min, à droite).

Plus récemment, Turanov et al. ont préparé et étudié par spectroscopie RPE des composés analogues avec le groupement méthoxy en position 4.<sup>9</sup> La synthèse de ces composés à l'état monocristallin a été effectuée et leurs propriétés magnétiques sont présentées dans la Figure 6. Le composé  $[\text{Fe}(\text{4OMe-SalEen})_2]\text{PF}_6$  présente une transition graduelle centrée vers  $T_{1/2} = 217$  K. Au contraire, le composé  $[\text{Fe}(\text{4OMe-SalEen})_2]\text{NO}_3$  présente une transition coopérative à basse température avec une hystérèse thermique large de 5.5 K ( $T_{1/2}^{\downarrow} = 75.5$  K et  $T_{1/2}^{\uparrow} = 81$  K). Ces résultats sont globalement cohérents avec les courbes de transition extraites des mesures RPE à température variable par Turanov et al. On note cependant un décalage des températures de transition par rapport à nos mesures, probablement dû à la difficulté d'une thermalisation précise dans le spectromètre RPE.

Pour le composé  $[\text{Fe}(\text{4OMe-SalEen})_2]\text{NO}_3$ , on peut piéger l'état HS métastable à 10 K par trempe thermique. Le piégeage au sein du SQUID est quantitatif et, en réchauffant l'échantillon à 0.3 K / min, on obtient une température de relaxation de  $T_{\text{relax}} = 34.5$  K. Ce résultat indique la relativement faible durée de vie des états HS métastables dans ces composés, même pour cet exemple où la transition thermo-induite a lieu à basse température.

## Effet LIESST : Photo-excitation et relaxations à l'état solide

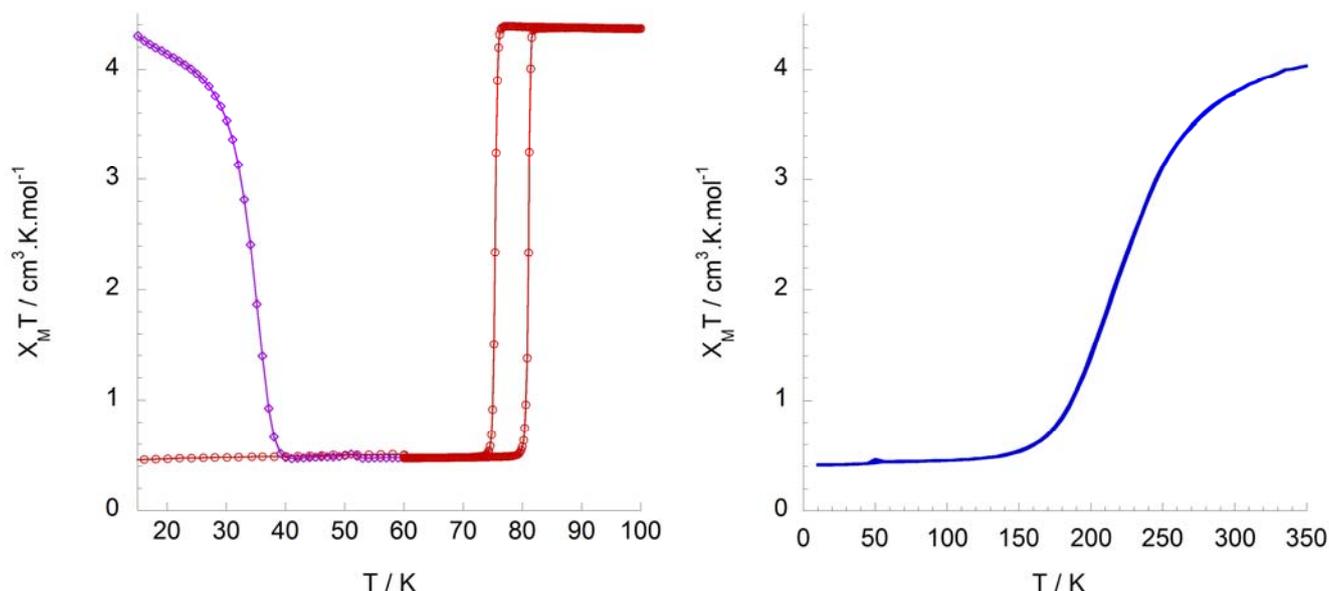


Figure 6 : Propriétés magnétiques des composés  $[\text{Fe}(\text{4OMe-SalEen})_2]\text{NO}_3$  (en rouge, balayage à  $0.1 \text{ K/min}$  et en violet, balayage à  $0.3 \text{ K/min}$  après trempe thermique à  $10\text{K}$ , à gauche) et  $[\text{Fe}(\text{4OMe-SalEen})_2]\text{PF}_6$  (balayage à  $2 \text{ K/min}$ , à droite).

Par ailleurs, aucun effet LIESST n'a pu être mis en évidence par mesure magnétique sur les 4 composés étudiés. Ces résultats laissent penser que la relaxation de l'état HS photo-induit vers l'état BS stable est rapide, ce qui est une condition nécessaire pour les études résolues en temps.

La préparation de cette famille de composés conduit à l'obtention de 2 systèmes présentant une transition thermo-induite coopérative et donc potentiellement intéressants pour la poursuite de l'étude des transitions photo-induites résolues en temps. Le composé choisi est le  $[\text{Fe}(\text{3OMe-SalEen})_2]\text{PF}_6$  car il présente une transition à plus haute température et est donc expérimentalement plus facile à étudier. Nous allons maintenant nous intéresser à la caractérisation plus détaillée de ce système.

### I.2.1.2. Etude du composé $[\text{Fe}(\text{3OMe-SalEen})_2]\text{PF}_6$ .

#### I.2.1.2.1. Etude structurale.

La structure de ce composé a été résolue à 300, 200 et 120 K, en collaboration avec L. Toupet de l'Institut de Physique de Rennes. Les principaux paramètres structuraux sont résumés dans le tableau ci-dessous. Les structures réalisées à 300 et 200 K correspondent à l'état HS et celle réalisée à 120 K à l'état BS. On note des différences entre les structures HS et BS caractéristiques d'un ion Fe(III) à savoir (voir tableau suivant) :

## Chapitre 2

- Un allongement des distances moyennes Métal-Ligand d'environ 0.13 Å lors de la transition BS → HS.
- Une distorsion de la sphère de coordination par rapport à l'octaèdre plus importante dans l'état HS.
- Une augmentation du volume de maille lors de la transition BS → HS.

Après l'étude de la sphère de coordination des espèces BS et HS, nous nous sommes intéressés à la caractérisation des interactions intermoléculaires au sein du solide. On observe que le complexe s'arrange sous forme de dimères dans lesquels une forte interaction de type  $\pi$  relie un ligand de chacun des complexes. La distance entre les 2 cycles aromatiques mis en jeu dans cette interaction est de 3.348 Å dans l'état BS (120 K) et de 3.445 Å dans l'état HS (200 K), ce qui correspond à une interaction forte (voir Figure 7).

Température	120 K	200 K	300 K
Groupe d'espace	P -1	P -1	P -1
a / Å	10.2970 (10)	10.3140 (10)	10.4850 (10)
b / Å	10.716 (2)	10.8755 (8)	11.015 (9)
c / Å	13.955 (2)	14.0270 (10)	14.280 (10)
$\alpha$ / °	72.220 (10)	74.896 (6)	74.61(9)
$\beta$ / °	70.450 (10)	69.384 (8)	69.29 (9)
$\gamma$ / °	74.130 (10)	75.921 (7)	75.29 (7)
V / Å <sup>3</sup>	1356.35	1401.65	1463.73
Z	2	2	2
R / %	3.84	4.14	6.17
<Fe-L> / Å <sup>(1)</sup>	1.949	2.076	2.095
$\Sigma$ / ° <sup>(2)</sup>	50.95	111.8	131.2

(1) moyenne des distances Fe-L pour les 4 N et 2 O coordonnés au Fe<sup>III</sup>.

(2)  $\Sigma$  est égal à la somme des valeurs absolues de la différence par rapport à 90° des 12 angles L-Fe-L en cis (L = N ou O).

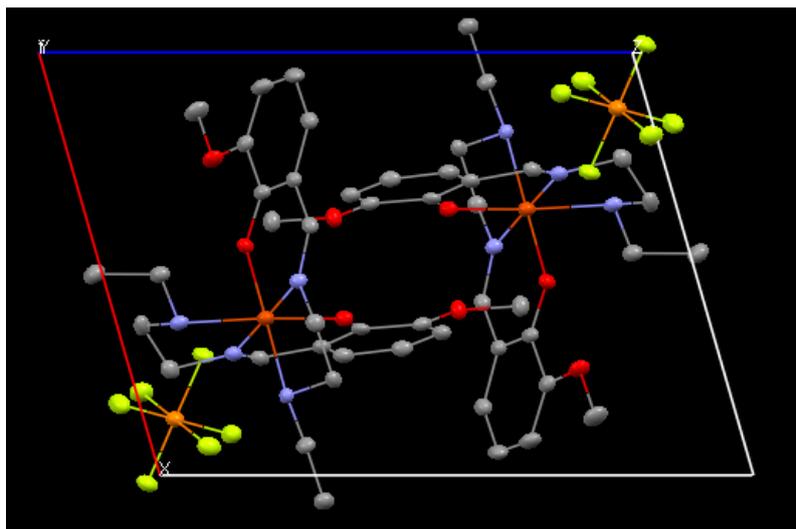


Figure 7 : Projection selon l'axe cristallographique  $b$  de la maille élémentaire du composé  $[Fe(3OMe-SalEen)_2]PF_6$  dans son état BS, mettant en évidence l'interaction de type  $\pi$  entre les deux complexes.

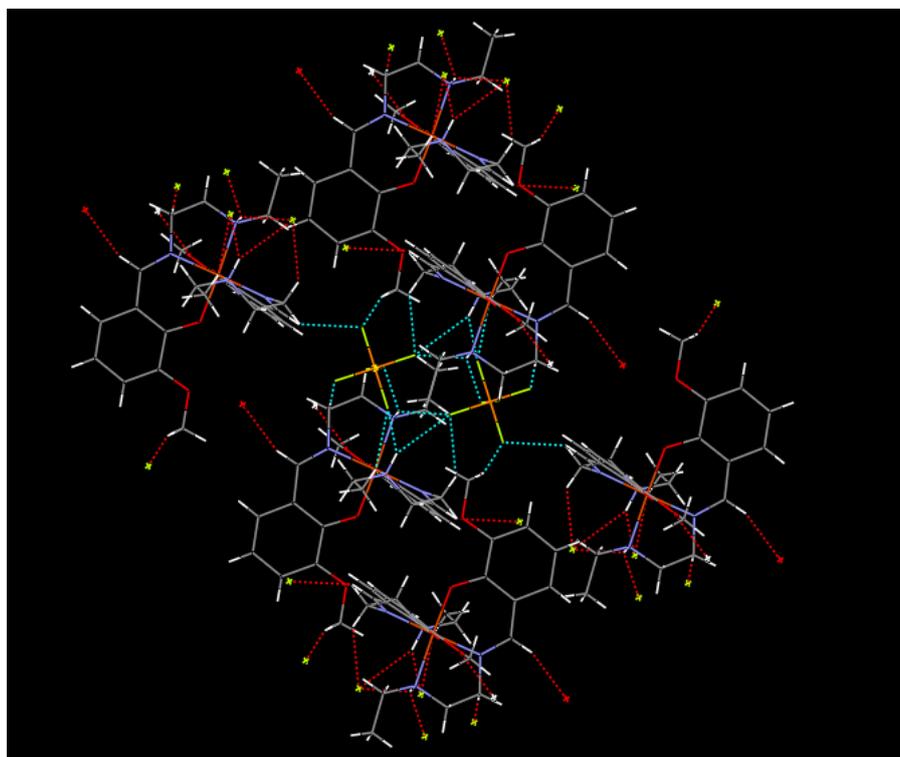


Figure 8 : Mise en évidence des interactions intermoléculaires mettant en jeu les anions  $PF_6^-$  et les complexes au sein de la structure (pointillés bleus).

Les complexes s'assemblent par paires au sein d'un réseau tridimensionnel via de nombreuses interactions intermoléculaires, mettant en jeu notamment les anions  $PF_6^-$ . Ces anions sont présents au sein de la structure sous forme de paires (les atomes de phosphore sont distants de 4.672 Å à 120 K au sein de celles-ci). Chaque paire est en interaction avec 6 complexes différents, comme le montre la Figure 8. Chacun de ces complexes est également engagé dans

## Chapitre 2

une interaction de type  $\pi$  avec un complexe voisin (non représenté dans la Figure 8), comme décrit précédemment.

L'étude de la structure cristalline de ce composé met donc en évidence des interactions intermoléculaires fortes, notamment de type  $\pi$ , pouvant expliquer la coopérativité de la transition thermo-induite.

Par ailleurs, une étude de l'évolution des paramètres de maille en fonction de la température a été réalisée. Les principaux résultats sont présentés Figure 9. On note, lors de la variation de température, une évolution discontinue de l'ensemble des paramètres de maille du cristal ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) ainsi qu'un changement du volume de maille. Ces changements sont associés à la transition BS  $\rightarrow$  HS lors de la montée en température (HS  $\rightarrow$  BS lors de la descente), qui s'accompagne d'une augmentation (diminution) du volume de maille d'environ  $23 \text{ \AA}^3$  par unité formulaire. Ce changement de volume de maille est directement relié à l'augmentation de la distance métal-ligand lors de la transition BS  $\rightarrow$  HS. On observe également une augmentation continue du volume de maille sur toute la gamme de température balayée, caractéristique de la dilatation thermique du solide.

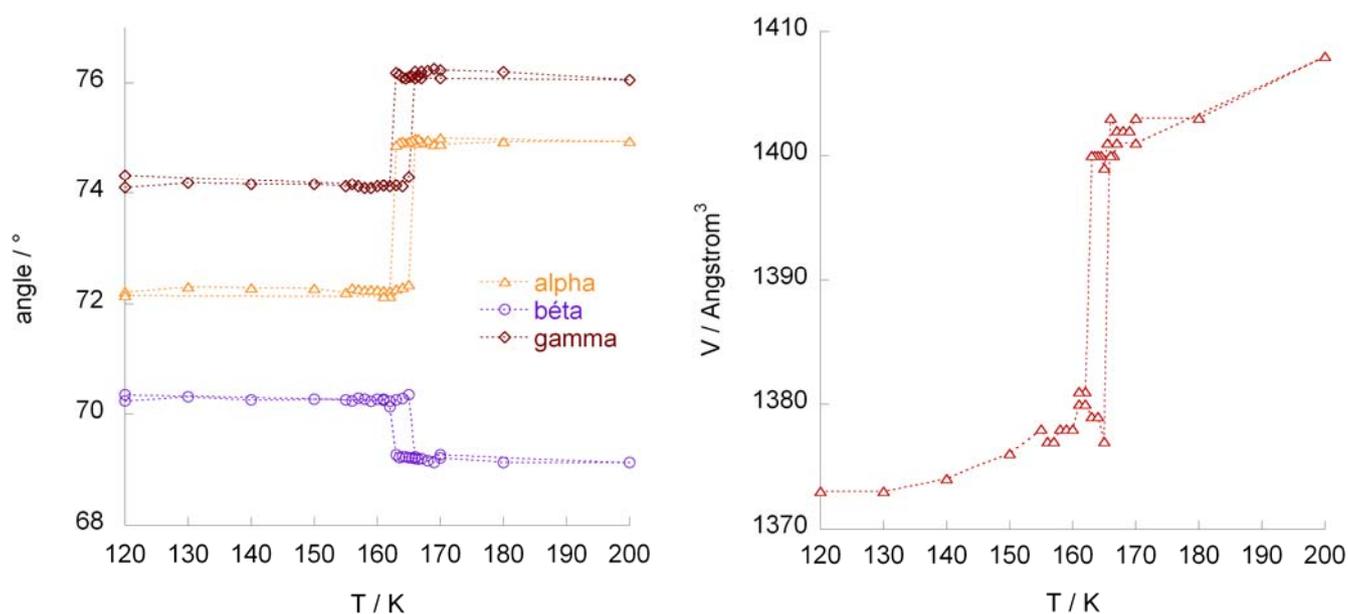


Figure 9 : Evolution des angles  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  en fonction de la température (à gauche). Evolution du volume de maille en fonction de la température (à droite).

L'évolution des paramètres de maille laisse apparaître une hystérèse thermique ( $T_{1/2}^{\downarrow} = 165.5 \text{ K}$  et  $T_{1/2}^{\uparrow} = 162.5 \text{ K}$ ). Ces mesures sont bien cohérentes avec les mesures magnétiques. La boucle d'hystérèse est ici légèrement plus large (3 K au lieu de 1.5 K)

malgré une vitesse de balayage thermique plus faible (0.1 K/min). Ce résultat peut s'expliquer par le fait que la mesure cristallographique est réalisée sur un cristal unique alors que la mesure magnétique est réalisée sur un ensemble de cristaux réduits en taille et donne donc un résultat moyenné.

#### I.2.1.2.2. Etude par spectroscopie Raman.

La poudre cristalline du composé a été étudiée par spectroscopie Raman à température variable en collaboration avec l'équipe du Dr. Bousseksou au Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse. Les spectres obtenus sont présentés dans la Figure 10.

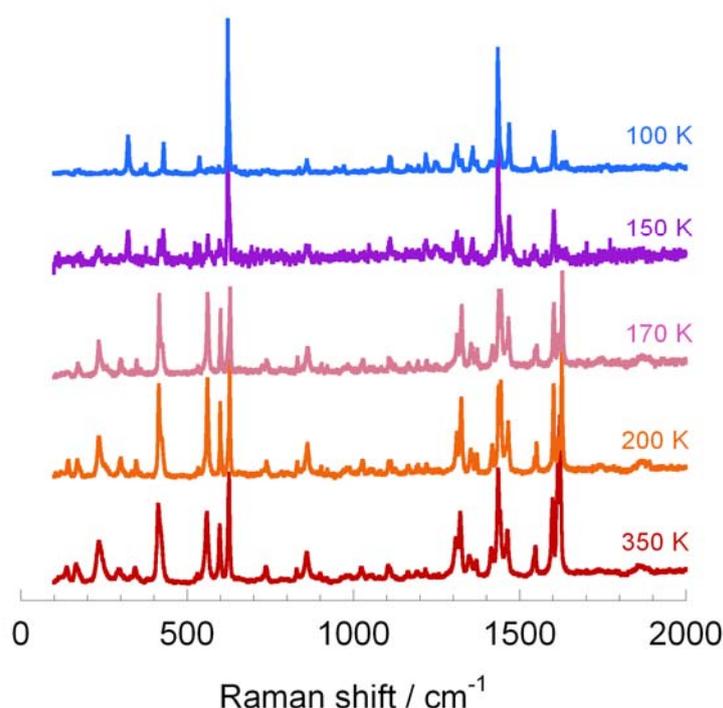


Figure 10 : Spectres Raman à température variable du composé  $[Fe(3OMe-SalEen)_2]PF_6$ .

Les spectres Raman ont été mesurés avec une longueur d'onde excitatrice de 532 nm. Les spectres enregistrés à 350, 200 et 170 K sont similaires et caractéristiques de l'état HS. Lors du passage entre 170 et 150 K, on note des changements drastiques dans les spectres Raman. En particulier, dans le domaine des vibrations à basse fréquence, les bandes à 562, 601 et 628  $cm^{-1}$  disparaissent et une bande intense à 623  $cm^{-1}$  apparaît. On note également de nombreux changements à plus haute énergie, par exemple dans le domaine des vibrations C=N vers 1600  $cm^{-1}$ . Ces changements sont caractéristiques de la transition HS  $\rightarrow$  BS qui a lieu à environ 160 K. On peut noter que pour réaliser le spectre à 150 K, il est nécessaire de

## Chapitre 2

diminuer l'intensité du faisceau Laser utilisé dans le spectromètre Raman, afin d'éviter un effet de chauffage qui conduit à l'observation d'un spectre HS à 150 K.

La spectroscopie Raman est donc un outil de choix pour caractériser notre composé et suivre sa transition thermo-induite. Elle sera utilisée par la suite pour caractériser les nanoparticules préparées à partir de ce complexe (voir chapitre 5).

### I.2.1.2.3. Spectroscopie UV-Visible à température variable.

Le composé a été étudié par spectroscopie UV-Visible sur solide à température variable. Pour cette étude, le composé est dispersé dans une pastille de KBr (voir Figure 11).

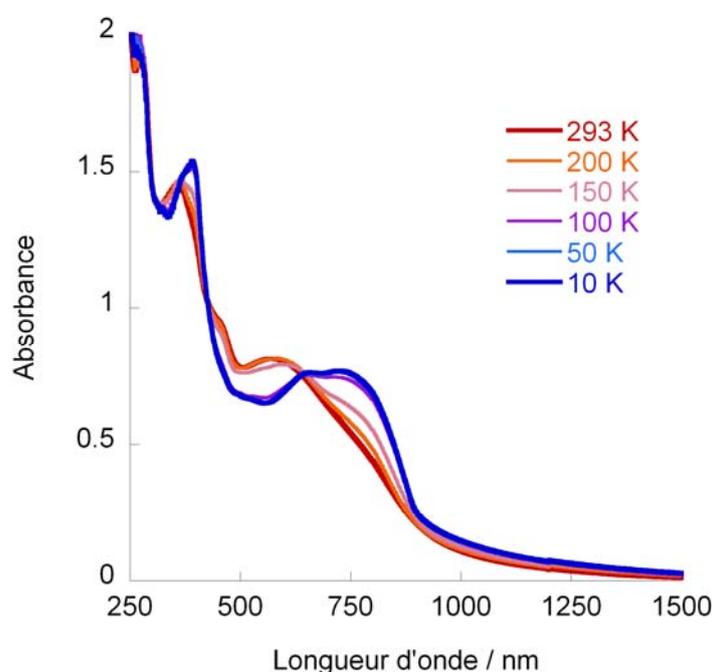


Figure 11 : Spectres UV-Visible à température variable enregistrés pour le composé  $[Fe(3OMe-SalEen)_2]PF_6$  dispersé dans KBr.

A température ambiante, le spectre est composé d'une bande LMCT caractéristique de l'état HS centrée vers 570 nm et de bandes à plus hautes énergies. Lorsque la température diminue, la bande LMCT à 570 nm disparaît et une bande LMCT caractéristique de l'état BS et centrée vers 725 nm (épaule à 655 nm) apparaît. Cette conversion HS  $\rightarrow$  BS s'observe majoritairement entre 150 et 100 K, ce qui correspond à une température de transition inférieure à celle obtenue par mesures magnétiques. Ceci peut s'expliquer par une thermalisation imparfaite et / ou inhomogène dans le cryostat ainsi que par l'effet de pastillage sur le composé. En effet, Hendrickson et al. ont montré un effet important du broyage sur la transition thermo-induite de ce composé qui est alors déplacée vers les basses

températures.<sup>10</sup> L'apparition d'une fraction HS résiduelle à basse température a également été mise en évidence lors du broyage du composé.

Ces mesures de spectroscopie UV-Visible permettent de suggérer des conditions d'irradiation adéquates pour la photo-excitation du composé BS. Ainsi, par la suite, le composé sera irradié dans la gamme de longueur d'onde où la bande LMCT BS contribue majoritairement au spectre d'absorption, c'est-à-dire entre 650 et 900 nm environ.

Après avoir présenté le matériau choisi pour les futures mesures résolues en temps et la caractérisation de ses propriétés physiques, nous allons voir les premiers résultats obtenus par mesures optiques résolues en temps.

### I.2.2. Mesures résolues en temps.

Une condition préliminaire à la réalisation de mesures optiques pompe-sonde est la possibilité de détecter le changement de spin en mesurant l'absorbance en lumière polarisée sur un monocristal. Des mesures de transmittance à température variable avec une lumière polarisée selon l'axe *a* du cristal ont été effectuées avec une longueur d'onde de sonde de 750 nm. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 12.

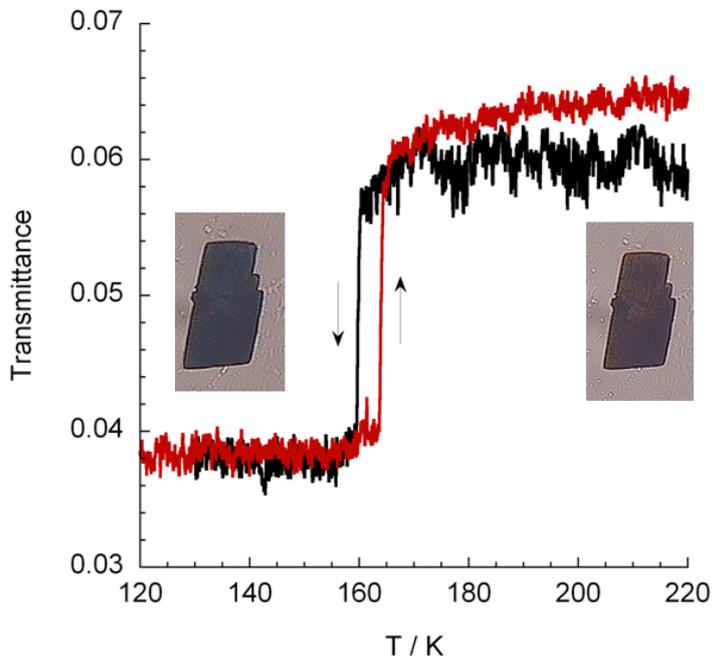


Figure 12 : Evolution de la transmittance à 750 nm en fonction de la température sur un monocristal de  $[Fe(3OMe-SalEen)_2]PF_6$  (lumière polarisée selon *a*). Images par microscopie optique du changement de couleur associé à la transition de spin.

On observe un net changement de transmittance à 750 nm lors de la transition de spin, à la température attendue. Ce résultat indique que cette longueur d'onde peut être utilisée pour

## Chapitre 2

sonder l'état de spin de l'échantillon lors de mesures résolues en temps. La longueur d'onde de pompe est choisie dans une bande d'absorption BS afin d'induire la transition photo-induite. Pour favoriser la pénétration de lumière dans le cristal, les mesures ont été faites en excitant le composé à 880 nm, c'est-à-dire dans le pied de la bande d'absorption LMCT BS.

Les premières mesures résolues en temps à l'échelle femtoseconde ont été effectuées à l'aide d'un montage analogue à celui décrit dans l'article précédent. Elles sont réalisées à 150 K, avec une fréquence de répétition de 500 Hz. La longueur d'onde de pompe choisie est de 880 nm et la longueur d'onde de sonde de 750 nm, comme expliqué précédemment. Les pulses laser utilisés ont une largeur de 100 fs. Les résultats préliminaires obtenus aux temps courts sont présentés dans la Figure 13.

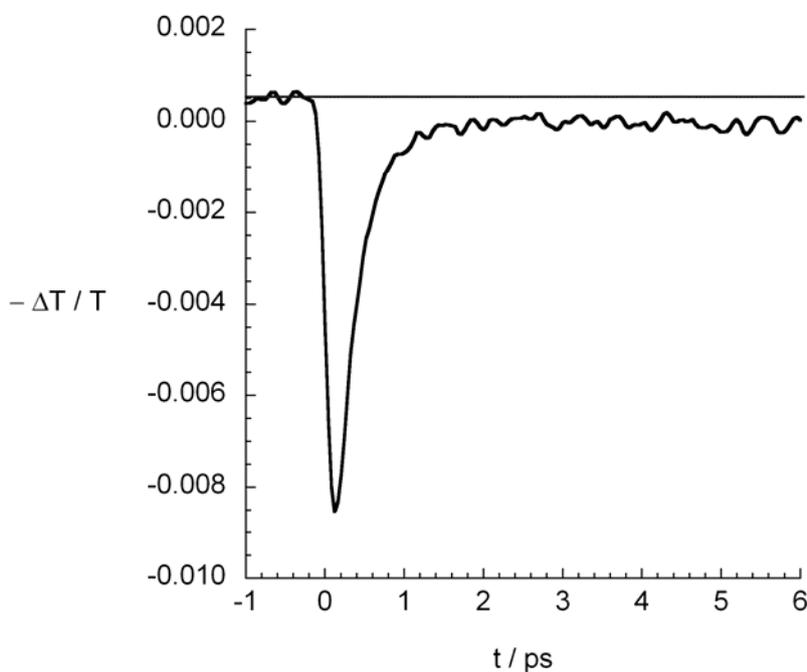


Figure 13 : Variation relative de la transmittance à 750 nm d'un cristal de  $[Fe(3OMe-SalEen)_2]PF_6$  après photo-excitation par un pulse laser de 100 fs à 880 nm (lumière polarisée selon a).

On observe en moins d'une ps une nette augmentation de la transmittance, caractéristique du peuplement d'un état excité Franck-Condon LMCT BS, puis la relaxation vers un état stationnaire à l'échelle de quelques ps. Cet état possède une transmittance supérieure à l'état avant irradiation, ce qui est cohérent avec la formation d'espèces HS photo-induites (voir Figure 12). Les observations effectuées ici sont tout à fait similaires à celles obtenues sur les deux polymorphes du composé  $[Fe(TPA)(TCC)]PF_6$  présentées précédemment. Ce résultat peut s'expliquer par le fait qu'à l'échelle de temps explorée, on sonde uniquement des processus électroniques qui doivent être similaires pour des ions Fe(III) BS. Afin d'étudier

## **Effet LIESST : Photo-excitation et relaxations à l'état solide**

l'influence de la coopérativité sur la transition photo-induite, il est nécessaire d'aller sonder le matériau à des échelles de temps plus longues, au cours desquelles le couplage avec le réseau doit apparaître. Ces mesures sont actuellement en cours de réalisation.

Les mesures résolues en temps préliminaires qui ont été effectuées sur ce composé semblent donc prometteuses. L'étude de l'évolution du matériau par des techniques optiques sur une échelle de temps plus large (allant de la ps à la ms) ainsi que sa caractérisation par des mesures de diffraction résolues en temps sont envisagées, afin de voir si des effets photo-induits collectifs peuvent être mis en évidence avec ce système.

## II. Etude de la relaxation de l'effet LIESST.

Après avoir présenté les résultats concernant l'étude du mécanisme de photo-conversion  $BS \rightarrow HS$  à l'état solide, nous allons nous intéresser à l'étude de la relaxation de l'effet LIESST dans deux systèmes. Le premier est un complexe de Fe(II) à transition de spin de formule  $[Fe(mepy)_3tren](PF_6)_2 \cdot \text{Solvant}$ , dont la forme désolvatée a été largement étudiée dans la littérature. Le second système étudié est un des rares complexes de Fe(III) à présenter un effet LIESST avec une longue durée de vie à basse température, il s'agit du complexe de  $[Fe(pap)_2]PF_6$ .

### II.1. Etude des composés $[Fe(mepy)_3tren](PF_6)_2 \cdot \text{Solvant}$ .

#### II.1.1. Transition thermo-induite.

##### II.1.1.1. Composé non-solvaté : synthèse « classique ».

La synthèse du composé  $[Fe(mepy)_3tren](PF_6)_2$  a été décrite pour la première fois en 1975 par Hoselton et al.<sup>11</sup> Le ligand et le complexe sont schématisés dans la Figure 14. Ce complexe de Fe(II) à ligand hexadente possède une transition de spin modérément coopérative centrée vers 220 K. Le composé analogue cristallisé avec des perchlorates comme anions a été étudié en détail par Seredyuck et al. en 2007.<sup>12</sup>

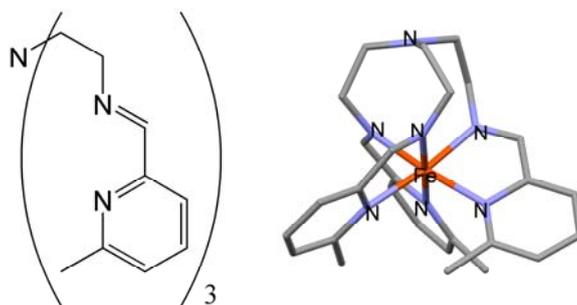


Figure 14 : Schéma du ligand  $(mepy)_3tren$  (à gauche) et du cation  $[Fe(mepy)_3tren]^{2+}$  (à droite).

La synthèse décrite par Hoselton a été reproduite et a abouti à la formation d'une poudre cristalline de  $[Fe(mepy)_3tren](PF_6)_2$  non solvatée. Dans la suite du manuscrit, cette méthode de synthèse sera désignée comme « classique » et le composé sera noté **1**. Les données magnétiques enregistrées sur ce composé sont présentées dans la Figure 15.

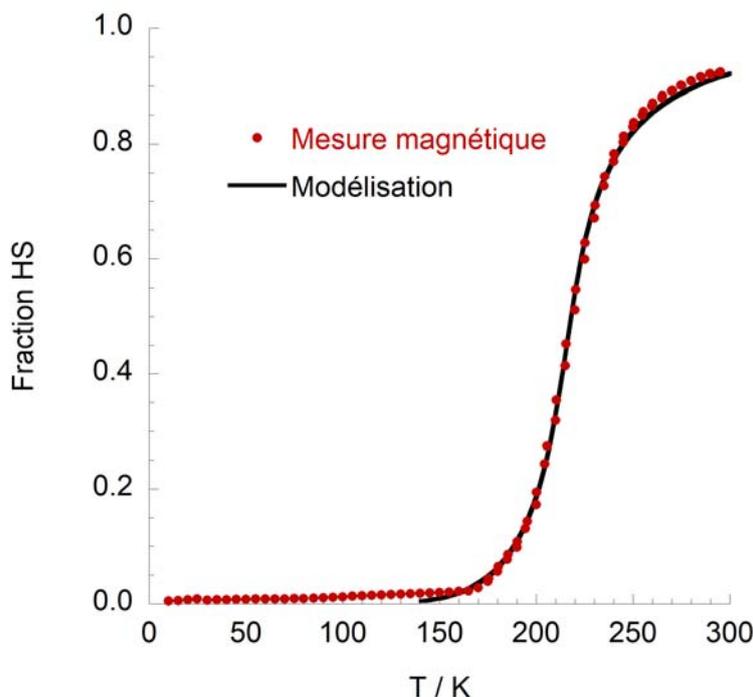


Figure 15 : Evolution pour le composé **1** de la fraction HS en fonction de la température extraite des mesures magnétiques et ajustement des données expérimentales par le modèle de Slichter-Drickamer ( $\Delta H = 10.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ,  $\Delta S = 49 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ,  $\Gamma = 2.50 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ).

Comme attendu, le composé **1** présente une transition complète ( $X_{\text{M}}T(10 \text{ K}) = 0$  et  $X_{\text{M}}T(300 \text{ K}) = 3.62 \text{ cm}^3.\text{K}.\text{mol}^{-1}$ ) modérément coopérative centrée à  $T_{1/2} = 218 \text{ K}$ . La courbe de transition thermo-induite obtenue peut être reproduite de manière satisfaisante à partir du modèle de Slichter-Drickamer. Un ajustement par la méthode des moindres carrés permet d'arriver aux paramètres thermodynamiques suivant :

$$\Delta H = 10.7 \text{ kJ.mol}^{-1}, \Delta S = 49 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} (T_{1/2} = 218 \text{ K}), \Gamma = 2.50 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Ces paramètres sont parfaitement cohérents avec ceux reportés par Seredyuck et al. pour le composé analogue  $[\text{Fe}(\text{mepy})_3\text{tren}](\text{ClO}_4)_2$  :<sup>12</sup>

$$\Delta H = 11.5 \text{ kJ.mol}^{-1}, \Delta S = 49 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} (T_{1/2} = 218 \text{ K}), \Gamma = 2.80 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Afin d'étudier ce composé, diverses recristallisations ont été tentées et elles ont permis la synthèse de nouveaux solvates aux propriétés magnétiques intéressantes.

### II.1.1.2. Composé solvaté obtenu par recristallisation.

La recristallisation par diffusion lente de toluène dans une solution saturée d'acétonitrile contenant le complexe **1** aboutit à l'apparition de plaquettes rouges monocristallines. La formation du composé solvaté  $[\text{Fe}(\text{mepy})_3\text{tren}](\text{PF}_6)_2.\text{Toluène}.\text{CH}_3\text{CN}$ , noté par la suite

## Chapitre 2

composé **2**, est parfaitement caractérisée par analyse élémentaire et thermo-gravimétrie (voir Figure 16).

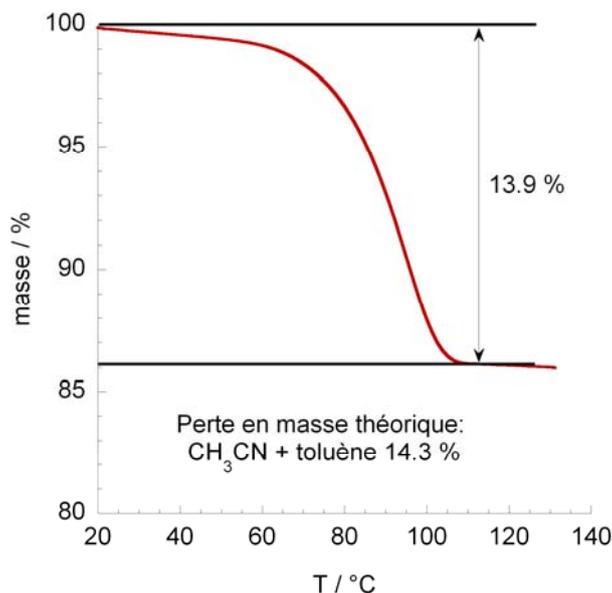


Figure 16 : Analyse thermo-gravimétrique du composé **2**.

L'analyse thermo-gravimétrique montre qu'un chauffage du composé à 120°C entraîne une perte en masse caractéristique de la perte du toluène et de l'acétonitrile initialement présents dans le solide.

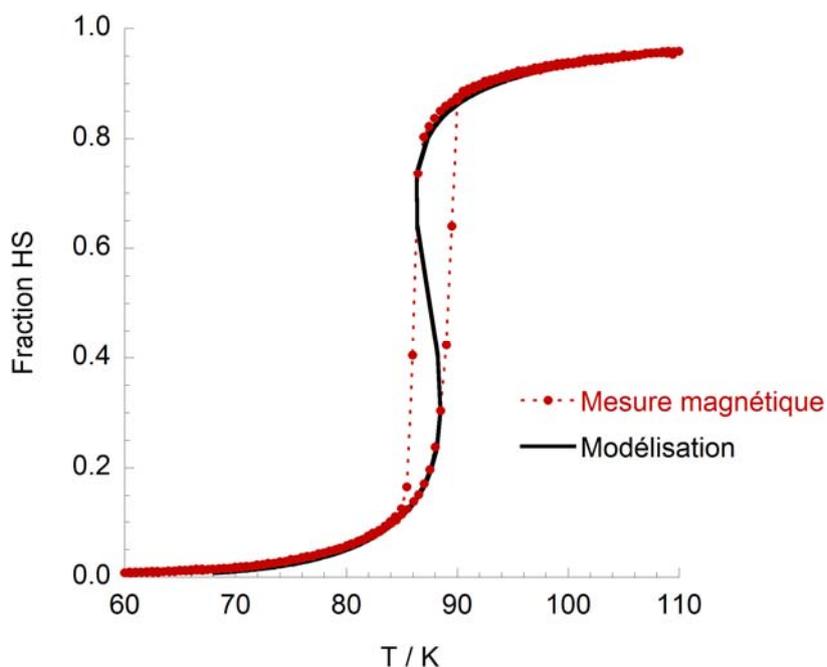


Figure 17 : Evolution de la fraction HS en fonction de la température du composé **2** extraite des mesures magnétiques (balayage à 0.5K/min) et ajustement des données expérimentales par le modèle de Slichter-Drickamer.

## Effet LIESST : Photo-excitation et relaxations à l'état solide

Ce composé a ensuite été caractérisé par une mesure magnétique réalisée sur des cristaux légèrement réduits en taille. Il présente une transition de spin coopérative et complète ( $X_M T(10\text{ K}) = 0.15\text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $X_M T(300\text{ K}) = 3.25\text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) avec l'ouverture d'une boucle d'hystérèse de 3.5 K à basse température ( $T_{1/2\downarrow} = 86.0\text{ K}$  et  $T_{1/2\uparrow} = 89.5\text{ K}$ ) (voir Figure 17).

La transition thermo-induite a été modélisée par le modèle de Slichter-Drickamer et les paramètres thermodynamiques suivants ont été extraits :

$$\Delta H = 5.0\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta S = 57\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} (T_{1/2} = 87.5\text{ K}), \Gamma = 1.70\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La structure du composé a été étudiée à 293, 100 et 10 K en collaboration avec L. Toupet de l'Institut de Physique de Rennes. Les structures déterminées à 293 et 100 K sont caractéristiques d'un complexe de Fe(II) HS en symétrie octaédrique déformée alors que la structure à 10 K est caractéristique de l'état BS. Les principales données structurales sont regroupées dans le tableau ci-dessous et comparées aux structures réalisées sur le composé analogue non solvate  $[\text{Fe}(\text{mepy})_3\text{tren}](\text{ClO}_4)_2$  par Seredyuck et al.<sup>12</sup>

Les modifications de la sphère de coordination sont analogues dans les 2 solides, on observe :

- Une diminution de la moyenne des distances Fe-N de 0.179 Å lors de la transition HS  $\rightarrow$  BS (0.193 Å pour la référence).
- Une diminution du paramètre  $\Sigma$  (défini ci-dessous) de 23.19° lors de la transition HS  $\rightarrow$  BS, qui correspond à une diminution de l'écart de la géométrie à l'octaèdre parfait (23.26° pour la référence).
- Un changement de conformation de l'atome d'azote  $\text{N}_4$ , qui correspond à l'azote de l'amine tertiaire du ligand. Cet atome passe dans les 2 cas d'une géométrie pyramidale dans l'état HS à une géométrie plane dans l'état BS (voir Figure 18).

Les modifications observées au niveau moléculaire lors de la transition de spin sont donc similaires entre les sels de  $\text{PF}_6^-$  et de  $\text{ClO}_4^-$ . Elles sont également tout à fait comparables à celles observées par Seredyuck et al. avec le complexe  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{-mepy})_3\text{tren}](\text{ClO}_4)_2$  où les pyridines du ligand sont substituées par des chaînes aliphatiques à 6 carbones ( $\text{C}_6$ ) afin de former des cristaux liquides.<sup>13</sup>

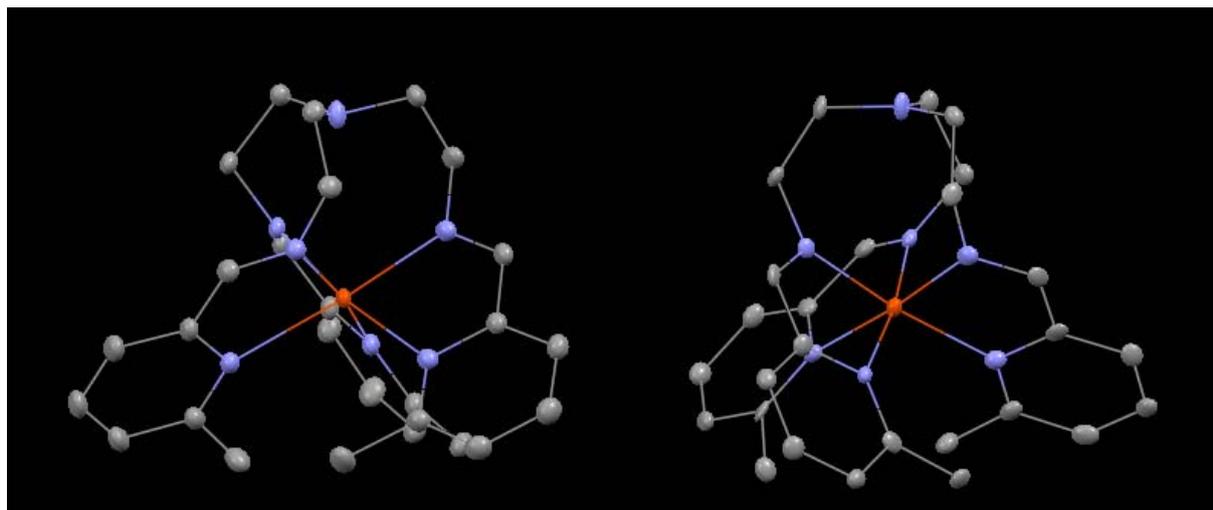
## Chapitre 2

nom du composé	Composé 2			[Fe(mepy) <sub>3</sub> tren](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	
	293	100	10	290	130
Température / K	293	100	10	290	130
Groupe d'espace	P 2 <sub>1</sub> /n	P 2 <sub>1</sub> /n	P 2 <sub>1</sub> /n	P 2 <sub>1</sub> /c	P 2 <sub>1</sub> /c
a / Å	13.4040 (5)	13.3157 (4)	13.0765 (8)	10.5677 (5)	10.1834 (3)
b / Å	17.4684 (6)	16.9676 (6)	16.9570 (10)	19.4022 (7)	19.0720 (5)
c / Å	18.3855 (7)	18.1951 (6)	17.9940 (10)	15.2137 (6)	15.0304 (4)
β / °	101.9340 (10)	103.6200 (10)	104.200 (7)	91.564 (4)	91.467 (3)
V / Å <sup>3</sup>	4211.86	3995.31	3868.05	3118.2	2918.21
Z	4	4	4	4	4
R / %	7.83	3.79	5.16	4.67	3.38
<Fe-N> / Å <sup>(1)</sup>	2,232	2,208	2,029	2,203	2,01
Fe-N <sub>4</sub> / Å <sup>(2)</sup>	3,233	3,253	3,555	3,224	3,519
Σ / ° <sup>(3)</sup>	107	104,89	81,7	108,8	85,54

(1) moyenne des distances Fe-N pour les 6 N coordonnés au Fe.

(2) distance entre Fe et l'atome N de l'amine non coordonnée.

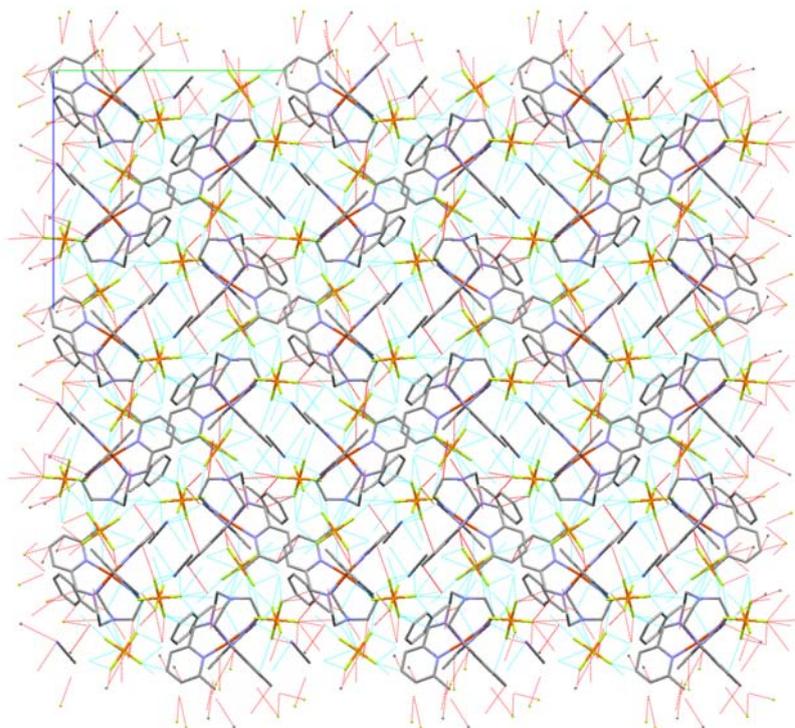
(3) Σ est égal à la somme des valeurs absolues de la différence par rapport à 90° des 12 angles N-Fe-N en cis.



*Figure 18 : Juxtaposition des structures moléculaires HS (100 K, à gauche) et BS (10 K, à droite) du composé 2.*

## Effet LIESST : Photo-excitation et relaxations à l'état solide

Les structures ont également été étudiées d'un point de vue supramoléculaire afin de mettre en évidence d'éventuelles interactions intermoléculaires pouvant être à l'origine de la coopérativité de la transition. Dans les structures BS et HS, on observe de nombreux contacts intermoléculaires, mettant en jeu notamment les anions  $\text{PF}_6^-$ , mis en évidence dans la Figure 19 où l'on voit la projection de l'empilement moléculaire selon l'axe cristallographique a.



*Figure 19 : Projection suivant l'axe cristallographique a de la structure BS à 10 K du composé 2 mettant en évidence les contacts intermoléculaires (les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté).*

Pour chaque cation  $[\text{Fe}(\text{mepy})_3\text{tren}]^{2+}$ , on peut mettre en évidence deux fortes interactions de type  $\pi$  entre un groupement pyridinique du cation et un autre groupement pyridinique issu d'un cation voisin. Ces interactions aboutissent à la formation de chaînes de cations selon l'axe cristallographique b (voir Figure 20). La distance entre les 2 noyaux aromatiques est de 3.374 Å (interaction A) et de 3.426 Å (interaction B) dans l'état BS et de 3.455 Å (interaction A) et de 3.462 Å (interaction B) dans l'état HS (à 100 K).

Le troisième cycle pyridinique de chaque cation est lié à une molécule de toluène présent dans la maille. On n'observe cependant pas d'interaction forte de type  $\pi$  car les deux cycles aromatiques sont décalés. Par ailleurs, le toluène est engagé dans de nombreuses interactions faibles de type Van der Waals, notamment avec les anions  $\text{PF}_6^-$ .

## Chapitre 2

Malgré un empilement cristallin différent, Seredyuck et al. ont également mis en évidence une interaction de type  $\pi$  avec une distance de 3.327 Å entre les groupements pyridiniques dans l'état BS.<sup>12</sup>

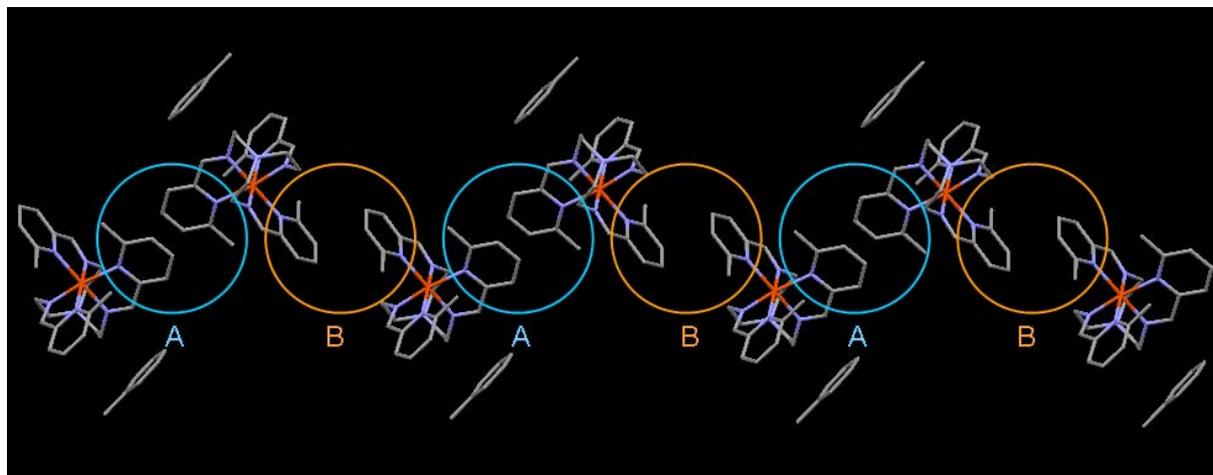


Figure 20 : Mise en évidence des interactions de type  $\pi$  selon l'axe cristallographique  $b$  sur la structure du composé **2** réalisée à 10 K. On note 2 types d'interactions différentes notées  $A$  et  $B$ . Les atomes d'hydrogène, les molécules d'acétonitrile et les anions  $PF_6^-$  sont omis pour plus de clarté.

La géométrie du complexe ainsi que les interactions intermoléculaires sont donc assez similaires entre le composé  $[Fe(mepy)_3tren](ClO_4)_2$  et le composé **2**. La principale différence entre ces 2 systèmes est la présence de molécules de solvant volumineuses dans le composé **2** qui a pour conséquence une augmentation du volume de maille par complexe. Cette dilatation de la maille va stabiliser l'état HS (dont les distances Fe-N sont plus grandes) et donc contribuer à diminuer la température de transition thermique (qui expérimentalement passe de 218 K dans le composé non solvato à 87.5 K ici). Cette dilatation explique aussi probablement la relative diminution du paramètre  $\Gamma$  calculé. Cependant, la coopérativité de la transition est le résultat de la balance entre  $\Gamma$  et  $2RT_{1/2}$ , ce qui explique que la transition soit plus coopérative avec existence d'une hystérèse thermique dans la phase **2** que dans la phase **1** (pour  $[Fe(mepy)_3tren](PF_6)_2$ ,  $\Gamma = 2.5 \text{ kJ.mol}^{-1} < 2RT_{1/2} = 3.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$  alors que pour  $[Fe(mepy)_3tren](PF_6)_2.Toluène.CH_3CN$ ,  $\Gamma = 1.7 \text{ kJ.mol}^{-1} > 2RT_{1/2} = 1.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ).

Cet effet de la solvation peut être rapproché des résultats décrits par Seredyuck et al. pour des composés analogues substitués par des chaînes aliphatiques afin de former des cristaux liquides : dans ces composés, la maille est dilatée par les chaînes aliphatiques introduites et la température de transition est inférieure à celle des composés non substitués (de l'ordre de 150 K contre 235 K pour le composé non substitué).<sup>13</sup>

Après avoir étudié cette phase **2** solvatée, nous nous sommes intéressés à l'influence de la désolvatation sur les propriétés magnétiques de ce composé.

### II.1.1.3. Etude de l'influence de la désolvatation.

Comme expliqué dans la partie précédente, le composé **2** peut être désolvaté par traitement thermique à 120 °C. Après traitement thermique, le composé obtenu, noté composé **3**, n'est malheureusement pas monocristallin, probablement à cause de la perte en masse importante imposée par la désolvatation qui doit engendrer une désintégration du cristal.

Ce composé peut également être préparé d'une autre façon : l'ajout rapide d'une solution du composé **1** dans l'acétonitrile sur du toluène sous vive agitation conduit à l'obtention d'une poudre rouge qui s'avère être un solvate d'acétonitrile uniquement de formule  $[\text{Fe}(\text{mepy})_3\text{tren}](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ . Cet état de solvatation est vérifié par analyse élémentaire et par analyse thermo-gravimétrique. Ce composé conduit par désolvatation à une perte en masse de 5.1% lors d'un chauffage à 100 °C. Le composé après désolvatation est noté composé **4**. Les caractérisations de ces composés par mesures magnétiques sont présentées dans la Figure 21.

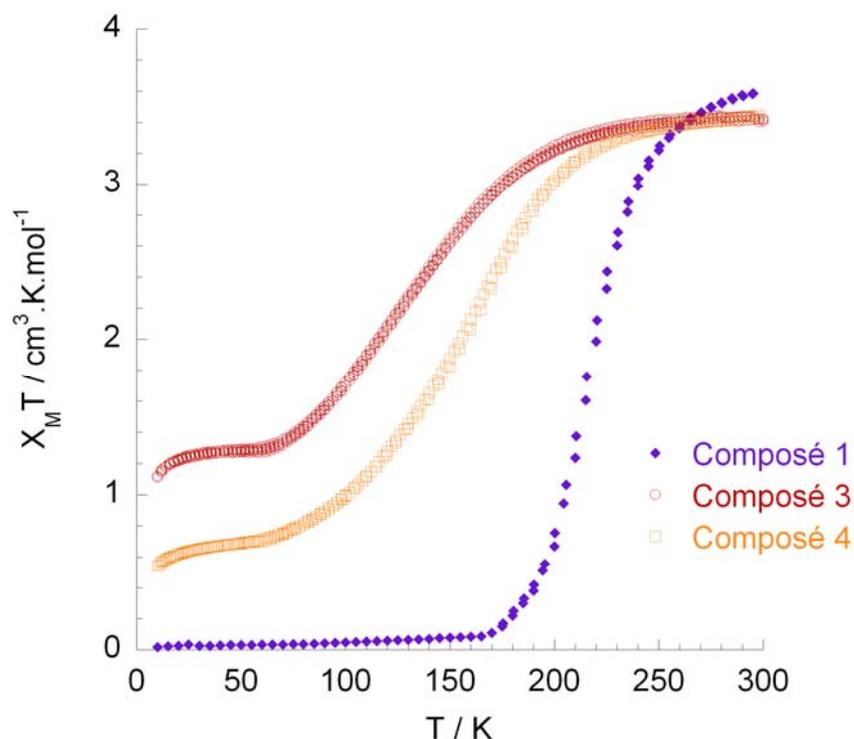


Figure 21 : Evolution du produit de la susceptibilité magnétique molaire par la température en fonction de la température pour les cristaux désolvatés (composé **3**, en rouge), la poudre précipitée désolvatée (composé **4**, en orange) et le composé **1** (en violet).

## Chapitre 2

Alors que la synthèse classique décrite par Hoselton aboutit au composé **1** présentant une transition de spin complète centrée vers 218 K, la désolvatation des composés préparés dans des mélanges toluène / acétonitrile aboutit à des composés à transition plus graduelle, déplacée vers les basses températures, ainsi qu'à l'apparition de fractions HS résiduelles à basse température. Ces fractions HS résiduelles pouvant éventuellement être attribuées à des effets cinétiques, les courbes ont été enregistrées après un refroidissement lent (0.3 K / min) du composé de 80 à 10 K, afin de les limiter. Expérimentalement, la vitesse de balayage a peu d'influence sur la fraction HS résiduelle mesurée. Les caractéristiques des courbes de transition sont résumées dans le tableau suivant :

nom du composé	Composé <b>3</b>	Composé <b>4</b>	Composé <b>1</b>
$T_{1/2} / K$	135	157	218
Fraction HS résiduelle à 10 K	0.37	0.19	0
$T_i / K^{(1)}$	86	96	188
$T_f / K^{(2)}$	196	209	250
$T_f - T_i / K$	110	113	62

(1) Température à laquelle 10% des espèces qui transitent sont dans l'état HS.

(2) Température à laquelle 90% des espèces qui transitent sont dans l'état HS.

Il est a priori étonnant d'observer de telles différences entre les comportements thermo-induits de 3 composés de formule développée identique :  $[\text{Fe}(\text{mepy})_3\text{tren}](\text{PF}_6)_2$ . Plusieurs raisons peuvent être évoquées pour expliquer ces différences :

- Les composés **3** et **4** préparés par désolvatation et le composé **1** peuvent cristalliser dans des groupes d'espace différents. Bien qu'il soit impossible d'effectuer des structures par diffraction des rayons X sur monocristal à partir des composés désolvatés, la comparaison des diagrammes de poudre des composés **3** et **4** et du composé **1** de référence indique clairement l'existence de 2 phases cristallines différentes. En effet, les 2 solides désolvatés possèdent des pics de diffractions communs à 10.62°, 11.64 °, 14.66 °, 15.46 °, 20.01 ° absents du diagramme de diffraction de la préparation « classique », qui elle possède des pics typiques à 11.25 °, 14.01 °, 19.41 ° par exemple (voir Figure 22).
- Les composés **3** et **4**, préparés par traitement thermique de composés solvatés peuvent être de cristallinité moindre et posséder des défauts. Il est impossible de reproduire les courbes de transition de spin thermo-induites de ces composés par le modèle de Slichter-

Drickamer, ce qui suggère la présence d'une distribution d'environnements au sein des solides. Ces inhomogénéités peuvent expliquer la présence d'une fraction HS résiduelle ainsi que l'étalement de la transition sur une large gamme de température. On peut imaginer que les différences observées entre les 2 échantillons désolvatés ont également pour origine des qualités cristallines différentes.

Le comportement magnétique des solides désolvatés **3** et **4** peut donc s'expliquer tout d'abord par un arrangement cristallin différent de celui du matériau de référence **1**. Une hypothèse est que suite à la désolvatation, le volume de maille reste plus élevé dans les composés désolvatés **3** et **4** que dans le composé de référence **1** (l'étude des cristaux du composé solvaté **2** indique un volume de maille plus grand dû à la présence de solvant, qui peut être se conserve partiellement lors de la désolvatation). Il en résulte alors une stabilisation des espèces HS et donc une baisse de la température de transition. Par ailleurs, la désolvatation aboutit à des solides dans lesquels il existe des défauts et une distribution d'environnements, ce qui explique l'étalement de la transition et la présence d'une fraction HS résiduelle à basse température.

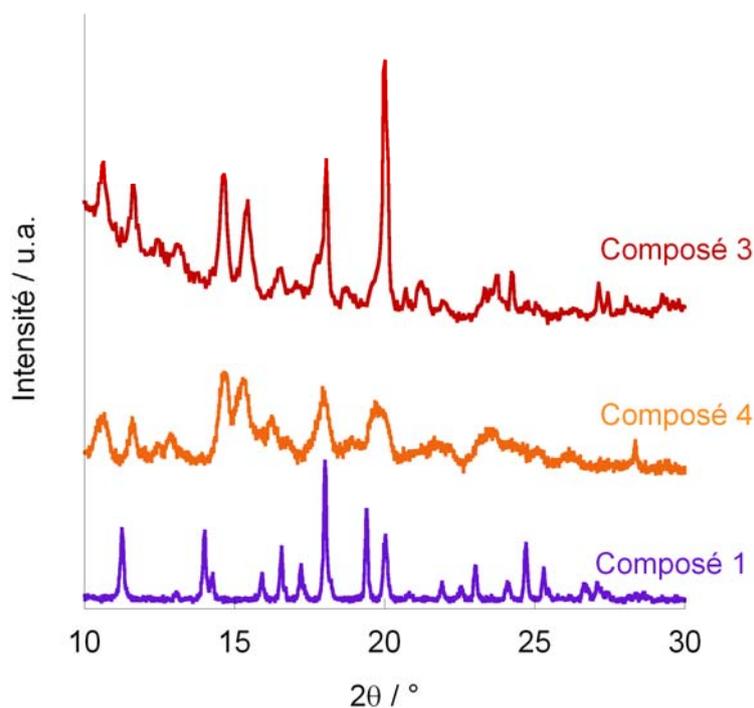


Figure 22 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre pour les cristaux désolvatés (composé **3**, en rouge), la poudre précipitée désolvatée (composé **4**, en orange) et le composé **1** (en violet).

Après avoir étudié les transitions de spin thermo-induites dans ces composés, l'étude de l'effet LIESST a été réalisée sur les différents solides caractérisés précédemment.

## II.1.2. Transition photo-induite : effet LIESST.

### II.1.2.1. Une première caractérisation des relaxations : mesures de $T_{\text{LIESST}}$ .

Les premières études de l'effet LIESST sur ces composés ont été effectuées par Hauser et al. avec des cristaux dopés de  $[\text{Fe}(\text{mepy})_3\text{tren}](\text{PF}_6)_2$  (composé **1**).<sup>1</sup> La durée de vie évaluée à 10 K est d'environ 7 s pour des cristaux de  $[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{mepy})_3\text{tren}](\text{PF}_6)$  ( $x = 0.0005$ ). Ce résultat indique qu'il n'est pas possible d'observer par des mesures magnétiques l'effet LIESST sur le composé **1**, ce qui a été confirmé par Seredyuck et al. qui n'ont pas observé de photo-conversion à 10 K sur le composé  $[\text{Fe}(\text{mepy})_3\text{tren}](\text{ClO}_4)_2$ .<sup>12</sup>

Un essai de photo-excitation du composé  $[\text{Fe}(\text{mepy})_3\text{tren}](\text{PF}_6)_2$  (composé **1**) suivi par une mesure magnétique a, comme attendu, montré une photo-excitation négligeable à cause de cette vitesse de relaxation trop rapide et de la faible pénétration de lumière dans ce solide.

Pour les cristaux de  $[\text{Fe}(\text{mepy})_3\text{tren}](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{Toluène} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (composé **2**), on peut raisonnablement penser que la durée de vie de l'état HS photo-induit à 10 K sera plus importante car la température de transition thermique est beaucoup plus faible.

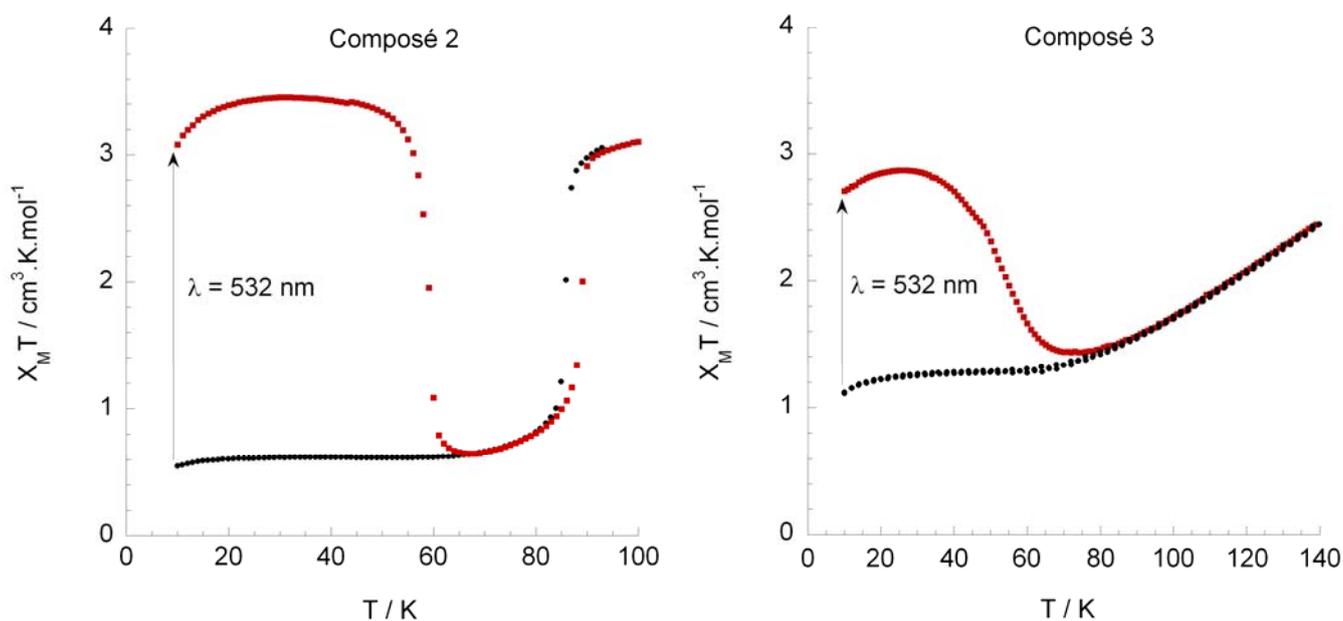


Figure 23 : Mesures magnétiques avant (en noir) et après irradiation ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) jusqu'à obtention d'un état photo-stationnaire à 10 K (en rouge) pour les cristaux solvatés (composé **2**, à gauche) et désolvatés (composé **3**, à droite).

La photo-excitation du composé a été réalisée à 10 K avec un Laser Nd :YAG ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ,  $P = 20 \text{ mW/cm}^2$ ). Les mesures de  $T_{\text{LIESST}}$  ont été réalisées selon une séquence classique :

## Effet LIESST : Photo-excitation et relaxations à l'état solide

irradiation à 10 K jusqu'à obtention d'un état photo-stationnaire puis réchauffement du solide dans le noir à 0.3 K / min.<sup>14</sup> Les résultats obtenus sur les cristaux solvatés (composé **2**) et désolvatés (composé **3**) sont présentés dans la Figure 23.

Les valeurs de  $T_{\text{LIESST}}$  sont déterminées au maximum de la dérivée  $\frac{\partial X_M T}{\partial T}$  de la mesure effectuée après irradiation à 10 K. On obtient  $T_{\text{LIESST}} = 59$  K pour les cristaux solvatés **2** et  $T_{\text{LIESST}} = 53$  K pour les cristaux désolvatés **3**. Ce résultat est cohérent avec le fait qu'une augmentation de la température de transition entraîne une augmentation des vitesses de relaxation et donc une diminution de la valeur de  $T_{\text{LIESST}}$ .<sup>14</sup> Les valeurs obtenues peuvent être comparés aux mesures de relaxation effectuées par Seredyuck et al. avec des composés analogues fonctionnalisés par des chaînes aliphatiques.<sup>13</sup>

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Composé	Cristaux solvatés <b>2</b>	Cristaux désolvatés <b>3</b>	C <sub>6</sub> - 2 <sup>(1)</sup>	C <sub>12</sub> - 2 <sup>(1)</sup>	C <sub>18</sub> - 2 <sup>(1)</sup>	Composé <b>1</b>
$T_{\text{LIESST}} / \text{K}$	59	53	56	48	56	-
$T_{1/2} / \text{K}$	87.5	135	146	120	133	218

(1) Valeurs issues de l'article.<sup>13</sup>

Les températures  $T_{\text{LIESST}}$  mesurées sur ces analogues sont parfaitement cohérentes avec celles obtenues avec les cristaux désolvatés **3** ( $T_{1/2}$  de l'ordre de 130 K et  $T_{\text{LIESST}}$  de l'ordre de 50 - 55 K). Ces valeurs ont été reportées à la

Figure **24** dans le diagramme de corrélation entre  $T_{\text{LIESST}}$  et  $T_{1/2}$  proposé par Létard.<sup>14</sup>

On peut remarquer que les valeurs de  $T_{\text{LIESST}}$  correspondant à cette famille de composés sont « anormalement » basses d'après le diagramme de corrélation puisque leur température de relaxation est globalement inférieure à la moyenne des mesures effectuées sur des composés à ligands monodentes. Or, la corrélation montre que le  $T_{\text{LIESST}}$  doit augmenter avec l'hapticité des ligands. Le ligand utilisé ici est hexadente mais flexible, il peut donc plutôt être considéré comme la somme de 3 ligands bidentes rigides, constitués chacun d'un azote pyridinique et de l'azote iminique associé. La comparaison des valeurs expérimentales aux prévisions réalisées pour des ligands bidentes indique que  $T_{\text{LIESST}}$  est inférieur de 20 à 30 K aux prévisions de la corrélation.

## Chapitre 2

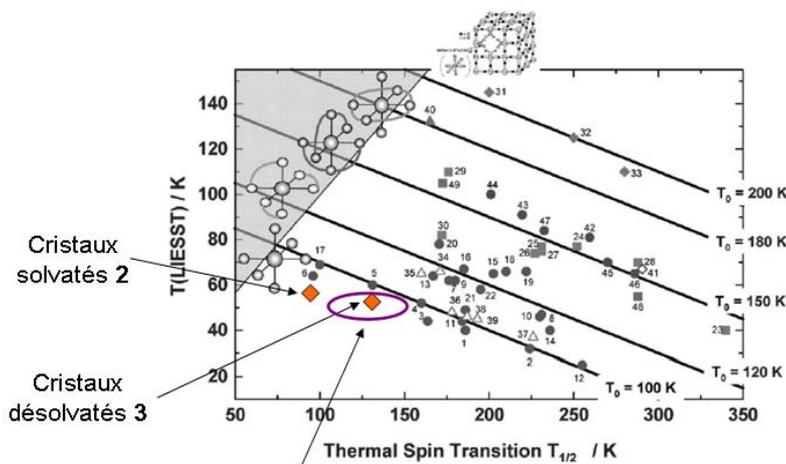


Fig. 3 Variation of  $T(\text{LIESST})$  versus  $T_{1/2}$  for spin crossover compounds.<sup>30</sup> Data for the 120 and 100  $T_0$  lines are reported in ref. 24. The 150  $T_0$  line is the result of the linear regression obtained with the  $[\text{Fe}(\text{bpb})_2]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  family<sup>25</sup> and the 200  $T_0$  line is based on the work of Hashimoto *et al.*<sup>28</sup> The region in gray is meaningless as the  $T(\text{LIESST})$  temperature has to be inferior or at least equal to  $T_{1/2}$ .

Composés  
avec chaînes

Figure 24 : Positionnement des composés étudiés dans le diagramme de corrélation  $T_{\text{LIESST}} - T_{1/2}$  proposé par Létard.<sup>14</sup>

Par ailleurs, pour le composé **2**, il est possible de piéger thermiquement l'état HS à 10 K par trempe thermique. Ce piégeage, étudié par mesure magnétique, est quasi-quantitatif (voir Figure 25). En réchauffant l'échantillon à 2 K / min, on observe un retour à l'état BS stable à une température d'environ 63 K. Ce résultat indique que les vitesses de relaxation vers l'état BS stable doivent être similaires dans la phase HS photo-induite et dans la phase HS trempée.

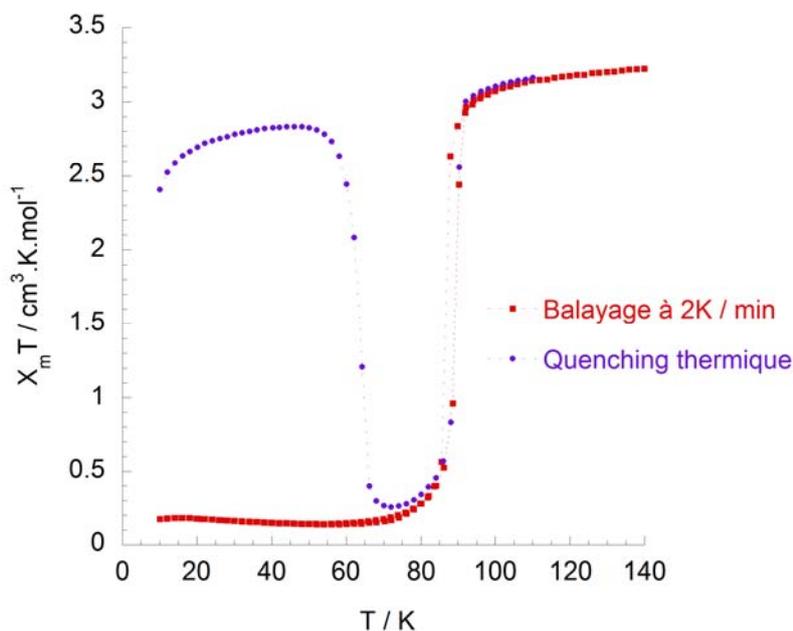


Figure 25 : Evolution du produit de la susceptibilité magnétique molaire par la température en fonction de la température pour le composé **2** enregistré à 2 K / min (en rouge) et après trempe thermique à 10 K (en violet).

Il n'existe pas a priori d'explication simple à l'incohérence observée entre les valeurs de  $T_{\text{LIESST}}$  mesurées et les températures de transition thermo-induite. Afin d'étudier plus en détail les processus de relaxation dans ces composés, une étude structurale ainsi que des mesures détaillées de cinétique de relaxation ont été effectuées sur les cristaux solvatés **2**.

### II.1.2.2. Etude détaillée des cristaux solvatés **2**.

A 10 K, il est possible de réaliser la structure de l'espèce HS photo-induite (collaboration avec L. Toupet, Institut de Physique de Rennes). Pour cela, le cristal préalablement monté sur le diffractomètre est irradié à l'aide d'une diode Laser ( $\lambda = 660$  nm). On note un rapide changement de couleur de violet à rouge caractéristique de la transition de spin. Après irradiation, la structure est résolue et comparée à la structure effectuée à la même température dans le noir. Les principaux paramètres associés à la structure sont présentés dans la table suivante et comparés aux structures BS à 10 K et HS à 100 K.

T ( $n_{\text{HS}}$ )	10 K ( $n_{\text{HS}} = 0$ )	10 K ( $n_{\text{HS}} = 1$ )	100 K ( $n_{\text{HS}} = 1$ )
Groupe d'espace	P 2 <sub>1</sub> /n	P 2 <sub>1</sub> /n	P 2 <sub>1</sub> /n
a / Å	13.0765 (8)	13.26	13.3157 (4)
b / Å	16.9570 (10)	16.86	16.9676 (6)
c / Å	17.9940 (10)	18.272	18.1951 (6)
$\beta$ / °	104.200 (7)	103.9	103.6200 (10)
V / Å <sup>3</sup>	3868.05	3965.13	3995.31
Z	4	4	4
R / %	5.2	4.4	3.8
$\langle \text{Fe-N} \rangle$ / Å <sup>(1)</sup>	2,029	2.221	2,208
Fe-N <sub>4</sub> / Å <sup>(2)</sup>	3,555	3.238	3,253
$\Sigma$ / ° <sup>(3)</sup>	81,7	107.25	104,89

(1) moyenne des distances Fe-N pour les 6 N coordonnés au Fe.

(2) distance entre Fe et l'atome N de l'amine non coordonnée.

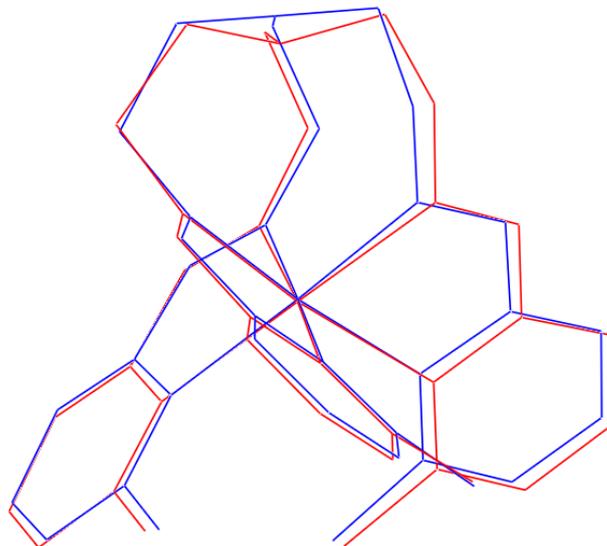
(3)  $\Sigma$  est égal à la somme des valeurs absolues de la différence par rapport à 90° des 12 angles N-Fe-N en cis.

Après irradiation les distances Fe-N sont typiques d'un composé HS et comparables avec les données obtenues à 100 K, ce qui prouve bien qu'on a convertit quantitativement le complexe sous la forme HS métastable par irradiation. L'irradiation produit également une augmentation du volume de maille (de 97 Å<sup>3</sup> par maille soit 24.3 Å<sup>3</sup> par complexe) qui n'est

## Chapitre 2

pas aussi importante que celle obtenue entre les structures de l'état BS à 10 K et celles à 100 et 293 K (états HS, + 127.2 Å<sup>3</sup> à 100 K et + 343.8 Å<sup>3</sup> à 293 K). Ceci s'explique par le fait qu'à 10 K, on mesure uniquement l'effet de l'état de spin sur le volume de maille alors que pour les structures à plus haute température, on observe l'effet combiné du changement de spin et de la dilatation thermique de la maille.

La superposition des structures à 10 K avant et après irradiation (voir Figure 26) montre des changements analogues à ceux observés lors de la transition thermique, notamment au niveau de l'azote noté N<sub>4</sub> dont la géométrie passe de plane dans l'état BS à trigonale dans l'état HS photo-induit. On peut donc dire que l'irradiation forme un état HS de même structure que l'état HS peuplé thermiquement et qu'on n'observe pas de transition de phase photo-induite vers une phase de nature différente.



*Figure 26 : Superposition des structures moléculaires à 10 K de l'état BS (en bleu) et HS photo-induit (en rouge).*

Après avoir caractérisé la transition photo-induite d'un point de vue structural, des mesures de relaxation de l'effet LIESST ont été effectuées à différentes températures. Pour effectuer ces mesures, l'échantillon est irradié à la température d'étude ( $\lambda = 532$  nm,  $P = 10$  mW) jusqu'à obtention d'un état photo-stationnaire puis l'évolution de l'aimantation dans le noir est enregistrée. Les courbes sont ensuite calibrées par rapport à la valeur attendue pour une photo-conversion complète. Les résultats obtenus sont présentés Figure 27.

Les courbes de relaxation présentent un profil sigmoïdal, comme attendu pour un composé dont la transition thermo-induite est coopérative. On observe une accélération des vitesses de relaxation quand la température augmente ainsi qu'une conversion partielle vers l'état HS

## Effet LIESST : Photo-excitation et relaxations à l'état solide

pour les mesures effectuées entre 54 et 60 K. Aux temps longs, on remarque que les relaxations dévient de l'ajustement sigmoïdal pur pour laisser apparaître une relaxation plus lente de type exponentielle étirée (pour des fractions HS inférieures à 0.1). Ce comportement est caractéristique de la présence d'inhomogénéités dans le solide étudié.

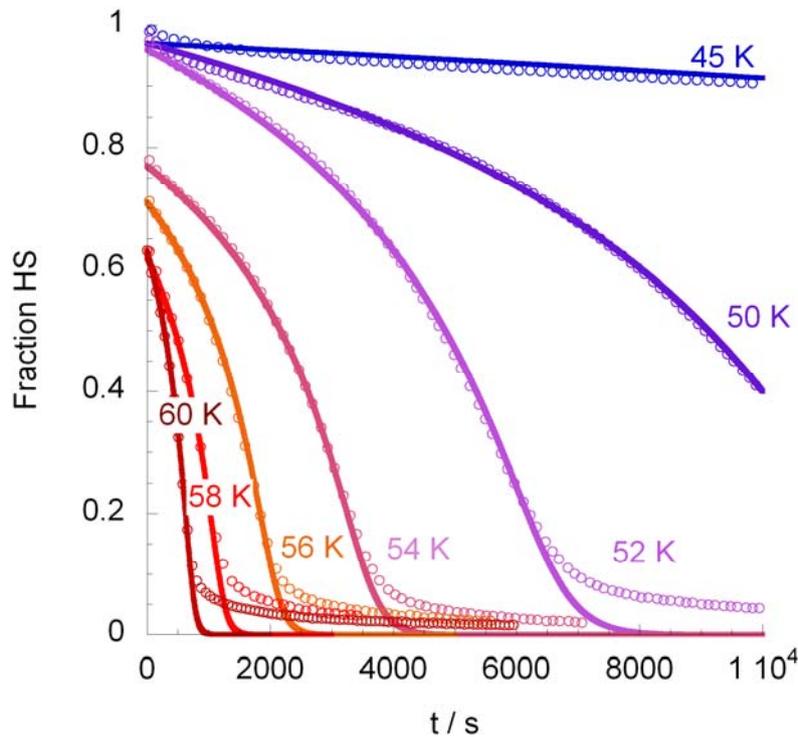


Figure 27 : Courbes de relaxation de l'effet LIESST déterminées par mesures magnétiques à différentes températures ( $\circ$ ) et modélisation dans le cadre du modèle phénoménologique de Hauser ( $\_$ ).

Le caractère sigmoïdal des relaxations est directement relié à la structure et à la qualité cristalline du matériau. Des mesures similaires effectuées sur une poudre de moins bonne qualité cristalline aboutissent à des cinétiques très différentes, malgré une transition thermo-induite similaire (mis à part l'apparition d'une légère fraction HS résiduelle à basse température). Les relaxations mesurées sur poudre ont un profil d'exponentielle étirée. Cette allure de courbe est généralement reliée à la présence de défauts et/ou de distributions de configuration dans le solide. La comparaison des relaxations obtenues sur poudre et cristaux est présentée dans la Figure 28. La présence de défauts influence donc fortement l'allure des relaxations, même si, pour une température donnée, les durées de vie extraites des deux échantillons sont du même ordre de grandeur (la relaxation dans la poudre est plus rapide au départ mais plus lente quand la fraction HS devient faible).

## Chapitre 2

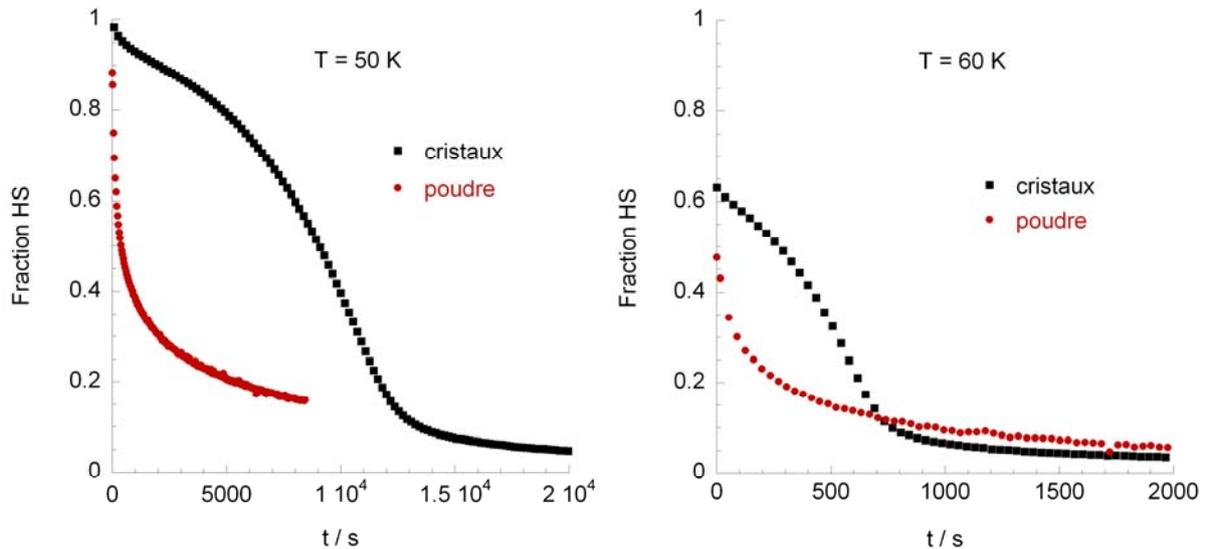


Figure 28 : Suivi par mesure magnétique des relaxations de l'effet LIESST à 50 K (à gauche) et 60 K (à droite) pour le composé solvaté sous forme de poudre (en rouge) ou de cristaux (en noir).

Les relaxations sigmoïdales obtenues sur les cristaux ont été modélisées par le modèle phénoménologique développé par Hauser et décrit dans le chapitre 1.<sup>15</sup> Dans ce modèle, il existe 2 paramètres à ajuster :

- La constante de relaxation correspondant à une fraction BS nulle notée  $k(T, \gamma_{BS} = 0)$ .
- Le facteur d'accélération  $\alpha(T)$ .

Afin de vérifier la cohérence entre les courbes de relaxation obtenues, mesurées dans une gamme de température où la relaxation est thermiquement activée, et la transition thermo-induite, le facteur d'accélération a été calculé selon la formule  $\alpha(T) = \frac{\Gamma}{k_B T}$  avec

$\Gamma = 1.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (obtenu par modélisation de la transition thermo-induite dans le modèle de Slichter-Drickamer). La constante de relaxation  $k(T, \gamma_{BS} = 0)$  a ensuite été ajustée pour chaque température.

Pour modéliser les courbes de relaxation où la photo-conversion est partielle, il existe deux hypothèses possibles :

- On peut considérer une répartition aléatoire des sites HS et BS dans le solide et donc considérer que  $k(t = 0) = k(T, \gamma_{BS}(t = 0))$  avec  $\gamma_{BS}(t = 0) \neq 0$  puis extrapoler à partir de cette valeur  $k(T, \gamma_{BS} = 0)$ .

## Effet LIESST : Photo-excitation et relaxations à l'état solide

- On peut au contraire considérer qu'une fraction du solide a été convertie entièrement et une autre n'a pas été convertie, on a alors  $k(t=0) = X.k(T, \gamma_{BS} = 0)$  avec X la fraction de solide photo-convertie.

La première hypothèse conduit à des résultats incohérents : en comparant les cinétiques réalisées à 52 K (conversion complète) et à 54 K (conversion de 77 %), on obtient  $k(52 \text{ K}, \gamma_{BS} = 0) \geq k(54 \text{ K}, \gamma_{BS} = 0)$ . Ce résultat n'est pas physiquement acceptable puisque l'on sait que la vitesse de relaxation doit augmenter avec la température.

Au contraire, la seconde hypothèse conduit à des valeurs de  $k(T, \gamma_{BS} = 0)$  cohérentes et à donc été retenue pour modéliser les courbes de relaxation. On peut remarquer qu'on obtient des modélisations de bonne qualité avec la valeur de constante d'interaction calculée à partir de la courbe de transition thermo-induite. Ce résultat prouve le bon accord entre les 2 séries de mesures.

On peut ensuite tracer l'évolution du logarithme de la constante de vitesse de relaxation en fonction de l'inverse de la température. Pour obtenir des résultats comparables avec les mesures effectuées par le Pr. Hauser sur des systèmes dilués, on n'utilise pas la valeur de  $k(T, \gamma_{BS} = 0)$  mais plutôt la constante de relaxation pour une fraction HS de 0.5 égale à  $K = k(T, \gamma_{BS} = 0.5) = k(T, \gamma_{BS} = 0)e^{\alpha/2}$ .<sup>15</sup> Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 29.

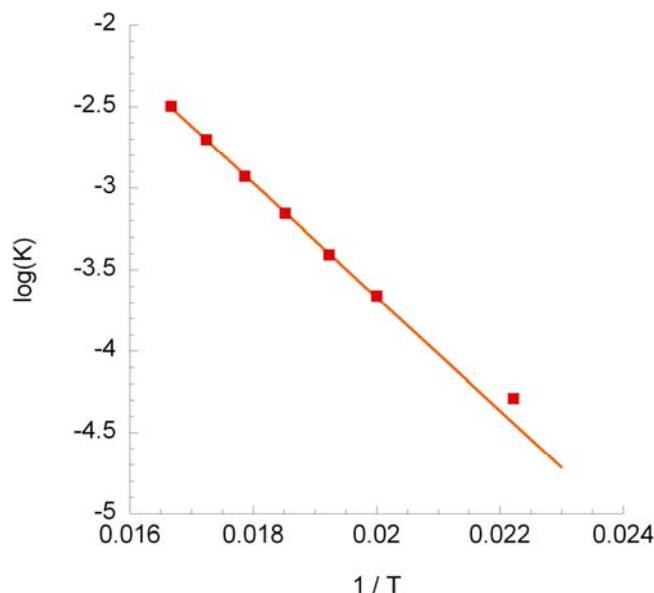


Figure 29 : Evolution du logarithme de la constante de vitesse de relaxation du composé solvaté en fonction de la température : valeurs expérimentales (■) et modélisation par une droite du régime thermiquement activé (—).

## Chapitre 2

On observe une parfaite linéarité entre  $\log(K)$  et  $1/T$  pour des températures supérieures à 50 K. Ce comportement est caractéristique d'une relaxation dans un régime thermiquement activé. Cette observation conforte l'hypothèse utilisée pour modéliser les relaxations où la photo-conversion initiale n'est que partielle.

Le point correspondant à la relaxation mesurée à 45 K dévie de cette linéarité (la relaxation est en fait plus lente) car on se trouve dans la zone de température limite entre les processus de relaxation thermiquement activés et la relaxation par effet tunnel. Il est difficile à partir de ces données d'extraire une valeur de constante de relaxation  $K$  extrapolée à une température nulle. Pour obtenir une meilleure estimation, des études de relaxation à plus basses températures seraient nécessaires. Cependant, ces mesures sont très coûteuses en temps de mesure (durée de vie de l'état HS supérieure à la journée pour des températures inférieures à 45 K) et n'ont pas été effectuées. La mesure à 45 K donne une borne supérieure à l'extrapolation de la vitesse de relaxation à température nulle. Par analogie avec les résultats mesurés par Hauser et al., on peut estimer que  $\log(K) = -(5 \pm 0.5)$ . Ce point peut ensuite être reporté sur le diagramme de corrélation entre  $K$  et  $T_{1/2}$  (voir Figure 30).<sup>15</sup>

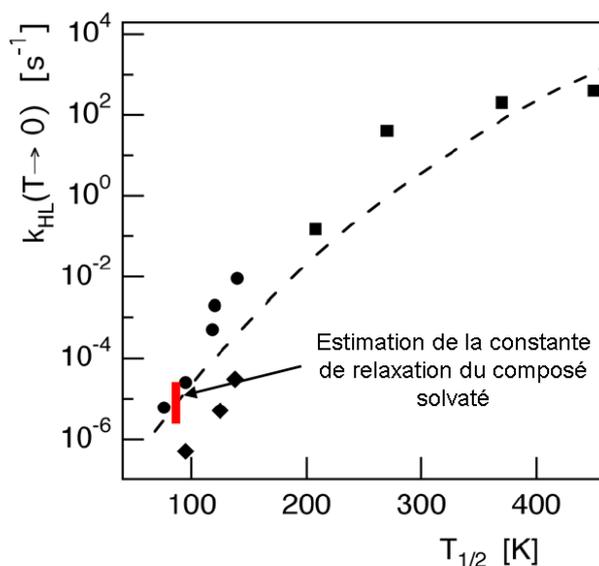


Figure 30 : Diagramme de corrélation entre les constantes de relaxation de l'effet LIESST et  $T_{1/2}$  proposé par le Pr. Hauser. Les carrés noirs correspondent aux composés de la famille des  $[Fe(mepy)_{3-x}(py)_x]tren(PF_6)_2$  étudiés sur cristaux dopés par Hauser et la barre rouge à notre composé avec l'incertitude sur la valeur de la constante de relaxation.<sup>15</sup>

La valeur de constante de relaxation extrapolée à température nulle et reportée sur le diagramme de corrélation avec son incertitude est parfaitement cohérente avec la corrélation connue entre les vitesses de relaxation et la température de transition thermo-induite. Ce résultat avait déjà été vérifié par Hauser et al. sur des composés de la même famille, de

formule  $[\text{Fe}(\text{mepy})_{3-x}(\text{py})_x\text{tren}](\text{PF}_6)$  ( $x = 0$  à 3), étudiés dans des cristaux dopés au Zn(II). Ainsi, bien que les allures des courbes de relaxation soient très différentes (exponentielles pour les mesures sur les systèmes dilués<sup>1</sup> et sigmoïdales dans le cas des cristaux solvatés), les résultats des 2 séries de mesures sont très cohérents.

Après avoir étudié l'effet LIESST sur cette famille de complexes de Fe(II), nous allons nous intéresser à l'étude d'un composé de Fe(III) présentant un effet LIESST avec une relaxation lente à basse température :  $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{PF}_6$ .

## II.2. Etude du composé $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{PF}_6$ .

### II.2.1. Transition thermo-induite.

#### II.2.1.1. Mesures magnétiques.

La synthèse du composé  $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{PF}_6 \cdot \text{MeOH}$  ainsi que l'étude de ses propriétés magnétiques et structurales a été effectuée par Juhasz et al. en 2002.<sup>16</sup> Le cation  $[\text{Fe}(\text{pap})_2]^+$  est schématisé dans la Figure 31 et la transition thermo- et photo-induite caractérisée est présentée dans la Figure 32.

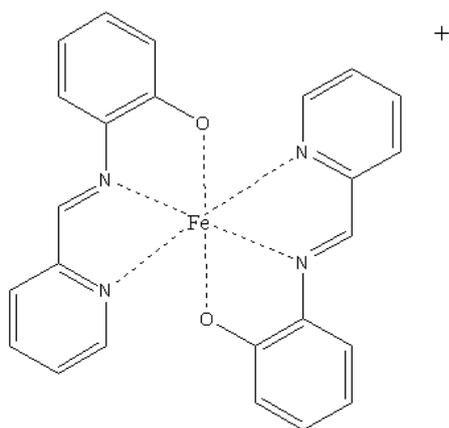


Figure 31 : Schéma du cation  $[\text{Fe}(\text{pap})_2]^+$ .

Les auteurs décrivent l'existence d'une transition thermo-induite abrupte mais sans hystérèse centrée sur  $T_{1/2} = 288$  K. Le composé caractérisé par mesure magnétique est un solvate de méthanol. Malgré un chauffage à 350 K lors de la mesure magnétique, aucun effet de désolvatation n'est reporté.

## Chapitre 2

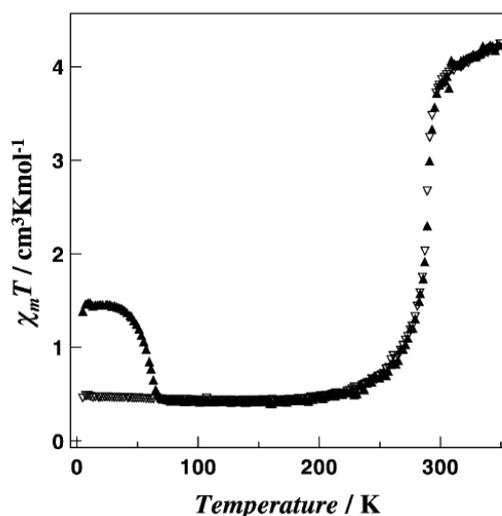


Figure 32 : Caractérisation de la transition thermo- ( ▽ ) et photo-induite ( ▲ ) du composé  $[Fe(pap)_2]PF_6$  par mesure magnétique.

La synthèse de ce composé a été reproduite et l'étude des propriétés magnétiques du composé s'est avérée plus complexe que ce qui était décrit dans la littérature. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 33.

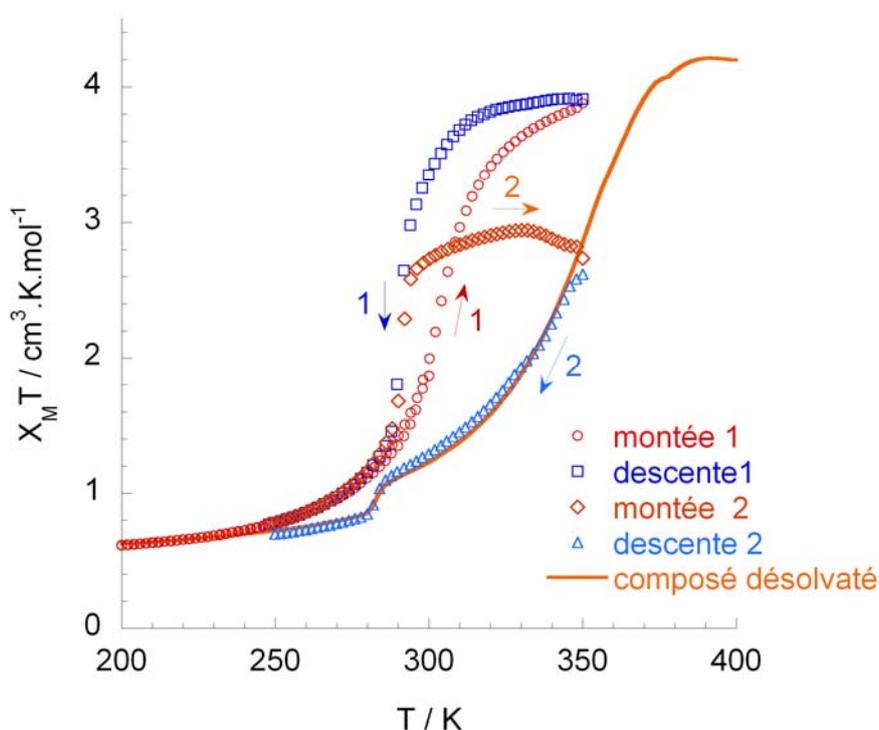


Figure 33 : Propriétés magnétiques du composé  $[Fe(pap)_2]PF_6.MeOH$  lors de différents cycles thermiques, comparées aux propriétés du composé  $[Fe(pap)_2]PF_6$  désolvaté par traitement thermique ( $80^\circ C$  sous vide pendant une nuit).

L'évolution des propriétés magnétiques du composé lors de différents cycles thermiques consécutifs est complexe. Les évolutions irréversibles observées peuvent provenir de la

## Effet LIESST : Photo-excitation et relaxations à l'état solide

désolvatation et / ou de transitions de phases lors du chauffage à une température supérieure à la température ambiante.

Afin d'essayer de s'affranchir de la possible désolvatation du solide lors du chauffage, une mesure magnétique similaire à la précédente a été effectuée sur la poudre cristalline dispersée dans de la graisse (Apiezon N). Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 34. On note l'apparition d'une fraction HS résiduelle lors de la mesure dans cet échantillon, qui peut s'expliquer par des contraintes exercées par la graisse sur la poudre et / ou par un effet de broyage lors de la préparation de l'échantillon.

Avec les deux mesures (poudre et poudre dispersée dans de la graisse), on observe une transition relativement abrupte centrée vers  $T_{1/2} = 305$  K lors de la première montée en température jusqu'à 350 K. Ce résultat n'est pas reproduit lors de la redescente en température puisqu'on observe cette fois une transition plus abrupte centrée vers  $T_{1/2} = 290$  K. Cette mesure est cohérente avec les résultats publiés précédemment.

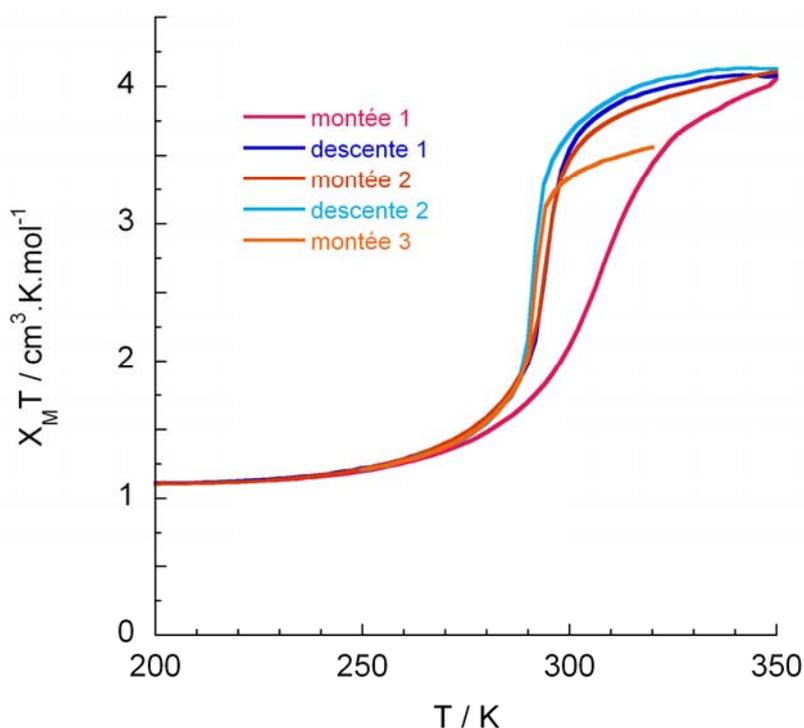


Figure 34 : Propriétés magnétiques du composé  $[Fe(pap)_2]PF_6.MeOH$  dispersé dans de la graisse (Apiezon N) lors de différents cycles thermiques.

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer la non superposition des courbes enregistrées lors de la montée puis lors de la descente en température : on peut avoir existence d'une hystérèse thermique ou alors une évolution irréversible du matériau à haute température (désolvatation,

## Chapitre 2

transition de phase...). La désolvatation à 350 K est peu probable puisque l'on observe également ce comportement pour la poudre cristalline dispersée dans la graisse. Lors de la seconde remontée en température, on observe que :

- Pour le poudre cristalline, la courbe enregistrée se superpose parfaitement à la courbe enregistrée lors de la première descente jusqu'à 290 K puis dévie de celle obtenue lors de la première descente au dessus de la température ambiante. On observe alors une sorte de plateau vers  $X_M T = 2.80 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  entre 290 et 350 K.
- Pour le poudre cristalline dispersée dans la graisse, la courbe enregistrée se superpose parfaitement à la courbe enregistrée lors de la première descente jusqu'à 350 K.

Ces résultats permettent d'exclure l'observation d'une hystérèse thermique lors du premier cycle thermique. L'hypothèse la plus vraisemblable est donc qu'une transition de phase doit avoir lieu lors du premier chauffage de l'échantillon à 350 K.

Lors de la seconde montée en température, le comportement observé sur le composé non protégé par la graisse au dessus de la température ambiante indique une nouvelle évolution du matériau. Elle aboutit à la formation d'un composé présentant une transition graduelle à plus haute température, caractérisé lors de la seconde descente en température. Cette évolution :

- Entraîne l'obtention d'un composé aux propriétés magnétiques similaires à celles du composé  $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{PF}_6$  désolvaté par un traitement thermique sous vide à 80°C pendant une nuit (transition complète centrée à  $T_{1/2} = 342 \text{ K}$ ).
- N'est pas observée sur la poudre dispersée dans de la graisse (cette évolution commence à s'observer sur cet échantillon lors d'un troisième cycle thermique, probablement à cause de l'étanchéité imparfaite de la graisse).

Il est donc vraisemblable que cette évolution soit due à la désolvatation in-situ du composé.

En résumé, le comportement magnétique de ce composé s'avère plus complexe que ce qui avait été préalablement décrit dans la littérature. Il semble que le matériau puisse exister dans au moins 3 états différents : l'état solvaté initial, probablement métastable, qui, lors du chauffage, évolue vers un état solvaté stable qui est très probablement celui décrit dans la littérature. Ce composé peut ensuite se désolvater, on a alors formation d'un état désolvaté stable qui n'évolue plus. Pour conforter cette hypothèse issue des mesures magnétiques, nous avons ensuite tenté de réaliser une caractérisation structurale des différents états du matériau.

### II.2.1.2. Etude structurale.

La structure du composé solvaté à 90 K a été réalisée par Juhasz et al. en 2002.<sup>16</sup> Elle est caractéristique d'un Fe(III) dans un état BS. La structure montre un empilement de 2 types de plans contenant respectivement des cations  $[\text{Fe}(\text{pap})_2]^+$  en interactions via des contacts de type  $\pi$  et des anions  $\text{PF}_6^-$  ainsi que les molécules de MeOH (voir Figure 35).

Malgré différentes tentatives, nous n'avons pas pu obtenir la structure de ce composé dans sa forme HS ou désolvatée. En effet, le chauffage du composé s'accompagne de l'effritement des monocristaux sous forme de feuillets. Ceci peut probablement s'expliquer par le fait que lors du chauffage du composé, la perte des molécules de méthanol rend la cohésion entre les plans plus faible et donc entraîne une dislocation des monocristaux. Seule une étude de diffraction des rayons X sur poudre peut donc nous donner des informations structurales sur les états du composé autres que l'état BS solvaté.

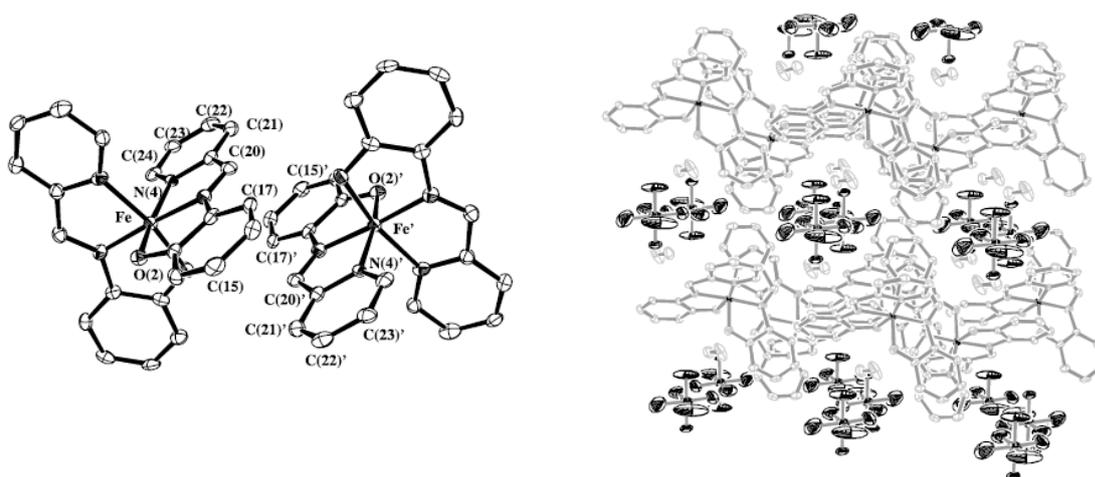


Figure 35 : Structure du composé  $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{PF}_6.\text{MeOH}$  à 90 K mettant en évidence les interactions de type  $\pi$  entre les complexes (à gauche) et la structuration du solide sous forme de plans (à droite).<sup>16</sup>

Les composés solvaté et désolvaté après traitement thermique (donc présumé dans une phase stable) ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre à température ambiante.

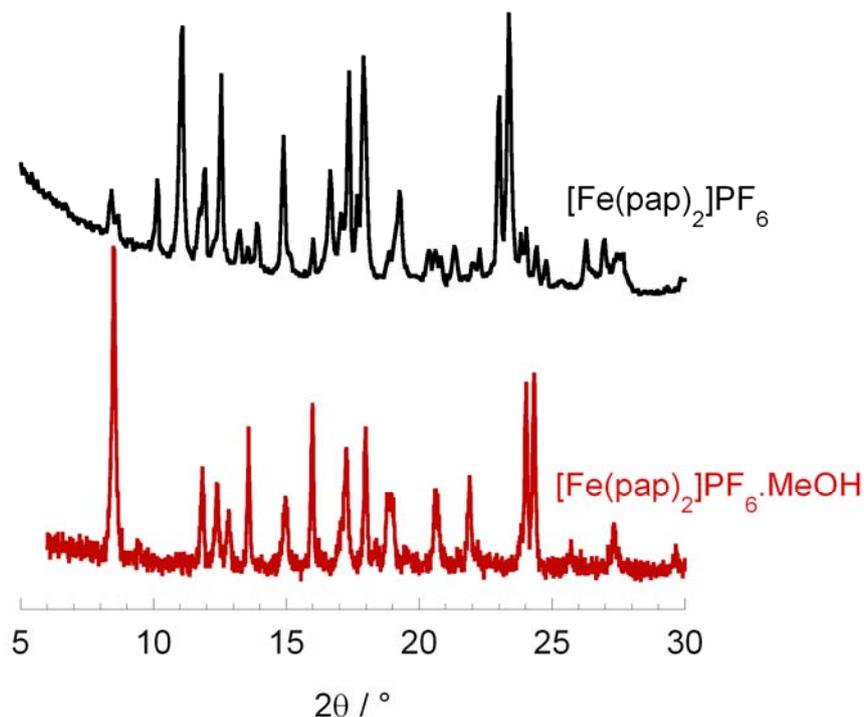


Figure 36 : Diffractogramme de poudre à température ambiante du composé  $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{PF}_6$  solvato (en bas) et désolvato par un traitement thermique (en haut).

Les diagrammes de diffraction obtenus montrent de grandes différences alors que les composés sont dans un état de spin proche à cette température ( $X_M T = 1.44 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour le composé solvato et  $1.22 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour le composé désolvato). La différence entre les 2 diagrammes peut s'expliquer par :

- le fait que le composé perd une molécule de solvant.
- le fait qu'il existe une transition de phase préalable à la désolvato, comme les mesures magnétiques le laissent penser.

Les fortes différences observées entre les 2 diagrammes de poudre (voir Figure 36) suggèrent qu'on n'observe pas une simple désolvato mais bien une désolvato et une transition de phase.

Cette hypothèse peut se vérifier par l'étude d'un composé analogue où le Fe(III) est remplacé par du Ga(III). On peut obtenir par une synthèse analogue à celle du complexe de Fer un complexe de Gallium solvato au méthanol. Le diagramme de DRX sur poudre semble indiquer que ce composé est isomorphe au composé synthétisé avec le Fer. Par un traitement thermique, on peut également désolvato ce complexe. On observe alors de très faibles changements du diagramme de poudre que l'on peut attribuer à la désolvato sans

changement de groupe d'espace (voir Figure 37), par exemple le premier pic est décalé de  $8.63^\circ$  pour le composé solvaté à  $8.54^\circ$  dans le composé désolvaté.

Nous pouvons donc tirer 2 conclusions principales de ces études structurales de composés de fer et de gallium, solvatés ou non :

- Les différences entre les diagrammes de poudre des composés de  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{pap})_2]\text{PF}_6$  solvatés ou non semblent indiquer une transition de phase lors du traitement thermique, ce qui est en accord avec les mesures magnétiques complexes observées sur ce composé. Cependant, ce phénomène reste à confirmer, notamment à l'aide d'une étude de DRX sur poudre à température variable pour pouvoir observer l'effet de l'état de spin sur le diagramme de poudre ainsi qu'une éventuelle transition de phase. Ces mesures sont en cours de réalisation.

- Nous avons synthétisé un complexe analogue au système à transition de spin dans lequel l'ion Fe(III) est substitué par un ion Ga(III) diamagnétique. Les 2 solides solvatés obtenus semblent isomorphes, ce qui permet la préparation de solide dopés et d'étudier l'influence de ce dopage sur la transition de spin.

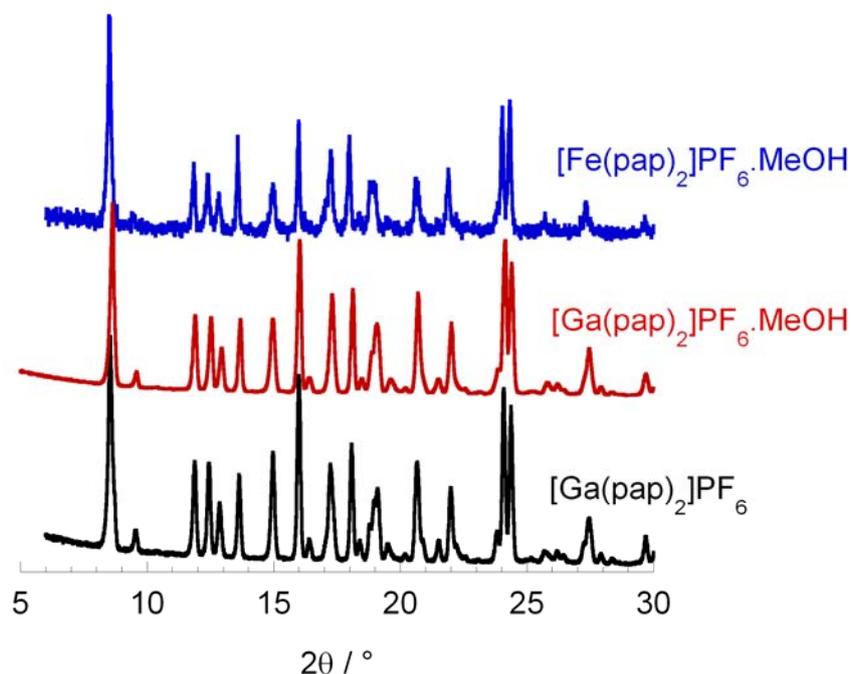


Figure 37 : Diffractogramme de poudre à température ambiante du composé  $[\text{Ga}(\text{pap})_2]\text{PF}_6$  solvaté (au milieu) et désolvaté par un traitement thermique (en bas) comparé à celui de  $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{PF}_6$  solvaté (en haut) .

## Chapitre 2

### II.2.1.3. Etude par spectroscopie Raman.

Afin de mieux comprendre les propriétés du composé et de disposer d'une méthode sensible de caractérisation de son état de spin, le complexe a été étudié par spectroscopie Raman. Les mesures ont été réalisées en collaboration avec l'équipe du Dr. A. Bousseksou à Toulouse. Nous nous sommes intéressés pour des raisons pratiques à la caractérisation du matériau dans son état désolvaté. En effet, l'étude du composé solvaté par spectroscopie Raman s'avère difficile pour deux raisons :

- la transition a lieu aux alentours de l'ambiante.
- la mesure Raman s'accompagne d'un échauffement local de l'échantillon dû à la focalisation du faisceau Laser nécessaire à la mesure.

Ainsi, il est difficile d'écarter une désolvatation locale induite par le chauffage. Pour s'assurer d'étudier le même matériau à différentes températures, nous n'avons donc étudié que le composé désolvaté. Les spectres obtenus à température variable sont présentés dans la Figure 38. Le spectre Raman présente de nombreuses bandes d'absorption dont l'intensité et/ou la position varient avec la température et donc, avec la fraction de spin. Les fréquences de vibration des espèces HS et BS ont été calculées par Hayami et al. entre 100 et 700  $\text{cm}^{-1}$  pour le cation  $[\text{Fe}(\text{pap})_2]^+$ .<sup>17</sup> Les résultats obtenus sont comparés à nos spectres expérimentaux. Le spectre à 100 K est cohérent avec le spectre calculé de l'état BS, alors que celui à 350 K est proche du spectre calculé de l'état HS, comme attendu d'après les mesures magnétiques effectuées sur la poudre.

Il est possible à partir des spectres Raman enregistrés à température variable d'extraire une courbe de fraction de spin en fonction de la température. La méthode utilisée consiste à suivre l'évolution du rapport entre l'intensité d'un pic caractéristique d'un état de spin et l'intensité d'un pic indépendant du spin de l'échantillon. Les marqueurs choisis ici sont la vibration à 1145  $\text{cm}^{-1}$  dont l'intensité semble indépendante de l'état de spin et la vibration à 1220  $\text{cm}^{-1}$ , intense et caractéristique de l'état BS. Ce rapport doit valoir 0 dans l'état HS et à une valeur donnée à basse température, caractéristique de l'état BS. On peut alors obtenir facilement la fraction HS :

$$(n_{HS})_T = 1 - \frac{(I_{1220}/I_{1145})_T}{(I_{1220}/I_{1145})_{100K}}$$

La courbe obtenue est présentée dans la Figure 39 et comparée à la fraction HS extraite des mesures magnétiques présentées précédemment.

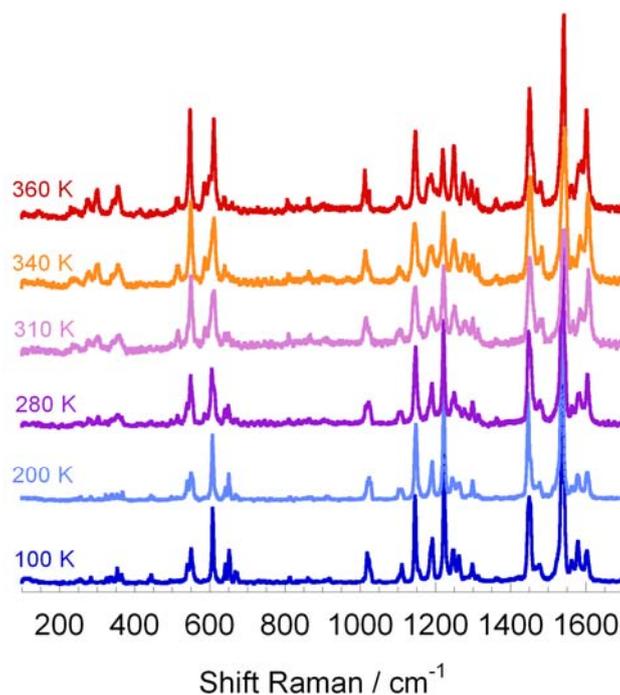


Figure 38 : Spectres Raman à température variable du composé  $[Fe(pap)_2]PF_6$  désolvaté.

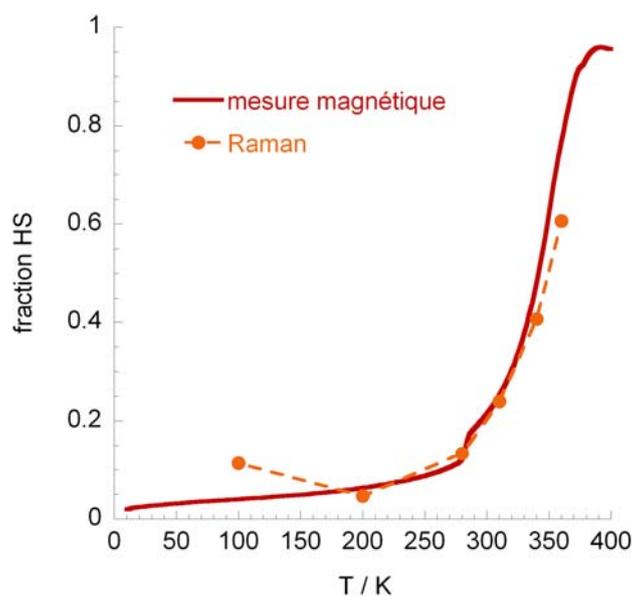


Figure 39 : Evolution de la fraction HS en fonction de la température extraite des mesures Raman et des données magnétiques pour le composé  $[Fe(pap)_2]PF_6$  désolvaté.

Les données extraites des spectres Raman sont en très bon accord avec les mesures magnétiques, cette méthode d'analyse pourra donc être employé par la suite afin d'analyser le comportement des nanoparticules.

### II.2.1.4. Effet de dilution.

Pour tenter de mieux comprendre les propriétés magnétiques du complexe  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{pap})_2]\text{PF}_6$ , nous avons réalisé une dilution dans une matrice de Ga(III). Le composé de formule  $[\text{Fe}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}(\text{pap})_2]\text{PF}_6\cdot\text{MeOH}$  a été préparé par recristallisation d'un mélange de complexes de Fer et de Gallium dans des proportions adéquates. Le taux de dopage effectif dans les composés préparés a été déterminé expérimentalement par des mesures RPE et EDS sur cristal (voir annexe).

Alors que les complexes de Ga(III) sont habituellement incolores ou jaune clair, le complexe de  $[\text{Ga}^{\text{III}}(\text{pap})_2]\text{PF}_6\cdot\text{MeOH}$  présente une couleur rouge vive inattendue. Cette couleur est caractéristique du complexe car le ligand seul, dans sa forme protonée et déprotonée est de couleur jaune pale. Ces 3 espèces ont été caractérisées par spectroscopie UV-Visible en solution (voir Figure 40). La présence de bandes d'absorption intenses centrées vers 477 et 345 nm est à priori intrigante.

Des calculs effectués par Ando et al. sur le cation  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{pap})_2]^+$  ont montré l'existence de bandes de transfert de charge intra-ligands intenses dans cette gamme d'énergie (pour le complexe de Fe(III) HS, les auteurs prévoient des bandes LLCT situées à 480 et 355 nm).<sup>18</sup> Les calculs effectués ne tiennent pas compte des effets de solvation des espèces qui peuvent fortement influencer sur son spectre d'absorption. En première hypothèse, il est raisonnable de penser que ces bandes peuvent se retrouver dans le complexe de Ga(III) puisqu'elles sont essentiellement liées au ligand et non à l'ion métallique. Ainsi, on peut proposer pour origine de la bande d'absorption à 477 nm dans le complexe de Gallium un transfert de charge LLCT entre le phénolate et l'imine du ligand.

On note que les auteurs prévoient une coloration identique pour l'anion  $\text{pap}^-$ , contrairement à nos observations expérimentales. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les calculs ont été effectués avec une géométrie pour le ligand libre contrainte et identique à celle du ligand dans le complexe. Or, on peut supposer qu'en solution, la libre rotation autour de la liaison C-N<sub>imine</sub> entraîne la formation d'autres conformations du ligand, potentiellement plus stables et que si la planéité du ligand n'est plus assurée, le transfert de charge entre le phénolate et l'imine doit être beaucoup plus difficile à effectuer. Ceci aurait pour conséquence des bandes d'absorption moins intenses et/ou décalées vers les hautes énergies, plus conformes à nos observations en solution.

## Effet LIESST : Photo-excitation et relaxations à l'état solide

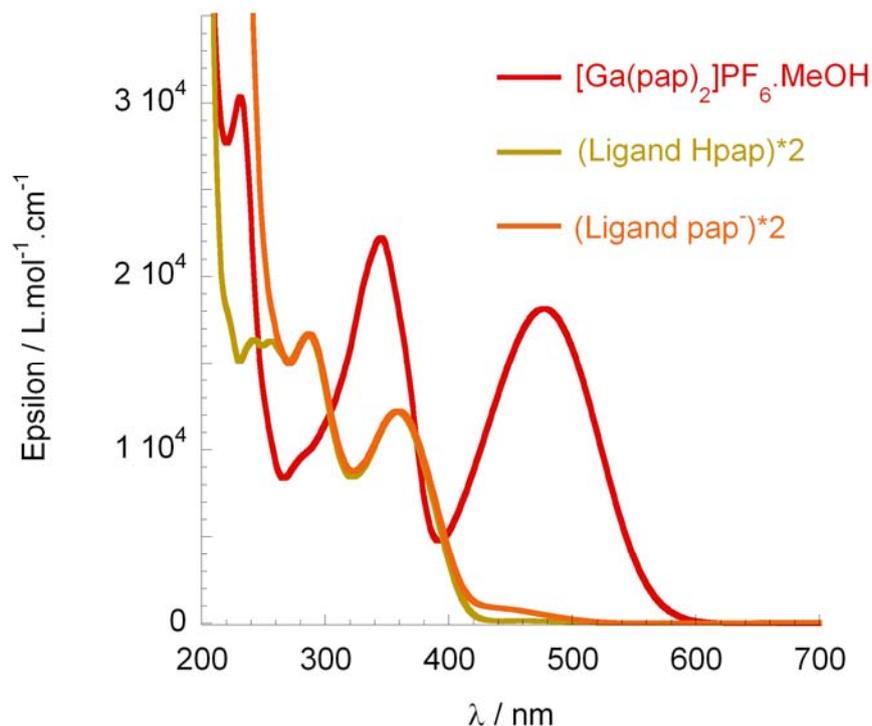


Figure 40 : Spectres UV-Visible en solution dans l'acétonitrile à température ambiante du ligand Hpap, du ligand déprotoné pap<sup>-</sup> et du complexe [Ga<sup>III</sup>(pap)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>.

Les propriétés magnétiques du composé [Fe<sub>0.18</sub>Ga<sub>0.82</sub>(pap)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>.MeOH, avant et après désolvatation, sont présentées dans la Figure 41.

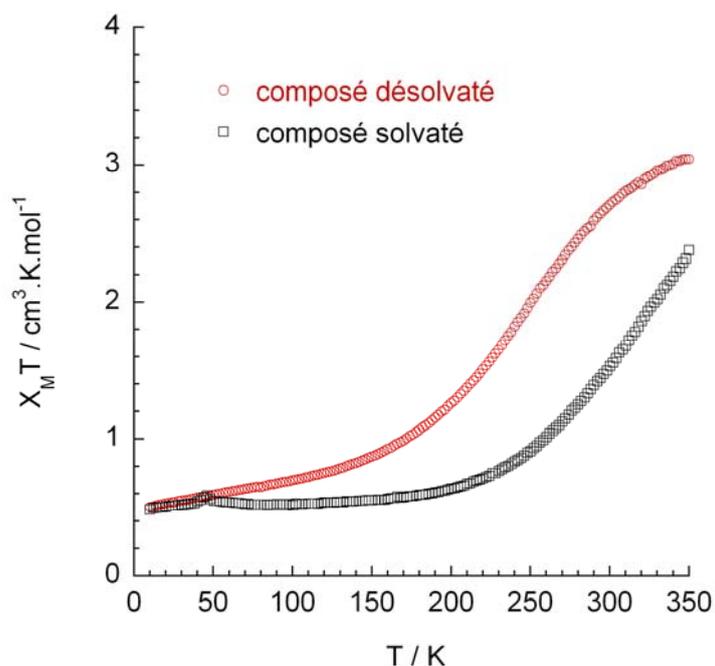


Figure 41 : Propriétés magnétiques du composé [Fe<sub>0.18</sub>Ga<sub>0.82</sub>(pap)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> solvaté au méthanol et désolvaté (par traitement thermique in-situ à 400 K).

## Chapitre 2

A basse température, le composé  $[\text{Fe}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}(\text{pap})_2]\text{PF}_6 \cdot \text{MeOH}$  est BS. Il présente une transition thermo-induite graduelle et incomplète centrée vers  $T_{1/2} = 345$  K. Après désolvatation (par traitement thermique in-situ à 400 K), la transition thermo-induite est décalée vers les basses températures ( $T_{1/2} = 272$  K) et toujours très graduelle. Par ailleurs, on note l'apparition d'une fraction BS résiduelle à haute température.

L'apparition de transitions thermo-induites plus graduelles dans le composé dopé (solvaté et désolvaté) est classiquement observée et peut être attribuée à des effets élastiques moindres dans un cristal contenant une fraction de complexes (ici les complexes de Ga(III)) qui ne transitent pas.<sup>10</sup> Le caractère incomplet de la conversion de spin peut être associé à une réduction du terme entropique de la transition.

Malgré des diagrammes de DRX similaires pour les composés solvatés, on observe une évolution de la température de transition lors de la désolvatation différente entre le composé pur et le composé dopé : alors que la désolvatation du composé pur conduit à une augmentation de la température de transition thermo-induite, on observe ici le phénomène inverse. En fait, l'évolution du composé pur a été reliée à une transition de phase, non observée au sein du complexe de Ga pur. On peut donc supposer qu'ici, l'évolution structurale lors du traitement thermique est différente de celle du composé au Fe non dopé, et donc que ces deux composés ne sont pas directement comparables.

### II.2.2. Effet LIESST.

#### II.2.2.1. Mesures magnétiques.

Juhasz et al. ont mis en évidence un effet LIESST partiel sur le composé  $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{PF}_6$ .<sup>16</sup> Ils observent une conversion d'environ 25 % du composé BS après irradiation à 550 nm. Une explication possible énoncée est la faible pénétration de lumière dans le composé fortement absorbant de couleur noire. Des calculs théoriques ont également proposé que le recouvrement des bandes d'absorption BS et HS à cette longueur d'onde pouvait expliquer une conversion partielle.

Afin d'étudier la relaxation de l'effet LIESST, une mesure de  $T_{\text{LIESST}}$  a été effectuée. Les auteurs ont reporté une valeur de  $T_{\text{LIESST}} = 55$  K pour ce composé. Cependant, la vitesse de balayage utilisée lors de cette mesure n'est pas précisée.

## Effet LIESST : Photo-excitation et relaxations à l'état solide

Nous avons étudié la photo-excitation à 10 K avec un laser Nd :YAG doublé ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) des composés solvatés et désolvatés après traitement thermique. Comme décrit précédemment, nous avons observé des photo-conversions partielles (de l'ordre de 25 %) et une relaxation lente de l'effet LIESST à 10 K (voir Figure 42). Après une heure dans le noir, la fraction de molécules photo-converties qui a relaxé est de 7 % dans le cas du composé solvaté et de 20 % pour le composé désolvaté.

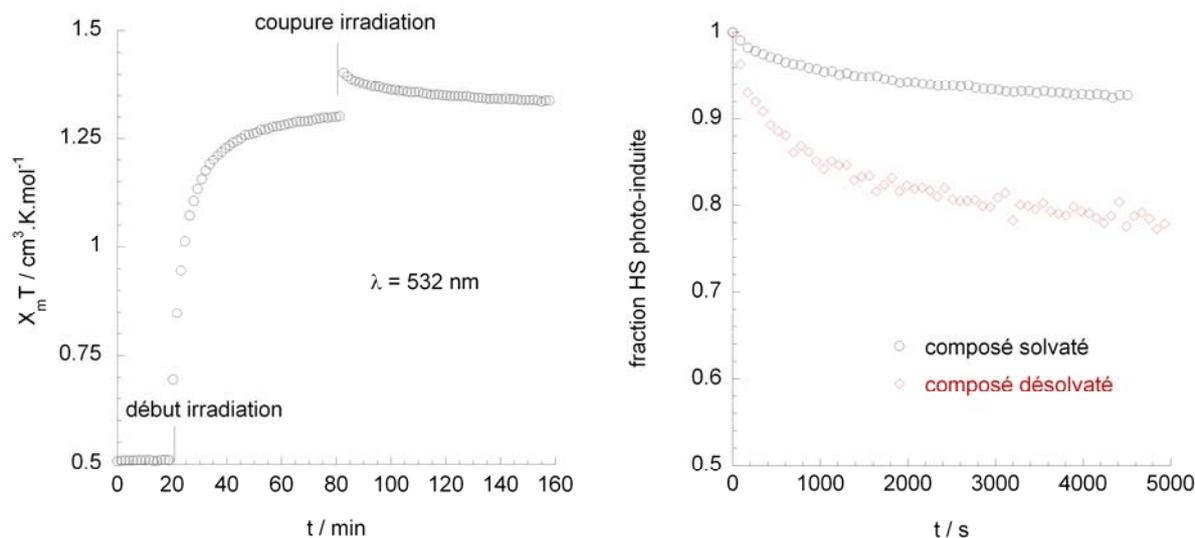


Figure 42 : Photo-excitation et relaxation pour le composé  $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{PF}_6 \cdot \text{MeOH}$  mettant en évidence une conversion d'environ 25 % (à gauche) et comparaison des cinétiques de relaxation à 10 K pour les composés solvatés et désolvatés (à droite).

Ce résultat suggère une relaxation de l'effet LIESST plus rapide dans le cas du composé traité thermiquement que dans le cas du composé solvaté. Ceci est en bon accord avec la tendance habituelle liant  $T_{1/2}$  et la vitesse de relaxation à savoir que plus  $T_{1/2}$  est élevée, plus la relaxation est rapide. Cependant, on peut noter que la relaxation est ici « anormalement » lente. En effet, le composé étudié est un complexe de Fe(III) possédant une température de transition proche de l'ambiante.

Les conversions observées lors des mesures magnétiques étant toujours incomplètes, nous n'avons pas effectué d'étude plus détaillée de la relaxation de l'effet LIESST. En effet, pour obtenir des résultats significatifs, une photo-conversion quantitative est nécessaire puisque les cinétiques de relaxation dépendent de la fraction HS convertie dans le cas de composés présentant une transition de spin coopérative. L'effet LIESST a également été étudié par spectroscopie RPE, comme présenté dans la partie suivante.

II.2.2.2. Spectroscopie RPE.

Afin d'étudier l'effet LIESST sur une très faible quantité de matière (pour améliorer la pénétration de lumière dans l'échantillon), nous avons utilisé la spectroscopie RPE, plus sensible que les mesures magnétiques pour la détection d'espèces paramagnétiques. Les spectres ont été réalisés en bande X à 10 K. L'irradiation in-situ a été réalisée avec une lumière blanche de faible puissance.

L'étude a tout d'abord été menée sur la poudre du complexe solvaté dispersée dans du Nujol. Le spectre RPE avant irradiation est caractéristique d'un ion Fer(III) de spin  $\frac{1}{2}$ . Il s'agit d'un signal axial avec  $g^{\perp} = 2.20$  et  $g^{\parallel} = 1.94$  (voir Figure 43).

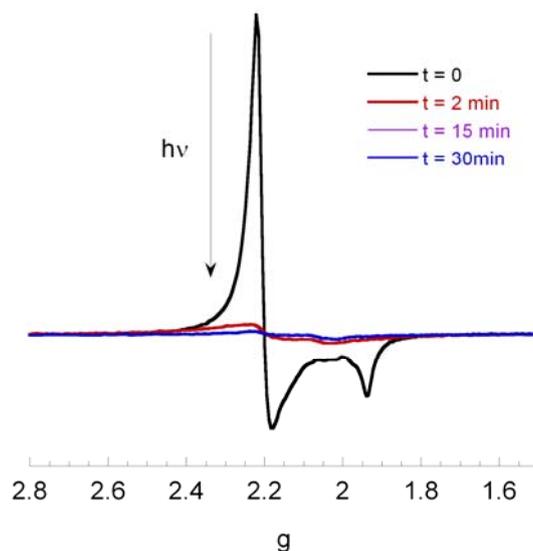


Figure 43 : Effet d'une irradiation en lumière blanche sur les spectres RPE du composé  $[Fe(pap)_2]PF_6.MeOH$  enregistrés en bande X à 10 K.

Lors de l'irradiation de l'échantillon, on observe une nette diminution de l'intensité du signal BS, qui laisse penser à une conversion en une espèce HS par effet LIESST. Cependant, on n'observe pas l'apparition d'un quelconque signal caractéristique d'un spin  $S = 5/2$  sur le spectre. On peut alors faire plusieurs hypothèses :

- la diminution du signal associé à l'état BS est due au chauffage de l'échantillon. Cela est très peu probable car l'intensité lumineuse envoyée est très faible (de l'ordre de  $1 \text{ mW/cm}^2$ ) et l'échauffement nécessaire pour entraîner la diminution d'intensité observée est supérieur à 50 K (l'intensité du signal RPE est proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon, donc à  $1/T$  pour un système paramagnétique). De plus, la modification photo-

induited est persistante après la coupure de la source lumineuse pendant plusieurs dizaines de minutes, alors qu'un effet de chauffage devrait être réversible après coupure de l'irradiation.

- la transformation observée est bien une conversion de l'état BS vers l'état HS mais le signal HS n'est pas observé car il est très large à cause des fortes interactions dipolaires entre les spins 5/2 au sein du solide. Cette hypothèse est privilégiée car le spectre du complexe  $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{NO}_3$ , analogue HS à toute température du système étudié est en effet très large et mal résolu. De plus, l'apparition d'espèces HS dans le solide doit se répercuter sur le spectre des espèces BS résiduelles. En effet dans ce cas, les interactions dipolaires ressenties par les espèces BS augmentent, ce qui devrait entraîner une augmentation de la largeur de raie du signal BS. Ce phénomène est bien observé expérimentalement (voir Figure 44) puisque la largeur à mi-hauteur de la résonance  $g \perp$  passe de 45 Oe avant irradiation à 198 Oe après 2 minutes d'irradiation.

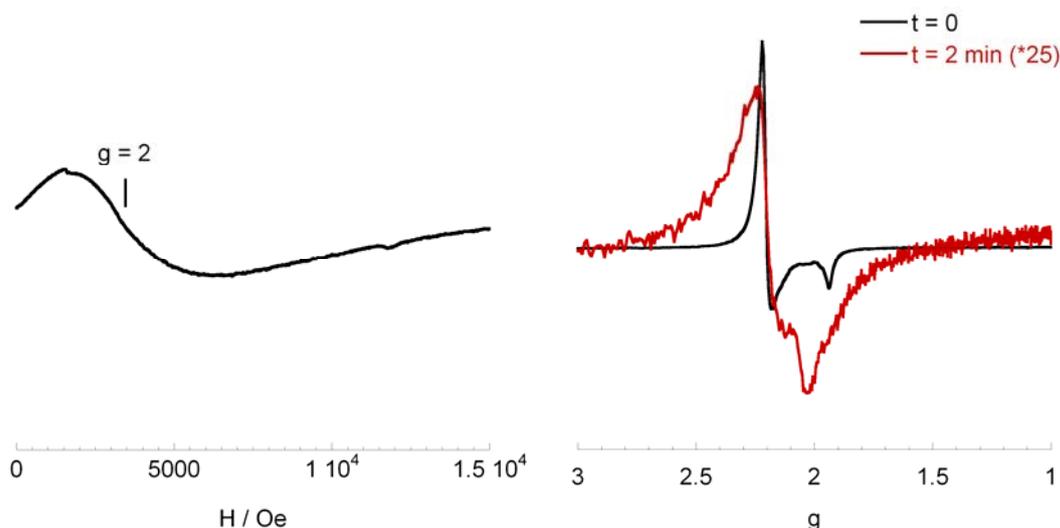


Figure 44 : Spectres RPE en bande X à 10 K (à gauche) du composé HS  $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{NO}_3$  et (à droite) du composé  $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{PF}_6.\text{MeOH}$  avant (en noir) et après 2 minutes d'irradiation (en rouge, l'intensité du spectre est multipliée par 25 pour comparer la largeur de raie du signal BS).

Pour obtenir une quantification de la fraction BS convertie lors de l'irradiation, on peut réaliser une double intégration du signal BS. On obtient alors l'aire sous le signal d'absorption RPE BS, qui est proportionnel à la fraction BS dans le solide. On obtient une conversion de 93% après irradiation pendant 30 minutes.

Afin d'avoir une preuve directe de la formation d'un état HS lors de l'irradiation à 10 K du composé, nous avons procédé à l'irradiation de cristaux dopés dont la préparation a été décrite précédemment. Dans les cristaux dopés avec un ion diamagnétique comme le Ga(III) utilisé ici, les interactions dipolaires dans le solide sont réduites et on peut donc s'attendre à observer

## Chapitre 2

des raies plus fines pour les signaux HS et BS, ce qui devrait faciliter l'observation du signal HS photo-induit. Les mesures ont été effectuées sur le composé  $[Ga_{0.82}Fe_{0.18}(pap)_2]PF_6.MeOH$  et sont présentées dans la Figure 45. Le signal BS avant irradiation est, comme prévu, plus fin que pour la poudre non dopée, puisque la largeur à mi-hauteur de la raie  $g_{\perp}$  est de 24 Oe dans le composé dopé contre 45 Oe dans le composé pur. Lors de l'irradiation du composé dopé, on observe une diminution du signal BS comme pour la poudre non dopée, correspondant à une disparition partielle de l'espèce BS (environ 25 % de conversion) et l'apparition de 2 pics à plus bas champ ( $g_1 = 5.65$  et  $g_2 = 7.20$ ) caractéristiques d'un Fe(III) HS ( $S = 5/2$ ). La conversion incomplète peut s'expliquer par le fait que la mesure a été effectuée sur des cristaux non broyés et non dispersés dans du Nujol, contrairement à la mesure précédente sur le composé pur. On observe également un faible signal vers  $g = 4.35$  dont l'intensité ne varie pas lors de l'irradiation. Ce signal, couramment observé en RPE est caractéristique d'un Fe<sup>III</sup> HS en symétrie rhombique provenant probablement d'un produit de dégradation.

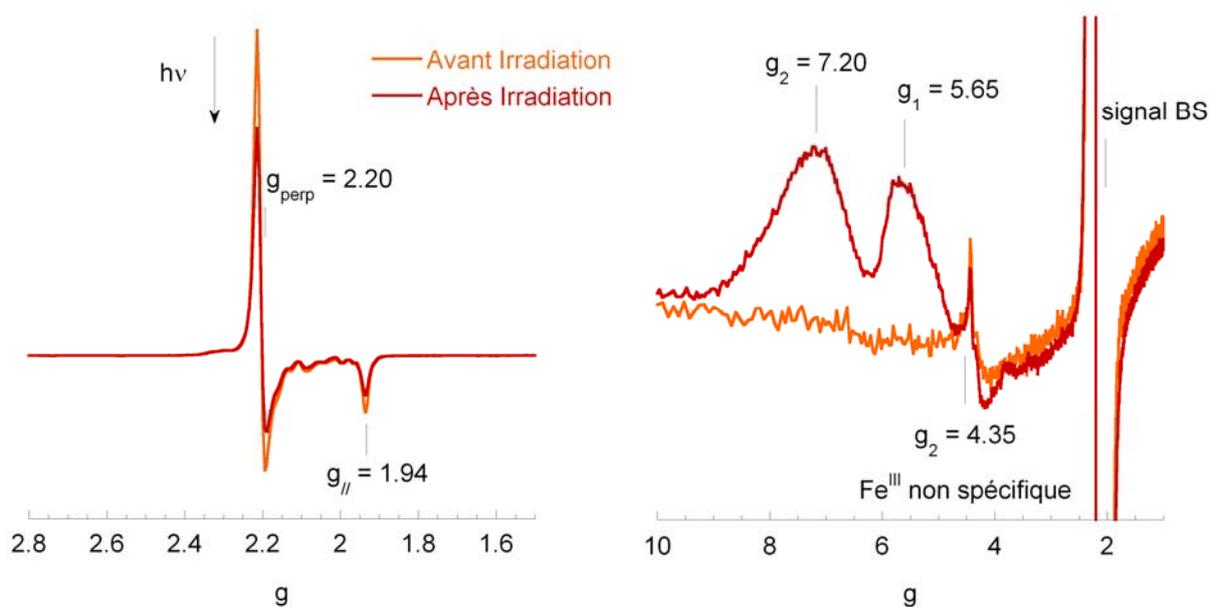


Figure 45 : Effet d'une irradiation en lumière blanche sur les spectres RPE du composé  $[Ga_{0.82}Fe_{0.18}(pap)_2]PF_6.MeOH$  enregistrés en bande X à 10 K : (à gauche) diminution d'intensité du signal BS vers  $g = 2$  ; (à droite) zoom sur le signal de Fe<sup>III</sup> HS photo-induit.

En conclusion, l'étude des cristaux dopés permet une caractérisation directe de la formation d'un état HS lors de l'irradiation, c'est-à-dire la confirmation du fait qu'on observe bien un effet LIESST par spectroscopie RPE.

Par ailleurs, l'effet LIESST peut être observé de manière quantitative avec le composé  $[Fe(pap)_2]PF_6.MeOH$  et par conséquent, la conversion partielle observée par mesure magnétique était bien due à la faible pénétration de lumière dans le composé. Enfin, la RPE

## Effet LIESST : Photo-excitation et relaxations à l'état solide

offre la possibilité d'étudier l'effet LIESST dans des milieux très dilués, ce qui présentera un intérêt important dans l'étude des nanoparticules décrite au chapitre 5.

La spectroscopie RPE peut également être utilisée pour étudier la relaxation de l'effet LIESST. Nous avons concentré notre étude sur le composé non dopé de  $[\text{Fe}(\text{pap})_2]\text{PF}_6 \cdot \text{MeOH}$ . A 10 K, comme indiqué précédemment, la relaxation est très lente et le signal RPE n'évolue pas après 30 minutes dans le noir. Nous avons donc étudié les relaxations à des températures plus élevées à savoir 40 et 50 K. Les composés ont d'abord été irradiés à 10 K jusqu'à atteindre une conversion photo-induite quantitative puis réchauffés jusqu'à la température de 40 ou 50 K. Des spectres ont ensuite été enregistrés après différents temps de relaxation. L'évolution de la fraction HS en fonction du temps est ensuite extraite par une double intégration du signal RPE BS (voir Figure 46).

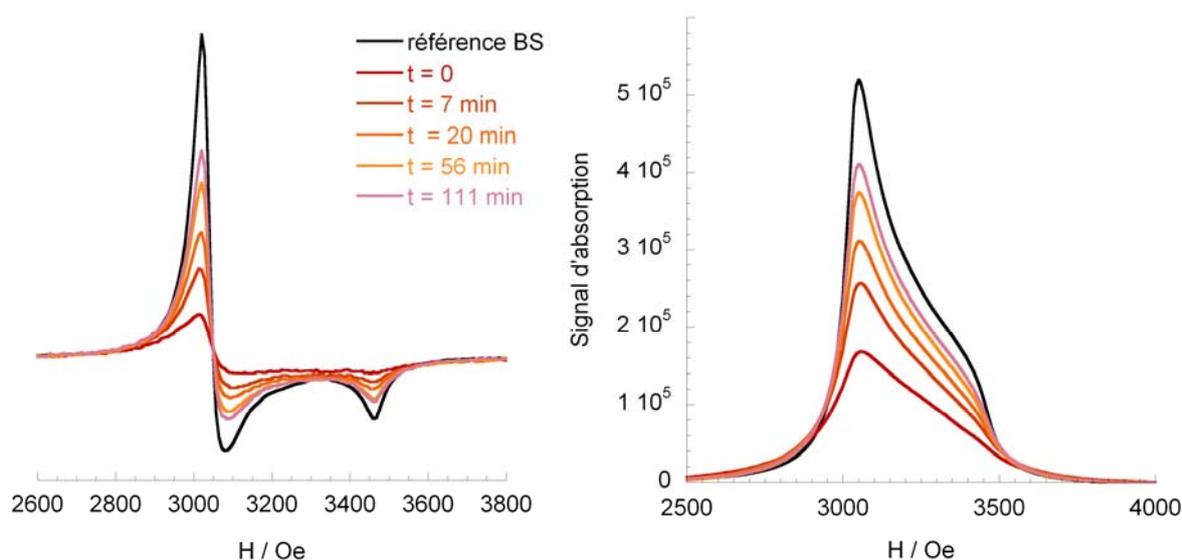


Figure 46 : Suivi de la relaxation  $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$  à 40 K par spectroscopie RPE (à gauche) et signaux d'absorption BS obtenus par intégration des signaux de gauche (à droite).

L'aire sous le signal d'absorption est proportionnelle à la fraction BS. Ainsi, elle doit être égale à 0 pour  $n_{\text{HS}} = 1$  et la valeur correspondant à  $n_{\text{HS}} = 0$  peut être obtenue par l'enregistrement du spectre RPE à 40 K avant irradiation. On peut alors, en prenant soin de maintenir constants les paramètres d'enregistrement des spectres, obtenir un suivi de la fraction HS en fonction du temps. Les courbes de relaxation à 40 et 50 K ont été réalisées et sont présentées dans la Figure 47.

Les courbes de relaxation obtenues sont partielles puisque la relaxation commence lors de la remontée en température entre 10 K (température de l'irradiation) et 40 ou 50 K (température où l'on suit la relaxation). Cependant, ces mesures permettent d'obtenir un ordre de grandeur

## Chapitre 2

de la durée de vie de l'espèce HS photo-induite à ces températures. Comme attendu, la relaxation est plus rapide à 50 qu'à 40 K. A 50 K, la relaxation est terminée après environ 1 heure de mesure. Cette durée de vie est cohérente avec la mesure de  $T_{\text{LIESST}}$  publiée ( $T_{\text{LIESST}} = 55 \text{ K}$ ).

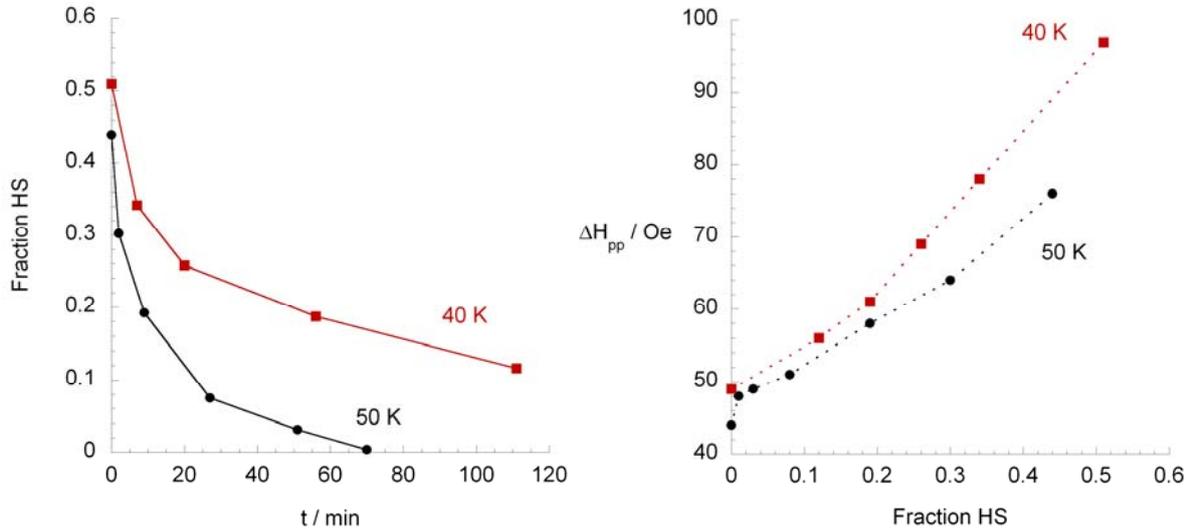


Figure 47 : Courbes de relaxation à 40 et 50 K extraites des mesures RPE (à gauche) et suivi de la largeur de raie  $\Delta H_{pp}$  en fonction de la fraction de spin lors de la relaxation (à droite).

Par ailleurs, on peut suivre l'évolution de la largeur de la raie perpendiculaire ( $g^{\perp} = 2.20$ ) lors de la relaxation. On observe une augmentation de la largeur de raie lorsque la fraction HS augmente, ce qui est cohérent avec une augmentation de l'interaction dipolaire moyenne ressentie par un complexe BS lors de la formation de complexes HS de spin plus élevé.

### III. Conclusions.

Dans ce chapitre, les résultats concernant l'étude du mécanisme de photo-conversion de composés à transition de spin à l'état solide ont tout d'abord été présentés. Cette étude, menée en collaboration avec l'équipe du Pr. Collet de l'université de Rennes, a tout d'abord porté sur l'étude d'un complexe de Fe(III) présentant une conversion de spin graduelle, le [(TPA)Fe(TCC)]PF<sub>6</sub>. Les premiers résultats obtenus par mesures résolues en temps (optique et diffraction des rayons X) ont permis de mettre en évidence la photo-excitation dans des états LMCT, aboutissant au peuplement de l'état HS métastable. Par ailleurs, des étapes caractéristiques de l'état solide ont pu être mises en évidence lors de cette étude, telles que l'accommodation par le réseau des contraintes induites par la conversion photo-induite et la diffusion de la chaleur résiduelle dans le solide.

Un autre résultat important de cette étude est qu'un photon convertit un complexe de l'état BS vers l'état HS, ce qui signifie qu'on n'observe pas de mécanisme collectif de photo-conversion. Afin de poursuivre ces études mécanistiques, nous nous sommes orientés vers des systèmes présentant une transition thermo-induite plus coopérative. Ainsi, le système [Fe(3-OMeSalEen)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> a été synthétisé et caractérisé. Ce composé présente une transition de spin coopérative avec une boucle d'hystérèse large de 1.5 K centrée à T<sub>1/2</sub> = 161 K. Les mesures résolues en temps sur ce composé sont en cours de réalisation.

L'étude des mécanismes de relaxation de l'effet LIESST a été menée sur deux systèmes différents. Le premier composé étudié est un complexe de Fe(II) de formule [Fe(mepy)<sub>3</sub>tren](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>.Solvant. L'influence de paramètres supramoléculaires tels que la solvation du composé sur la transition de spin thermo-induite puis sur la relaxation de l'effet LIESST a été étudiée.

Nous nous sommes également intéressé au complexe de [Fe<sup>III</sup>(pap)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>, pour lequel un effet LIESST avait été mis en évidence dans la littérature. Ce composé présente un grand intérêt car il présente une relaxation de l'effet LIESST anormalement lente pour un complexe de Fe(III) dont la température de transition est proche de l'ambiante. Une conversion complète du composé par effet LIESST a pu être observée par RPE et les premières études de la relaxation de cet effet ont été présentées. Des études complémentaires sont en cours afin de mieux caractériser ces processus de relaxation.

## Chapitre 2

L'ensemble de ces composés, étudiés ici à l'état cristallin, présentent des propriétés intéressantes vis-à-vis de l'effet LIESST. Un des challenges important dans le domaine de la transition de spin est aujourd'hui la préparation de nano-objets photo-commutables. Ainsi, dans la suite de ce manuscrit (voir chapitre 5), la préparation de micro- et nanoparticules à partir de ces composés sera présentée, avec pour objectif l'étude de l'influence de la taille des objets sur leurs propriétés physiques.

## Bibliographie

1. A. Hauser, A. Vef and P. Adler, *J. Chem. Phys.*, 1991, **95**, 8710-8717.
2. M. Khalil, M. A. Marcus, A. L. Smeigh, J. K. McCusker, H. H. W. Chong and R. W. Schoenlein, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 38-44; A. L. Smeigh, M. Creelman, R. A. Mathies and J. K. McCusker, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 14105-14107; C. Bressler, C. Milne, V. T. Pham, A. ElNahas, R. M. van der Veen, W. Gawelda, S. Johnson, P. Beaud, D. Grolimund, M. Kaiser, C. N. Borca, G. Ingold, R. Abela and M. Chergui, *Science*, 2009, **323**, 489-492; C. Consani, M. Premont-Schwarz, A. ElNahas, C. Bressler, F. van Mourik, A. Cannizzo and M. Chergui, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 2009, **48**, 7184-7187.
3. S. Floquet, A. J. Simaan, E. Rivière, M. Nierlich, P. Thuery, J. Ensling, P. Gütllich, J. J. Girerd and M. L. Boillot, *Dalton Trans.*, 2005, 1734-1742.
4. C. Enachescu, A. Hauser, J. J. Girerd and M. L. Boillot, *ChemPhysChem*, 2006, **7**, 1127-1135.
5. M. Lorenc, J. Hebert, N. Moisan, E. Trzop, M. Servol, M. Buron-Le Cointe, H. Cailleau, M. L. Boillot, E. Pontecorvo, M. Wulff, S. Koshihara and E. Collet, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **103**, 4.
6. M. Chollet, L. Guerin, N. Uchida, S. Fukaya, H. Shimoda, T. Ishikawa, K. Matsuda, T. Hasegawa, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, R. Tazaki, S. Adachi and S. Koshihara, *Science*, 2005, **307**, 86-89.
7. M. S. Haddad, M. W. Lynch, W. D. Federer and D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 1981, **20**, 123-131.
8. M. Sorai, R. Burriel, E. F. Westrum and D. N. Hendrickson, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 4344-4350.
9. T. A. Ivanova, I. V. Ovchinnikov and A. N. Turanov, *Phys. Solid State*, 2007, **49**, 2132-2137.
10. M. S. Haddad, W. D. Federer, M. W. Lynch and D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 1981, **20**, 131-139.
11. M. A. Hoselton, L. J. Wilson and R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 1722-1729.
12. M. Seredyuk, A. B. Gaspar, J. Kusz, G. Bednarek and P. Gütllich, *J. Appl. Crystallogr.*, 2007, **40**, 1135-1145.
13. M. Seredyuk, A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, Y. Galyametdinov, J. Kusz and P. Gütllich, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 1431-1439.
14. J. F. Létard, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 2550-2559.
15. A. Hauser, in *Top. Curr. Chem., Spin Crossover in Transition Metal Compounds II*, Springer-Verlag, Berlin, 2004, vol. 234, pp. 155-198.
16. G. Juhasz, S. Hayami, O. Sato and Y. Maeda, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **364**, 164-170.
17. S. Hayami, K. Hiki, T. Kawahara, Y. Maeda, D. Urakami, K. Inoue, M. Ohama, S. Kawata and O. Sato, *Chem.-Eur. J.*, 2009, **15**, 3497-3508.
18. H. Ando, Y. Nakao, H. Sato and S. Sakaki, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 5515-5522.

## Chapitre 2

## Chapitre 3 : Effet LD-LISC en milieu confiné



## I. Effet LD-LISC en milieu polymérique.

Au laboratoire, l'effet LD-LISC est étudié depuis de nombreuses années, essentiellement avec des complexes de Fe(II) possédant des ligands de type stilbéniques. La possibilité d'observer un tel effet avec des complexes de formule  $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{X})_2]$ , où stpy est un ligand styrylpyridine en configuration cis ou trans et X un ligand anionique ( $\text{NCS}^-$ ,  $\text{NCSe}^-$ ,  $\text{NCBPh}_3^-$ , etc.) a été mise en évidence.<sup>1</sup> En effet, les complexes de cette famille possédant des ligands en configuration cis sont HS alors que ceux possédant des ligands en configuration trans présentent une conversion de spin à une température ajustable en fonction du ligand anionique choisi. Cette observation s'explique par la meilleure délocalisation du système  $\pi$  dans le ligand trans, qui lui confère un caractère  $\pi$ -accepteur plus marqué. On peut donc envisager, à des températures inférieures à la température de transition de cet isomère, d'induire la conversion BS  $\rightarrow$  HS (HS  $\rightarrow$  BS) en réalisant la photo-isomérisation trans  $\rightarrow$  cis (cis  $\rightarrow$  trans).

Ces dernières années, les études se sont focalisées sur le système  $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCSe})_2]$ . A l'état solide, le composé synthétisé avec le ligand cis-styrylpyridine, qui sera noté par la suite  $C_{\text{cis}}$  est HS et le composé préparé avec le ligand trans-styrylpyridine, qui sera noté par la suite  $C_{\text{trans}}$  présente une transition de spin centrée vers 163 K.<sup>2</sup>

L'isomérisation de composés stilbéniques nécessite classiquement l'irradiation du composé dans l'UV (bandes d'absorption  $\pi$ - $\pi^*$  intenses du composé). Ce phénomène s'accompagne d'une large réorganisation structurale associée au changement de configuration de la double liaison éthylénique. Ainsi, pour observer l'effet LD-LISC à l'état solide dans des conditions favorables, il semble donc nécessaire de diluer le composé dans une matrice polymérique, à la fois pour optimiser la pénétration de la lumière dans l'échantillon et pour travailler dans un milieu suffisamment flexible pour que l'isomérisation puisse avoir lieu.

Les complexes ont ainsi été dispersés dans des films de PMMA. La caractérisation des propriétés magnétiques des solides ainsi préparés a été effectuée à l'aide de mesures de dichroïsme magnétique circulaire. Au sein des films, le complexe  $C_{\text{cis}}$  reste HS à toute température. Les films préparés avec le complexe  $C_{\text{trans}}$  présentent une conversion de spin graduelle centrée vers 135 K. Cette observation permet donc d'envisager une mise en évidence de l'effet LD-LISC au sein des films.<sup>2</sup>

Ainsi, l'effet de l'irradiation sur ces films a été étudié à 130 K par des mesures spectroscopiques et magnétiques. Les résultats obtenus sont présentés dans la publication qui

### Chapitre 3

suit. Une étude détaillée des structures des composés  $C_{cis}$  et  $C_{trans}$  est également présentée dans l'article, afin de discuter de la possibilité d'une photo-conversion de ces composés dans le solide cristallin.

## Effet LD-LISC en milieu confiné

Boillot M.-L., Pillet S., Tissot A., Rivière E., Claiser N., Lecomte C.  
Inorg. Chem. (2009). 48, 4729–4736

### Chapitre 3

Boillot M.-L., Pillet S., Tissot A., Rivière E., Claiser N., Lecomte C.  
Inorg. Chem. (2009). 48, 4729–4736

## Effet LD-LISC en milieu confiné

Boillot M.-L., Pillet S., Tissot A., Rivière E., Claiser N., Lecomte C.  
Inorg. Chem. (2009). 48, 4729–4736

### Chapitre 3

Boillot M.-L., Pillet S., Tissot A., Rivière E., Claiser N., Lecomte C.  
Inorg. Chem. (2009). 48, 4729–4736

## Effet LD-LISC en milieu confiné

Boillot M.-L., Pillet S., Tissot A., Rivière E., Claiser N., Lecomte C.  
Inorg. Chem. (2009). 48, 4729–4736

### Chapitre 3

Boillot M.-L., Pillet S., Tissot A., Rivière E., Claiser N., Lecomte C.  
Inorg. Chem. (2009). 48, 4729–4736

## Effet LD-LISC en milieu confiné

Boillot M.-L., Pillet S., Tissot A., Rivière E., Claiser N., Lecomte C.  
Inorg. Chem. (2009). 48, 4729–4736

### Chapitre 3

Boillot M.-L., Pillet S., Tissot A., Rivière E., Claiser N., Lecomte C.  
Inorg. Chem. (2009). 48, 4729–4736

## II. Effet LD-LISC sur solide cristallin.

### II.1. Détection de la photo-isomérisation à température ambiante.

L'article précédent montre qu'on peut mettre en évidence, au sein des films minces, un effet photomagnétique bidirectionnel à 130 K.

Par ailleurs, l'analyse des structures cristallines des composés  $C_{cis}$  et  $C_{trans}$  permet de dégager quelques informations intéressantes :

- Bien que, pour les 2 composés, les ligands soient engagés dans de nombreux contacts intermoléculaires, on n'observe pas d'interactions fortes (par exemple d'interactions  $\pi$  entre les cycles aromatiques) qui pourraient empêcher tout mouvement du ligand au sein du solide cristallin.
- Les réseaux cristallins présentent un certain volume vide (évalué à 11 %) qui pourrait favoriser une photo-isomérisation à l'état cristallin.
- Les volumes moléculaires associés aux complexes  $C_{cis}$  et  $C_{trans}$  sont remarquablement proches (le composé trans est plus volumineux de 3.4 % à 293 K et de 0.95 % à 104 K).

Ces observations structurales indiquent qu'il n'existe pas à priori de facteurs rendant l'observation d'une photo-isomérisation dans le solide cristallin impossible. Les premiers essais visant à mettre en évidence une isomérisation dans les solides cristallins ont été effectués par diffraction des rayons X sur poudre (en utilisant le rayonnement synchrotron). L'irradiation à 254 et 365 nm des composés  $C_{cis}$  et  $C_{trans}$  n'a donné aucun changement mesurable sur les diagrammes de diffraction, malgré l'utilisation de longs temps d'irradiation. Ceci indique qu'on n'a pas de photo-conversion significative dans ces conditions.

Deux hypothèses peuvent expliquer ces observations : soit aucune réaction de photo-isomérisation n'a lieu à l'état solide, soit la faible pénétration de lumière à l'intérieur du composé dans l'UV empêche une conversion quantitative. En effet, les mesures de diffractions des rayons X sondent le solide dans son volume et ne permettent pas d'exclure un processus photo-induit qui aurait lieu uniquement en surface du solide. Nous avons donc choisi d'étudier l'effet d'une irradiation sur le solide cristallin par des méthodes spectroscopiques sondant de manière spécifique la surface des solides.

### Chapitre 3

Ainsi, des mesures de spectroscopie Infra-Rouge en réflexion ont été effectuées. Pour cela, des pastilles des complexes  $C_{cis}$  et  $C_{trans}$  ont été préparées, puis l'effet d'une irradiation dans l'UV a été testé. Quelque soit les conditions expérimentales testées (longueur d'onde choisie, puissance lumineuse, temps d'irradiation), aucune évolution n'a pu être observée sur le complexe trans. Au contraire, l'irradiation à 365 nm d'une pastille du composé  $C_{cis}$  entraîne de faibles changements dans le spectre IR enregistré (voir Figure 1). On observe notamment l'apparition d'une bande de vibration à  $960\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de la vibration de la double liaison éthylénique de la trans-styrylpyridine. Les changements observés sont donc bien caractéristiques d'une isomérisation partielle  $cis \rightarrow trans$  des ligands.

Cette observation semble bien indiquer qu'il est possible de réaliser la photo-isomérisation dans le sens  $C_{cis} \rightarrow C_{trans}$  dans le solide cristallin. L'absence d'évolution lors des études de diffraction de rayons X sur poudre dans des conditions similaires semble indiquer que ce processus est limité à la surface du solide étudié, probablement à cause de la faible pénétration de lumière au sein du matériau.

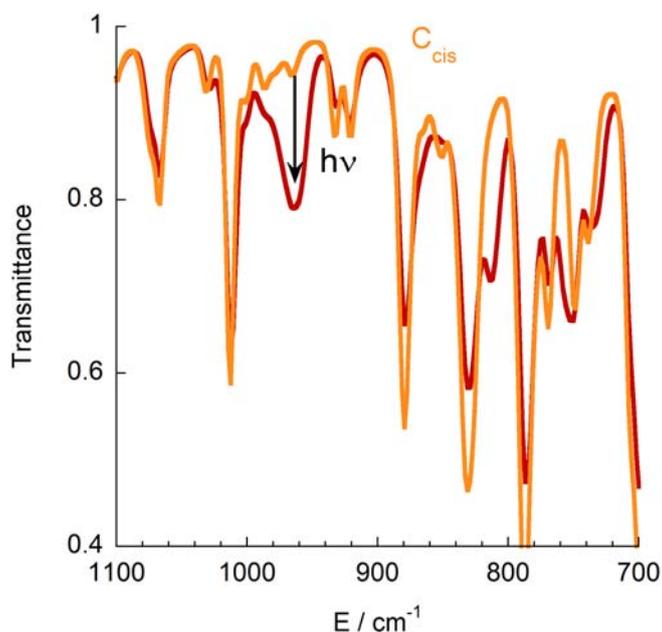


Figure 1 : Spectres Infra-Rouge en réflexion sur le composé  $C_{cis}$  avant et après irradiation à 365 nm, jusqu'à obtention d'un état photostationnaire.

Une possibilité afin d'augmenter la pénétration de la lumière au sein du solide est d'utiliser une excitation lumineuse dans le visible et non plus dans le domaine UV. Cette alternative a été testée sur le solide cristallin par des mesures d'ellipsométrie spectroscopique. Cette méthode permet d'extraire l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption du matériau dans le domaine UV-Visible.<sup>3</sup> Elle est basée sur le suivi de l'évolution de la polarisation de la lumière après réflexion sur une surface. Cette technique va donc nous donner une information

## Effet LD-LISC en milieu confiné

sur le comportement du solide en surface et non dans le volume. Les spectres ellipsométriques obtenus sur les composés  $C_{cis}$ ,  $C_{trans}$  et l'effet de l'irradiation sur le composé  $C_{cis}$  sont présentés dans la Figure 2.

Les spectres des solides cristallins présentent tous les deux une bande d'absorption intense dans l'UV et une plus faible bande d'absorption dans le visible. Ces observations sont comparables à celles réalisées sur les films de PMMA présentées dans l'article précédent. Pour le composé  $C_{trans}$ , la bande intense à 315 nm ( $k = 0.72$ ) est attribuée à une transition  $\pi-\pi^*$  du ligand trans-styrylpyridine coordonné (à 313 nm dans les films).

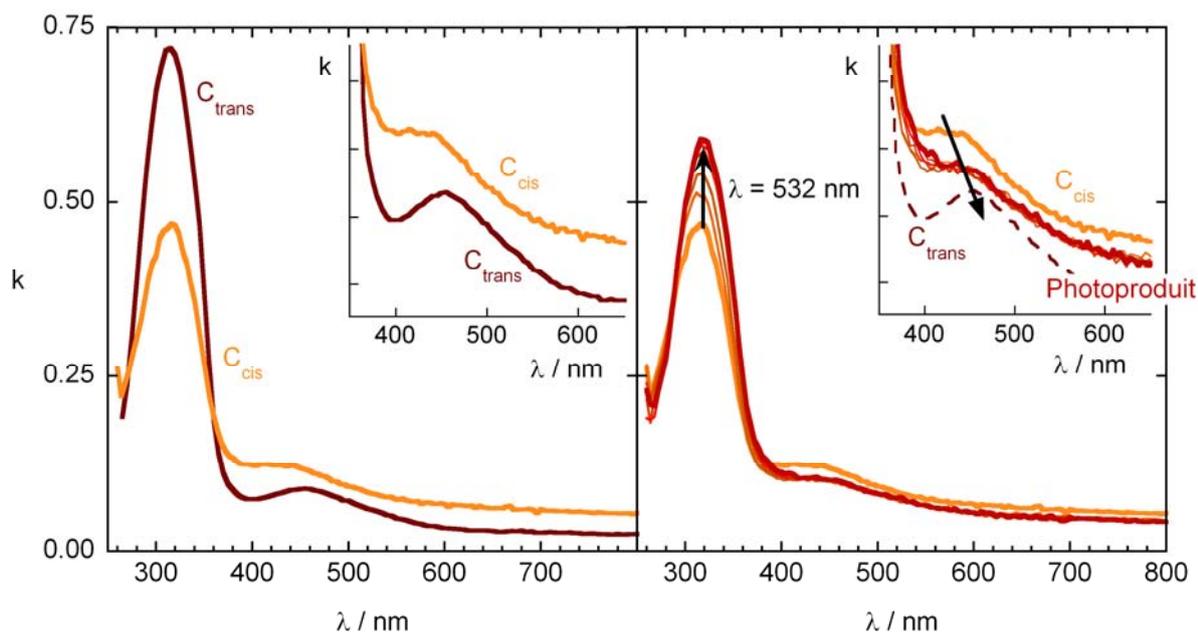


Figure 2 : Spectres ellipsométrique à température ambiante du coefficient d'absorption  $k$  pour les composés  $C_{cis}$  et  $C_{trans}$  sous forme de pastilles (à gauche). Evolution du spectre du composé  $C_{cis}$  sous irradiation à 532 nm (à droite).

La bande d'absorption du composé  $C_{cis}$  située dans l'UV (315 nm,  $k = 0.47$ ) est également attribuée à une transition  $\pi-\pi^*$ , malgré un décalage vers le rouge inhabituel en comparaison avec les spectres du ligand seul et du complexe en solution ou inséré dans les films de PMMA. Ce décalage peut être attribué à la large flexibilité conformationnelle du ligand cis-styrylpyridine qui contribue à un élargissement et à un décalage vers les hautes énergies de la transition en milieu dilué (où la transition  $\pi-\pi^*$  est située à environ 279 nm).<sup>4</sup> Dans le solide cristallin, le ligand est contraint dans des géométries bien précises autour de l'ion Fe(II), ce qui a pour conséquence une bande d'absorption plus fine et plus intense, décalée en énergie par rapport aux données en solution.

### Chapitre 3

Les bandes d'absorption dans le visible, localisées à 455 nm ( $k = 0.089$ ) pour le composé  $C_{trans}$  et à 435 nm ( $k = 0.123$ ) pour le composé  $C_{cis}$ , sont typiques de transitions MLCT dans un complexe de Fe(II) HS.

On peut, à partir des spectres obtenus par ellipsométrie, obtenir une évaluation de la profondeur de pénétration de la lumière en fonction de la longueur d'onde, qui vaut :<sup>3</sup>

$$\delta(\lambda) = \frac{\lambda}{4\pi k(\lambda)}$$

avec  $\lambda$  la longueur d'onde et  $k(\lambda)$  le coefficient d'absorption déterminé par ellipsométrie.

On peut ainsi évaluer la profondeur de pénétration de la lumière pour le composé  $C_{cis}$  à environ 50 nm dans la transition  $\pi-\pi^*$  et à environ 300 nm dans la transition MLCT. Ce résultat conforte notre hypothèse d'une transformation ayant lieu uniquement en surface du solide lors de l'irradiation dans l'UV.

On peut également remarquer que les spectres des 2 composés ne sont pas superposables à 800 nm ( $k = 0.053$  pour  $C_{cis}$  et  $k = 0.023$  pour  $C_{trans}$ ). Ce résultat ne peut raisonnablement pas être attribué à une différence d'absorption entre les 2 solides, puisque on se situe dans une gamme de longueur d'onde éloignée des bandes MLCT (et les bandes d-d du Fe(II) HS sont trop faibles pour être observées ici dans le proche IR). De plus, la valeur de  $k(800 \text{ nm})$  pour les 2 solides n'est pas exactement reproductible lors de l'étude de pastilles différentes du même composé. On a donc vraisemblablement une contribution au coefficient d'absorption  $k$  due à la rugosité de la surface des pastilles étudiées. Cette observation empêche une estimation précise de la longueur de pénétration de la lumière dans ce domaine spectral.

L'irradiation du composé  $C_{cis}$  à 550 nm s'accompagne d'un changement de couleur de l'orange au rouge, comme on peut l'observer sur la Figure 3. Au contraire, aucun effet n'a pu être détecté en irradiant le composé  $C_{trans}$ .

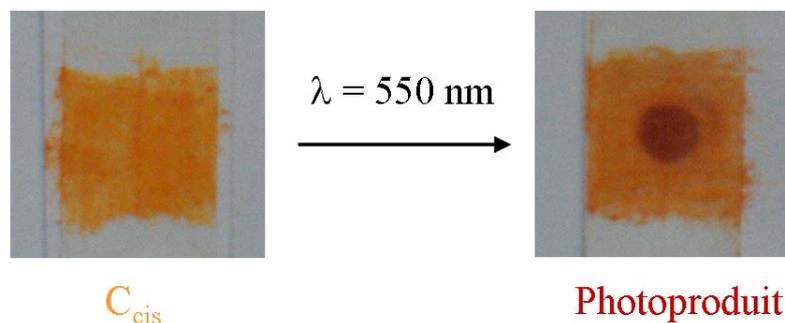


Figure 3 : Changement de couleur associé à la photo-isomérisation du composé  $C_{cis}$  à 550 nm.

## Effet LD-LISC en milieu confiné

Le changement de couleur associé à l'irradiation du composé  $C_{cis}$  peut être étudié par ellipsométrie spectroscopique (voir Figure 2). Lors de l'irradiation, on observe la présence d'un point isobestique dans l'UV (vers 290 nm) ainsi que l'augmentation de l'intensité de la bande d'absorption  $\pi-\pi^*$ , caractéristique d'une isomérisation  $cis \rightarrow trans$  du ligand. L'état photo-stationnaire est atteint après 30 minutes d'irradiation.

L'évolution de la bande associée à un transfert de charge MLCT est plus faible mais notable, elle est à l'origine du changement de couleur observé lors de l'irradiation. On observe un léger décalage de cette bande vers les basses énergies lors de l'irradiation. Par ailleurs, son intensité reste du même ordre de grandeur, ce qui indique que le photoproduit est HS à température ambiante. L'élargissement de la bande MLCT observé dans le photo-produit peut être attribué, soit à la présence de différents isomères du complexe (contenant  $n$  ligands  $trans$  et  $(4-n)$  ligands  $cis$  avec  $n = 1, 2, 3$  ou  $4$ ), soit à l'amorphisation du matériau lors de l'irradiation.

L'isomérisation  $cis \rightarrow trans$  a été confirmée par une étude de spectroscopie Infra-Rouge en réflexion. L'évolution des spectres lors de l'irradiation du composé  $C_{cis}$  est présentée dans la Figure 4.

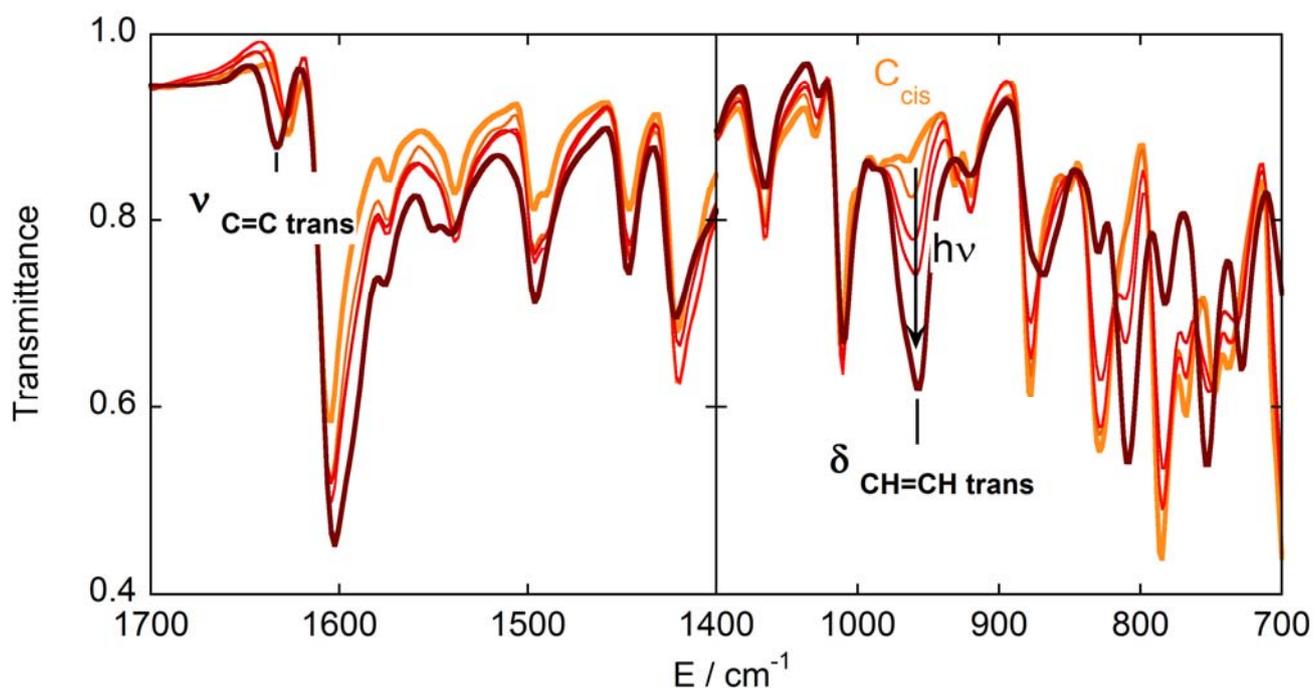


Figure 4 : Evolution du spectre IR en réflexion à température ambiante du composé  $C_{cis}$  lors de l'irradiation à 532 nm.

On observe lors de l'irradiation des changements en intensité et en énergie affectant de nombreux modes de vibration. En particulier, les bandes caractéristiques du composé  $C_{cis}$

### Chapitre 3

situées à 883, 832, 789 et 700  $\text{cm}^{-1}$  (vibrations de déformation CH) diminuent fortement et la bande à 1628  $\text{cm}^{-1}$  (élongation C=C éthylénique) est décalée en énergie. En parallèle, on observe l'apparition de bandes caractéristiques de l'isomère trans du ligand, en particulier à 1633 (élongation C=C éthylénique), 957 (déformation de la liaison CH associée au groupement éthylénique en configuration trans), 809 et 755  $\text{cm}^{-1}$  (déformation CH). Ces observations, associées à l'évolution du spectre UV-visible lors de l'irradiation mise en évidence par ellipsométrie spectroscopique, démontrent l'isomérisation cis  $\rightarrow$  trans à l'état solide.

Il est possible, en comparant le spectre IR du photo-produit à celui du complexe  $C_{\text{trans}}$ , d'évaluer un pourcentage de conversion cis  $\rightarrow$  trans. A partir de la variation d'aire sous la bande à 957  $\text{cm}^{-1}$ , on peut estimer le taux de conversion à environ 66% (voir Figure 5).

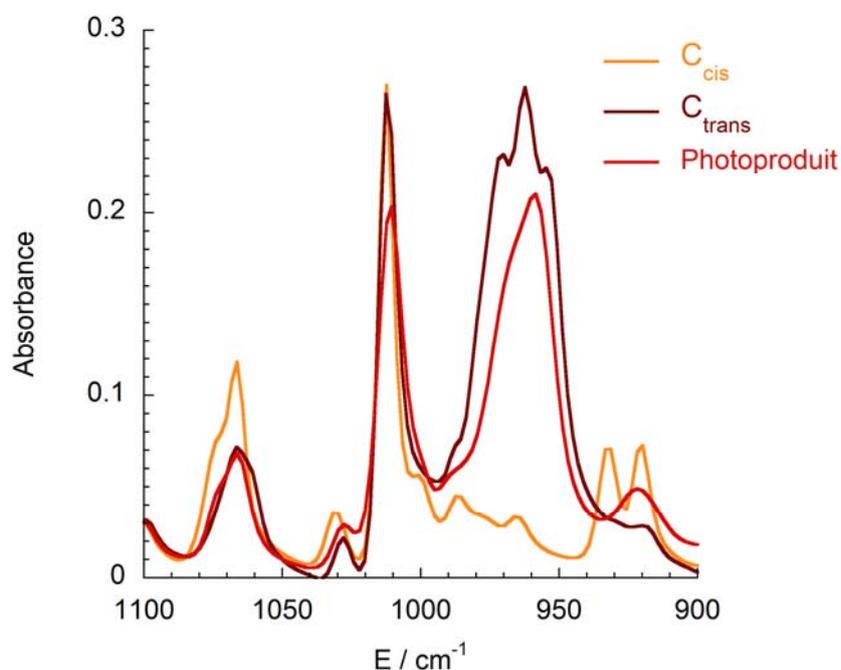


Figure 5 : Spectres IR en réflexion dans l'intervalle 900 – 1100  $\text{cm}^{-1}$  des composés  $C_{\text{cis}}$ ,  $C_{\text{trans}}$  et de l'état photo-stationnaire après irradiation à 532 nm.

Par ailleurs, la spectroscopie IR permet de montrer que l'isomérisation affecte non seulement la configuration du ligand mais aussi la totalité du complexe. En effet, on observe une variation faible de la fréquence de vibration NC des groupes NCSe ainsi que des vibrations associées aux cycles pyridiniques. Ces observations sont probablement la conséquence d'une réorganisation électronique et structurale au sein du complexe lors de l'isomérisation du ligand. De plus, la fréquence de vibration NC observée de 2051  $\text{cm}^{-1}$  observée dans le photoproduit (au lieu de 2057  $\text{cm}^{-1}$  dans les composés  $C_{\text{cis}}$  et  $C_{\text{trans}}$ ) confirme que le photoproduit est dans l'état HS à la température ambiante. En effet, une vibration à 2099  $\text{cm}^{-1}$  est attendue

## Effet LD-LISC en milieu confiné

pour l'état BS, comme le montre l'étude par spectroscopie IR à température variable effectuée sur  $C_{trans}$  (voir Figure 6).

La spectroscopie IR permet enfin de vérifier qu'il ne se produit pas de réactions autres que l'isomérisation cis  $\rightarrow$  trans lors de l'irradiation car on ne détecte pas de vibrations caractéristiques de produits de photocyclisation, photodimérisation ou encore décooordination.

L'analyse des données ellipsométriques et IR permet donc de montrer qu'on a bien induit l'isomérisation cis  $\rightarrow$  trans des ligands styryl par irradiation du composé dans le domaine visible. L'utilisation d'une longueur d'onde excitatrice à 550 nm, qui correspond au domaine de basse énergie de la bande MLCT suggère un mécanisme via l'excitation initiale dans l'état  $^5MLCT$ . Cette hypothèse est confirmée par le fait que la conversion à l'état solide peut également s'observer par irradiation à 650 nm, bien que la conversion soit alors beaucoup plus lente. En effet, à 650 nm, on peut exclure tout recouvrement entre le pied de bande MLCT et la bande  $\pi-\pi^*$  intraligand, qui aurait pu être à l'origine de la conversion observée à 550 nm.

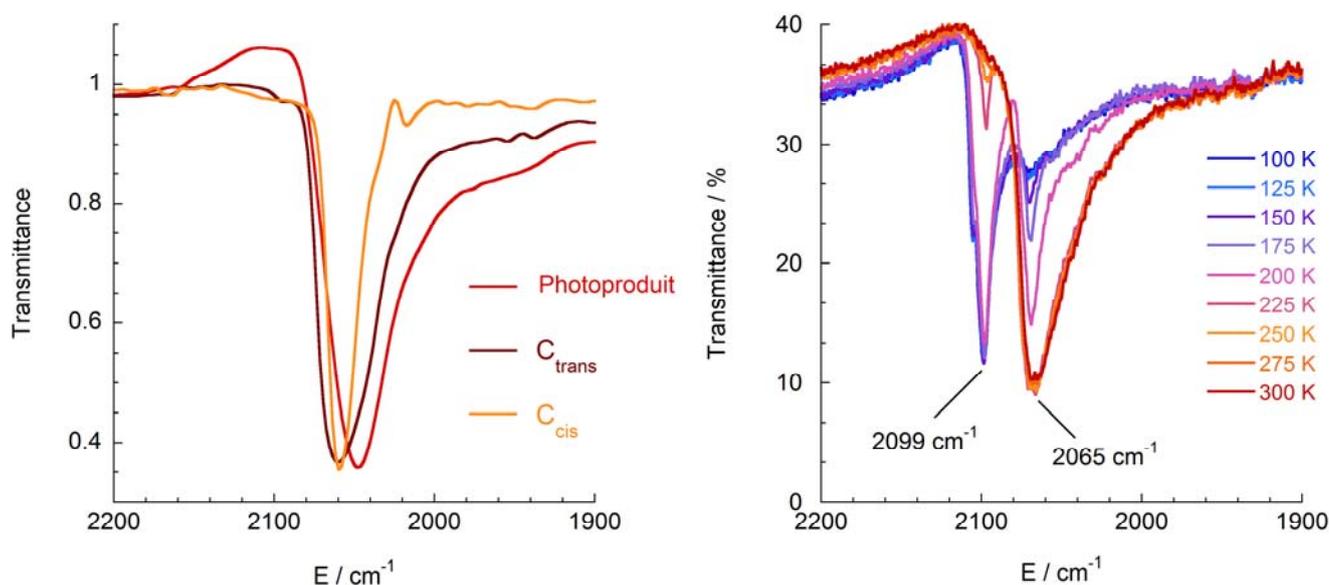


Figure 6 : Spectres IR en réflexion à température ambiante dans l'intervalle 1900 – 2200  $cm^{-1}$  des composés  $C_{cis}$ ,  $C_{trans}$  et de l'état photo-stationnaire après irradiation à 532 nm (à gauche). Evolution du spectre IR en transmission à température variable pour le composé  $C_{trans}$  (à droite).

Après avoir sondé par spectroscopie IR et ellipsométrie l'effet de l'irradiation dans le visible sur le composé  $C_{cis}$ , nous allons voir quelle conséquence l'isomérisation du ligand a sur la structure cristalline du composé.

### Chapitre 3

Les mesures photo-cristallographiques ont été réalisées à la fois sur la poudre microcristalline et sur un monocristal, en collaboration avec S. Pillet, de l'Université de Nancy. L'effet d'une irradiation sur le diagramme de poudre du composé  $C_{cis}$  est présenté dans la Figure 7. Le diagramme avant irradiation présente des pics fins dont la position en  $2\theta$  est cohérente avec la structure du composé  $C_{cis}$  déterminée sur monocristal à la température ambiante et décrite dans l'article ci-dessus. Lors de l'irradiation de la poudre, l'intensité des pics décroît progressivement et on observe l'apparition d'un pic diffus vers  $2\theta = 20^\circ$ . Après 120 minutes d'irradiation, les pics de diffraction ont quasiment disparus, ce qui indique une photo-conversion quasi-complète du solide. Par ailleurs, lors de l'irradiation, les pics de diffraction se décalent vers de plus faibles valeurs de  $2\theta$ , ce qui indique une augmentation du volume de maille. Ces observations mettent en évidence la disparition de la phase cristalline  $C_{cis}$ , qui est structurellement perturbée lors de la conversion. De plus, on n'observe pas l'apparition d'une phase cristallographique caractéristique du photoproduit.

On peut donc proposer le mécanisme de phototransformation suivant : lors de l'irradiation, le matériau, initialement sous la forme cristalline  $C_{cis}$ , se transforme progressivement en un photoproduit amorphe. En parallèle, le volume de maille du composé  $C_{cis}$  non encore transformé augmente progressivement, ce qui met en évidence la modification d'environnement créée par l'isomérisation des ligands.

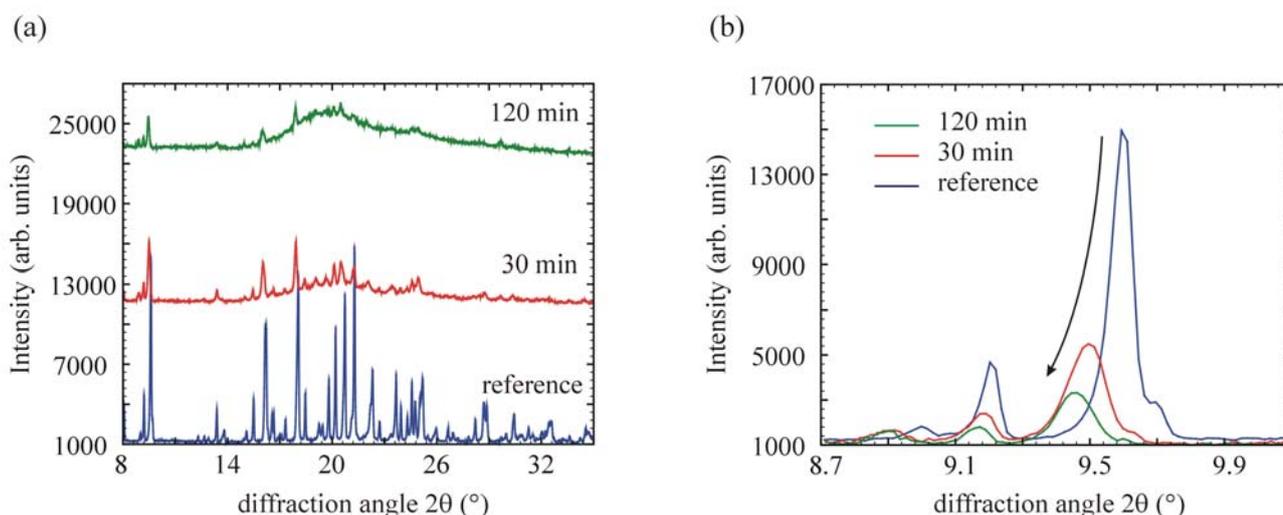


Figure 7 : (a) Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du composé de référence  $C_{cis}$  (en bas) et après 30 (au milieu) et 120 minutes (en haut) d'irradiation à 532 nm. (b) Superposition des diagrammes sur l'intervalle  $[8.7-10.1^\circ]$  en  $2\theta$ .

Ces observations indiquent une transformation non topotactique, durant laquelle de larges réorganisations moléculaires peuvent avoir lieu. Lors d'une transformation topotactique, l'empilement cristallin et la structure des réactifs permettent une conversion qui minimise les

## Effet LD-LISC en milieu confiné

mouvements moléculaires dans le solide et peut ainsi aboutir à la formation d'une nouvelle phase cristalline.<sup>5</sup> Ainsi, l'amorphisation du solide est caractéristique d'une réaction non topotactique et empêche toute analyse structurale du photoproduit. Une représentation schématique de ce mécanisme de transformation du solide est présentée dans la Figure 8.

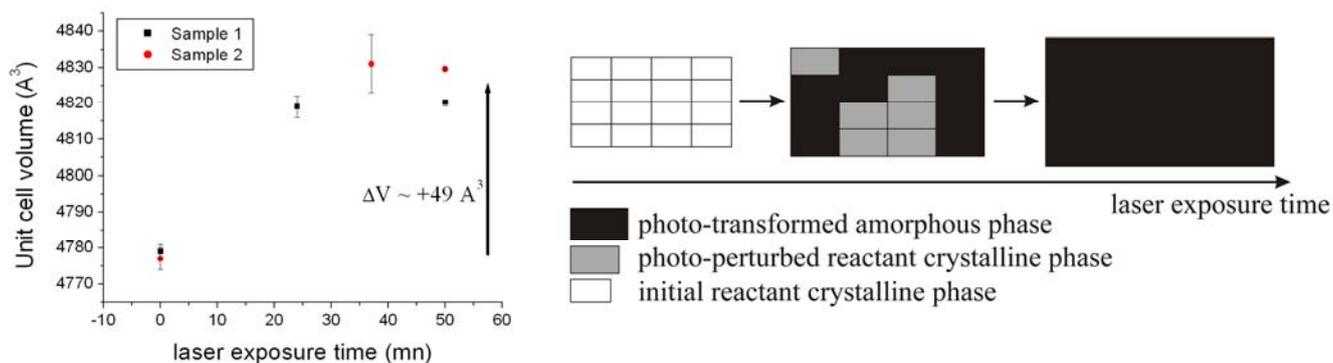


Figure 8 : (à gauche) Evolution du volume de maille déterminé par diffraction des rayons X sur monocristal en fonction du temps d'irradiation à 534 nm. (à droite) Mécanisme proposé pour la phototransformation du solide cristallin.

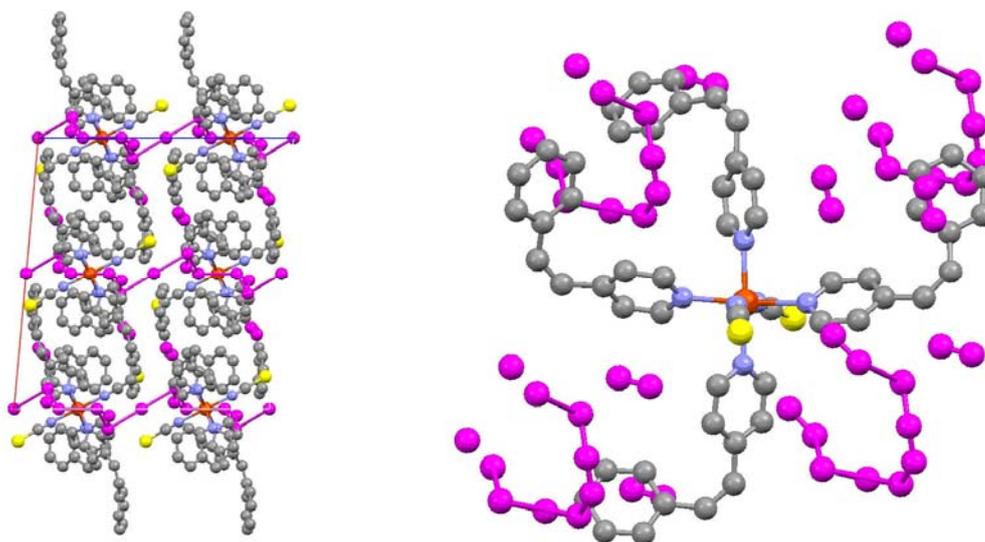
Afin de quantifier les transformations observées, des mesures de diffraction sur monocristal sous irradiation ont été effectuées. De manière similaire aux mesures sur poudre, on observe une diminution progressive de l'intensité des pics de Bragg, qui finissent par disparaître après 60 minutes d'irradiation à 354 nm. On peut évaluer l'évolution du volume de maille en fonction du temps d'irradiation, comme représenté dans la Figure 8. On observe une augmentation continue du volume de maille de 49 Å<sup>3</sup> (de 4780 Å<sup>3</sup> (C<sub>cis</sub>) à 4829 Å<sup>3</sup> (photoproduit)), soit une variation d'environ 1% du volume de maille. Cette observation est cohérente avec le décalage des pics de diffraction observée lors des mesures sur poudre microcristalline.

L'amorphisation du matériau peut être confirmée par microscopie optique en lumière polarisée (observation en transmission avec des polariseurs croisés). On observe avant irradiation des extinctions caractéristiques d'un monocristal, qui disparaissent après photoconversion du solide.

La structure du composé C<sub>cis</sub> perturbé par une photoconversion partielle a été effectuée. Pour cela, le cristal est irradié comme précédemment mais l'irradiation est stoppée avant la disparition complète des pics de Bragg, afin de pouvoir réaliser une structure. On observe alors la structure du composé cis dans laquelle le désordre statique a augmenté à cause de la phototransformation (pour plus d'informations, voir en Annexe 4 le Supplementary Materials de l'article publié dans le Journal of Physical Chemistry C).

### Chapitre 3

Une étude détaillée de la structure du composé  $C_{cis}$  non irradié peut donner des indications sur le mécanisme de transformation. Comme énoncé précédemment, la présence de volume vide (environ 11%) est un point qui peut être favorable à l'isomérisation. Ces espaces vides (définis comme les zones dans lesquelles on peut insérer des sphères de 0.8 Å de rayon sans entrer dans les surfaces de Van der Waals des atomes) sont répartis de manière non systématique autour des ligands, comme le montre la Figure 9. Afin de faciliter l'isomérisation et d'observer une transformation de cristal à cristal, on pourrait s'attendre à ce que les espaces vides soient localisés autour de la position que les groupes phényles devraient occuper après isomérisation. Ceci n'est clairement pas observé ici et peut justifier le fait que la transformation aboutisse à l'obtention d'un matériau amorphe.



*Figure 9 : Position des cavités libres (sphères violettes) dans la structure du composé  $C_{cis}$  projetée selon l'axe cristallographique  $b$  (à gauche) et autour d'un complexe (à droite).*

Une conclusion importante de cette étude structurale est que la phototransformation lors de l'irradiation à 532 nm n'est plus limitée à la surface du solide, comme c'était le cas lors de l'irradiation du solide dans l'UV. En effet, la diffraction des rayons X indique des changements quantitatifs au sein du volume d'un cristal de plusieurs microns d'épaisseur. Après avoir vu la mise en évidence de l'isomérisation du composé  $C_{cis}$  à l'état solide à température ambiante, nous allons nous intéresser à la caractérisation des propriétés électroniques du photoproduit à température variable.

## II.2. Conséquences de la photo-isomérisation sur les propriétés magnétiques du solide.

La question est ici de savoir si l'isomérisation modifie les propriétés magnétiques du matériau et donc, induit un effet relié à l'effet LD-LISC. Dans un premier temps, des mesures de réflectivité diffuse à température variable ont été effectuées. L'évolution de la réflectivité a été suivie à 650 nm, longueur d'onde qui permet de détecter la transition de spin (voir après) sans pour autant isomériser le solide  $C_{cis}$  (cinétique de réaction très lente à cette longueur d'onde). Comme le montre la Figure 10, la réflectivité du composé  $C_{cis}$  varie peu entre 80 et 300 K (entre 0.76 et 0.78), ce qui est caractéristique d'un composé HS. A l'inverse, la réflectivité du composé  $C_{trans}$  diminue de 0.13 entre 220 et 130 K comme attendu pour un composé à transition de spin (les bandes MLCT du composé BS sont plus intenses et donc, la réflectivité à 650 nm diminue).

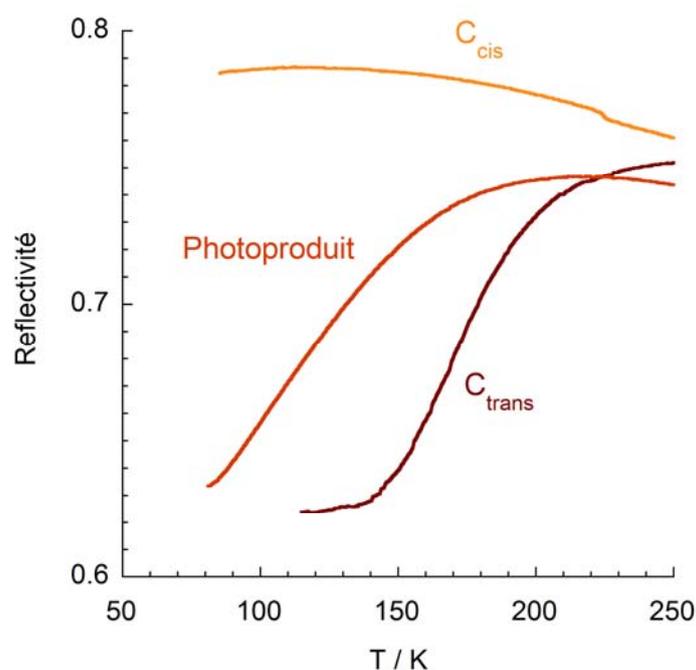


Figure 10 : Evolution de la réflectivité à 650 nm en fonction de la température pour les composés  $C_{cis}$ ,  $C_{trans}$ , et pour le photoproduit issu de l'irradiation à température ambiante du composé  $C_{cis}$  ( $\lambda = 532$  nm).

Le produit rouge formé par irradiation du composé  $C_{cis}$  à température ambiante (532 nm, 600 minutes) possède une réflectivité distincte du composé  $C_{trans}$ . On observe cependant une diminution de la réflectivité entre 200 et 100 K, caractéristique d'une conversion de spin.

Il est possible d'extraire de l'évolution de la réflectivité en fonction de la température une courbe d'évolution de la fraction de spin en fonction de la température via le formalisme de Kubelka-Munck.<sup>6</sup> La courbe extraite de la mesure réalisée sur le composé  $C_{trans}$  est

### Chapitre 3

parfaitement superposable à la donnée extraite des mesures magnétiques, ce qui montre la validité de ce procédé (voir Figure 11). Il est également possible d'extraire une courbe d'évolution de la fraction HS en fonction de la température sur le photoproduit en extrapolant la valeur de réflectivité à basse température, la transition n'étant pas complète à 90 K.

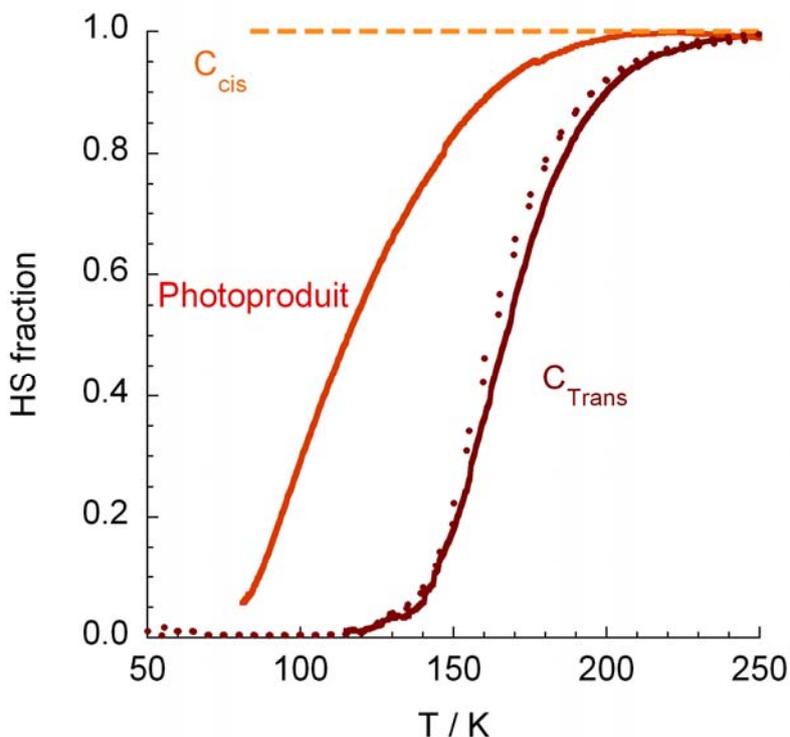


Figure 11 : Evolution de la fraction HS en fonction de la température extraite des mesures de réflectivité pour le composé  $C_{trans}$  et le photoproduit (—) et d'une mesure magnétique pour le composé  $C_{trans}$  (●). Une ligne correspondant à l'état HS du composé  $C_{cis}$  est tracée pour comparaison.

Ce traitement met en évidence une conversion de spin graduelle dans le photoproduit, centrée sur  $T_{1/2} = 116$  K, soit une température de transition plus faible que pour le composé  $C_{trans}$  ( $T_{1/2} = 166$  K). Cette observation est cohérente avec un champ de ligand plus fort dans le photoproduit que dans le composé  $C_{cis}$ , mais plus faible que pour la référence  $C_{trans}$ . Ceci pourrait s'expliquer par une photoconversion partielle dans le solide, qui entraînerait la formation de complexes dont tous les ligands ne seraient pas isomérisés et dont le champ de ligand serait intermédiaire. Par ailleurs, le caractère amorphe du photoproduit doit créer des distributions d'environnement qui contribuent à étaler la transition thermo-induite.

On peut également sonder la formation d'espèces à transition de spin dans le photoproduit en effectuant des mesures magnétiques à basse température : à 10 K, l'irradiation du photoproduit devrait conduire à la formation d'espèces HS métastables par effet LIESST, ce qui doit se traduire par une augmentation de l'aimantation de l'échantillon. Ainsi, une faible

### Effet LD-LISC en milieu confiné

quantité de poudre du composé  $C_{cis}$  préalablement irradiée (jusqu'à atteindre l'état photostationnaire) à la température ambiante (à 532 nm) afin d'isomériser les ligands a été thermalisée à 10 K au sein du magnétomètre. Le composé est alors irradié à 10 K (à cette température, il n'est plus possible d'induire l'isomérisation du ligand et seul l'effet LIESST peut être mis en évidence) et l'évolution de l'aimantation, lors de l'irradiation, puis après irradiation dans le noir, est présentée dans la Figure 12. On observe une brusque augmentation de l'aimantation lors de l'irradiation, caractéristique d'une conversion BS  $\rightarrow$  HS. Cet effet est persistant dans le noir, où l'on observe une relaxation lente vers l'état BS stable (environ 10% des molécules photoconverties ont relaxé après 3 heures).

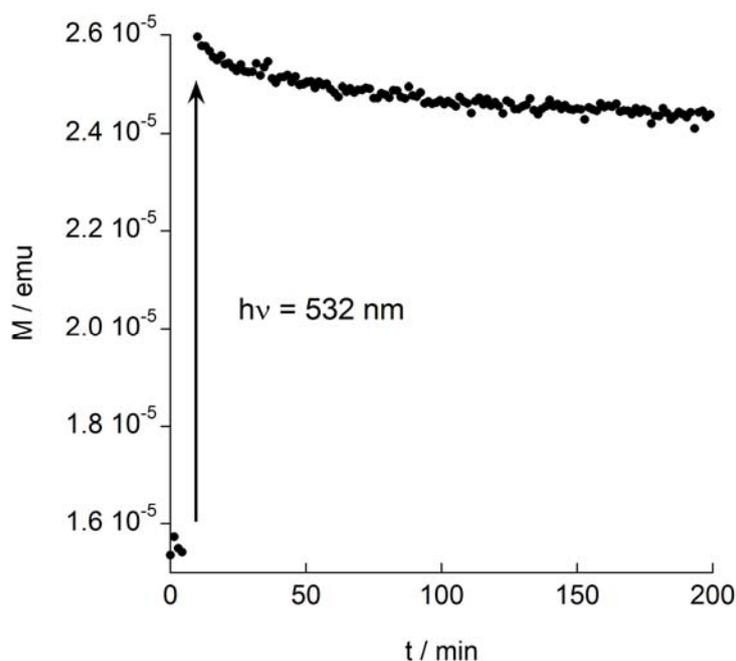


Figure 12 : Evolution de l'aimantation du photoproduit à 10 K lors de l'irradiation à 532 nm, puis dans le noir, pendant 3 heures.

Cette observation d'un effet LIESST sur le photoproduit confirme la présence d'espèces BS à 10 K et donc, l'existence d'une conversion de spin dans cet échantillon. Il est difficile par magnétométrie d'obtenir des informations sur l'état de spin du photoproduit à plus haute température. En effet, l'utilisation d'une très faible quantité de matière est nécessaire afin d'obtenir une photoconversion efficace rendant délicat la mesure des propriétés magnétiques du composé.

Les mesures de réflectivité à température variable et le photomagnétisme à 10 K confirment donc que l'isomérisation de ligands du complexe  $C_{cis}$  à température ambiante, réalisée sur le solide cristallin, permet de moduler les propriétés magnétiques de l'ion Fe(II). Ce résultat est a priori surprenant puisqu'on pourrait s'attendre à une stabilisation de l'état HS due à

l'augmentation du volume de maille et à l'amorphisation du solide lors de l'isomérisation. Cependant, il est cohérent avec les mesures magnétiques réalisées sur les composés de référence  $C_{cis}$  et  $C_{trans}$  et avec les mesures photomagnétiques réalisées sur les films de PMMA (voir article précédent). En fait, l'isomérisation du ligand cis entraîne une augmentation du champ de ligand (meilleur effet  $\pi$ -accepteur pour le ligand trans) qui permet l'observation de la transition de spin dans le photoproduit.

Cette observation est un pré-requis pour l'observation directe de l'effet LD-LISC, qui pourrait être effectuée dans une gamme de température dans laquelle l'isomérisation des ligands induirait directement une variation du spin du complexe (typiquement entre 100 et 150 K). Cette mise en évidence pourrait être effectuée par ellipsométrie spectroscopique à basse température, afin d'utiliser une technique sensible à la surface et de s'affranchir des problèmes de pénétration de lumière dans l'échantillon.

### II.3. Mécanisme de photo-conversion du solide.

L'observation d'une phototransformation unidirectionnelle dans le solide cristallin avec une irradiation à 532 nm suggère plusieurs remarques quant à la nature du mécanisme de conversion :

- Réactivité à l'état solide :

Nous avons montré que l'isomérisation cis  $\rightarrow$  trans au sein du solide s'accompagne d'une amorphisation de celui-ci. Comme expliqué précédemment, cette amorphisation est le signe d'une transformation non topotactique, probablement due à la localisation du vide dans la structure non propice au mouvement des groupements benzéniques. En milieu dilué (solution), l'isomérisation peut avoir lieu via un mécanisme de rotation autour de la double liaison éthylénique. A l'état solide, on peut suggérer un mécanisme de type hula-twist (rotation concertée de la double liaison et d'une simple liaison adjacente), qui minimise les mouvements moléculaires lors de l'isomérisation.<sup>7</sup> A ce stade de l'étude, aucune preuve expérimentale ne permet de justifier ce mécanisme.

Malgré le fait que les composés  $C_{cis}$  et  $C_{trans}$  aient des propriétés d'absorption comparables entre 500 et 600 nm, seule la photoconversion du composé  $C_{cis}$  a été observée. Cette réactivité unidirectionnelle a également été mise en évidence sur des composés de type bis(diphényl)éthylènes et éthènes.<sup>8</sup> De manière générale, les photo-isomérisations unidirectionnelles procèdent du plus dense vers le moins dense des systèmes. Ce phénomène est vérifié dans notre cas puisque les mesures cristallographiques montrent une augmentation

## Effet LD-LISC en milieu confiné

du volume de maille lors de l'irradiation du composé  $C_{cis}$ . La différence de réactivité des deux composés peut donc s'expliquer probablement par des effets d'environnement à l'état solide, ainsi que par des propriétés photophysiques différentes, comme nous allons le voir dans la suite.

- Mécanisme MLCT :

L'isomérisation d'un composé stilbénique peut avoir lieu via deux mécanismes différents. Le premier, plus couramment observé est dit « singulet », consiste, partant de l'état cis ou trans, en un peuplement du premier état excité singulet noté  $S_1$  par irradiation dans l'UV. Cet état excité évolue ensuite le long de la surface de potentiel jusqu'à un minimum correspondant à un angle de  $90^\circ$  entre les deux cycles aromatiques. A partir de ce point, une relaxation vers l'état  $S_0$  peut avoir lieu dans la configuration cis ou trans. Un mécanisme dit triplet a également pu être mis en évidence dans certains composés. Il nécessite un effet de sensibilisation, une basse température ou un effet d'atome lourd afin d'être efficace. Cette fois, on peuple suite à l'irradiation l'état excité triplet noté  $T_1$  qui va évoluer sur la surface de potentiel jusqu'au minimum correspondant à un angle de  $90^\circ$  entre les deux cycles aromatiques puis relaxer vers l'état fondamental dans la configuration cis ou trans via un croisement intersystème (voir Figure 13).

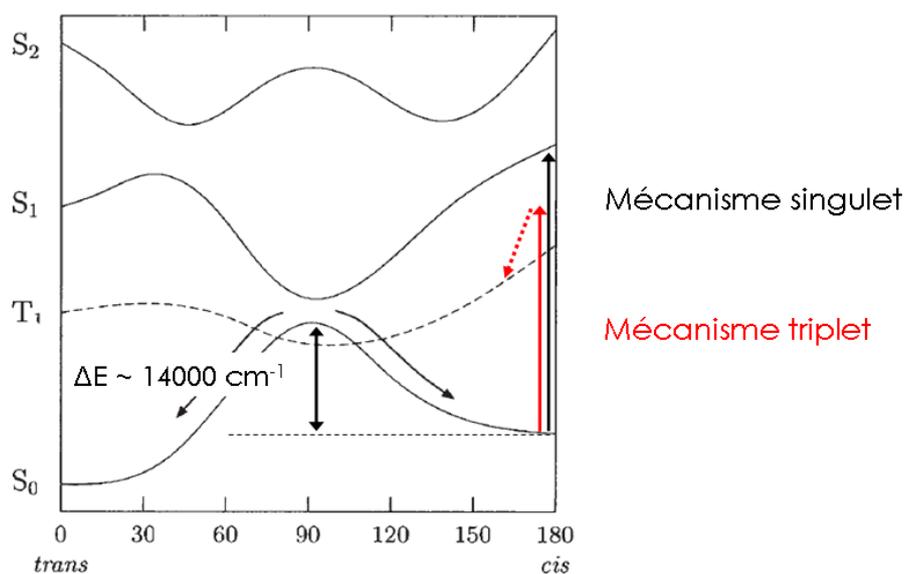


Figure 13 : Représentation schématique des mécanismes possibles de photo-isomérisation cis  $\rightarrow$  trans dans les composés stilbéniques.

Les mesures optiques présentées précédemment montrent que la longueur d'onde utilisée pour induire l'isomérisation cis  $\rightarrow$  trans correspond aux absorptions MLCT du Fe(II) HS, et non aux bandes  $\pi-\pi^*$  plus couramment utilisées pour la photoconversion des groupements

### Chapitre 3

stilbéniques. L'énergie absorbée ne permet donc pas le peuplement des états excités  $\pi^*$  du ligand, plus haut en énergie, ce qui élimine l'hypothèse d'un mécanisme d'isomérisation via l'état singulet.

Dans les composés de coordination, le couplage spin-orbite important entre états de spin différents peut favoriser les conversions intersystèmes et ainsi permettre des mécanismes d'isomérisation via un état triplet, comme mis en évidence dans des complexes de Re(I) et de Ru(II).<sup>9</sup> On peut donc dans notre cas envisager un croisement intersystème entre l'état <sup>5</sup>MLCT photogénéré et un état triplet localisé sur le ligand. Un mécanisme de transfert d'énergie intramoléculaire est également envisageable et des études mécanistiques supplémentaires sont nécessaires afin de déterminer quel processus a effectivement lieu dans le solide.

Pour qu'un mécanisme via un état triplet soit possible, l'état <sup>5</sup>MLCT doit se situer à une énergie supérieure ou proche de l'état triplet intraligand, noté par la suite <sup>3</sup>IL(stpy). Afin de vérifier si cette condition était vérifiée, nous avons, en collaboration avec M. Lawson Daku de l'université de Genève, effectué des calculs sur le ligand libre pour évaluer l'énergie de l'état <sup>3</sup>IL(stpy). Les détails expérimentaux concernant les calculs sont disponibles dans l'article publié dans le Journal of Physical Chemistry C présent en Annexe 4 du manuscrit et les résultats obtenus sont présentés dans la

Figure 14.

Ces calculs indiquent que l'état <sup>3</sup>IL(stpy) est situé à une position proche du niveau <sup>5</sup>MLCT. On peut donc envisager le mécanisme suivant : par irradiation, on peuple l'état <sup>5</sup>MLCT qui par croisement intersystème aboutit au peuplement de l'état <sup>3</sup>IL(stpy) à partir duquel l'isomérisation a lieu.

	Isomère Cis	Isomère Trans
$\Delta E_{T/S} / \text{cm}^{-1}$	24279	21141
$\Delta E_{T/S}^0 / \text{cm}^{-1}$	13661	16565
$\Delta E(^5\text{MLCT}^*) / \text{cm}^{-1}$	~23000	~22000

Figure 14 : Différence d'énergie entre les états S0 et T1 calculés pour les isomères cis et trans de la 4-styrylpyridine.  $\Delta E_{T/S}$  correspond à la différence d'énergie verticale entre les 2 états et  $\Delta E_{T/S}^0$  à la différence d'énergie entre les minima des 2 états. Les valeurs expérimentales correspondant à l'énergie du niveau <sup>5</sup>MLCT sont données pour comparaison.

Une autre condition nécessaire à l'observation d'un mécanisme via l'état triplet est que le croisement intersystème soit suffisamment efficace pour être compétitif avec la désexcitation de l'état  $^5\text{MLCT}$ . A notre connaissance, le mécanisme de relaxation des états  $^5\text{MLCT}$  de complexes de Fe(II) HS n'a pas été étudié pour le moment.

### III- Conclusions et perspectives.

Cette étude constitue la première mise en évidence de la photo-isomérisation de ligands stilbéniques dans un composé de coordination à l'état cristallin. Cette conversion est unidirectionnelle et aboutit à la formation d'un solide amorphe, ce qui peut être rationalisé par l'étude cristallographique du composé  $C_{\text{cis}}$ . Les conditions d'excitation choisies suggèrent un mécanisme mettant en jeu les états MLCT du complexe, localisés dans le visible. Des études photophysiques complémentaires restent à réaliser afin de mieux comprendre le mécanisme de photo-isomérisation et son caractère unidirectionnel.

L'isomérisation des ligands cis a pour conséquence une modulation des propriétés électroniques et magnétiques du solide. On a donc ici un effet photo-induit relié à l'effet LD-LISC. L'étude de la photo-excitation à plus basse température, par réflectivité diffuse et ellipsométrie spectroscopique à température variable, est en cours afin de tenter de mettre en évidence la synergie entre isomérisation et changement de spin du complexe (c'est-à-dire l'effet LD-LISC).

La possibilité d'observer un effet photomagnétique à l'état solide dans ces composés rend intéressante leur mise en forme à l'état d'objets de taille réduite (nanoparticules ou films minces). En effet, on peut alors envisager l'observation d'effets plus importants grâce à l'optimisation de la pénétration de lumière dans ces objets de taille réduite. Par ailleurs, la nature moléculaire du mécanisme de l'effet LD-LISC rend possible l'observation d'une bistabilité photo-induite pour des systèmes possédant une transition de spin graduelle. Ainsi, la diminution des effets collectifs au sein des solides couramment observée lors de la préparation de nano-objets ne devrait pas être un obstacle à l'observation d'une bistabilité à haute température pour des objets de petite taille.

Des premiers résultats ont été obtenus sur la préparation de films minces du composé  $C_{\text{cis}}$  : le dépôt par spin-coating d'une solution contenant ce complexe permet l'obtention de films minces de bonne qualité optique et d'épaisseur contrôlable par les conditions expérimentales.

### Chapitre 3

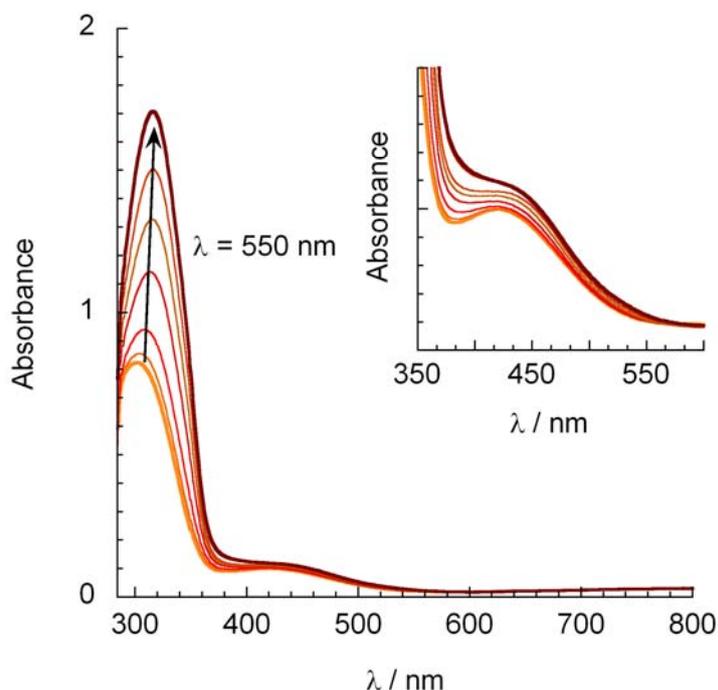


Figure 15 : Spectres d'absorption UV-Visible réalisés sur un film mince de composé  $C_{cis}$  avant et lors de l'irradiation du film à 550 nm et agrandissement de la zone correspondant aux bandes MLCT.

Le spectre d'absorption du film mince du composé  $C_{cis}$  présente une bande intense à 301 nm attribuée à une transition  $\pi-\pi^*$  du ligand et une bande de plus faible intensité à 420 nm correspondant à une absorption MLCT du Fe(II) HS (voir Figure 15). La position de la bande  $\pi-\pi^*$  est intermédiaire entre les observations réalisées en solution ou sur films de PMMA dopés (279 nm) et la mesure à l'état cristallin (313 nm). Le décalage vers les basses énergies a été attribué précédemment au caractère cristallin qui piège le ligand cis dans des conformations précises. La valeur intermédiaire obtenue ici peut probablement être attribuée au caractère partiellement cristallin du composé au sein du film mince.

Lors de l'irradiation du film mince à 550 nm, on observe une augmentation d'intensité et un décalage vers les basses énergies de la bande d'absorption  $\pi-\pi^*$  du ligand (316 nm dans l'état photostationnaire), caractéristique d'une isomérisation cis  $\rightarrow$  trans des ligands. Les changements d'intensité indiquent une conversion assez quantitative dans le volume du film mince. On observe également un décalage et un élargissement de la bande MLCT (440 nm dans l'état photostationnaire), caractéristique de la conservation de l'état HS du Fe(II) lors de l'irradiation et de l'apparition d'une distribution d'environnements dans le solide.

### **Effet LD-LISC en milieu confiné**

Ces mesures préliminaires indiquent qu'il est possible de réaliser de manière quantitative l'isomérisation cis → trans au sein de films minces de bonne qualité optique. Ce résultat montre la possibilité et l'intérêt de l'étude de l'effet LD-LISC dans des objets de taille réduite. L'étude de la réaction inverse et des propriétés électroniques du photoproduit déjà obtenu est en cours.

## Bibliographie

1. C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gallois, T. Granier and R. Claude, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 2273-2279; M. L. Boillot, C. Roux, J. P. Audière, A. Dausse and J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 3975-3980.
2. J. S. Kolb, M. D. Thomson, M. Novosel, K. Senechal-David, E. Riviere, M. L. Boillot and H. G. Roskos, *C. R. Chim.*, 2007, **10**, 125-136.
3. E. D. Loutete-Dangui, F. Varret, E. Codjovi, P. R. Dahoo, H. Tokoro, S. Ohkoshi, C. Eypert, J. F. Letard, J. M. Coanga and K. Boukheddaden, *Phys. Rev. B*, 2007, **75**, 184425.
4. L. M. L. Daku, J. Linares and M. L. Boillot, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 6107-6123.
5. G. Kaupp, *Curr. Opin. Solid State Mat. Sci.*, 2002, **6**, 131-138.
6. W. Morscheidt, J. Jeftic, E. Codjovi, J. Linares, A. Bousseksou, H. Constant-Machado and F. Varret, *Meas. Sci. Technol.*, 1998, **9**, 1311-1315; J. Jeftic, N. Menendez, A. Wack, E. Codjovi, J. Linares, A. Goujon, G. Hamel, S. Klotz, G. Syfosse and F. Varret, *Meas. Sci. Technol.*, 1999, **10**, 1059-1064; R. Tanasa, A. Stancu, J. F. Letard, E. Codjovi, J. Linares and F. Varret, *Chem. Phys. Lett.*, 2007, **443**, 435-438; J. Jeftic, U. Kindler, H. Spiering and A. Hauser, *Meas. Sci. Technol.*, 1997, **8**, 479-483.
7. R. S. H. Liu and G. S. Hammond, *Acc. Chem. Res.*, 2005, **38**, 396-403.
8. F. Q. Zhu, J. Motoyoshiya, Y. Nishii, H. Aoyama, A. Kakehi and M. Shiro, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, 2006, **184**, 44-49.
9. A. Vlcek and M. Busby, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, **250**, 1755-1762; J. Bossert and C. Daniel, *Chem.-Eur. J.*, 2006, **12**, 4835-4843; J. R. Shaw, R. T. Webb and R. H. Schmehl, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 1117-1123; P. P. Zarnegar, C. R. Bock and D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 4367-4372.

Chapitre 4 : Préparation de nanoparticules à transition de spin incluses dans des films minces.



## Préparation de nanoparticules à transition de spin incluses dans des films de silice.

La préparation de nanoparticules au sein de films minces de silice a déjà été étudiée avec des composés moléculaires organiques, notamment photochromes ou luminescents (voir chapitre 1). Cette stratégie est basée sur la préparation de films par spin-coating : l'évaporation rapide des solvants lors du dépôt d'une solution contenant des alcoxydes de silicium en cours de condensation et le composé permet une nucléation rapide de particules qui sont ensuite piégées par la solidification du gel.

Cette méthode peut être appliquée à la préparation de nanoparticules de composés de coordination. Ainsi, nous nous sommes intéressés à la préparation de nanoparticules de complexes de Fe(II) à transition de spin. Dans un premier temps, nous allons voir comment les caractéristiques intrinsèques à cette méthode ont guidé le choix du système étudié. Les stratégies pour contrôler la taille des objets préparés seront ensuite présentées puis les caractérisations des systèmes étudiés seront décrites.

### I. Choix du système étudié.

La chimie sol-gel nécessite classiquement l'emploi d'alcoxydes de silicium, d'un solvant, d'eau et d'un catalyseur (acide ou base). Afin de préparer des nanoparticules, le complexe utilisé doit être dissous dans ce mélange. On peut alors envisager, soit la préparation de monolithes en laissant la solution vieillir jusqu'à obtention d'un solide, soit la préparation de films minces par spin-coating.

La présence d'eau et du catalyseur peuvent poser plusieurs problèmes tels que :

- La dégradation du ligand utilisé (par exemple, la chimie des complexes à transition de spin met souvent en jeu des ligands de type base de Schiff facilement hydrolysables, notamment en condition acide ou basique).
- La protonation du ligand utilisé qui peut alors se décoordiner.
- La précipitation d'un hydroxyde de fer en condition basique.
- L'oxydation du Fe(II) en Fe(III), principalement si la solution n'est pas parfaitement dégazée.
- La faible solubilité de certains composés à transition de spin dans un mélange de solvants polaires (contenant de l'eau). Ce problème est particulièrement important en ce qui concerne les composés neutres à transition de spin.

Afin de limiter ces problèmes, plusieurs solutions ont été mises en œuvre :

## Chapitre 4

- On peut travailler sans catalyseur (donc à pH neutre). Dans ces conditions, les réactions d'hydrolyse et de condensation des alcoxydes sont lentes et la formation d'un gel nécessite plusieurs semaines à température ambiante. Cette condition s'est avérée nécessaire pour préserver l'intégrité des complexes étudiés.
- On peut également limiter le temps durant lequel le complexe est en solution dans le mélange. Pour cela, on peut laisser la solution contenant l'alcoxyde, l'eau et le solvant réagir pendant un temps donné, puis solubiliser le complexe dans la solution préalablement dégazée juste avant la préparation des films minces. Cette solution n'est pas applicable à la préparation de monolithes, qui nécessite toujours quand on travaille en milieu neutre plusieurs jours pendant lesquels le complexe est en solution. Cette observation justifie notre choix d'étudier la préparation de films minces.
- On peut travailler avec des composés « relativement stables » en choisissant des composés avec des ligands multidentés. Le choix de composés ioniques est nécessaire pour obtenir une bonne solubilité du complexe dans le mélange réactionnel. Afin d'optimiser cette solubilité, le solvant utilisé pour la préparation du gel peut être ajusté, sachant que la majorité des solvants miscibles à l'eau permettent l'obtention de films de bonne qualité optique.

Compte-tenu de ces contraintes, nous avons choisi de préparer des films minces en utilisant une solution d'alcoxydes préparée en milieu neutre. Le composé choisi est le complexe  $[\text{Fe}(\text{mepy})_3\text{tren}](\text{PF}_6)_2$  décrit précédemment lors de l'étude de l'effet LIESST (voir pages 112-129). Il présente l'avantage d'être dicationique et très soluble dans des solvants tels que l'acétone. Le ligand est certes formé de bases de Schiff mais son caractère hexadente lui confère une certaine stabilité due à l'effet chélate. Enfin, ce complexe de Fe(II) est difficilement oxydable en Fe(III) du fait de la bonne affinité entre la cavité coordinante et l'ion Fe(II). Ce résultat a été mis en évidence par l'étude du système analogue BS dans lequel les méthylpyridines sont remplacées par des pyridines  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{py})_3\text{tren}](\text{PF}_6)_2$ . En effet, la synthèse de ce complexe à partir d'un sel de Fe(III) aboutit à la formation d'un complexe de Fe(II) par réduction de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  en solution sans ajout de réducteur spécifique.<sup>1</sup>

## II. Stratégies pour contrôler la taille des objets préparés.

Lors de la préparation des films minces, plusieurs stratégies peuvent être envisagées afin de contrôler la taille des objets synthétisés. On peut essentiellement jouer sur 2 facteurs différents : la cinétique de nucléation des germes et le confinement de leur croissance.

- Cinétique de nucléation des germes :

Il existe plusieurs paramètres expérimentaux permettant de contrôler ce paramètre. En premier lieu, on peut envisager de modifier, tous paramètres étant égaux par ailleurs, la quantité de complexe dissous dans le mélange. En effet, plus la concentration en complexe dans la solution est importante, plus l'on va atteindre rapidement la sursaturation lors de l'évaporation du solvant et plus le nombre de germes sera important. Cependant, la préparation de films minces aboutit à l'obtention de systèmes dans lesquels la quantité de composé à transition de spin est faible et qui sont donc difficiles à caractériser. Ainsi, l'ensemble des expériences ont été réalisées avec une même quantité de complexe, proche de la limite de solubilité du composé dans le mélange.

L'autre option consiste à modifier la solution d'alcoxyde (nature et quantité des solvants, des alcoxydes utilisés) à quantité égale de complexe. Cette méthode permet également de modifier la solubilité du complexe dans le mélange et influe donc sur les conditions de nucléation des germes. Cependant, elle peut aboutir à des gels aux propriétés différentes (qualité optique, rigidité...) et n'a donc pas été retenue pour cette étude.

- Croissance des particules.

Le contrôle de la croissance des particules peut s'effectuer en ajustant la viscosité de la solution déposée par spin-coating. En effet, plus la solution est visqueuse, plus les phénomènes de diffusion lors de la formation du gel vont être ralentis et donc, plus les objets obtenus seront petits. Là encore, la viscosité peut être contrôlée en ajustant la nature et la quantité relative des constituants de la solution, mais un paramètre simple permet le contrôle de la viscosité à composition fixe : le temps de polymérisation de la solution. En effet, plus on laisse la solution réagir longtemps avant de la déposer par spin-coating, plus les réactions d'hydrolyse puis de condensation des alcoxydes sont avancées. Ainsi, le polymère en solution est de plus en plus réticulé et donc la solution devient plus visqueuse.

Une autre solution envisageable consiste en l'ajustement de la vitesse d'évaporation des solvants lors de la formation des films. Ce contrôle peut être obtenu en modifiant la vitesse de rotation du substrat lors du dépôt de la solution par spin-coating.

## Chapitre 4

Expérimentalement, la solution adoptée est celle-ci : un mélange de tétraméthoxysilane (TMOS), de diméthyltriméthoxysilane (DMDMS), d'acétone et d'eau (dans des proportions molaires 1.5 : 0.5 : 6 : 7) est laissé en solution à 30°C pendant un temps donné allant d'une heure à 15 jours. Juste avant le dépôt de la solution par spin-coating, on dissout 5 mg du complexe dans 250 µL de la solution, puis on dépose le mélange sur une lame de verre en rotation à 2500 tours/minute.

Les alcoxydes choisis contiennent des groupements méthoxy, connus pour être plus réactifs que les groupements éthoxy classiquement utilisés. Malgré ce choix, la formation du gel reste lente à cause de l'absence de catalyseur. On choisit d'utiliser un mélange de TMOS et de DMDMS afin d'introduire des fonctions méthyles non réactives sur certains atomes de silicium. Ceci permet d'obtenir des gels moins réticulés et donc légèrement plus flexibles et moins cassants.

Le solvant choisi permet une solubilisation maximale du complexe étudié dans le mélange et l'obtention de films de bonne qualité optique. L'eau, dans laquelle le composé n'est pas soluble, est ajoutée dans une quantité minimale, correspondant à un taux d'hydrolyse de 1 (c'est-à-dire qu'on ajoute une molécule d'eau par groupement méthoxy hydrolysable).

Le seul paramètre variable entre les différentes expériences est le temps pendant lequel le mélange a été laissé en réaction avant le dépôt par spin-coating. On va donc pouvoir étudier l'influence seule de la viscosité de la solution sur la taille des particules et obtenir des films de même nature (même concentration en complexe dans une silice de composition identique).

Des films ont été préparés par cette méthode après un temps de polymérisation de 1 heure, 2, 10 et 15 jours. Ils ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (voir Figure 1). Comme attendu, la taille des particules observées décroît quand la durée de polymérisation augmente, de 730 ( $\pm 80$ ) nm après 1 heure à 47 ( $\pm 10$ ) nm après 15 jours de polymérisation. Les objets obtenus présentent une dispersion en taille satisfaisante et sont, selon la taille des particules, partiellement incluses dans le gel (particules de 730 ( $\pm 80$ ) nm) ou incluses et parfois présentes à la surface pour les objets plus petits.

Afin de caractériser les particules et de vérifier l'intégrité chimique du composé au sein des films, des mesures de spectroscopies EDS ont pu être effectuées sur les objets les plus gros. Cette analyse permet de déterminer les éléments chimiques constitutifs des particules observées par MEB. On détecte ici la présence de Fer, de Phosphore et de Fluor de manière spécifique dans les particules (voir Figure 2). Cette mesure confirme la présence de Fer dans

## Préparation de nanoparticules à transition de spin incluses dans des films de silice.

les particules ainsi que la présence de l'anion  $\text{PF}_6^-$ , ce qui est cohérent avec le complexe utilisé.

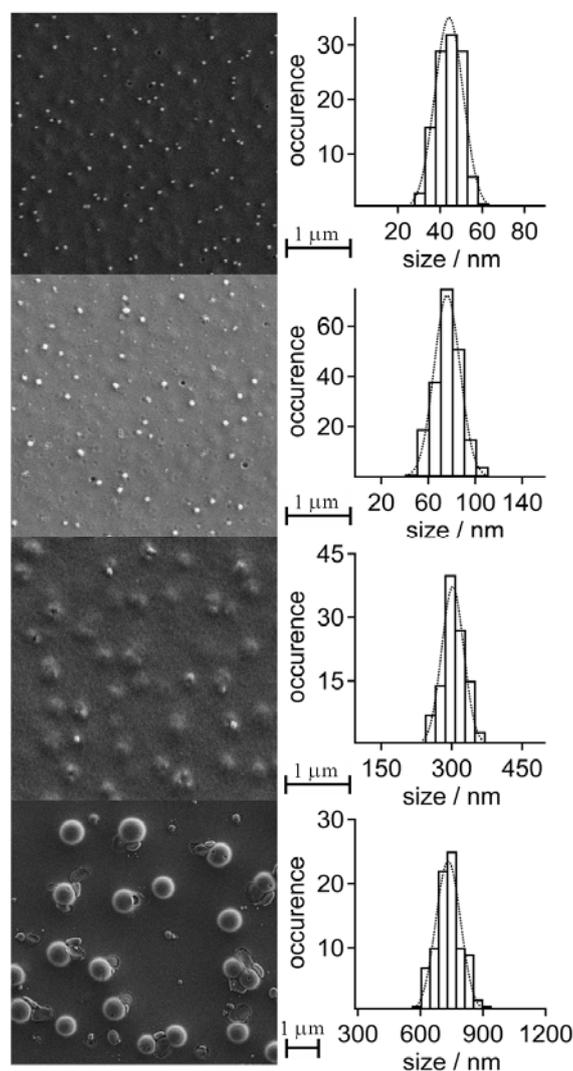


Figure 1 : Image de microscopie électronique à balayage réalisée sur les films synthétisés après (de haut en bas) 15, 10, 2 jours et 1 heure. Les tailles moyennes obtenues sont respectivement de 47 ( $\pm 10$ ), 72 ( $\pm 16$ ), 300 ( $\pm 40$ ) et 730 ( $\pm 80$ ) nm.

Afin d'obtenir plus d'informations sur la nature chimique du complexe au sein des particules, nous avons cherché à caractériser les films par spectroscopie vibrationnelle. Expérimentalement, il n'est pas possible d'obtenir des informations à partir de spectres Infra-Rouge en réflexion car la majorité des bandes d'absorption du composé sont masquées par les bandes d'absorption de la silice présente en large excès dans le film. Les matériaux ont donc été caractérisés par spectroscopie Raman. L'avantage de cette technique est qu'elle permet, en sélectionnant une longueur d'onde adéquate absorbée par le composé et pas par la silice, d'obtenir un spectre vibrationnel du composé uniquement. Les spectres obtenus à température

## Chapitre 4

ambiante pour les différents films préparés sont présentés dans la Figure 3 et comparés au spectre du composé pur. Ils ont été réalisés avec une excitation à  $\lambda = 514.5$  nm, soit dans la bande d'absorption MLCT du complexe dans l'état HS et BS.

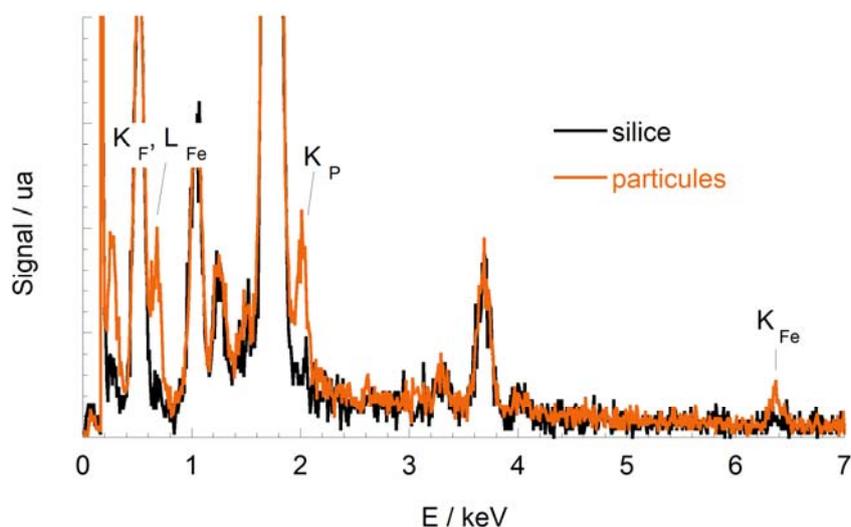


Figure 2 : Analyse par EDS des particules de 730 ( $\pm 80$ ) nm (en orange) comparée à un spectre obtenu sur la silice seule.

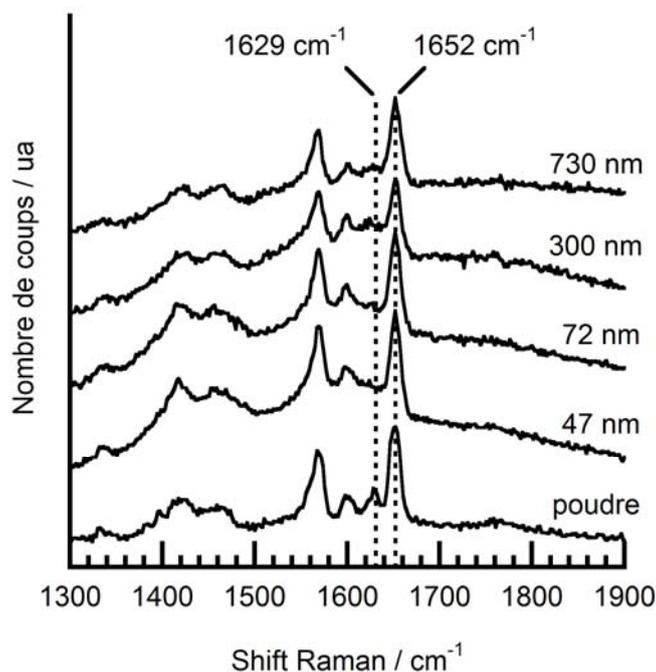


Figure 3 : Spectres Raman des films minces contenant des particules de 730 ( $\pm 80$ ), 300 ( $\pm 40$ ), 72 ( $\pm 16$ ) et de 47 ( $\pm 10$ ) nm comparés au spectre obtenu sur poudre cristalline.

Les spectres Raman obtenus sur les différents films sont strictement identiques à la référence obtenue avec la poudre cristalline du complexe. Cette mesure permet de confirmer l'intégrité de la sphère de coordination au sein des particules et en particulier, le fait que la fonction

## Préparation de nanoparticules à transition de spin incluses dans des films de silice.

imine ne s'est pas hydrolysée lors de la préparation des films. Par ailleurs, la présence d'une bande de vibration caractéristique de la liaison C=N iminique du complexe HS à  $1652\text{ cm}^{-1}$  et l'absence de bande à  $1629\text{ cm}^{-1}$  (caractéristique du système BS) indique que le complexe est dans l'état HS à la température ambiante dans les films.<sup>2</sup>

Des mesures par diffraction des rayons X sur poudre ont ensuite été effectuées sur les films afin de déterminer leur cristallinité. Aucun signal de diffraction n'a pu être obtenu, même sur les objets les plus gros. Ce résultat peut avoir pour cause :

- La très faible quantité de complexe présent dans les films étudiés par diffraction des rayons X et du faible pouvoir diffractant de celui-ci (peu d'atomes lourds mis à part l'ion Fe(II)).
- Le caractère peu cristallin ou amorphe du solide.

Après avoir montré qu'un contrôle de la taille des particules insérées dans les films minces était possible et que le complexe n'était pas dégradé lors de la préparation de ces films, nous allons nous intéresser à la caractérisation de la transition de spin thermo-induite dans ces systèmes.

## III. Transition de spin thermo-induite dans les films minces.

Visuellement, le trempage d'un film mince dans de l'azote liquide s'accompagne d'un changement de couleur d'orange à température ambiante (caractéristique de l'état HS) à violet à basse température (caractéristique de l'état BS). Cette évolution est similaire à celle précédemment décrite dans la littérature pour le composé  $[\text{Fe}(\text{mepy})_3\text{tren}](\text{PF}_6)_2$  et indique bien la présence d'une transition de spin thermo-induite dans les films minces.

Il n'a pas été possible de réaliser des mesures magnétiques directes afin d'observer la transition thermo-induite pour plusieurs raisons. Tout d'abord, la faible quantité de complexe présente dans les films (de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-3}\text{ mol/L}$  de silice) rend délicate la mesure du moment magnétique associé aux particules. De plus, il n'est pas possible de décoller les films du substrat en verre utilisé pour leur formation et ce substrat n'est pas purement diamagnétique à cause d'impuretés présentes dans le verre. Il n'est donc pas possible d'extraire convenablement l'évolution du signal propre aux particules à température variable. Seules des mesures à température fixe et très faible ont pu être effectuées (mesure d'effet LIESST à 10 K, voir plus loin).

## Chapitre 4

Pour extraire une courbe de transition thermo-induite, on peut utiliser la spectroscopie UV-Visible sur solide à température variable. Cette mesure a tout d'abord été effectuée sur la poudre cristalline afin de vérifier la justesse de la méthode. Comme décrit précédemment (voir chapitre 2), le composé  $[\text{Fe}(\text{mepy})_3\text{tren}](\text{PF}_6)_2$  non solvaté peut exister sous deux phases cristallines différentes selon le mode de synthèse (cristallisation dans le méthanol, appelée poudre A dans la suite de ce chapitre ou précipitation rapide par ajout d'une solution du complexe dans l'acétone sur du toluène, puis traitement thermique pour désolvater le composé, appelée poudre B dans la suite). Il est intéressant de comparer les particules préparées à ces deux composés de référence puisqu'il n'est pas possible de déterminer la nature de la phase formée au sein des films. Les spectres UV-Visible à température variable de ces 2 composés dispersés dans une pastille de KBr sont présentés dans la Figure 4.

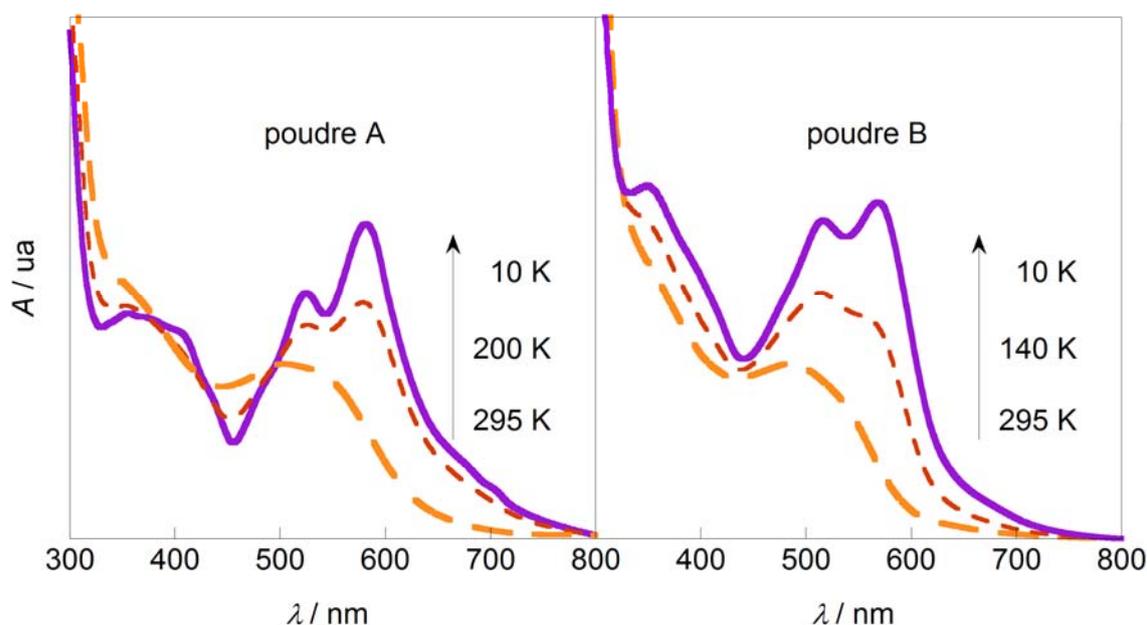


Figure 4 : Spectres UV-Visible à température variable obtenus sur les poudres cristallines de référence A et B dispersées dans une pastille de KBr.

Lorsque la température diminue, on observe dans les deux cas une augmentation de l'intensité des bandes MLCT et un décalage de celles-ci vers les basses énergies. Cette évolution est cohérente avec une transition  $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$  pour un complexe de  $\text{Fe}(\text{II})$ .<sup>3</sup> Il est possible, à partir de l'évolution de l'aire de la bande MLCT (entre 800 et 430 nm) en fonction de la température, d'extraire une courbe de transition de spin à partir de ces données spectroscopiques.

Une des difficultés intrinsèques à cette analyse est l'extraction des fractions de spin résiduelles. En effet, un suivi de l'évolution de l'aire relative permet d'obtenir une courbe de

## Préparation de nanoparticules à transition de spin incluses dans des films de silice.

transition correspondant uniquement à l'évolution des complexes qui transitent selon la formule :

$$n_{HS}(T) = (A_{10} - A_T) / (A_{10} - A_{300})$$

Où  $A_T$  correspond à l'aire sous la bande MLCT à la température T (en K).

Cette analyse a été effectuée sur les spectres UV-Visible et les résultats obtenus sont comparés aux données magnétiques présentées préalablement (voir chapitre 2). Pour les données magnétiques, la fraction de spin correspondant aux espèces qui transitent a été extraite afin de pouvoir comparer cette donnée à celle issue des mesures spectroscopiques. La fraction HS résiduelle à basse température d'environ 18 % pour la poudre B n'est donc pas prise en compte. Nous verrons plus loin comment aborder le problème des fractions résiduelles à partir des spectres d'absorption. Les données obtenues sont présentées dans la Figure 5.

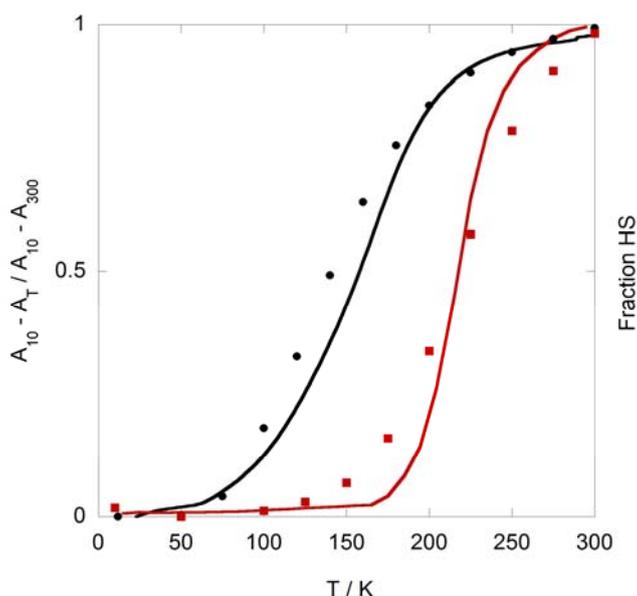


Figure 5 : Evolution de la fraction HS en fonction de la température extraite des spectres UV-Visible pour les poudres A (■) et B (●) dispersées dans KBr. Les lignes représentent l'évolution de la fraction HS extraite des mesures magnétiques sur les poudres A (rouge) et B (noir) où les fractions HS résiduelles ont été soustraites pour comparaison.

On note une bonne cohérence entre les températures de transition extraites des mesures magnétiques et des spectres UV-Visible. Les légères différences observées peuvent probablement s'expliquer par une thermalisation imparfaite au sein du cryostat ou encore par l'effet du pastillage sur la propriété de transition de spin. L'étude des spectres UV-Visible à température variable est donc un outil efficace pour sonder la transition de spin thermo-induite. Ces mesures ont donc été effectuées sur l'ensemble des films préparés.

## Chapitre 4

L'évolution des spectres UV-Visible en fonction de la température enregistrée sur les films minces de silice contenant les particules est globalement cohérente avec les mesures effectuées sur les poudres dispersées dans KBr (voir Figure 6). En effet, on observe dans tous les cas une augmentation de l'intensité des bandes MLCT et un décalage vers les basses énergies lorsque la température diminue.

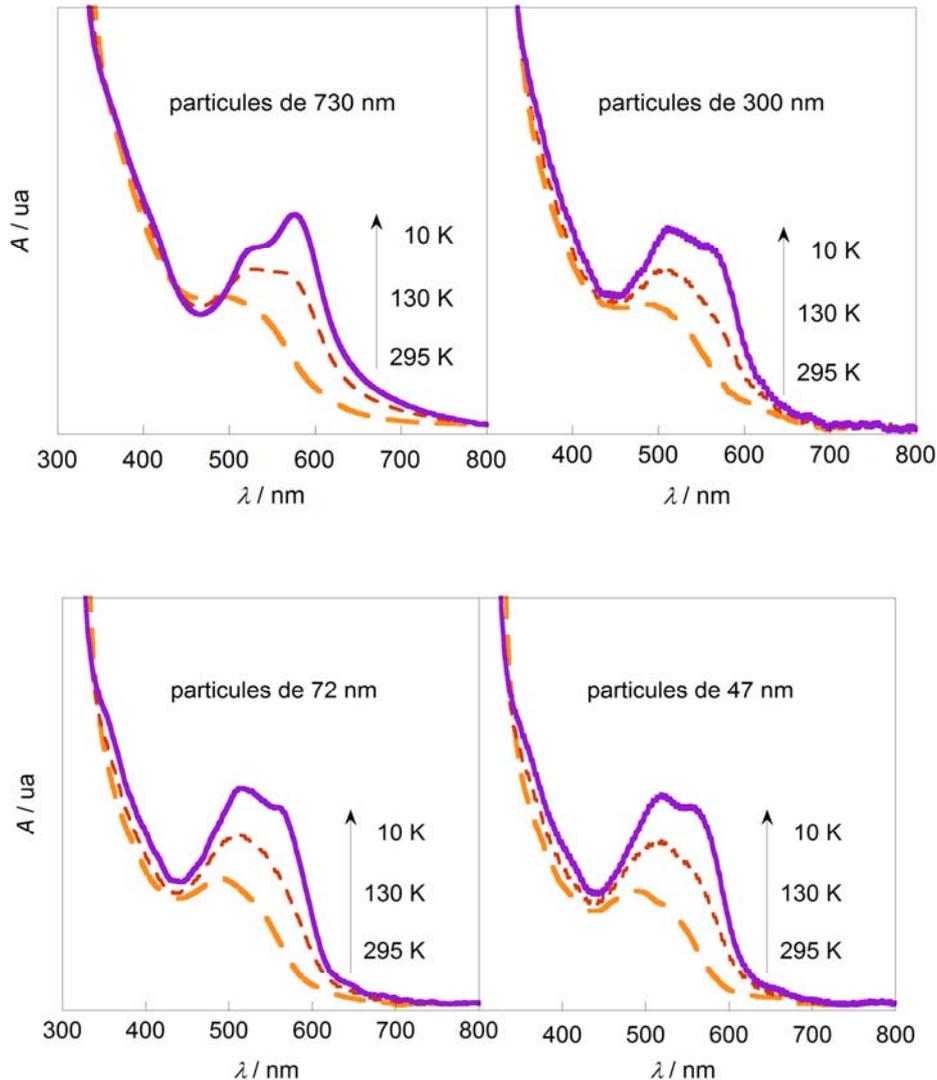


Figure 6 : Spectres UV-Visible à température variable des films minces contenant des nanoparticules de 730 ( $\pm 80$ ), 300 ( $\pm 40$ ), 72 ( $\pm 16$ ) et de 47 ( $\pm 10$ ) nm.

Le profil des spectres contenant les objets de 730 nm est légèrement différent des 3 autres. En effet, on note pour ce système l'existence de 2 points pseudo-isobestiques situés à 437 et 495 nm ainsi que des intensités relatives différentes pour les deux absorptions associées à la bande MLCT BS. Par ailleurs, pour ces films, les spectres obtenus à température variable ne sont pas superposables entre 700 et 800 nm, contrairement aux spectres enregistrés sur les

## Préparation de nanoparticules à transition de spin incluses dans des films de silice.

films contenant des particules plus petites. Ces différences sur les spectres d'absorption des plus gros objets peuvent très probablement s'expliquer par des effets de diffusion au sein de films. En effet, on a dans cet échantillon des particules dont la taille est de l'ordre de grandeur des longueurs d'onde du visible. Visuellement, on observe une couleur légèrement blanchâtre des films, due à leurs propriétés diffusantes, qui doivent nécessairement affecter les spectres d'absorption. Une autre hypothèse pouvant expliquer ces variations dans le proche IR serait l'existence de fractions de spin résiduelles différentes dans cet échantillon. L'analyse de ces fractions résiduelles qui sera présentée par la suite permet d'écarter cette hypothèse. Cette observation renforce notre hypothèse sur l'effet de diffusion de la lumière des particules les plus grosses.

Afin d'analyser l'évolution thermique de ces systèmes, une courbe de transition de spin a tout d'abord été extraite par la méthode présentée précédemment sur les poudres de référence. Les données obtenues sont présentées dans la Figure 7.

On observe que l'évolution de la fraction HS en fonction de la température est similaire pour l'ensemble des films étudiés : on a une transition très graduelle entre 250 et 50 K, centrée vers  $130 \pm 5$  K. On n'observe pas ici d'effet de taille des objets sur la température de transition.

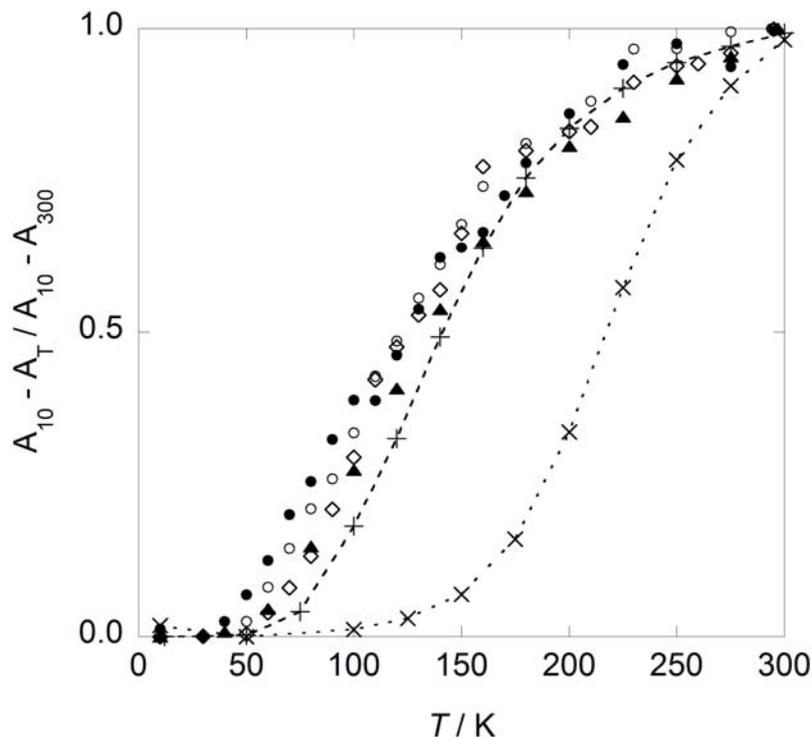


Figure 7 : Evolution de la fraction HS en fonction de la température extraite des spectres UV-Visible des films contenant des particules de 47 nm (●), 72 nm (◇), 300 nm (○) et 730 nm (▲) comparée à celle obtenue avec les poudres A (×) et B (+).

## Chapitre 4

Le comportement des nanoparticules est globalement proche de celui de la poudre B et différent de celui de la poudre A (décalage de la transition de 85 K). Bien qu'il ne soit pas possible d'obtenir des informations structurales sur les films minces contenant les particules, il est raisonnable de penser que ces particules, si elles sont cristallines, cristallisent dans la phase associée à la poudre B. Ce résultat peut se comprendre car les conditions de synthèses des particules (précipitation rapide par évaporation des solvants) sont plus proches des conditions utilisées pour préparer la poudre B (précipitation rapide) que la poudre A (cristallisation lente dans du MeOH).

Afin d'évaluer les fractions résiduelles éventuellement présentes dans les films minces, les spectres UV-Visible obtenus sur ces films ont été comparés à ceux obtenus sur la poudre B. A partir des données magnétiques et optiques du composé B, il est possible de calculer les spectres correspondant à une fraction HS de 0 et de 1 (le spectre à 300 K est considéré comme le spectre du composé HS et le spectre à 10 K comme une combinaison linéaire des spectres BS et HS correspondant à une fraction HS de 0.18). Les spectres correspondant à une transition complète sont ensuite comparés avec les spectres expérimentaux obtenus à 300 et 10 K pour les particules de 47 nm (voir Figure 8).

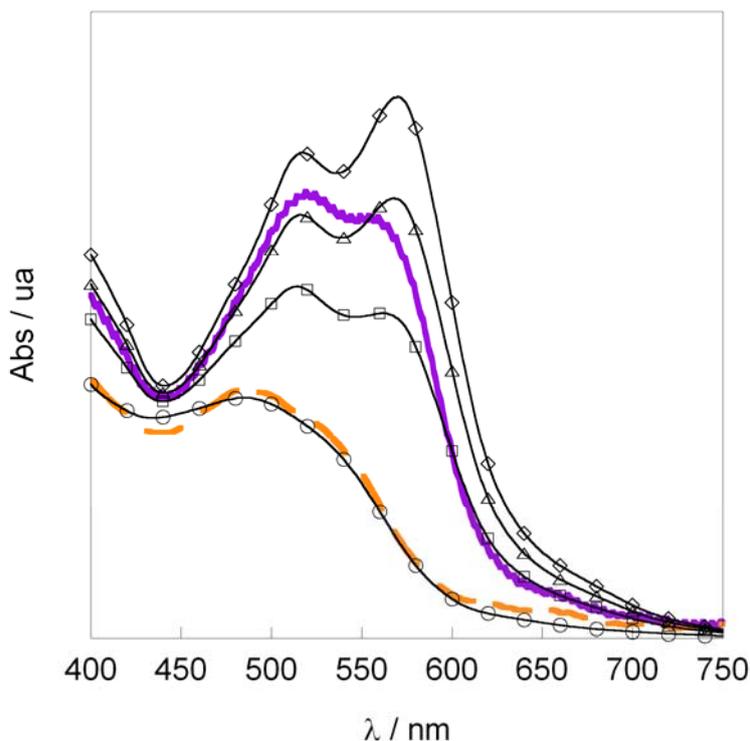


Figure 8 : Comparaison entre les spectres d'absorption des films contenant des particules de 47 nm à 295 K (pointillés orange) et 10 K (ligne violette) et les spectres de la poudre B (dans l'état HS ( $\circ$ ), l'état BS ( $\diamond$ ) et pour des combinaisons linéaires 50 % BS et 50 % HS ( $\square$ ), 77% BS et 23 % HS ( $\Delta$ )).

## **Préparation de nanoparticules à transition de spin incluses dans des films de silice.**

Le spectre des films contenant des particules de 47 nm à 295 K est identifié par hypothèse au spectre du complexe dans l'état HS. A 10 K, le spectre du film présente des bandes MLCT dont l'intensité est proche d'une combinaison linéaire correspondant à une fraction résiduelle HS à basse température de 23 %. Des traitements similaires pour les particules de 72 et 300 nm aboutissent à des résultats proches. On peut donc conclure que pour ces 3 échantillons, il existe une fraction HS résiduelle à 10 K d'environ 20 – 25 %.

Pour les films contenant les particules les plus grosses, l'influence de la diffusion sur les spectres d'absorption rend impossible une calibration de ce type (car la forme des bandes MLCT change trop). On peut toutefois comparer le rapport entre l'aire sous les bandes MLCT à 300 et à 10 K, qui donne une idée sur l'amplitude de la variation. On obtient des résultats similaires pour l'ensemble des échantillons, ce qui indique que la fraction HS résiduelle varie elle aussi peu avec la taille des particules et est toujours de l'ordre de 20 à 25 %.

La quasi-indépendance de la fraction HS résiduelle en fonction de la taille des objets indique que ces sites HS ne sont probablement pas associés à la surface des objets, contrairement à ce qui est souvent annoncé dans la préparation de nanoparticules à transition de spin à partir de polymères de coordination.<sup>4</sup> En effet, on peut estimer le pourcentage de molécules en surface à environ 11 % (47 nm), 7 % (72 nm), 2 % (300 nm) et 0.7 % (730 nm). L'existence de sites HS en surface des particules préparées à partir de polymères de coordination est reliée au fait que les ions Fer en surface ont fréquemment une sphère de coordination incomplète et sont donc soumis à un champ de ligand moindre. Dans le cas de nos objets, la nature moléculaire du complexe fait que, si le ligand ne se dégrade pas, il possède toujours une sphère de coordination complète. Ainsi, l'influence sur la fraction HS résiduelle de la fraction de molécules en surface est probablement moins importante dans ces systèmes.

Les fractions HS résiduelles observées ici sont donc plus vraisemblablement dues à la présence de défauts dans le volume du solide, qui créent des sites HS à toute température. Cette hypothèse est cohérente avec le caractère faiblement cristallin / amorphe du solide et avec le fait que les particules sont obtenues par une méthode de précipitation rapide.

On peut noter que dans cet exemple, on n'observe aucun effet de la réduction de taille sur la transition de spin thermo-induite. Ceci peut probablement s'expliquer par le fait que le système étudié présente une transition faiblement coopérative, qui est donc moins dépendante des interactions intermoléculaires que celle de systèmes présentant une transition avec hystérèse thermique. De plus la taille des particules préparées reste relativement importante et

## Chapitre 4

la préparation d'objets plus petits est certainement nécessaire pour discerner un effet de la réduction de taille.

Malgré cette absence d'effet de taille, un résultat important de cette étude est que les conditions de synthèse des nano-objets peuvent affecter la nature de la phase et la cristallinité des objets préparés. On obtient ici manifestement un polymorphe différent de celui décrit dans la littérature. L'obtention d'objets dont la nature cristalline peut être étudiée est un objectif important afin de mieux comprendre le phénomène de transition de spin dans des nano-objets.

Après avoir étudié le phénomène de transition de spin thermo-induite dans les films minces, l'étude de leur photo-excitation à basse température a été réalisée.

### IV. Effet LIESST dans les films minces.

Le composé  $[\text{Fe}(\text{mepy})_3\text{tren}](\text{PF}_6)_2$  peut être photo-converti selon l'effet LIESST à très basse température et le composé HS métastable ainsi produit peut posséder une longue durée de vie à 10 K (voir chapitre 2). La bonne qualité optique des films minces préparés permet d'envisager leur conversion efficace et quantitative sous l'effet de la lumière. L'étude a tout d'abord été menée sur les films contenant les objets les plus petits (47 nm) par des mesures magnétiques et optiques. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 9.

Les mesures magnétiques réalisées à 10 K avec des films contenant des particules de 47 nm montrent une rapide augmentation de l'aimantation lors de l'irradiation à 532 nm. Après coupure du laser, cette variation s'avère persistante sur une échelle de temps d'environ 2 heures. Une augmentation de l'aimantation de l'échantillon est caractéristique d'une conversion BS  $\rightarrow$  HS au sein des films, c'est à dire d'un effet LIESST.

On peut noter que la variation relative d'aimantation observée ici est faible par rapport à des mesures plus classiques réalisées sur poudres cristallines (de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-6}$  emu ici contre quelques  $10^{-4}$  emu en général) et qu'elle s'opère très rapidement (une minute ici contre une heure en général).

Le fait qu'on atteigne une saturation après seulement une minute d'irradiation confirme la bonne qualité optique des films, qui rend le processus de photo-conversion particulièrement efficace dans ces matériaux. De plus, bien que la conversion observée ici soit « instantanée » à l'échelle de mesure du SQUID (réalisée en moins d'une minute), elle ne peut pas être attribuée à un effet de chauffage classiquement observé lors de mesures photomagnétiques. En effet, un effet de chauffage a généralement pour conséquence une diminution de

## Préparation de nanoparticules à transition de spin incluses dans des films de silice.

l'aimantation mesurée (pour un matériau paramagnétique, l'aimantation est proportionnelle à  $1/T$ ). De plus, un effet de chauffage devrait être réversible lors de l'extinction de l'irradiation, alors que l'effet observé ici persiste sur plusieurs heures.

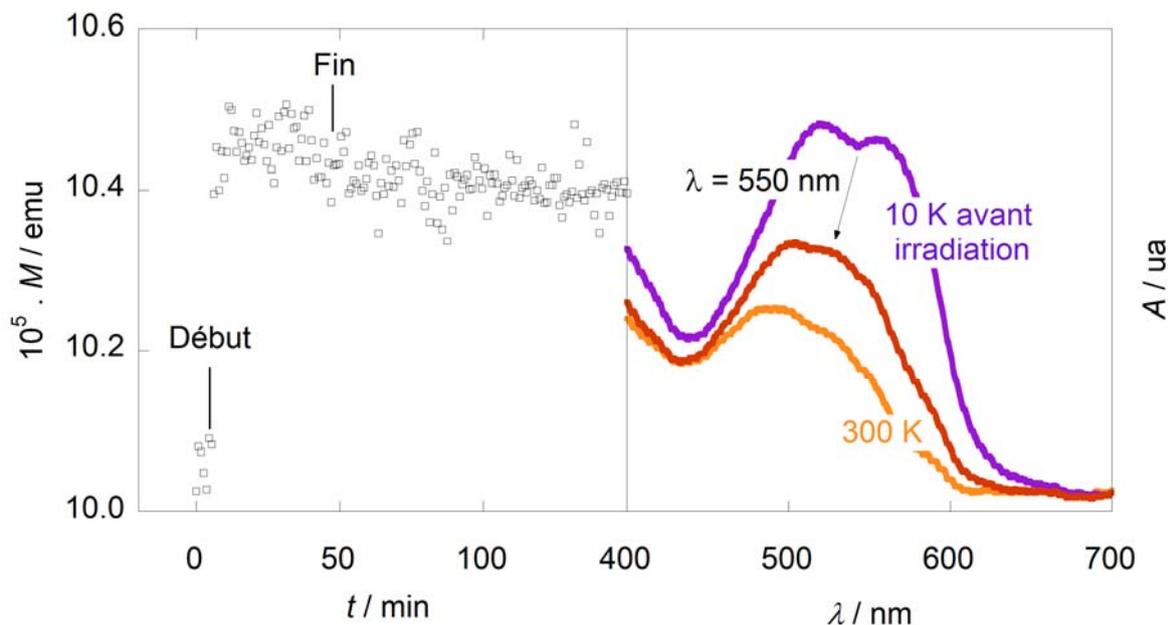


Figure 9 : Evolution de l'aimantation de films contenant des particules de 47 nm à 10 K pendant et après irradiation à 532 nm (à gauche). Spectres UV-Visible réalisés à 10 K avant et après irradiation et spectre réalisé à 300 K sur le même échantillon pour comparaison (à droite).

Par mesure magnétique, il n'est pas possible de quantifier le pourcentage d'espèces BS photoconverties, car le signal mesuré est la somme des signaux des particules, de la silice formée dans le film et du substrat sur lequel le film est déposé. Cependant, la faible variation d'aimantation observée ici est tout à fait cohérente avec la faible quantité de matière présente dans les films (moins de 0.01mg de complexe sur les échantillons irradiés dans le SQUID). Cette faible variation de l'aimantation observée à 10 K lors de la transition justifie a posteriori l'impossibilité de mettre en évidence la transition thermo-induite par mesures magnétiques (la transition BS  $\rightarrow$  HS d'une même quantité de matière à 130 K serait associée à une variation d'aimantation de l'ordre de qq  $10^{-7}$  emu, trop faible pour être détectée).

Afin d'obtenir des informations plus quantitatives sur l'effet LIESST observé par mesure magnétique, on peut de nouveau tirer profit de la bonne qualité optique des films pour effectuer des mesures par spectroscopie UV-Visible. Les spectres enregistrés à 10 K avant et après irradiation à 10 K ( $\lambda = 550$  nm) montrent une nette évolution de la bande MLCT qui diminue en intensité et se décale vers les hautes énergies, caractéristique de la conversion

## Chapitre 4

BS → HS. Dans le noir, le spectre de l'espèce photo-induite n'évolue pas au bout d'une heure, ce qui est cohérent avec la mesure magnétique et confirme la longue durée de vie de l'espèce photo-induite à 10 K. Par ailleurs, une comparaison du spectre de l'espèce photo-induite avec celui du composé dans l'état HS (spectre à 300 K) permet d'évaluer un taux de conversion d'environ 70 % (à partir de la variation relative d'aire de la bande MLCT). On a donc une conversion importante malgré l'utilisation d'une source de faible puissance lors de l'irradiation.

Ces études préliminaires montrent qu'il est possible d'observer à 10 K une conversion quantitative du composé BS par effet LIESST dans les films contenant des particules de 47 nm. L'état HS métastable ainsi obtenu présente une longue durée de vie à 10 K, puisqu'on n'observe quasiment pas de relaxation sur une échelle de 100 minutes. Des résultats analogues ont été obtenus sur les films contenant des particules de taille plus importante. Cette observation d'une longue durée de vie de l'état HS à 10 K conforte notre hypothèse réalisée lors de l'étude de la transition thermo-induite selon laquelle les nanoparticules seraient similaires au polymorphe B. En effet, comme décrit dans le chapitre 2, la durée de vie à 10 K de l'état HS métastable est de l'ordre de quelques secondes pour le polymorphe A alors qu'elle est très longue pour le polymorphe B ( $T_{\text{LIESST}} = 53 \text{ K}$ ).

Afin d'étudier plus précisément la relaxation de l'effet LIESST dans ces films minces, des mesures spectroscopiques ont été réalisées à Genève en collaboration avec l'équipe du Pr. Hauser. Lors de ces mesures, l'échantillon est refroidi à 10 K à l'aide d'un cryostat à circuit fermé d'Helium contenant un gaz d'échange pour favoriser la thermalisation du film. Le composé est ensuite irradié, soit en lumière blanche (lampe W-halogène, 100 W), soit à 532 nm (laser continu, 10 mW / mm<sup>2</sup>). Dans les deux cas, on observe après 10 minutes d'irradiation une conversion quantitative des espèces BS. L'échantillon est ensuite réchauffé rapidement jusqu'à la température à laquelle on souhaite étudier la relaxation, puis des spectres sont enregistrés au cours du temps dans le noir, afin d'étudier la relaxation de l'effet LIESST. Par exemple, les spectres enregistrés avant et après irradiation à 10 K puis à 40 K au début et à la fin de la relaxation, sont présentés dans la Figure 10.

## Préparation de nanoparticules à transition de spin incluses dans des films de silice.

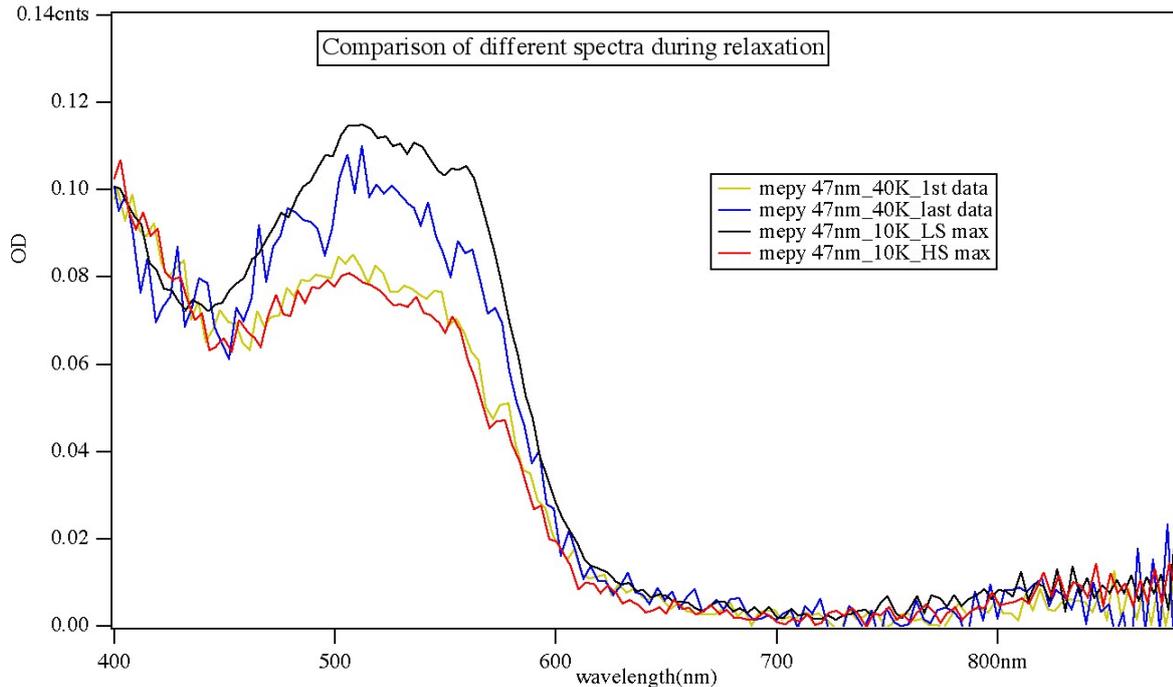


Figure 10 : Spectres d'absorption enregistrés sur des films contenant des particules de 47 nm à 10 K avant (en noir) et après irradiation (en rouge) et à 40 K au début de l'étude de la relaxation (en jaune) et après 15000 s de relaxation (en bleu).

On observe que le premier spectre enregistré à 40 K est superposable au spectre à 10 K après irradiation, ce qui indique que la relaxation n'a pas commencé lors du réchauffement de l'échantillon de 10 à 40 K. Après 15000 s de relaxation, on obtient un spectre intermédiaire entre les spectres à 10 K avant et après irradiation, ce qui indique que la relaxation n'est pas totale.

Afin d'extraire une courbe de relaxation de l'effet LIEST à partir des spectres enregistrés, on fait l'hypothèse que le spectre enregistré à 10 K dans le noir correspond au spectre de l'état BS et que la photoconversion est complète, c'est-à-dire que le spectre enregistré à 10 K après irradiation correspond au spectre de l'état HS. On obtient ensuite l'évolution de la fraction de spin en fonction du temps à partir de l'évolution de l'aire des bandes d'absorption MLCT.

Les courbes de relaxation obtenues sur les différents échantillons à 40 et 45 K sont présentées dans la Figure 11. A 40 K, la durée de vie de l'état HS métastable est encore longue puisqu'on relaxe environ 50 % des molécules transformées en 4 heures. Comme attendu, la relaxation à 45 K est plus rapide, ce qui indique qu'on se situe dans le régime de relaxation tunnel thermiquement activé. A cette température, il ne faut plus qu'environ 20 minutes pour que 50 % des molécules relaxent dans l'état BS. Les courbes de relaxation obtenues ont l'allure d'exponentielles étirées, ce qui peut être attribué à la présence de distributions au sein du solide. Plusieurs raisons peuvent être à l'origine de cette distribution d'environnements :

## Chapitre 4

- La présence de défauts dans le solide mal cristallisé.
- La distribution en taille des particules.
- Un effet de surface, au niveau de laquelle les molécules ont des environnements différents.

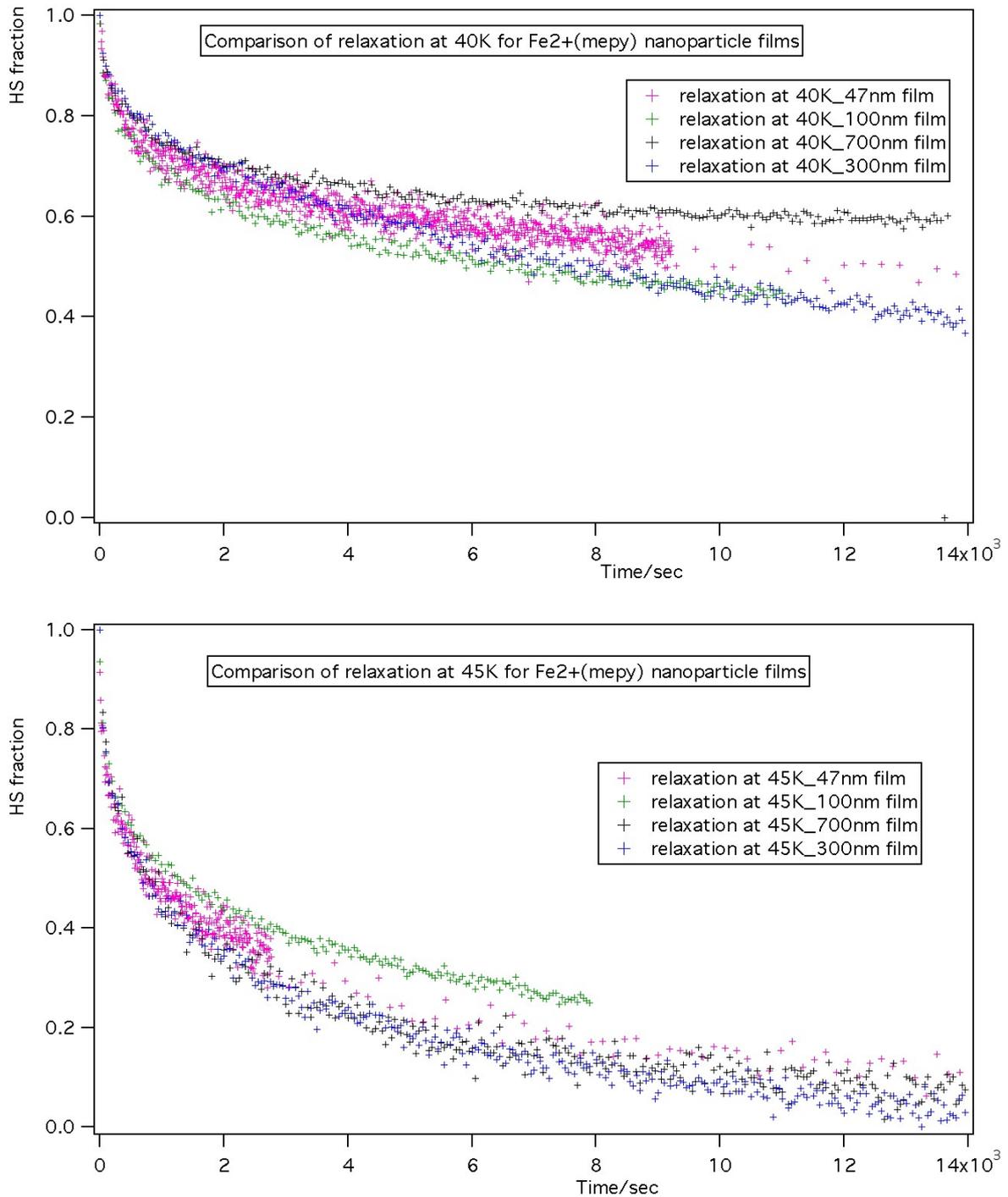


Figure 11 : Courbes de relaxation de l'effet LISSST mesurées à 40 K (en haut) et 45 K (en bas) sur les particules de 47 nm (en rose), 72 nm (en vert), 300 nm (en noir) et 730 nm (en bleu).

## **Préparation de nanoparticules à transition de spin incluses dans des films de silice.**

On observe que les cinétiques de relaxation sont indépendantes de la taille des objets, aux incertitudes expérimentales près. Ce résultat est cohérent avec le fait que la transition thermo-induite est également indépendante de la taille des objets. Il indique qu'on peut donc raisonnablement penser que les distributions à l'origine de l'allure des courbes de relaxation sont liées au caractère mal cristallisé du solide.

La préparation de films minces dopés par des nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{mepy})_3\text{tren}](\text{PF}_6)_2$  permet l'obtention de solides de bonne qualité optique, ce qui permet leur photo-excitation efficace par l'effet LIESST. On obtient à 10 K un état HS métastable de très longue durée de vie. L'étude de la relaxation de l'effet LIESST ne permet pas à ce stade de conclure sur l'influence de la taille des objets sur les mécanismes de relaxation. Avec ce composé, la préparation d'objets cristallins et de plus petite taille apparaît comme nécessaire, afin de pouvoir espérer détecter un effet spécifique de la taille des objets sur les processus photo-induits.

En conclusion de ce chapitre, on peut dire que la méthode de préparation de nanoparticules insérées dans une matrice de silice a été appliquée avec succès sur un composé moléculaire à transition de spin. Nous avons pu obtenir des objets de taille contrôlée entre 47 et 730 nm avec une dispersion en taille satisfaisante. Ces objets présentent une transition de spin graduelle et indépendante de leur taille, centrée vers 130 K, au lieu de 215 K sur la référence connue. Cette observation est attribuée à la formation d'une nouvelle phase dans les conditions expérimentales utilisées pour former les films. La bonne qualité optique des films obtenus permet leur photo-excitation efficace par effet LIESST. L'état HS métastable obtenu présente une très longue durée de vie à 10 K.

Ce travail met en évidence l'importance que peut avoir le processus de préparation des nano-objets sur leurs propriétés. La précipitation rapide d'objets nanométriques peut aboutir à l'obtention d'une nouvelle phase et/ou d'objets mal cristallisés. Ces deux possibilités peuvent alors fortement influencer sur les transitions thermo- et photo-induites observées avec les particules.

Il apparaît donc important de trouver une voie de synthèse de nano-objets permettant l'obtention de particules cristallines si l'on souhaite étudier l'effet de la réduction de taille sur les propriétés physiques des composés à transition de spin. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à une autre méthode de préparation de nanoparticules à transition de spin, présentée dans le chapitre suivant.

## Bibliographie

1. G. Brewer, C. Lockett, L. May, A. M. Beatty and W. R. Scheidt, *Inorg. Chim. Acta*, 2004, **357**, 2390-2396.
2. W. H. Batschelet and N. J. Rose, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 2083-2087.
3. A. Hauser, A. Vef and P. Adler, *J. Chem. Phys.*, 1991, **95**, 8710-8717.
4. J. Larionova, L. Salmon, Y. Guarl, A. Tokarev, K. Molvinger, G. Molnar and A. Bousseksou, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 2008, **47**, 8236-8240.

## Chapitre 5 : Préparation de nanoparticules par précipitation rapide

## Conclusion



## Conclusion

Ce travail de thèse se compose de deux parties. La première est consacrée à l'étude de transformations photo-induites (LIESST et LD-LISC) dans des solides cristallins à transition de spin. La seconde est dédiée à la préparation de nanoparticules à partir de composés moléculaires à transition de spin, puis à l'examen de leurs propriétés de commutation.

En ce qui concerne l'effet LIESST, l'approfondissement de l'étude du mécanisme de photo-conversion, rendu possible par le développement de mesures résolues en temps à l'échelle fs, est un enjeu actuel majeur. En collaboration avec l'équipe du Pr. Collet de l'Université de Rennes, nous étudions au laboratoire ces mécanismes à l'état solide sur des complexes de Fe(III). Durant cette thèse, l'étude menée sur le composé  $[\text{Fe}(\text{TPA})(\text{TCC})]\text{PF}_6$ , menée depuis quelques années, a été poursuivie. Par ailleurs, afin de s'orienter vers l'étude de systèmes possédant une transition plus coopérative, de nouveaux systèmes ont été synthétisés et étudiés. En particulier, le composé  $[\text{Fe}(\text{3-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ , sélectionné dans la littérature, présente une transition abrupte et des résultats préliminaires ont été obtenus avec des mesures spectroscopiques résolues en temps. Cette étude s'avère très prometteuse et se poursuit à l'aide de techniques complémentaires.

La cinétique de relaxation de l'état HS métastable vers l'état BS stable a été largement étudiée depuis 1984 et est mieux connue. Cependant, certains systèmes présentent des comportements « anormaux » d'après les modèles classiquement utilisés. En particulier, nous nous sommes intéressés au composé de  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{pap})_2]\text{PF}_6$ , dont l'état HS métastable présente une durée de vie exceptionnellement longue. Le réexamen de ce système a permis de mettre en évidence un comportement complexe lors de la transition thermo-induite. Des conditions expérimentales favorables à la photo-conversion quantitative ont été développées et les premières études de phénomènes de relaxation ont été effectuées. Des mesures complémentaires, notamment par diffraction des rayons X, sont nécessaires pour mieux comprendre les mécanismes de relaxation en jeu dans ce système.

L'étude de l'effet LD-LISC sur les composés de  $\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCSe})_2$  (stpy = 4-styrylpyridine) a été menée, soit en dispersant les composés dans une matrice polymérique, soit à l'état cristallin. En milieu polymérique, un effet photomagnétique bidirectionnel associé à l'isomérisation cis  $\leftrightarrow$  trans du ligand stpy a été mis en évidence, ce qui constitue une illustration directe de l'effet LD-LISC dans un solide fortement dilué. De manière très intéressante, la photo-isomérisation à l'état cristallin a été observée en utilisant des conditions d'excitation lumineuse spécifiques. Une conversion unidirectionnelle cis  $\rightarrow$  trans a été mise

## Conclusion

en évidence par irradiation dans les bandes d'absorption MLCT du complexe. Ce résultat constitue la première démonstration de l'isomérisation d'un ligand stilbénique dans le solide cristallin et suggère un mécanisme original de phototransformation via le peuplement d'un état excité de nature MLCT, qui reste à étudier. Par ailleurs, l'isomérisation du ligand permet d'influer sur les propriétés de l'ion métallique Fe(II) qui, alors qu'il est HS avant irradiation, présente une transition de spin dans le photoproduit. Ce résultat est préliminaire à l'observation directe de l'effet LD-LISC et l'étude du couplage entre isomérisation du ligand stpy et modification du spin de l'ion Fe(II) est actuellement en cours.

La préparation de nanoparticules à transition de spin et l'étude de l'influence de la taille sur leurs propriétés physiques est un domaine de recherche actuellement en plein essor. Alors que les travaux publiés jusqu'à présent se focalisent sur l'étude de réseaux de coordination à transition de spin, nous nous sommes intéressés au cours de ce travail à la préparation de nano-objets à partir de composés de nature moléculaire. Nous avons développé deux méthodes de synthèse permettant la préparation de tels objets. Tout d'abord, nous avons utilisé la chimie sol-gel afin d'obtenir des nano-objets dispersés dans un film mince de silice. Cette approche élégante permet un bon contrôle de la taille des objets et l'obtention de solides de bonne qualité optique. Avec le composé  $[\text{Fe}(\text{mepy})_3\text{tren}](\text{PF}_6)_2$ , des objets de taille comprise entre la cinquantaine de nanomètres jusqu'à 700 nanomètres ont été préparés, mettant ainsi en évidence pour la première fois la possibilité de synthèse de nanoparticules à partir de composés moléculaires de Fe(II) à transition de spin. Les particules présentent une transition thermo-induite graduelle et sont photo-commutables à basse température selon l'effet LIESST. Cette étude n'a pas permis de mettre en évidence l'effet de la réduction de taille sur les propriétés des objets mais elle a permis de démontrer comment la méthode de synthèse peut influencer sur les propriétés des particules, en particulier sur la phase et la qualité cristalline des objets obtenus.

Une autre méthode de synthèse, consistant en la précipitation rapide d'objets, éventuellement limitée par la présence de polymère a été développée. Elle a été appliquée avec succès à l'étude de deux composés de Fe(III). Avec le composé  $[\text{Fe}(\text{3-OMeSalEen})_2]\text{PF}_6$ , des objets allant de microcristaux à des particules d'environ 20 nm ont été synthétisés. De manière remarquable, l'effet de la réduction de taille observé est assez faible et les objets les plus petits présentent une transition quantitative et assez abrupte. La préparation de nano-objets à partir du complexe de  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{pap})_2]\text{PF}_6$  a également été développée. Pour ce système, la réduction de taille s'accompagne d'une forte augmentation des fractions de spin résiduelles.

## Conclusion

L'effet LIESST associé à une longue durée de vie de l'état métastable, présent dans le matériau à l'état cristallin, est également observé dans les nano-objets. Cette méthode de synthèse permet la mise en forme des objets dans des films polymériques de bonne qualité optiques, propices à l'étude de l'effet LIESST. Ces mesures sont en cours en collaboration avec l'équipe du Pr. Hauser à l'Université de Genève.

Cette méthode a été adaptée afin de pouvoir préparer des nanoparticules d'un composé neutre de Fe(II) largement étudié dans la littérature, de formule  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ . Des objets de ce composé à transition de spin ont été obtenus à partir du composé ionique  $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$  par extraction d'une phénanthroline en solution ou par traitement thermique. L'étude des propriétés de transition thermo- et photo-induite de ces objets est en cours, mais cette méthode semble très prometteuse car elle pourrait être appliquée à une large gamme de composés moléculaires neutres de Fe(II).

Ces travaux apportent de nouvelles informations pouvant permettre de mieux comprendre l'effet de la réduction de taille sur les effets coopératifs, qui reste mal rationalisée pour le moment. Ils mettent en évidence le rôle prépondérant que peut avoir la cristallinité des objets nanométriques préparés. Par ailleurs, nous avons pu démontrer de manière indiscutable l'effet de l'environnement des particules sur leurs propriétés : la présence de polymère enrobant les objets peut influencer sur la transition thermo- et photo-induite en induisant des contraintes et / ou des interactions au niveau des particules. Cet effet d'environnement, rarement évoqué dans les études de réduction de taille sur la coopérativité, peut être à l'origine de différences importantes entre les propriétés des objets dispersés dans une matrice et celles du matériau cristallin, même à l'échelle micrométrique. L'étude de ces effets sur des objets de taille plus réduite est envisagée, afin de voir comment les contraintes imposées par le milieu évoluent en fonction de la taille des objets.

