



**HAL**  
open science

# Synthèse de nanoparticules à transition de spin et étude des propriétés, application en électronique moléculaire

Céline Etrillard

► **To cite this version:**

Céline Etrillard. Synthèse de nanoparticules à transition de spin et étude des propriétés, application en électronique moléculaire. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2011. Français. NNT : 2011BOR14421 . tel-00681515

**HAL Id: tel-00681515**

**<https://theses.hal.science/tel-00681515>**

Submitted on 21 Mar 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.



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

# THÈSE

PRÉSENTÉE A

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Céline ETRILLARD

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

**SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES A TRANSITION DE SPIN ET ETUDE  
DES PROPRIÉTÉS  
APPLICATION EN ELECTRONIQUE MOLECULAIRE**

Directeurs de thèse : Jean-François LETARD  
Hélène DÉBEDA

Soutenue le : 20 décembre 2011

Devant la commission d'examen formée de :

M. Smaïl TRIKI	Professeur	Université de Bretagne Occidentale	Rapporteurs
M. François VARRET	Professeur Emérite	Université de Versailles	
M. Claude DELMAS	Directeur de Recherche	ICMCB-CNRS	Examineurs
M. Bernard DOUDIN	Professeur	Université Louis Pasteur, Strasbourg	
Mme. Hélène DEBEDA	Maître de conférences	Université Bordeaux 1	
M. Jean-François LETARD	Directeur de Recherche	ICMCB-CNRS	



# Remerciements

La première page de ce manuscrit est synonyme de l'aboutissement d'un travail mais elle marque aussi la fin d'une aventure riche d'enseignements tant sur le plan professionnel que sur un plan purement humain. Je tiens à remercier ici toutes celles et ceux qui m'ont témoigné de leur aide et/ou de leur soutien pendant ces trois années.

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

Je souhaite également remercier tous les membres de mon jury de thèse pour leurs suggestions extrêmement intéressantes afin d'aller encore plus loin dans ce champ de recherche. J'exprime toute ma gratitude au Professeur Emérite François Varret de l'Université de Versailles et au Professeur Smaïl Triki de l'Université de Brest qui ont bien voulu juger ce travail en qualité de rapporteurs. Je remercie vivement le Professeur Bernard Doudin de l'Université de Strasbourg d'avoir accepté de participer à ce jury.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance envers mon directeur de thèse Jean-François Létard pour m'avoir accueilli au sein de son équipe, il m'a donné la possibilité d'effectuer ce travail dans des conditions très favorables. Merci pour m'avoir transmis une partie de ton savoir faire, merci pour ton dynamisme et pour m'avoir appris le métier de chercheur.

J'exprime ma reconnaissance à Héléne Débéda pour avoir co-encadré ce travail. Je la remercie pour avoir initié l'aventure sur la sérigraphie des particules à TS ainsi que ses conseils notamment lors de la rédaction.

Des échanges scientifiques et des collaborations ont eu lieu durant ces trois années de thèse, je tiens ici à remercier tous ceux qui ont pris part à ce projet.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à François Guillaume et Yeny Tobon de l'Institut des Sciences Moléculaires de Bordeaux pour les manips en spectroscopie Raman. Un grand merci également à Eric Freysz et Geoffrey Gallé du Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine pour les travaux sur la dynamique de la TS. J'exprime également ma reconnaissance à François Varret, Anca Gindulescu et Aurelian Rotaru de l'Université de Versailles pour tout leur travail sur l'aspect modélisation de la TS.

Je tiens enfin à remercier les gens de l'IPCMS qui ont toujours été très accueillants et plein d'enthousiasme lors de mes venues. Merci en particulier à Bernard Doudin, Jean-François Dayen pour leurs discussions et leurs bonnes idées, à Victor Da Costa pour sa patience en AFM. Un merci tout particulier à Vina Faramarzi, pour les manips et ta constante bonne humeur, mais aussi pour ton soutien lors des derniers mois ;).

Je souhaite remercier chaleureusement les stagiaires qui ont participé à cette aventure : Sébastien Dupuis, Sylvain Taillemaud et Flora Molinari. Ces quelques mois avec vous ont été un fort enrichissement personnel et scientifique.

Je souhaite également remercier tous ceux qui ont participé aux manip, qui m'ont formé et m'ont conseillé pendant ces trois années. Merci en particulier à Sabrina Lacomme, Eric Lebraud, Stanislas Pechev, Laetitia Etienne, Sonia Gomez, François Weill, Elisabeth Sellier, Philippe Dagaut, Dominique Denux.

A l'ICMCB, il y a également celles et ceux qui m'ont apporté leur aide et ont facilité mon travail par leur gentillesse, je pense notamment aux personnes des services infrastructure, informatique, accueil, repro etc. Un grand merci également à Stéphane Toulain pour son aide en biblio et ses conseils. Je voudrais aussi remercier toutes les personnes, croisées dans les couloirs ou à la pause café qui rendent le quotidien du travail agréable.

Ces trois années au sein du groupe 6 sont passées très vite, merci de m'avoir accompagné dans toutes les étapes de la thèse. Un grand merci à Nathalie pour m'avoir formée à mon arrivée et pour son investissement (courage Nath ! Je pense à toi). Un grand merci également à Cindy pour les supers moments passés au labo et pendant un temps dans le bureau ! Garde ton sourire ça te va si bien ;). Merci Olive pour ta bonne humeur et ton aide de tous les jours. Je tiens à remercier Philippe pour les discussions scientifiques et pour avoir partagé son regard sur la science. Merci Patrick, pour toutes les discussions et les séances CHNS. Merci Guillaume pour ton soutien et pour alimenter les débats aux pauses café. Je souhaite également remercier Cédric, Corine et Samir pour toutes les discussions fructueuses, scientifiques et autres.

Je souhaite remercier tous des doctorants, amis et complices de thèse, pour leur bonne humeur, les bons moments partagés et leur soutien. Merci donc à Hong-Feng, Tatiana, Nicolas, Arnaud, Lara, Sergiu, Sabine !! Plein de courage et bonne continuation à vous ☺

Merci à tous pour les bons moments passés en votre agréable compagnie.

Et parce qu'en trois ans de thèse il y a parfois de quoi s'y perdre ☺, je remercie ma famille (papa, maman, Thom) pour avoir été là et m'avoir toujours encouragée. Un grand merci à mes amis qui m'ont accompagnée jusqu'au bout : Sandra, Cyril, Elvire, Cécile, Antoine, Laurianne, Yannick... Et enfin une pensée toute particulière à celui qui m'a supportée et soutenue dans les moments difficiles, jnj...

## TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE .....	9
PARTIE I- DE L'ION FER(II) AUX NANOMATERIAUX A TRANSITION DE SPIN .....	11
Chapitre I.1 : Généralités sur la transition de spin .....	12
I.1.1. L'ion métallique fer(II) et le champ de ligand .....	12
I.1.2. Thermodynamique de la transition de spin .....	16
I.1.2. a. Système sans interaction : Approche de Gibbs-Boltzmann.....	16
I.1.2. b. Influence des interactions intermoléculaires .....	17
I.1.2. c. Les modèles théoriques .....	18
I.1.2. d. Les origines de la coopérativité.....	19
I.1.3. Les différentes voies de commutation.....	20
I.1.4. Conclusion partielle .....	21
Chapitre I.2 : La transition de spin à l'échelle nanométrique.....	22
I.2.1. Intérêt des matériaux à transition de spin.....	22
I.2.2. Coopérativité et réduction de taille .....	22
I.2.3. Différentes techniques pour obtenir des matériaux à transition de spin nanométriques .....	24
I.2.3. a. Approche top-down.....	24
I.2.3. b. Approche bottom-up.....	25
I.2.3. c. Combinaison des technique top-down et bottom-up .....	26
I.2.3. d. Conclusion partielle.....	28
I.2.4. Synthèse micellaire des nanoparticules à transition de spin .....	29
I.2.4. a. Historique de la synthèse micellaire dans le domaine des matériaux moléculaires ..	29
I.2.4. b. Famille des $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{M}(\text{CN})_4\}]$ .....	30
I.2.4. c. Famille des triazoles .....	31
I.2.5. Observation de la transition de spin à l'échelle du domaine.....	33
I.2.6. Conclusion partielle .....	34
Chapitre I.3 : Objectifs de recherche .....	36
Bibliographie.....	37

---

PARTIE II - VERS LA COMPREHENSION DE LA RELATION ENTRE LA TAILLE DES PARTICULES ET LES PROPRIETES DU MATERIAU $[\text{Fe}(\text{HTRZ})_2(\text{TRZ})](\text{BF}_4)$ .....	41
Chapitre II.1 : Généralités sur le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ .....	42
II.1.1. Synthèse traditionnelle et propriétés .....	42
II.1.1. a. Le complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ .....	42
II.1.1. b. Le complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$ .....	43
II.1.1. c. Considérations structurales .....	44
II.1.2. A l'échelle nanoscopique .....	45
II.1.3. Remarques et objectifs .....	47
Chapitre II.2 : Présentation du protocole expérimental .....	49
II.2.1. Milieu micellaire : quelques généralités .....	49
II.2.1. a. Les émulsions inverses comme milieu de réaction .....	49
II.2.1. b. Choix du tensioactif .....	50
II.2.2. Protocole expérimental : une sélection des paramètres de synthèse .....	51
Chapitre II.3 : Nanoparticules de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ .....	55
II.3.1. Etape 1 : Composition des solutions micellaires .....	55
II.3.1. a. Concentration en réactifs .....	55
II.3.1. b. Taux de Tensioactif .....	61
II.3.2. Etape 2 : Création des micelles – Temps de création des micelles .....	65
II.3.3. Etape 3 : Echange micellaire et complexation .....	67
II.3.3. a. Temps de réaction .....	67
II.3.3. b. Technique d'agitation .....	73
II.3.3. c. Température de synthèse .....	76
II.3.4. Etape 4 : Vieillissement .....	79
Chapitre II.4 : Conclusion et discussion .....	83
II.4.1. Influence des facteurs de synthèse .....	83
II.4.2. Relation entre taille des particules et propriétés du matériau .....	85
II.4.3. Taille des domaines cristallins .....	94
II.4.4. Coopérativité et taille des particules .....	96
Bibliographie .....	102

---

PARTIE III - SYNTHÈSE MICELLAIRE DE NANOPARTICULES A BASE DE 4-AMINO-1,2,4-TRIAZOLE .....	105
Chapitre III.1 : Une sélection de trois complexes à base de 4-amino-1,2,4 triazole .....	106
III.1.1. Description des complexes .....	107
III.1.1. a. Faible hystérésis à basse température : $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .....	107
III.1.1. b. Hystérésis autour de la température ambiante : $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .....	107
III.1.1. c. Hystérésis au dessus de la température ambiante : $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .....	109
III.1.1. d. Bilan .....	110
III.1.2. Mode opératoire .....	110
Chapitre III.2 : Influence des conditions expérimentales sur les complexes à base d'amino-triazole .....	112
III.2.1. Variation du taux de tensioactif.....	112
III.2.2. Variation de la concentration.....	122
III.2.3. Variation de la température de synthèse.....	126
III.2.4. Variation du temps de synthèse et comparaison des techniques d'agitation .....	132
III.2.5. Conclusion partielle et autres synthèses .....	137
Chapitre III.3 : Discussions .....	142
III.3.1. Influence des paramètres sur la forme et la taille .....	142
III.3.2. Relation entre la taille et les propriétés de transition de spin .....	144
III.3.2. a. Relation taille / propriétés sur $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ .....	144
III.3.2. b. Relation taille / propriétés sur $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ .....	148
III.3.2. c. Relation taille / propriétés sur $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$ .....	149
Chapitre III.4 : Conclusion sur l'influence des paramètres en synthèse micellaire sur les trois complexes à base d'amino-triazole .....	152
Bibliographie.....	153
PARTIE IV - UTILISATION DES NANOPARTICULES A TRANSITION DE SPIN EN ELECTRONIQUE MOLECULAIRE .....	155
Chapitre IV.1 : Transition de spin et électronique moléculaire.....	156
IV.1.1. Quelques exemples en électronique moléculaire .....	156
IV.1.1. a. L'électronique moléculaire.....	156
IV.1.1. b. Transition de spin et électronique moléculaire.....	158
IV.1.1. c. Exemples de dispositif de mesure du transport de charges .....	160
IV.1.2. Intérêt des nanoparticules à transition de spin synthétisées .....	161
Chapitre IV.2 : Mesure des propriétés de transport de charges des molécules à transition de spin .....	162
IV.2.1. Description du dispositif de mesure .....	162



---

IV.2.1. a.	Choix du type de jonction.....	162
IV.2.1. b.	Fabrication et description des électrodes.....	163
IV.2.1. c.	Mise en place du dispositif de variation de la température .....	164
IV.2.2.	Synthèse et mise en place des particules.....	165
IV.2.2. a.	Choix des particules .....	165
IV.2.2. b.	Mise en place.....	166
Chapitre IV.3 :	Conductivité des nanoparticules à TS .....	168
IV.3.1.	Mesure de la conductance des particules en fonction d'un stimulus.....	168
IV.3.2.	Détermination de l'origine du phénomène de commutation .....	170
IV.3.2. a.	Vérification des nano-tranchées .....	170
IV.3.2. b.	Rôle du dispositif de mesure dans le phénomène de commutation.....	170
IV.3.2. c.	Implication de la TS dans le phénomène de commutation .....	171
IV.3.2. d.	Mise en évidence de la photoconduction.....	172
IV.3.3.	Effet photovoltaïque.....	173
IV.3.4.	Discussion et conclusions partielles.....	174
Chapitre IV.4 :	Fonctionnalisation des particules .....	177
IV.4.1.	Pourquoi fonctionnaliser les particules ? .....	177
IV.4.1. a.	Principe.....	177
IV.4.1. b.	Mode opératoire pour métalliser une face des particules .....	177
IV.4.1. c.	Choix des particules .....	178
IV.4.1. d.	Epaisseur de la couche d'or.....	180
IV.4.2.	Propriétés de Transition de spin et de conduction.....	180
IV.4.2. a.	Déposition des particules recouvertes d'or.....	181
IV.4.3.	Particules « intelligentes ».....	182
IV.4.3. a.	Utilisation du nickel pour un placement sélectif des particules. ....	182
IV.4.3. b.	Conduction et transition de spin .....	183
IV.4.4.	Particules multicouches.....	186
IV.4.4. a.	Mise en évidence du placement sélectif .....	186
IV.4.4. b.	Photoconduction .....	187
Chapitre IV.5 :	Conclusion et discussions.....	190
Bibliographie.....		192
CONCLUSION GENERALE .....		195
ANNEXES .....		199

## INTRODUCTION GENERALE

Au cours de ces dernières décennies, le développement de l'électronique a conduit à un formidable essor des technologies de l'information et de la communication. La réduction de la taille des composants tout en augmentant leurs capacités, leurs performances, leur fiabilité et leurs fonctionnalités a une incidence directe et spectaculaire sur tous les aspects de la vie : économie, finance, confort etc. L'industrie de l'électronique, aujourd'hui prospère, se rapproche d'une limite à la fois physique, de par la taille des composants, et économique en raison du coût élevé pour engendrer des structures toujours plus petites. Par rapport aux circuits intégrés sur silicium, les molécules présentent l'avantage d'être plus petites, ce qui est un atout majeur dans la course vers la miniaturisation des composants.

C'est dans ce contexte que la recherche s'est par exemple tournée vers la conception, la synthèse et la compréhension des propriétés intrinsèques des matériaux moléculaires à transition de spin (TS). L'intérêt de ces composés réside dans le fait qu'ils possèdent deux configurations électroniques différentes, appelées haut spin et bas spin, qui commutent sous l'effet d'une perturbation extérieure comme la température, la pression ou la lumière. Ce changement de configuration électronique entraîne des changements de propriétés physiques comme le magnétisme, le volume et parfois la couleur. La bistabilité magnétique confère par exemple à ces systèmes le pouvoir d'enregistrement et de stockage de l'information. Le changement de couleur du composé offre, quant à lui, des potentialités dans la réalisation de dispositifs d'affichage et de stockage par voie holographique. Parmi la gamme d'ions métalliques présentant une transition de spin, les composés à base de Fer(II) restent les plus étudiés. La commutation s'effectue entre un état diamagnétique, bas spin (BS,  $S = 0$ ), et un état paramagnétique, haut spin (HS,  $S = 2$ ).

Les caractéristiques de la transition de spin, à savoir sa température et son allure (graduelle, en deux étapes, abrupte ou avec hystérésis) sont les éléments clés de ces complexes pour de potentielles applications. La transition de spin doit en effet pouvoir être ajustée en fonction du cahier des charges requis pour une application visée : par exemple autour de la température ambiante pour une application dans le quotidien. Pour jouer sur cette transition, les chimistes multiplient leurs efforts pour créer de nouveaux complexes aux propriétés de transition variées : des températures négatives jusqu'à plus de 100 °C, avec et sans hystérésis, en plusieurs étapes etc. Malheureusement, il n'existe toujours pas de règle à ce jour pour prévoir l'allure de la transition en fonction de la composition chimique. En revanche, des travaux très récents ont montré que pour un même matériau, il était possible de changer la température de transition en jouant sur la taille des particules. Il est également bien connu en science des matériaux, que les propriétés des objets de taille nanométrique sont différentes de celles des matériaux macroscopiques.

Les travaux développés dans ce mémoire tentent de contribuer au défi adressé à la communauté scientifique pour contrôler la taille de nanoparticules à TS. Nous avons pour cela sélectionné les complexes à base de triazole, connus à l'échelle macroscopique pour leurs propriétés intéressantes (transition de spin autour de la température ambiante, large domaine d'hystérésis thermique). Nous nous sommes intéressés à l'influence de la taille des particules sur la transition de spin. Plus précisément, nous nous sommes focalisés sur la synthèse micellaire de quatre matériaux

([Fe(Htrz)<sub>2</sub>(trz)](BF<sub>4</sub>), [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>]Br<sub>2</sub> et [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>) à transition de spin sous forme de nanoparticules. Le but est d'identifier les conditions de synthèse capables de modifier la taille et la forme des particules, et ainsi comprendre le lien entre la taille et/ou la forme des particules et les propriétés de transition.

Ce manuscrit structuré en quatre parties, fait le point sur les différentes stratégies récemment développées au cours de ces dernières années. Il présente, grâce aux résultats expérimentaux, sa contribution dans la compréhension de la corrélation taille/propriétés. Il évoque enfin quelques pistes de recherche visant à faire avancer la thématique.

Dans la première partie de ce manuscrit, un bref rappel sur la notion de transition de spin sera effectué. Un accent sera mis sur l'aspect coopératif de la transition de spin et les exemples de nanoparticules à transition de spin connus dans la littérature.

La deuxième partie rassemble les résultats expérimentaux obtenus sur les nanoparticules de [Fe(Htrz)<sub>2</sub>(trz)](BF<sub>4</sub>). La préparation de ces matériaux et leurs propriétés chimiques et physiques seront décrites et étudiées. L'influence de la taille sur la transition de spin sera particulièrement discutée. Nous évoquerons également l'importance de certains paramètres de synthèse sur la taille et la forme des particules.

La troisième partie sera consacrée à l'étude de l'influence des paramètres de synthèse retenus sur trois complexes formés du ligand 4-amino-1,2,4-triazole : le [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, le [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>]Br<sub>2</sub> et le [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>. Les résultats seront discutés et comparés à ceux obtenus sur le complexe [Fe(Htrz)<sub>2</sub>(trz)](BF<sub>4</sub>).

La quatrième partie traitera de l'utilisation des nanoparticules à transition de spin en électronique moléculaire, et l'observation des propriétés de transport électronique à l'échelle des nanoparticules.

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

**Partie I - DE L'ION FER(II) AUX NANOMATERIAUX A TRANSITION DE SPIN**

## Chapitre I.1 : Généralités sur la transition de spin

L'objet de cette partie est de rappeler quelques notions indispensables à la bonne compréhension de cette thèse. Le phénomène de transition de spin (TS) a été décrit dans de nombreuses revues, dont un travail de 900 pages sous forme de trois volumes de Topics in Current Chemistry [1]. De façon succincte, l'observation du phénomène de TS dans un matériau est contrôlée par trois critères : le champ cristallin de l'ion métallique, le réseau moléculaire et l'aspect thermodynamique.

### I.1.1. L'ion métallique fer(II) et le champ de ligand

Le phénomène de transition de spin fut observé pour la première fois en 1931 par Cambi et Szegő [2] sur le complexe fer(III)tris(dithiocarbamate). A cette époque, leur découverte n'a pas été expliquée par ce phénomène, et leurs réflexions convergeaient vers deux isomères magnétiques pour expliquer le changement de propriétés. Il faut attendre le début des années 60, avec la consolidation de la théorie du champ de ligand et de la chimie de coordination, pour que Martin et White [3,4] fassent des apports décisifs sur l'étude détaillée des propriétés magnétiques de ces complexes du fer(III)tris(dithiocarbamate), et établissent les bases conceptuelles de l'équilibre de la transition de spin. Par la suite, la synthèse et l'étude des complexes à transition de spin se sont étendues à l'ensemble des métaux à transition du groupe  $d^4$  à  $d^7$ . De plus, les recherches développées autour des matériaux à base d'ion fer(II) ont été motivées en outre par le développement de la spectroscopie Mössbauer, puis par la suite l'observation d'une commutation par voie optique [5,6].

Les composés de coordination, espèces dans lesquelles divers anions ou molécules neutres se lient à un atome ou, à un ion d'un métal de transition, présentent un état de spin défini. Dans le cas des ions  $3d^4$  à  $3d^7$ , dans une configuration géométrique octaédrique ou légèrement distordue, le phénomène de transition de spin peut être observé. Cette transition est rencontrée lorsque la force du champ de ligand est dans une certaine gamme, pour laquelle une conversion thermique devient possible entre les ions à l'état Bas Spin (BS), à basse température, et à l'état Haut Spin (HS) à haute température.

L'ion Fer(II) par exemple, dans son état d'ion libre, possède la configuration électronique  $[\text{Ar}]3d^6$ . Une fois complexé par six ligands, la configuration octaédrique qu'il adopte entraîne la levée de dégénérescence des orbitales d en 3 orbitales  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ) et 2 orbitales  $e_g$  antiliantes de plus haute énergie ( $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ). La différence d'énergie qui sépare ces deux niveaux  $t_{2g}$  et  $e_g$  est corrélée au champ cristallin  $\Delta = 10 Dq$ , et dépend de la symétrie (ici octaédrique) ainsi que des ligands impliqués dans le complexe. Ainsi, les électrons peuvent alors se répartir de deux façons différentes selon les valeurs relatives du champ de ligand  $\Delta$  et de l'énergie d'appariement,  $\Pi$ , des électrons.

- Dans le cas où  $\Delta \gg \Pi$ , l'énergie de gap entre les niveaux énergétiques est telle que les électrons s'apparient dans les orbitales de plus basse énergie  $t_{2g}$ , enfreignant la règle de Hund. Les électrons combinent les orbitales de manière antiparallèle, conformément au principe de Pauli, et la résultante de spin électronique est nulle. C'est l'état bas spin (BS,  $^1A_1$ ), diamagnétique.

- Dans le cas où  $\Delta \ll \Pi$ , les électrons suivent la règle de Hund et occupent le maximum d'orbitales possibles. Il y a quatre électrons célibataires et le spin électronique résultant  $S$  est égal à 2. C'est l'état Haut Spin (HS,  $^5T_2$ ), paramagnétique. Le peuplement des orbitales  $e_g$  antiliantes entraîne une augmentation des distances Métal-Ligand d'environ 10 % [7]. Cette élongation des liaisons induit un changement du volume de la molécule.

La Figure I.1 illustre ces deux configurations électroniques du fer(II) selon le champ de ligand.

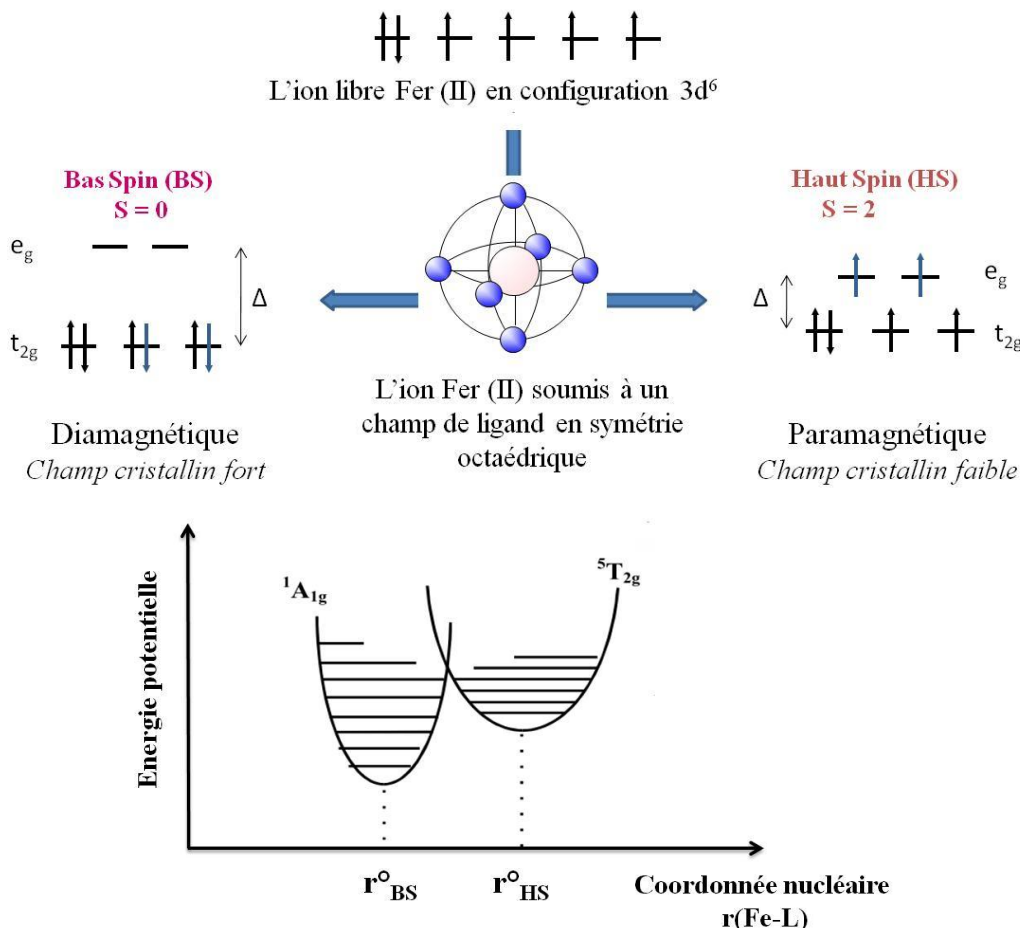


Figure I.1 : Champ cristallin, phénomène de transition de spin et diagramme d'énergie.

Une approche permettant de visualiser le concept de transition de spin est celle abordée par la théorie du champ de ligand. Le diagramme de Tanabe-Sugano [8] (Figure I.2), relie le terme  $^{2S+1}L$  de l'ion libre  $d^6$  en fonction du paramètre de champ de ligand  $10 Dq$ . Il représente ainsi la différence d'énergie entre les états de spin accessibles de l'ion fer(II).

Une transition de spin peut être induite par une perturbation externe lorsque le champ de ligand est intermédiaire entre un champ fort et un champ faible, à savoir quand  $\Delta$ , le gap énergétique associé au champ de

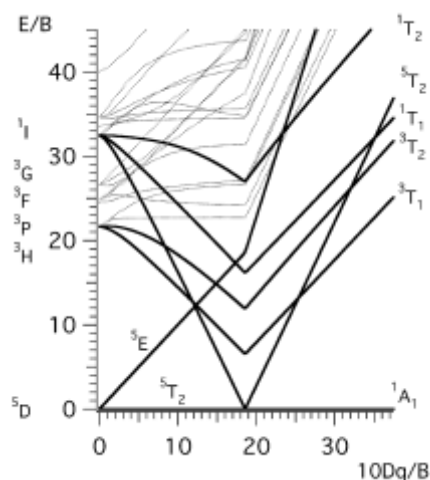


Figure I.2 : Diagramme de Tanabe-Sugano de l'ion fer(II) en configuration  $d^6$ .

ligand, et  $\Pi$ , l'énergie d'appariement des électrons, sont du même ordre de grandeur, avec  $\Delta$  de l'ordre de  $12000 \text{ cm}^{-1}$ . Les perturbations extérieures connues à ce jour pour induire une TS sont la température, la pression, le champ magnétique et la lumière. Elles seront développées dans une prochaine partie.

De nombreux exemples rapportent le phénomène de TS dans des composés contenant des ions fer(II) ( $3d^6$ ) [6,9,10], fer(III) ( $3d^5$ ) [11,12] ou cobalt(II) ( $3d^7$ ) [13]. La première transition de spin thermique dans des composés à base de chrome(II) a été mentionnée en 1989 [16]. Peu d'exemples ont été rapportés sur des cobalt(III) ( $3d^6$ ) [14] et des manganèse(III) ( $3d^4$ ) [15]. Un phénomène comparable a été observé dans des complexes de nickel(II) avec une sphère de coordination à plan carré ( $D_{4h}$ ) ou tétraédrique ( $T_d$ ) [17].

Dans le cas de l'ion fer(II) la transition de spin peut être suivie par différentes méthodes, comme le Mössbauer ou le suivi des propriétés magnétiques. Certains complexes du fer(II) présentent une modification de leur spectre d'absorption dans la gamme UV-visible lors de la transition de spin. A titre d'exemple, nous rapportons ici une expérience UV-visible réalisée par Hauser sur des monocristaux de  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  [18]. Ce complexe est caractérisé par une transition abrupte avec une hystérésis de 7 K ( $T_{1/2\uparrow} = 128 \text{ K}$ ,  $T_{1/2\downarrow} = 135 \text{ K}$ ) accompagnée par un changement de phase cristallographique, ainsi qu'un changement de couleur entre le rose et le blanc. La Figure I.3 représente les spectres d'absorption dans l'état haut spin (à 293 K) et dans l'état bas spin (à 20 K). A 293 K, le complexe présente une seule bande d'absorption proche de l'infrarouge attribuée à la transition de spin interdite de symétrie  ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$  des espèces HS. L'absorption maximale est à  $11760 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda = 850 \text{ nm}$ ,  $\epsilon^{\text{HS},850} = 4.8 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ,  $\epsilon$  = coefficient d'extinction molaire à une longueur d'onde donnée). A 20 K, la bande proche de l'infrarouge a disparu pour laisser place à deux nouvelles bandes dans le visible : l'une à  $18210 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda = 549 \text{ nm}$ ,  $\epsilon^{\text{BS},549} = 27,5 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) et l'autre à  $26400 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda = 379 \text{ nm}$ ,  $\epsilon^{\text{BS},379} = 42,5 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ), qui correspondent respectivement aux transitions  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$  et  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$  de l'état BS. Cette modification des bandes d'absorption dans le visible explique le changement de couleur observé : rose à l'état BS et blanc à l'état HS.

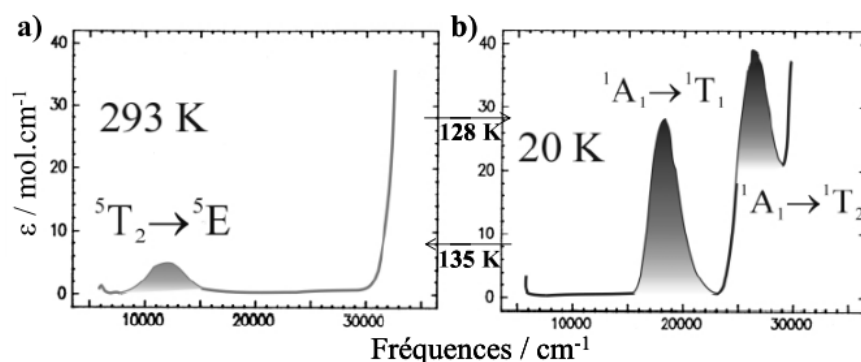


Figure I.3 : Spectres d'absorption de monocristaux de  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  (a) à 293 K et (b) à 20 K [18].

La Figure I.4 présente les spectres d'absorption des configurations HS et BS, respectivement pour les ions fer(II) coordonnés à des molécules d'eau ou des ions cyanures. Cet exemple révèle l'importance du champ de ligand sur l'état de spin. Pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ , les auteurs ont également pu attribuer deux bandes larges d'intensité très faibles aux transitions d-d de spin dites interdites  ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^3\text{T}_1$  et  ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^3\text{T}_2$ . Ces bandes intrinsèques à l'ion fer(II) et à la TS ont été confirmées par l'absence de bandes d'absorption dans le composé isomorphe  $[\text{Zn}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  (Figure I.4). Il est à noter que les transitions ainsi observées grâce aux spectres d'absorption sont bien celles prévues dans le diagramme de Tanabe-Sugano (Figure I.2).

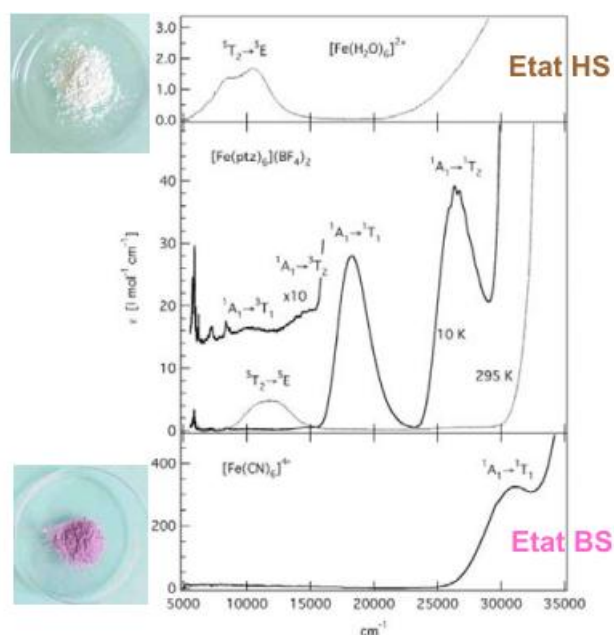


Figure I.4 : Bandes d'absorption des complexes  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  et  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  en solution aqueuse à 295 K, comparées à celles du complexe  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  à 295 K et 10 K. (spectre d'absorption du  $[\text{Zn}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  en encart) [18].

Sur la base de ces spectres d'absorption, la force de champ de ligand pour les espèces HS peut être calculée :  $10 \text{Dq}^{\text{HS}} = E({}^5\text{E}) - E({}^5\text{T}_2) = 11760 \text{ cm}^{-1}$ . De même, la force de champ de ligand de l'état BS peut être estimée en utilisant l'expression  $10 \text{Dq}^{\text{BS}} = E({}^1\text{T}_1) - E({}^1\text{A}_1) + \{E({}^1\text{T}_2) - E({}^1\text{T}_1)\}/4$ , ce qui donne une valeur approchée de  $10 \text{Dq}^{\text{BS}} \approx 20200 \text{ cm}^{-1}$ . Le Tableau I.1 définit les gammes de  $10\text{Dq}$  et les différences d'énergie associées  $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{HS}} - E^\circ_{\text{BS}}$ , pour lesquelles le complexe est soit HS, soit BS, soit présentant un comportement de transition de spin [5]. Ainsi un écart énergétique  $\Delta E^\circ$  de l'ordre de 0 à  $2000 \text{ cm}^{-1}$  correspond à l'intervalle de champ de ligand pour lequel le phénomène de TS thermo-induite peut avoir lieu. Le domaine énergétique relatif à une transition de spin potentielle est très étroit, 10% comparé au  $10 \text{Dq}^{\text{HS}}$ , et un changement même mineur dans la sphère de coordination entourant l'ion  $d^6$  peut faire disparaître ou encore permettre une transition de spin, ou seulement changer la température de transition thermique. Visiblement, il s'agit du point de croisement du diagramme de Tanabe-Sugano à l'intersection des 2 puits de potentiel (Figure I.2).

Complexe BS	Complexe à TS	Complexe HS
$10\text{Dq}^{\text{BS}} > 21500 \text{ cm}^{-1}$	$10\text{Dq}^{\text{BS}} \approx 19000 - 21000 \text{ cm}^{-1}$ $10\text{Dq}^{\text{HS}} \approx 11500 - 12500 \text{ cm}^{-1}$	$10\text{Dq}^{\text{HS}} < 11000 \text{ cm}^{-1}$
$\Delta E^\circ > 2000 \text{ cm}^{-1}$	$\Delta E^\circ \approx 0 - 2000 \text{ cm}^{-1}$	$\Delta E^\circ < 0 \text{ cm}^{-1}$

Tableau I.1 : Champ cristallin associé aux états HS et BS.

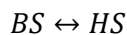
Au travers de ces quelques rappels bibliographiques, nous venons de voir que lorsque le champ de ligand répond à certains critères, la transition de spin est possible. Dans le paragraphe suivant nous allons ajouter à ce raisonnement la dimension thermodynamique, et nous allons voir en quoi cette dimension permet d'expliquer les différentes TS observées : graduelle, abrupte sans hystérésis et avec hystérésis.



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

### I.1.2. a. *Système sans interaction : Approche de Gibbs-Boltzmann*

Dans le cas d'un ensemble de complexes isolés, le phénomène de transition de spin peut être décrit thermodynamiquement comme un équilibre physique entre l'espèce BS et l'espèce HS.



Cet équilibre est régi par la variation d'enthalpie libre, ou énergie de Gibbs,  $\Delta G$  (Eq I.1), où  $\Delta H (= H_{HS} - H_{BS})$  et  $\Delta S (= S_{HS} - S_{BS})$  sont respectivement les variations d'enthalpie et d'entropie du système. Ces deux grandeurs sont positives et, en première approximation, constantes.

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

A basse température, le terme enthalpique domine,  $\Delta G$  est positif et l'état fondamental est BS. A haute température au contraire, le terme entropique  $T\Delta S$  devient dominant,  $\Delta G$  est négatif et l'état fondamental est HS. Il existe donc une température d'équilibre notée  $T_{1/2}$  où  $\Delta G$  s'annule et pour laquelle il existe autant d'entités dans l'état BS que HS. La température de transition  $T_{1/2}$  est définie par :

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

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

La variation d'enthalpie  $\Delta H$  est très variable avec les composés. La contribution électronique a été estimée à  $1000 \text{ cm}^{-1}$  environ, la contribution vibrationnelle a été estimée à  $100 \text{ cm}^{-1}$  pour la composante intramoléculaire et  $10 \text{ cm}^{-1}$  pour la composante intermoléculaire. Ainsi, en première approximation, la variation d'enthalpie  $\Delta H$  peut être directement reliée à la contribution électronique  $\Delta H_{el}$ , estimée à  $1000 \text{ cm}^{-1}$  [6,19].

La variation d'entropie  $\Delta S$  est également la somme de deux contributions, d'une part électronique et d'autre part vibrationnelle [20,21,22]. La variation d'entropie d'origine électronique ( $\Delta S_{el}$ ) est elle-même la somme de contributions tenant compte respectivement, des changements de spin ( $\Delta S_{el}^{spin}$ ) et de moment orbital ( $\Delta S_{el}^{orb}$ ). Cette contribution orbitale est généralement négligée du fait de l'abaissement de la symétrie autour de l'ion fer(II) [6,19]. Globalement,  $\Delta S_{el} = \Delta S_{el}^{spin} = R[\ln\{(2S+1)HS/(2S+1)BS\}] = R\ln 5 = 13.38 \text{ J.K.mol}^{-1}$ . La contribution d'origine électronique étant constante, seule la contribution d'origine vibrationnelle ( $\Delta S_{vib}$ ) influe sur la variation totale de l'entropie [20].

Etant donné que  $\Delta S_{el}$  et  $\Delta S_{vib}$  sont toujours positives,  $\Delta S$  totale peut être considérée comme la force motrice de la TS. La transition de spin thermo-induite est donc un processus moléculaire piloté par l'entropie, à l'image de toutes les transitions thermiques. Le terme  $T\Delta S$  module la différence d'énergie entre  $G_{HS}$  et  $G_{BS}$ . Les paramètres thermodynamiques  $\Delta H$  et  $\Delta S$  associés à la TS sont expérimentalement obtenus à partir des mesures calorimétriques pour lesquelles une anomalie de capacité calorifique est observée autour de  $T_{1/2}$ .

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

Le modèle que nous venons de voir correspond à l'approche thermodynamique dite de Gibbs-Boltzmann. Cette approche décrit le phénomène de transition de spin en solution et dans les systèmes solides hautement dilués, où les centres métalliques sont éloignés les uns des autres [23]. A l'état solide, la statistique de Gibbs-Boltzmann ne suffit pas à décrire toutes les transitions de spin. En effet, le phénomène n'est pas uniquement moléculaire : des interactions intermoléculaires plus ou moins fortes proviennent de l'arrangement cristallin ou de la structure parfois polymérique des complexes. Ces interactions sont à l'origine de l'effet de coopérativité, entraînant ainsi un écart au simple peuplement thermique. Afin de rendre compte de ces interactions, un terme de coopérativité, noté  $\Gamma$ , a été introduit par Slichter et Drickamer [24].

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

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

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

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

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

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

A  $\gamma = 0.5$ , c'est-à-dire lorsqu'il y a autant d'entités BS que HS, nous retrouvons l'expression de la température de transition  $T_{1/2} = \Delta H/\Delta S$ . L'équation I.5 permet par ailleurs, de rendre compte de l'évolution de la fraction  $\gamma$  en fonction de la température  $T$ . Plusieurs types de transitions peuvent être envisagés suivant la valeur du coefficient d'interaction intermoléculaire  $\Gamma$ , et donc suivant la nature des interactions au sein du système. Les transitions de spin peuvent être :

- Graduelles, pour des valeurs de  $\Gamma < 2RT_{1/2}$ , ce qui est caractéristique d'interactions moléculaires faibles.
- Abruptes, pour  $\Gamma = 2RT_{1/2}$ , ce qui est caractéristique d'interactions moléculaires fortes.
- Abruptes avec hystérésis pour des valeurs  $\Gamma > 2RT_{1/2}$ , ce qui correspond à des interactions moléculaires très fortes.

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

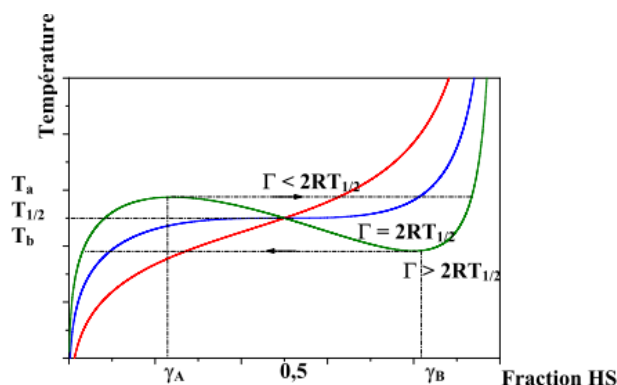


Figure I.5 : Variation de la température en fonction de la fraction HS pour différentes valeurs de  $\Gamma$ .  $\Delta H = 600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta S = 4 \text{ cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $\Gamma = 104 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Gamma < 2RT_{1/2}$ ),  $\Gamma = 208.5 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Gamma = 2RT_{1/2}$ ),  $\Gamma = 300 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Gamma > 2RT_{1/2}$ ) [23].

L'importance de ces interactions sur le comportement physique du matériau peut être quantifiée à partir du facteur de coopérativité  $C$ , défini comme le rapport  $C = \Gamma/2RT_{1/2}$  [23]. Sur la Figure I.6 sont représentées les 5 courbes typiques de transition de spin en fonction de la température. La courbe (a) montre une transition graduelle rencontrée généralement pour les matériaux caractérisés par des interactions faibles entre centres métalliques. Le facteur de coopérativité est inférieur à 1. Les courbes (b) et (c) montrent des comportements plus coopératifs lorsque  $C \geq 1$ , la transition est abrupte avec la formation d'une boucle d'hystérésis. Dans cette configuration, les interactions au sein du matériau sont fortes et chaque centre métallique subit l'influence de la modification de spin de ses voisins. L'origine de cette interaction est élastique, à savoir directement liée au changement de volume des molécules lors de la TS [5]. Ce point sera expliqué plus en détail dans la section suivante consacrée aux modèles théoriques. Les transitions (d) et (e) sont des transitions particulières, respectivement, une TS en deux étapes et une transition incomplète.

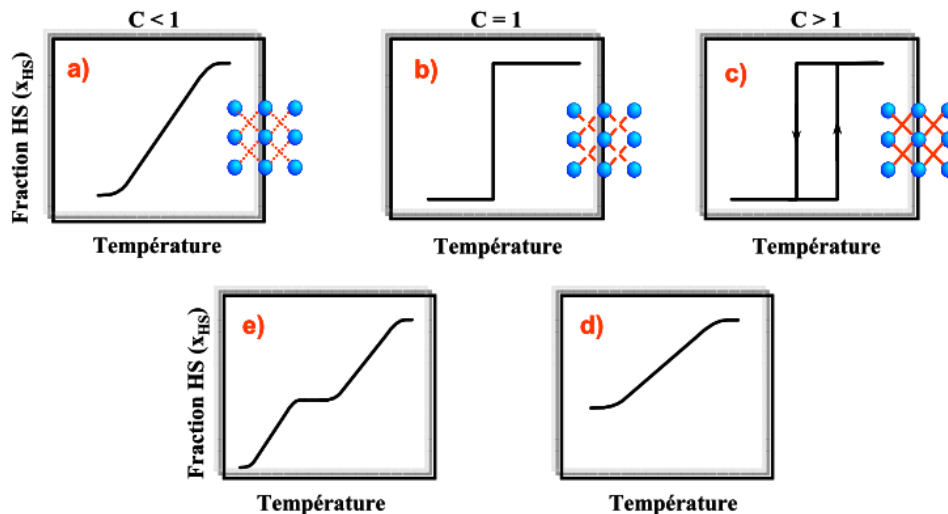


Figure I.6 : Courbes typiques de TS et influence du facteur de coopérativité  $C$ .

### 1.1.2. c. Les modèles théoriques

La notion de coopérativité dans les matériaux à TS a suscité de nombreux travaux tant d'un point de vue expérimental que théorique. Divers modèles ont été avancés, l'objet du paragraphe suivant n'a pas vocation à les décrire de façon approfondie. Il s'agit surtout de citer les idées récurrentes. La nature de la variable de la coopérativité reste un point de débat [4,5,23]. Les deux principales approches sont :

- L'approche moléculaire, avec les modèles de Zimmermann et König en 1977 [25,26], Bari et Sivardiere en 1972 [27], Wajnflasz en 1970 [28] ainsi que Bousseksou en 1992 [29].
- L'approche macroscopique avec les modèles de Slichter-Drickamer en 1972 [24], Purcell et Edwards en 1984 [30] et Spiering en 1982 [31-33].

Depuis, les choses ont évolué. En particulier, il a été démontré que l'approche de Slichter et Drickamer était équivalente à celle de Wajnflasz et Pick dans l'approximation du champ moyen [34]. D'autres approches combinant le modèle d'Ising avec des interactions élastiques via les phonons ont vu le jour [35,36].

Récemment, une explication originale considérant les effets électrostatiques via le champ de Madelung a été émise par Kepenekian [37].

Signalons également l'existence d'une approche qui met en jeu un mécanisme de type nucléation-croissance grâce à des études par diffraction X. Cette théorie émise par Sorai et Seki est basée sur le concept de la solution régulière

[20,38]. Leur approche diffère dans l'interprétation des interactions coopératives. Dans leur théorie, la transition de spin est initiée dans de petits domaines d'ions dans un état de spin différent de celui du volume. Les complexes dans un domaine changent d'état de spin de façon spontanée. Le caractère abrupt de la transition est alors dépendant de la taille des domaines du composé : plus ces derniers sont grands, plus la transition est abrupte.

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

#### 1.1.2. d. Les origines de la coopérativité

Sujet de polémique, la nature de la coopérativité dans les composés à TS du fer(II) a été décrite sous de nombreuses versions [5, 20, 23-25,31,39] comme l'attestent les différents modèles précédemment évoqués. Les effets électroniques et les effets stériques ont également été, successivement ou simultanément, proposés afin de décrire les interactions coopératives dans le solide.

Dans le cas d'effets électroniques, il est spécifié que l'information de coopérativité est retranscrite d'une molécule à une autre par l'intermédiaire du couplage entre les électrons et le système de phonons. Au cours de ce couplage qui implique des modes de vibrations intra et intermoléculaires [24], il est proposé une formation de domaines de même état de spin. La taille des domaines est ainsi gouvernée par un mécanisme de nucléation-croissance : plus la taille de ces domaines est importante, et plus la transition est abrupte. Un effet d'hystérésis est alors généralement observé.

Le modèle d'élasticité [40,41] prend en compte les effets stériques. Ce modèle décrit les interactions à longue distance entre les molécules. Les centres métalliques de transition de spin, non isolés, sont assimilés à des sphères reliées entre elles par des ressorts (ce qui schématise le réseau moléculaire). Lors de la TS un changement de volume de la sphère de coordination s'opère, ce qui engendre une pression interne au système qui est ressentie par l'ensemble du réseau cristallin : ceci traduit la coopérativité du réseau moléculaire.

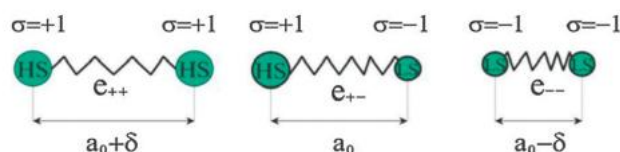


Figure I.7 : Une description des interactions, avec les molécules liées par des ressorts harmoniques avec une constante élastique qui dépend du spin [35].

Bien que dans la plupart des composés les interactions à longue distance prédominent, on doit considérer dans certains cas une contribution supplémentaire liée aux interactions à courte distance, qui peut se traduire par une TS en deux étapes [42].

Récemment, il a également été proposé que les interactions d'origine électrostatique entre les molécules puissent contribuer à la coopérativité. En effet, une interaction entre une molécule BS et une molécule HS est plus répulsive que la moyenne des interactions entre molécules de même spin [43].

La coopérativité dépend donc de nombreux facteurs, et l'élasticité entre sites métalliques est souvent le facteur prédominant. Toutefois, cette notion reste sujette à discussion. Il ressort néanmoins de tous ces modèles que la coopérativité dépend des interactions entre les centres métalliques, et donc du nombre de molécules en interactions.

### **I.1.3. Les différentes voies de commutation**

Au travers de ces quelques rappels, nous venons d'illustrer la modification de l'état de spin induite par un changement de température. Au fil des années, il a été montré que les perturbations extérieures telles la pression [44-46], le champ magnétique [47] ou l'action de la lumière pouvaient également induire une transition de spin [48-52].

Par exemple, une augmentation de la pression induit un déplacement de la température de transition vers les hautes températures [24]. Cette modification est intimement liée aux propriétés intrinsèques du complexe à TS, à savoir le changement de longueur de liaison entre l'état BS et HS qui est typiquement de l'ordre de 10 % [7]. La pression appliquée sur l'échantillon stabilise l'état BS de plus petit volume et augmente la température de transition [5]. Il doit être noté toutefois que cette stabilisation de l'état BS n'est pas générale. Expérimentalement, il a été montré que la pression pouvait induire le passage BS  $\rightarrow$  HS en raison d'une variation de l'intensité de la liaison  $\pi$ - $\pi$  sous pression [24], ou d'un changement de phase cristallographique [46]. Cet effet reste cependant marginal car peu d'exemples ont été publiés.

L'influence du champ magnétique est reliée à la stabilisation de l'état le plus magnétique, à savoir l'état HS pour l'ion fer(II). Bousseksou et coll. [47] ont par exemple rapporté l'étude du complexe  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  par un champ magnétique pulsé de 32 T. En se plaçant au pied de la TS du composé, ces auteurs ont ainsi démontré que l'application d'un pulse permettait d'accroître la proportion d'état HS. Ce phénomène a été par la suite observé tout au long de la branche ascendante BS  $\rightarrow$  HS.

L'action de la lumière est également un moyen d'induire la commutation en agissant sur le métal. Ce phénomène est appelé effet LIESST (Light-Induced Excited Spin State Trapping) [53]. De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des processus d'excitation et de relaxation à basse température et l'enjeu actuel est d'accroître la température limite de photo-inscription [54,55]. Il est à noter que dans la famille des complexes à base de triazole (au centre de ce mémoire), aucun effet LIESST n'a été rapporté à ce jour. Le seul effet photo-induit a été généré au centre de l'hystérésis thermique [63-67] et les mécanismes sont en cours d'étude [56,65]. En effet, il est attendu que les états BS et HS soient thermodynamiquement stables au cœur de l'hystérésis.

Le premier changement de spin rapporté dans l'hystérésis thermique a été, en réalité, induit par l'application d'un pulse magnétique [47]. Par la suite, Renz et coll. ont décrit que l'application d'une irradiation continue permettait d'influer sur le positionnement de la boucle d'hystérésis thermique [57]. Cet effet a été nommé par les auteurs Light Perturbed Thermal Hysteresis (LiPTH). Le phénomène relaxe cependant dès l'arrêt du laser et limite considérablement son application. Par la suite, la photoconversion à l'aide d'un pulse laser d'analogues de Bleu de Prusse à valence mixte a été rapportée à température ambiante [58,59].

La première étude d'un complexe à TS par irradiation pulsée (8 ns) au centre de l'hystérésis thermique est celle du complexe  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  (PM-BiA = N-2'pyridylméthylène-4-aminobiphényle) qui conduit à la photoconversion BS  $\rightarrow$  HS vers 170 K [60]. Les auteurs ont montré qu'après une première photo-excitation dans l'état HS, le système relaxe en un état intermédiaire BS/HS. Il a également été mentionné qu'aucun phénomène inverse n'a pu être détecté.

Une étude a été réalisée par la suite à température ambiante sous un pulse laser par spectroscopie Raman sur le matériau à TS  $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$  par l'équipe de Bousseksou. Les auteurs ont rapporté une photocommutation totale et réversible mesurée sur des cristaux [61,62]. Cette même équipe a reproduit cette même expérience sur le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ , et ont rapporté que le phénomène de photocommutation se produisait uniquement au voisinage des branches de l'hystérésis [63].

Plus récemment de nouveaux résultats ont été obtenus par Freysz et coll. sur des complexes à base de triazole [64-67]. La photocommutation est observée dans la boucle d'hystérésis et à température ambiante. D'après les expériences réalisées (Figure I.8), les auteurs concluent qu'à température ambiante, la transition de spin photo-induite est due à l'échauffement provoqué par le laser.

a)

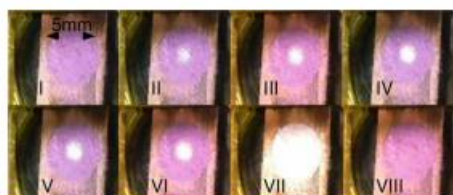
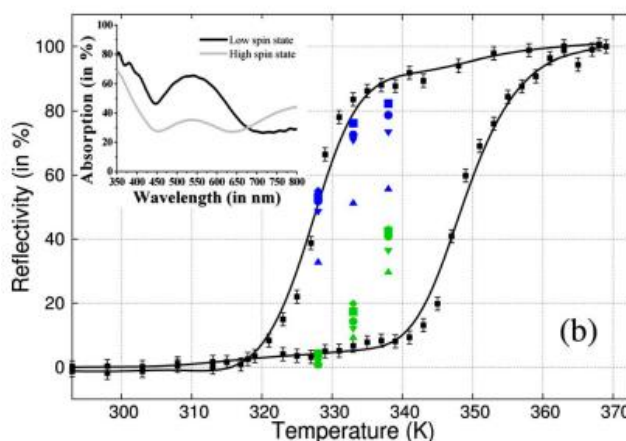


Figure I.8 : (a) Couleur de l'échantillon dans l'état BS (I) et après une ou plusieurs excitations laser nanoseconde à 355 nm (II-VII), ainsi que le retour à l'état BS après photo-excitation (VIII). (b) Hystérésis thermique déduite de l'évolution de la réflectivité en fonction de la température en noir. Les spots bleus et verts correspondent aux états atteints en fonction du nombre de pulses laser à  $\lambda = 532$  nm et  $\lambda = 355$  nm respectivement.



#### I.1.4. Conclusion partielle

Ces quelques brefs rappels sur le phénomène de TS ont permis de sensibiliser le lecteur au faible écart énergétique responsable de cette bistabilité. Nous avons également présenté l'approche thermodynamique du phénomène en montrant l'influence des interactions au sein du matériau. Enfin, de façon très succincte, nous avons rapporté les diverses perturbations extérieures connues à ce jour pour induire à une conversion de spin.

L'objectif du prochain chapitre est de décrire plus en détail l'état de l'art dans le domaine des nanoparticules à transition de spin.

## Chapitre I.2 : La transition de spin à l'échelle nanométrique

### I.2.1. Intérêt des matériaux à transition de spin

De façon générale, les matériaux à transition de spin présentent potentiellement un intérêt pour des applications dans les domaines de l'affichage, du stockage de données, des circuits électroniques, des capteurs, etc. Quelque soit l'application visée, l'un des paramètres clé est le caractère de la transition de spin. La TS doit être idéalement complète, abrupte, avec hystérésis et à température ambiante, accompagnée d'un changement de couleur et/ou de propriétés physiques. De plus, le matériau doit être stable chimiquement.

Un autre paramètre essentiel est le contrôle de la croissance de ces matériaux à l'échelle nanométrique afin de permettre leur parfaite intégration dans des systèmes fonctionnels. La réduction de la taille des particules ou de l'épaisseur d'un film constitué de matériaux à transition de spin peut sérieusement affecter les propriétés physiques, étant donné que la bistabilité électronique de ces systèmes dépend d'un comportement collectif des centres métalliques du réseau, la coopérativité. Ce mécanisme coopératif, responsable de la transition de premier ordre, est crucial pour l'observation d'un signal ou d'un effet mémoire. Ainsi, la détermination de la taille critique des particules ou de l'épaisseur d'un film nécessaire pour conserver le caractère complet et avec hystérésis de la transition de spin est un point essentiel dans la nano-miniaturisation des matériaux à transition de spin. La nano-structuration de ces matériaux moléculaires et l'étude de leurs propriétés chimiques et physiques jusqu'alors inexplorées à cette échelle est un sujet d'intense recherche en sciences des matériaux. Au cours de ces quatre dernières années, le nombre de publications concernant les composés à transition de spin à l'échelle nanométrique a fortement augmenté.

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord décrire l'origine de la coopérativité, et expliquer pourquoi cette coopérativité est compatible avec la réduction de la taille. Nous verrons ensuite les différentes techniques employées pour obtenir des matériaux à transition de spin de taille contrôlée, et plus particulièrement l'approche de la synthèse micellaire largement répandue. Enfin, nous ferons un état des lieux de l'influence de la taille des particules sur la coopérativité de certains matériaux à transition de spin étudiés dans la littérature.

### I.2.2. Coopérativité et réduction de taille

Des travaux théoriques se sont intéressés au nombre minimal de centres métalliques en interaction requis pour conserver la coopérativité. Comme l'illustre la Figure I.9, un centre métallique sans interaction engendre une transition graduelle. Des travaux de 1993 ont montré qu'un cluster composé de  $10^3$  centres métalliques interagissant fortement conserve un comportement coopératif avec hystérésis [68]. En fonction de la distance entre les centres fer(II) actifs et la nature des complexes, la taille de ce cluster constitué de mille centres métalliques a été estimé par Kahn en 1998 à un cube de 4 nm de côté [69], puis en 2004 à un cube d'environ 7 nm de côté dans le cas d'un composé de la famille du 1,2,4-triazole [70].

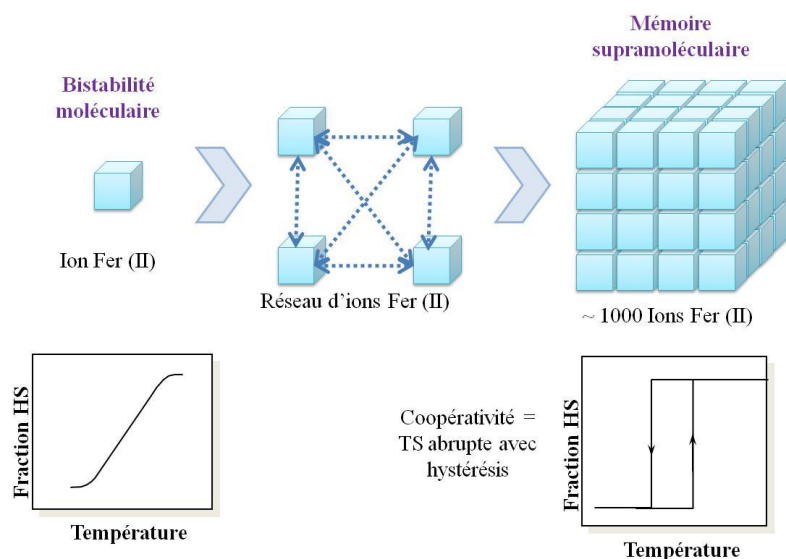


Figure I.9 : Schéma d'une transition de spin graduelle issue d'un centre métallique Fe(II) isolé et d'une boucle d'hystérésis thermique obtenue pour un cluster d'environ 1000 centres métalliques connectés.

Dans le cas du complexe  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)_2$ , d'autres travaux [71] utilisant les modèles thermodynamiques et prenant en compte le paramètre de coopérativité ont montré que la taille d'un domaine nécessaire pour obtenir une hystérésis abrupte de 40 K est de 11 molécules. Ces modélisations et calculs théoriques démontrent la possibilité de concevoir des matériaux à transition de spin dont la taille des particules approche le régime critique au-delà duquel tout phénomène coopératif disparaît.

En 2005, des recherches théoriques utilisant la simulation Monte Carlo ont montré que la transition de spin avec hystérésis est possible dans des molécules cubiques de 6 molécules de côté (soit 216 molécules) [72]. Ce travail a également montré que la largeur de l'hystérésis ne dépend pas seulement des forces d'interaction entre les molécules, mais également fortement de la forme et de la taille de la particule comme le montre la Figure I.10.

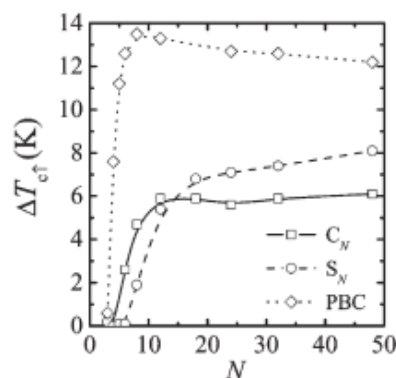


Figure I.10 : Evolution de la largeur de l'hystérésis thermique en fonction de N (relié au nombre de molécules) pour des particules cubiques ( $C_N$ ), sphériques ( $S_N$ ) et PBC (Periodic Boundary Condition) [72].

Enfin, très récemment, l'équipe de Boukheddaden a publié un modèle semblable prenant en compte les effets de surface des nanoparticules à deux dimensions [73]. Les résultats obtenus montrent un abaissement de la température de transition, une diminution de la largeur de l'hystérésis et une augmentation du résidu haut spin à basse température, lorsque les particules font moins de 40 molécules de côté.



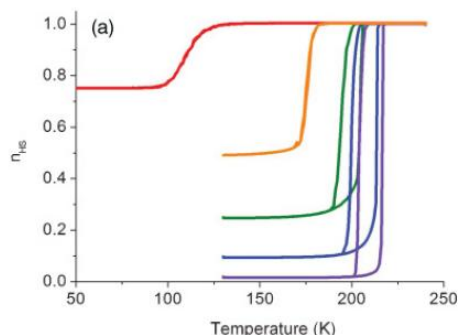


Figure I.11 : Evolution théorique de la fraction HS de nanoparticules cubiques de différentes tailles. De gauche à droite,  $L = 4, 7, 10, 40, 200$  ( $L =$  nombre de molécules) [73].

Ces travaux théoriques montrent qu'il est effectivement possible d'obtenir des nanoparticules présentant une TS avec hystérésis. Néanmoins, la taille limite de ces nanoparticules semble dépendre du modèle, de la forme de la particule et des interactions spécifiques au complexe étudié.

### I.2.3. Différentes techniques pour obtenir des matériaux à transition de spin nanométriques

En ce qui concerne les techniques classiques de synthèse, il est bien connu que la réaction de complexation en utilisant les réactions chimiques conventionnelles conduit à la formation de particules de masse et de taille différentes, en raison d'une croissance cristalline aléatoire [70]. Pour diminuer la taille des particules à transition de spin, différentes techniques ont été rapportées dans la littérature, aussi bien des approches top-down que bottom-up. Nous les détaillerons dans cette partie.

#### *I.2.3. a. Approche top-down*

L'approche top-down se caractérise par des processus qui, à partir d'un apport de matière brute, visent à forger celle-ci, à la transformer par étapes, souvent en lui enlevant des parties indésirables, jusqu'à atteindre l'aspect désiré. Dans le cas des nanotechnologies, cela consiste à partir d'un matériau de taille macroscopique, et à lui appliquer des étapes ou processus pour le rendre de taille nanométrique.

La première technique envisagée pour obtenir des particules fines ou ultrafines est le broyage et le tamisage. Cette approche est cependant inappropriée dans le cas des complexes à TS. En effet, lorsqu'une pression mécanique est exercée sur un composé à TS à l'état solide, il en résulte une distorsion de la molécule. La conséquence est la destruction irréversible du comportement de transition de spin (Figure I.12) [74-76].

D'autres techniques top-down sont employées pour former des nanoparticules à transition de spin comme la lithographie. Néanmoins, dans le cas des matériaux à transition de spin, elles sont toujours utilisées en association avec une technique bottom-up. Nous détaillerons ces techniques dans la partie consacrée à la combinaison des deux approches.

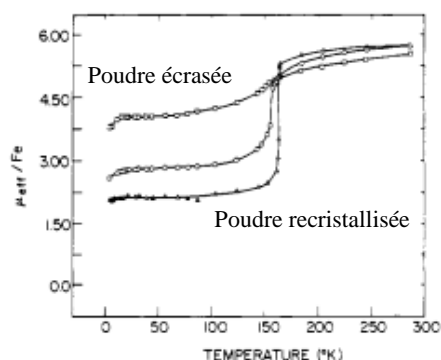


Figure I.12 : Moment magnétique effectif en fonction de la température du composé  $[\text{Fe}(\text{3-OCH}_3\text{-SalEen})_2]\text{PF}_6$  :  $\circ$  = poudre non cristalline brute,  $\square$  = cette même poudre écrasée dans un broyeur à billes,  $\blacktriangle$  = poudre écrasée et recristallisée par évaporation de méthanol.

### 1.2.3. b. Approche bottom-up

L'approche bottom-up consiste à atteindre l'élément désiré par une suite de processus, en partant d'une unité de base élémentaire. Dans le cas des nanotechnologies, cela consiste à partir d'un élément de base, comme un centre métallique, et à la suite d'étapes chimiques ou physiques aboutir à un cluster de taille nanométrique.

(i) *Construction supramoléculaire* : La première méthode bottom-up envisagée consiste à utiliser des étapes de synthèse contrôlées pour former des molécules au nombre de centres métalliques définis. Des exemples de dinucléaires [77-79], trinucléaires [80-82], tétranucléaires [83-85] et même récemment une « nanoball » contenant 6 atomes de fer [86], avec des interactions coopératives entre les centres métalliques, ont été décrits dans la littérature. Néanmoins, même si ces exemples présentent des transitions de spin, à ce jour, aucune de ces molécules ne présente d'hystérésis.

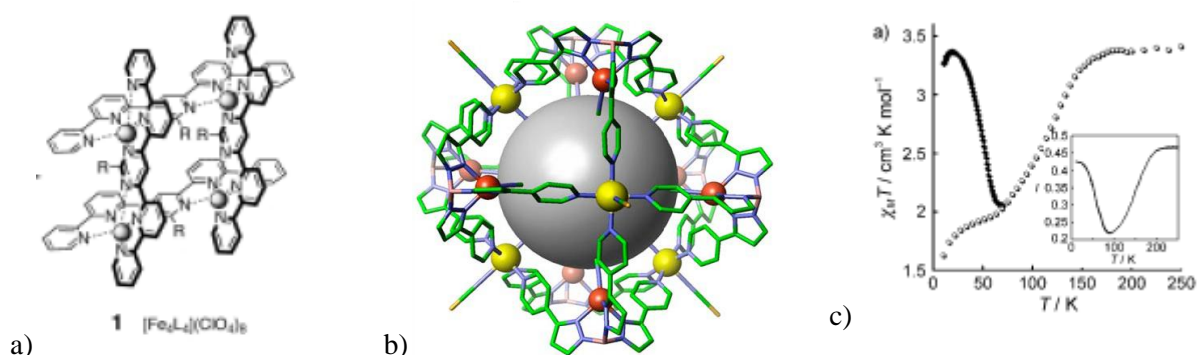


Figure I.13 : Exemples de (a) composé tétranucléaire [83], (b) « nanoball » constituée de 14 centres métalliques (dont 6 ions fer (II)) et (c) transition de spin graduelle présentant un effet LIESTS correspondant à la « nanoball » [86].

(ii) *Approche sol-gel* : Cette technique consiste à dissoudre le complexe dans une solution contenant un précurseur de silice, afin de former un film ou un bloc de silice dans lequel sont incluses des nanoparticules. Ce procédé a été utilisé par Boillot et coll. [87] pour former des nanoparticules de [Fe((mepy)<sub>3</sub>tren)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (où (mepy)<sub>3</sub>tren = tris(4-[(6-Méthyl)-2-pyridyl]-3-aza-3-butenyl)amine) enrobées dans un film de silice. Des particules dont la taille varie de 730 à 47 nm selon le mode de synthèse, sont rapportées. Par rapport au composé macroscopique, elles présentent une transition de spin plus graduelle et plus incomplète. Par ailleurs, avec la réduction de la taille, la température de transition est décalée vers les basses températures.

Cette approche a également été utilisée par Valade et coll. [88] pour former des nanoparticules de [Fe(Htrz)<sub>2</sub>(trz)](BF<sub>4</sub>) dans une matrice de silice. En comparaison à l'échelle macroscopique, les nanoparticules de 2 à 5 nm de diamètre obtenues présentent une transition de spin incomplète et décalée de 15 K vers les hautes températures avec une diminution significative de l'hystérésis (passant de 13 K à 9 K).

(iii) *Utilisation de polymères et chaînes longues pour la nanostructuration* : Des fibres et films minces de matériaux à transition de spin ont été obtenus grâce à différentes techniques utilisant des polymères greffés au ligand ou ajoutés au complexe. Ce ne sont pas à proprement parler des nanoparticules, mais ils présentent une dimension nanométrique et de nombreux matériaux ont été étudiés sous cette forme.

La première approche employée est l'utilisation de la méthode Langmuir-Blodgett [89-93]. Par cette technique, des complexes de type  $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCS})_2]$  [89-92], où L correspond à un ligand dérivé de la 2,2'-bipyridine, ont été déposés sous forme de film mince de quelques dizaines d'Angstrom d'épaisseur. Ces films présentent une transition de spin identique au composé macroscopique.

Une autre technique pour former des films ou des fibres consiste à mélanger le matériau à TS en présence d'un ou plusieurs polymères et à déposer le mélange par tournette ou trempage. Les principaux exemples de la littérature sont majoritairement des complexes à base du ligand triazole [94-98]. Nous pouvons citer, par exemple, les films nanostructurés [95] de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3(\text{ClO}_4)_2]$ -PVP, où  $\text{NH}_2\text{trz}$  correspond au ligand 4-amino-1,2,4-triazole et PVP est la polyvinylpyrrolidone. Comparé au matériau macroscopique, ce film mince présente une transition de spin décalée de 40 K vers les hautes températures. D'autres exemples utilisent de longues chaînes carbonées greffées au triazole du ligand pour former des cristaux liquides [96,97] ou utiliser l'auto-assemblage de lipides [98] pour former des films ou des nanofibres de composés à TS. Dans ces trois exemples, une transition de spin existe, mais dans le cas où la comparaison avec le matériau macroscopique est possible [98], la TS des nanofibres est altérée.

(iv) *Technique de déposition par évaporation sous vide* : Une technique physique a également été utilisée pour déposer des films minces de matériau à TS. La technique d'évaporation sous vide a ainsi permis de déposer des films de  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  de 240 et 280 nm d'épaisseur [99]. Ces films présentent une transition de spin identique au complexe sous forme de poudre.

(v) *Technique d'assemblage séquentiel couche par couche (MSA : Multilayer Sequential Assembly ou LbL : Layer-by-Layer)* : La technique MSA (ou LbL) consiste à assembler un matériau couche par couche afin de former des films de matériau. Cette technique bottom up est parfois employée en combinaison avec une technique top-down. Nous développerons les résultats obtenus par cette technique dans le paragraphe suivant.

### ***1.2.3. c. Combinaison des technique top-down et bottom-up***

(i) *Combinaison MSA et techniques de lithographie* : Une approche top-down utilisée récemment par l'équipe de Bousseksou consiste à préparer des plots micro- ou nanométriques à base de complexe à transition de spin en combinant l'assemblage séquentiel couche par couche (MSA) et la technique de photo-lithographie [100-102]. Le procédé (Figure I.14a) utilisé par les auteurs consiste tout d'abord à recouvrir une surface de silice dorée par du polyméthacrylate de méthyle (PMMA), puis de structurer le PMMA par faisceau laser pour former des plots carrés de taille et de densité différente. Le substrat est alors plongé dans une solution de 4,4'-azopyridine qui se greffe de façon perpendiculaire à la surface et forme ainsi une mono-couche. Ensuite, des étapes successives d'adsorption de solutions diluées de  $\text{Fe}^{2+}$ , de  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$  et de pyrazine sont réalisées pour faire croître le polymère à la surface (Figure I.14b). Enfin, le PMMA est dissout dans l'éthanol. Les clichés MEB (Microscopie Electronique à Balayage) montrent des tailles de plots allant de 2  $\mu\text{m}$  à 50 nm (Figure I.14c). La confirmation de la polymérisation en surface du réseau moléculaire ainsi que la conservation des propriétés de transition de spin ont été démontrées par des études de spectroscopie Raman [100-102].

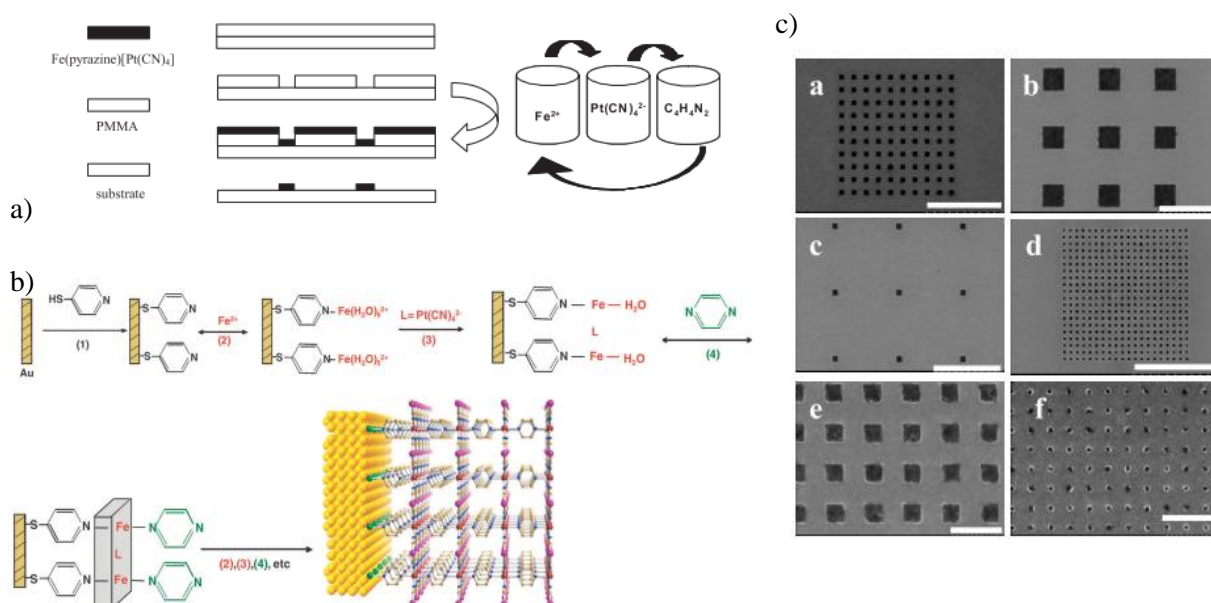
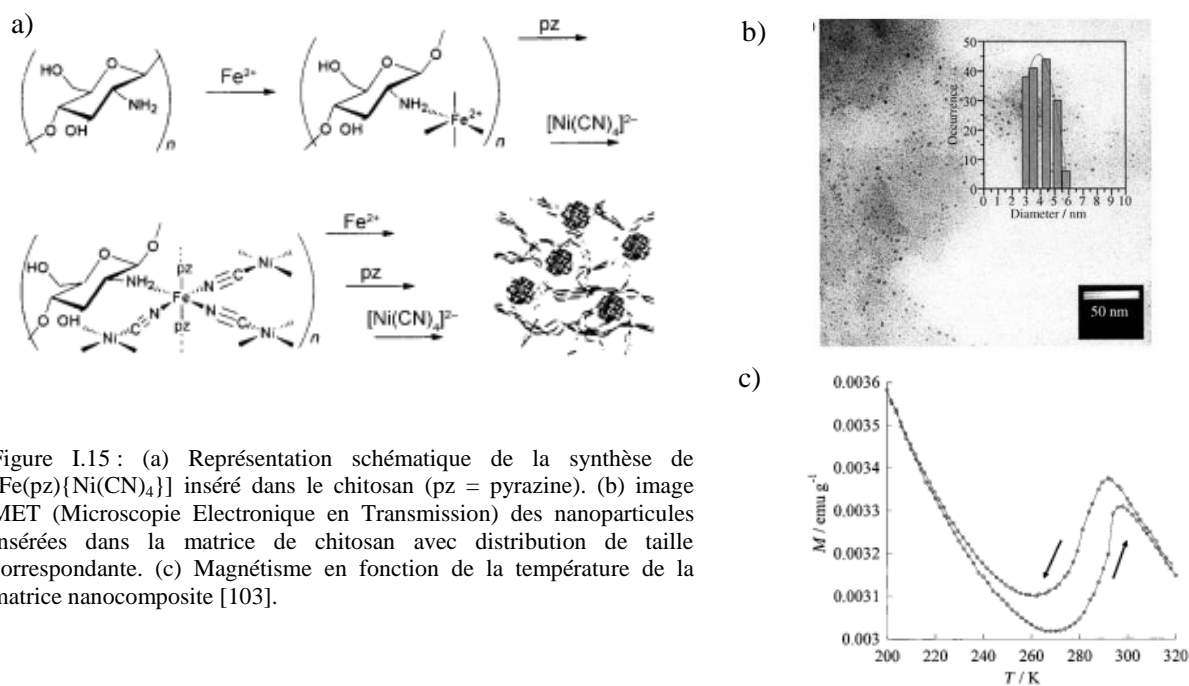


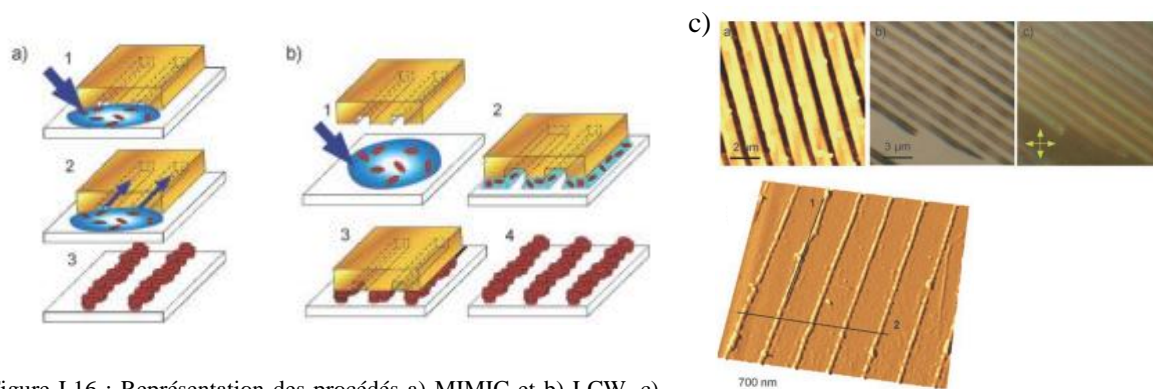
Figure I.14 : a) Schéma de la technique de lithographie, où le PMMA présente des interstices dans lesquels s'assemble le complexe. b) Procédure schématique de l'assemblage couche par couche d'un film de  $\{Fe^{II}(\text{pyrazine})[M^{II}(\text{CN})_4]\}$  avec  $M=\text{Ni, Pt, Pd}$  [100]. c) Images MEB des plots de  $\{Fe^{II}(\text{pyrazine})[M^{II}(\text{CN})_4]\}$  avec  $M=\text{Ni, Pt, Pd}$  après 15 cycles de déposition [101].

Les complexes déposés par cette technique sont le  $\{Fe^{II}(\text{pyrazine})[M^{II}(\text{CN})_4]\}$  avec  $M=\text{Ni, Pt, Pd}$  [100,101] et  $\{Fe^{II}(\text{azpy})[M^{II}(\text{CN})_4]\}$  où  $\text{azpy} = 4,4'$ -azopyridine et  $M=\text{Ni, Pt, Pd}$  [102]. Dans le cas du complexe à base de pyrazine [99], la transition de spin observée sur les films est légèrement différente du matériau macroscopique : tout en conservant l'hystérésis de 25 K elle devient plus graduelle, avec une température de transition décalée de 20 K vers les hautes températures. Un comportement identique a été décrit pour les nanoplots [101]. Dans le cas du complexe à base d'azopyridine, les auteurs décrivent un comportement similaire, avec simplement un léger décalage en température entre le matériau poudre et les nanoplots [102].

(ii) *Combinaison MSA et utilisation d'une matrice chitosan* : Une approche originale dans la combinaison des approches top-down et bottom-up est l'utilisation du chitosan, un bio-polymère poreux, comme matrice pour contenir la croissance du complexe. Cette approche rapportée par Larionova et coll. [103] est utilisée dans la formation de nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]$  inférieures à 10 nm. La croissance du complexe au sein de la matrice de chitosan se fait grâce à l'approche MSA que nous avons vue précédemment (Figure I.15a). Les auteurs obtiennent ainsi du chitosan dans lequel sont incluses les nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]$  (Figure I.15b). D'après les auteurs, il est possible de récupérer les nanoparticules en solubilisant le chitosan dans une solution acide, mais ces particules peuvent présenter des traces de coque inorganique. Les auteurs indiquent que les nanoparticules de 3-4 nm englobées dans le chitosan présentent une transition de spin partielle (où seulement 1/3 des centres de fer transitent) située aux alentours de 285 K, avec une hystérésis de 10 K (Figure I.15c). Ce comportement est différent du matériau poudre, où l'hystérésis est de 30 K et dont l'allure est plus abrupte. Les auteurs expliquent cette différence par l'augmentation du nombre de défauts en utilisant ce mode de synthèse. Néanmoins, cet exemple montre qu'il est toujours possible d'obtenir une transition avec hystérésis pour des nanoparticules de 3-4 nm dans le cas du matériau  $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]$ , ceci en accord avec les prédictions théoriques.



(iii) *Combinaison auto-assemblage et utilisation d'une matrice* : Une autre approche combinant les approches top down et bottom up a été utilisée par Cavallini et coll. [104] pour contrôler l'agencement cristallin du  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ . Cette approche utilise deux techniques, le moulage par injection dans un capillaire (MIMIC, Micro Inject Molding In Capillarities) et la lithographie à mouillage contrôlé (LCW, Lithography Controlled Wetting) qui vont, dans les deux cas, contrôler l'auto-agencement du complexe sous forme de micro et nano-fils ou nanoplots (Figure I.16). Les auteurs indiquent que la transition de spin observée est semblable à celle du matériau macroscopique.



### 1.2.3. d. Conclusion partielle

Cette brève description des différentes approches aujourd'hui utilisées pour accéder à des matériaux à TS de taille nanométrique démontre l'engouement actuel. Cependant, de nombreux facteurs limitent encore d'éventuelles applications :

- La technique du broyage ou encore l'approche supramoléculaire, ne permettent pas d'obtenir de matériau avec hystérésis.

- L'influence des techniques utilisant des polymères sur la TS semble dépendre du complexe et du mode de synthèse. A ce jour, l'obtention de nanoparticules exemptes de résidus semble impossible avec cette approche.
- Les techniques sol-gel ou l'utilisation du chitosan ne permettent pas encore l'obtention de particules non englobées et sans résidus. De plus, la TS résultant est souvent plus incomplète, plus graduelle et avec une diminution de l'hystérésis.
- La descente en dessous de 30 nm pour les techniques utilisant la photolithographie semble pour l'instant un défi.

En parallèle à ces diverses techniques, l'approche micellaire est aujourd'hui très utilisée en sciences des matériaux pour la formation de nanoparticules. La première expérience en chimie moléculaire a été décrite en 2000 par Mann et coll. [105] pour former des nanoparticules d'analogues de Bleu de Prusse. Cette technique a depuis été utilisée pour synthétiser des nanoparticules à transition de spin. Nous allons développer cette approche plus en détail dans le paragraphe suivant.

#### **I.2.4. Synthèse micellaire des nanoparticules à transition de spin**

##### *1.2.4. a. Historique de la synthèse micellaire dans le domaine des matériaux moléculaires*

Une voie alternative pour synthétiser des nanomatériaux à transition de spin est basée sur l'emploi d'émulsion dite eau dans huile. Le contrôle repose sur le confinement de la croissance des matériaux moléculaires dans le cœur aqueux des micelles [70]. Mann et coll. ont été les premiers à appliquer la synthèse en micelle inverse pour préparer des nanoparticules d'analogues de Bleu de Prusse [105]. Ces auteurs ont ainsi obtenu des nanocristaux stabilisés dans un environnement micellaire d'environ 12 à 50 nm. Plus tard, Catala et coll. ont adapté les conditions expérimentales et réalisé des particules magnétiques avec des ponts cyanure de composés  $\text{Cr}^{\text{III}}$ - $\text{Ni}^{\text{III}}$  avec une distribution en taille centrée à 3 nm [106]. Les auteurs ont fait appel à l'approche micellaire pour contrôler la taille afin d'obtenir un moment magnétique intermédiaire entre un cluster (la valeur maximale connue à ce jour est de  $S = 51/2$ ) [107] et une particule magnétique (de moment magnétique supérieur à 1000) [108]. Cette approche est rendue possible car la synthèse des analogues de bleu de Prusse est généralement obtenue par la réaction de deux précurseurs ( $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  et  $\text{M}'(\text{CN})_6^{3-}$ ) dans l'eau. Enfin, récemment le confinement de la croissance du réseau de coordination a également été obtenu au sein du polymère organique poly(vinylpyrrolidone) (PVP) [109,110].

En ce qui concerne les matériaux à transition de spin, la première utilisation d'un milieu micellaire inverse remonte à 2004 [70]. Dans cet article, Létard et coll. rapporte la synthèse de nanoparticules de fer(II) 1,2,4-triazole grâce à une microémulsion inverse réalisée à l'aide du tensioactif Lauropal 205. Les particules obtenues, dont les tailles vont de 60 à 200 nm, présentent une hystérésis autour de la température ambiante. Peu de temps après, en 2005, cette même équipe dépose une série de brevets sur la synthèse de nanoparticules à base de ligand triazole et ses dérivés, à l'aide de la technique des micelles inverses [111,112]. A partir de cette date, le nombre de publications concernant la synthèse de nanoparticules à transition de spin avec l'utilisation des microémulsions inverses n'a cessé de croître. En fait, à l'exception de l'exemple rapporté par Neville et al. [113], l'ensemble des travaux concernant les nanoparticules à TS à base de fer(II) appartiennent à deux familles : les polymères de coordination 3D et 2D de la famille des  $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{M}(\text{CN})_4\}]$  et les polymères de coordination 1D de la famille des triazoles.

**I.2.4. b. Famille des  $[Fe(pz)\{M(CN)_4\}]$**

Le premier matériau de cette famille synthétisé à l'aide de la technique des micelles inverses est le  $[Fe(pz)Pt(CN)_4]$ . Il s'agit d'un polymère de coordination à trois dimensions issu de la famille des bleus de Prusse (Figure I.17). Dans un même temps les équipes de Mallah [114] et de Real [115] ont rapporté des nanoparticules de ce matériau synthétisées respectivement dans une émulsion eau/AOT/heptane et eau/AOT/octane (AOT = bis(2-éthylhexyl sulfosuccinate) de sodium).

Dans les travaux de Mallah [114], des nanoparticules de tailles différentes ont été obtenues en faisant jouer la concentration en réactifs. Par rapport au matériau macroscopique, les auteurs observent que la diminution de la taille entraîne un déplacement de la température de transition vers les basses températures, ainsi que des transitions plus graduelles et incomplètes (Figure I.18a). Les particules de 7 nm présentent une hystérésis de 1.4 K tandis que celles de 14 nm présentent une hystérésis de 6.1 K. Les auteurs expliquent ce phénomène par une diminution de la coopérativité.

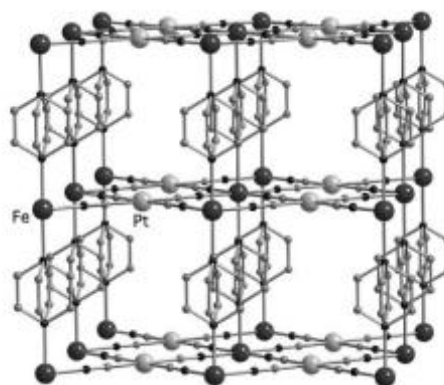


Figure I.17 : Structure poreuse 3D du  $[Fe(pz)\{Pt(CN)_4\} \cdot 2H_2O]$ , montrant les feuillets de  $\{FePt(CN)_4\}$  connectés par des ponts pyrazine.

En ce qui concerne les travaux de Real [115], des nanoparticules plus grandes 230 x 230 x 55 et 61 x 61 x 21 nm, ne présentant pas de résidus de tensioactif, ont été obtenues en faisant également jouer la concentration en réactifs. Les conséquences sur les propriétés sont les mêmes : avec la diminution de la taille, les auteurs observent une diminution de la température de transition, des transitions légèrement plus graduelle et incomplètes et une diminution de la largeur de l'hystérésis (Figure I.18b).

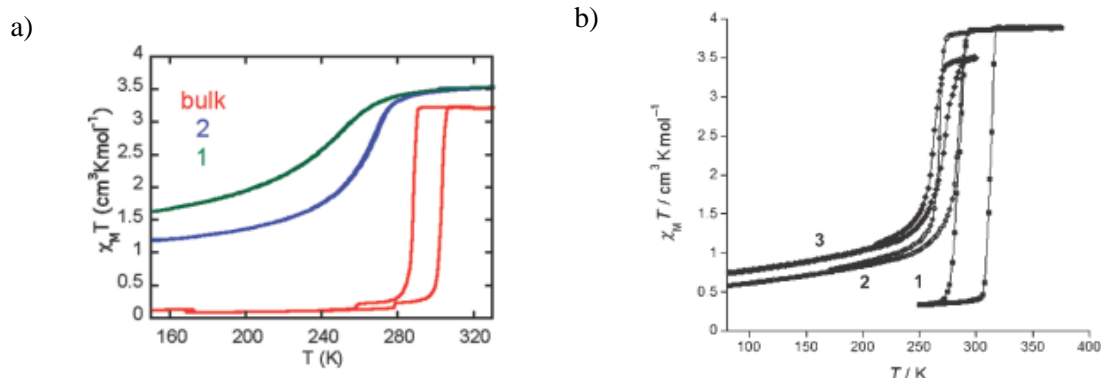
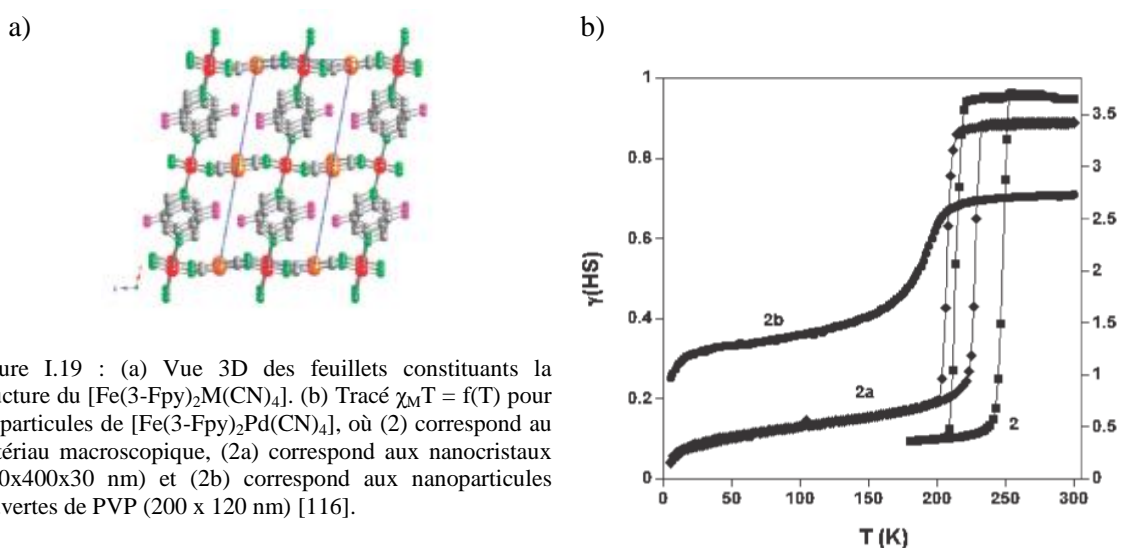


Figure I.18 : Tracé  $\chi_M T = f(T)$  pour : (a) les nanoparticules de 7 nm (1), 14 nm (2) et matériau macroscopique (bulk) [114] et (b) les nanoparticules de 61x61x21 nm (3), 230x230x55 nm (2) et matériau macroscopique (1) du complexe  $[Fe(pz)Pt(CN)_4]$  [115]

Un autre matériau de cette famille a récemment été synthétisé à l'échelle nanométrique dans l'équipe de Real [116]. Il s'agit du  $[\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{M}(\text{CN})_4]$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ), un polymère de coordination à deux dimensions (Figure I.19a). Des nanocristaux de  $400 \times 400 \times 30$  nm ont ainsi été obtenus à l'aide de l'émulsion inverse eau/AOT/octane. Des nanoparticules ont également été synthétisées en utilisant la poly(vinylpyrrolidone) (PVP) en tant que polymère « protecteur » et en faisant varier la concentration en réactifs, le rapport  $[\text{PVP}]/[\text{Fe}^{\text{II}}]$  et le volume employé. Les particules obtenues, en forme de feuillets carrés et recouvertes de PVP, ont des tailles inférieures :  $200 \times 120$ ,  $170 \times 60$  et  $70 \times 30$  nm. Pour les trois complexes étudiés ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ), les nanocristaux de  $400 \times 400 \times 30$  nm présentent une transition de spin du premier ordre, décalée vers les basses températures et de plus petite hystérésis comparée au matériau macroscopique. Les nanoparticules couvertes de PVP présentent en revanche une transition incomplète et continue du second ordre (Figure I.19b), avec une  $T_{1/2}$  décalée vers les basses températures.



#### 1.2.4. c. Famille des triazoles

Le groupe de Létard s'est intéressé à l'influence de la taille des particules sur le matériau  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  [117,118]. A l'aide de micelles inverses d'eau dispersée dans une phase continue de tensioactif non ionique, le Lauropal 205 (Ifralan D0205), ils ont synthétisé des nanoparticules de tailles différentes en faisant varier le rapport molaire eau/tensioactif. Les nanoparticules ainsi obtenues, dont les tailles varient de l'ordre du  $\mu\text{m}$  à 30 nm, ont été caractérisées par mesures optiques et magnétiques. Il en résulte que lorsque la taille des particules diminue, la transition devient graduelle, avec une diminution de l'hystérésis et un décalage de la température de transition vers les basses températures et, en dessous de 50 nm, une disparition de l'hystérésis. L'étude des domaines cristallins par diffraction des rayons X a montré, que la taille du domaine cohérent dans ce type de matériau serait de l'ordre de 30 nm. Les auteurs estiment donc que 30 nm pourrait être la taille de domaine limite pour observer un caractère coopératif dans le complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ , et qu'il est possible que le nombre de domaines cohérents soit plus important que la taille du domaine.



Toujours avec le ligand 4-amino-1,2,4-triazole, le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{tosylate})_2$  a été synthétisé, cette fois-ci dans l'équipe de Bousseksou [119-121]. Dans un premier article [119], les auteurs rapportent la synthèse dans une émulsion eau-éthanol/n-octane/AOT, afin de former des nanoparticules de 4 nm de diamètre. Sur la base d'analyses optiques, les auteurs mentionnent que les nanoparticules conservent leurs propriétés de transition sans être pour autant comparées avec la synthèse macroscopique. Dans la suite de l'article, cette solution de nanoparticules est utilisée à l'aide de la technique de lithographie pour former des structures de plus grande taille. Plus tard, ce même groupe a publié l'obtention de nanoparticules [120] à partir du mélange eau-méthanol/alcool secondaire éthoxylé 15-S-3, qui est un tensioactif non-ionique. Des particules de 3-4 nm sont ainsi obtenues dans une matrice de tensioactif, et des particules de 100-200 nm sont isolées de l'émulsion. Les mesures magnétiques réalisées montrent une transition de spin du premier ordre pour l'ensemble de ces particules.

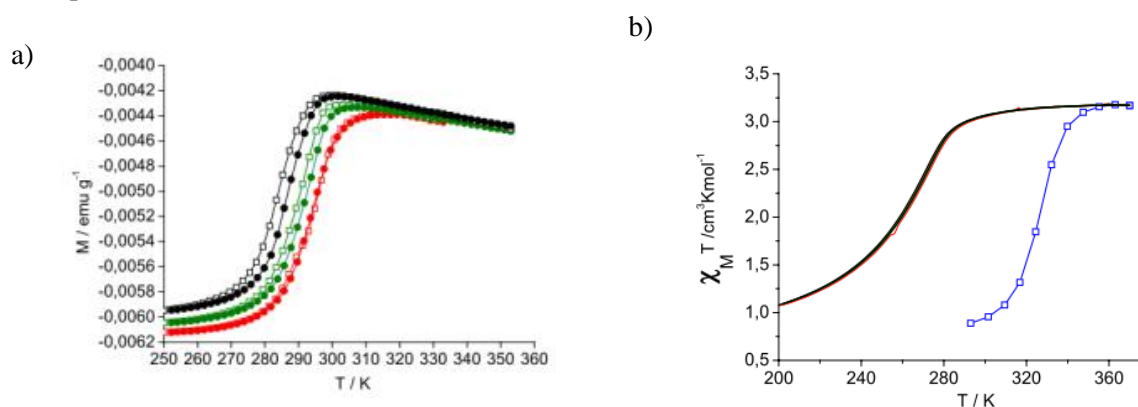


Figure I.20 :  $M=f(T)$  pour (a) la dispersion colloïdale de nanoparticules de 3-4 nm de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{tosylate})_2$  (déplacement de la TS vers les basses températures en fonction des cycles) et (b) les particules de 100-200 nm (premier chauffage en bleu) [120].

Nous pouvons également citer les travaux de Suzuki et coll. [122,123], sur la synthèse de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_{3-3x}(\text{NH}_2\text{trz})_{3x}](\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , en utilisant le trifluoroéthylméthacrylate (TFEMA) et le poly(vinyl alcohol) (PVA). Il est mentionné la présence de la transition de spin, mais aucune comparaison n'est réalisée avec les matériaux macroscopiques.

Un autre complexe de la famille des triazoles actuellement très étudié est le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ . L'équipe de Coronado a récemment synthétisé des nanoparticules de ce complexe à l'aide d'une microémulsion constituée d'un mélange d'eau, d'AOT et d'octane [124,125]. En changeant le rapport solvant/tensioactif, ils ont pu obtenir des nanoparticules allant de 35 à 6 nm de diamètre. Les mesures magnétiques, effectuées sur les nanoparticules après évaporation de l'émulsion ou filtration, présentent une transition de spin identique à celle du matériau macroscopique, avec une hystérésis large de 40 K pour des particules de 11 nm [124]. Les auteurs décrivent une hystérésis de 29 K pour les particules de 6 nm [125].

Des nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  ont également été synthétisées dans une émulsion eau/Triton X-100/cyclohexane avec la présence de TEOS (Tétraéthoxysilane) [126]. Les particules obtenues sont recouvertes de silice, elles ont des formes de bâtonnets avec une taille moyenne de 147 x 92 nm. Ces nanoparticules présentent une transition identique à celle du matériau macroscopique.

### I.2.5. Observation de la transition de spin à l'échelle du domaine

A côté de ce travail de synthèse des nanoparticules à transition de spin, la recherche connaît un fort engouement concernant l'observation de la transition de spin à l'échelle du domaine. A titre d'illustration, nous pouvons citer les travaux de Grohmann et coll. [127] concernant l'étude de deux complexes type  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})_2](\text{BF}_4)_2$  (où L est le 2,6-bis(1*H*-pyrazol-1-yl)-4-(thiocyanatométhyl)pyridine) par microscope à effet tunnel (STM : Scanning Tunneling Microscopy). Les auteurs ont montré que des molécules uniques ont pu être détectées et imagées (Figure I.21a). Ils ont également noté une forte différence de conductance locale par effet tunnel entre les états BS et HS pour un des complexes étudiés. En ce qui concerne maintenant l'échelle de la particule, des observations de microparticules ont été réalisées par Arnaud et coll. [128]. Les auteurs ont étudié le phénomène de transition de spin sur des microparticules isolées de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  de 5 à 10  $\mu\text{m}$  de diamètre, à l'aide d'un microscope à interférences différentielles (DIC) en mode transmission (Figure I.21b). Les auteurs montrent que la transition de spin n'est pas symétrique en montée et descente de température, et que l'allure et la température de la TS dépend des particules et de leur taille.

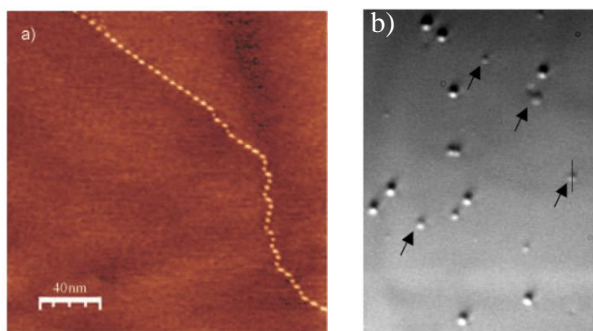


Figure I.21 : a) Image par microscope à effet tunnel d'une chaîne régulière de clusters du complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})_2](\text{BF}_4)_2$  [127]. b) Image des microparticules de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  obtenues par caméra CCD au microscope DIC [128].

Un sujet également très récent concerne la propagation de la transition de spin au sein d'un domaine. Pour répondre à cette question, l'équipe de Varret travaille sur la propagation de la TS au sein de cristaux de complexes à TS de différentes tailles et différentes formes, par microscopie optique [129,130]. Le premier exemple concerne des cristaux de  $[\text{Fe}(\text{bbtr})_3](\text{ClO}_4)_2$  (bbtr = 1,4-di(1,2,3-triazol-1-yl)-butane) [129]. Les auteurs rapportent la propagation de la phase BS observée pour différents cristaux et différentes orientations (Figure I.22a). Ils expliquent que le processus commence toujours par les coins du cristal, et que la propagation dépend de la taille, la forme et l'histoire du cristal. Ils rapportent également que dans les cristaux de petite taille, la phase bas-spin se développe de manière continue selon un front de progression dont la vitesse dépend de l'axe cristallographique. Le deuxième exemple concerne le complexe  $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (btr=4,4'-bis-1,2,4-triazole) [130]. Les observations sont semblables, à savoir que les auteurs rapportent la progression d'un front de transformation bien défini au travers du cristal, typique d'un processus de nucléation croissance gouverné par une nucléation inhomogène (Figure I.22b). La forme du front de progression est linéaire ou circulaire et la progression est régulière. Pour des cristaux de moins bonne qualité, les auteurs expliquent que le comportement de TS est plus complexe, en raison de pressions internes générées par exemple par les transformations précédentes. Toutes ces observations rendent possible de nouveaux progrès dans la compréhension de la physique de la TS au sein d'un domaine de spin.

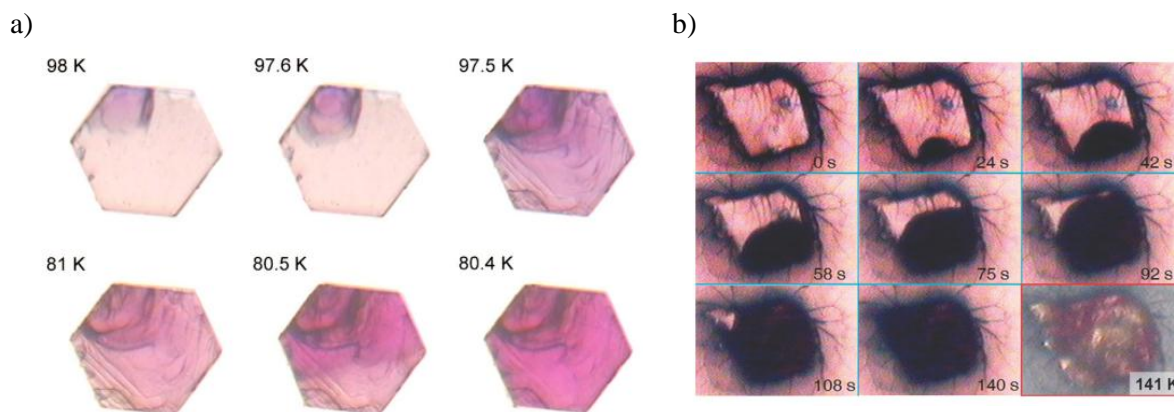


Figure I.22 : a) Images par microscopie optique de la propagation de la phase BS dans un cristal de  $[\text{Fe}(\text{bbtr})_3](\text{ClO}_4)_2$  [129]. b) Images par microscopie optique de la propagation de la transition de spin dans un cristal de  $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  entouré d'huile [130].

Enfin, toujours en ce qui concerne l'observation des domaines de spin, nous pouvons citer les premiers travaux rapportés sur l'utilisation de la technique du Microscope à Force Atomique (AFM = Atomic Force Microscopy) en mode tapping. Cette technique a été utilisée pour caractériser la surface de cristaux de  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  (ptz = 1-propyl-tétrazole) et de  $[\text{Fe}_3(\text{hyetrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$  (hyetrz = 4-(2'-hydroxyéthyl)-1,2,4-triazole) [131]. Des images de type « peau de léopard » ont été obtenues, et selon les auteurs, leur origine provient de l'interaction du matériau hygroscopique avec l'atmosphère humide.

### **I.2.6. Conclusion partielle**

En résumé, les résultats concernant les nanoparticules et les nanocristaux de la famille  $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{M}(\text{CN})_4\}]$  synthétisés par micelles inverses semblent cohérents. La tendance qui se dégage avec la réduction de la taille est une diminution de la température globale de transition, une hystérésis moins large ainsi qu'une TS plus incomplète et graduelle. Ces résultats sont en désaccord toutefois avec ceux obtenus sur le matériau  $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$  par MSA et lithographie [100,101], où sur les plots de 50 nm pour lesquels la TS est décalée de 20 K vers les hautes températures. Ils sont également en contradiction avec les résultats obtenus sur les nanoparticules de 3-4 nm de  $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Ni}(\text{CN})_4\}]$  synthétisées dans le chitosan, où une certaine coopérativité est conservée.

En ce qui concerne maintenant la famille à transition de spin dérivée des triazoles, nous retrouvons la diminution de la TS et de la coopérativité avec la diminution de la taille pour les nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  synthétisées par voie micellaire. Cependant, de manière surprenante, les nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  obtenues par Coronado et coll. [124,125] ne semblent au contraire pas être affectées par la diminution de la taille. Cette tendance n'est pourtant pas retrouvée pour les nanoparticules de ce même matériau synthétisées par voie sol-gel [88], où des particules de 2 à 5 nm présentent une TS décalée en température et avec une largeur d'hystérésis diminuée.

Nous pouvons ainsi constater que l'environnement des particules semble également avoir une influence sur la TS, comme le montrent les résultats sur le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{tosylate})_2$  [119-121], où les particules de 3-4 nm englobées dans l'émulsion présentent une TS différente de celle des particules isolées de 100-200 nm. L'environnement, la taille et la forme des nanoparticules semblent être des facteurs clés pour expliquer la relation avec la transition de spin.

Au travers de ces travaux, nous pouvons également voir l'engouement qui réside à la compréhension du phénomène de transition de spin à l'échelle de la molécule et du domaine cohérent. La synthèse de particules de taille et de forme différentes peut facilement apporter une contribution à la compréhension de ce phénomène. Ainsi, ces entités dont la taille est intermédiaire entre la molécule unique et les cristaux de centaines de micromètres de diamètre, permettront de faire le lien entre les deux échelles, et comprendre si le mécanisme de transition est le même entre des nano-objets et des macro-objets.

## Chapitre I.3 : Objectifs de recherche

Comme nous l'avons vu dans cette partie, la miniaturisation des matériaux à TS est un sujet très récent et en plein essor, où de nombreuses questions attendent des réponses. Les travaux décrits dans la littérature concernant les matériaux à TS à l'échelle nanométrique mettent en relief l'absence de règle générale concernant l'influence de la diminution de la taille sur les propriétés de transition. La taille « limite » de disparition de l'hystérésis semble dépendre du matériau étudié, et à l'heure actuelle aucune tendance concernant le type de complexe, sa dimensionnalité ou sa structure ne permet de prédire l'influence de la miniaturisation sur les propriétés.

De plus, la forme des nanoparticules à TS, dont la théorie prédit une influence sur les propriétés lors de la réduction de taille [72], n'est pas encore discutée dans la communauté. Il existe pourtant des différences de morphologie, comme par exemple le  $[\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{M}(\text{CN})_4]$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ) formant des nanocristaux aux formes de carré ou des nanoparticules sphériques [116]. Le contrôle de la forme des nanoparticules est pourtant un facteur clé en science des matériaux pour jouer sur les propriétés physiques. Pour les matériaux magnétiques par exemple, le contrôle de la taille et de la forme est d'une importance cruciale pour ajuster les propriétés magnétiques du matériau. Cette influence a été observée notamment sur des bleus de Prusse [132,133] où des études magnétiques ont montré que la forme du matériau à l'échelle nanométrique est un facteur dominant. Dans le domaine des matériaux à transition de spin, l'influence de la morphologie des nanoparticules est encore inexplorée.

C'est dans ce contexte très récent et encore vague que se décrit cette thèse. L'objectif de notre étude est donc de comprendre la relation entre la taille et la morphologie des particules sur les propriétés de transition de spin de certains matériaux. Pour mener à bien cette démarche, nous utiliserons l'approche micellaire, qui permet de séparer les nanoparticules du milieu de synthèse et ainsi obtenir des nanoparticules non englobées afin de faciliter leur étude. L'émulsion est un système riche et complexe qui peut présenter différentes configurations géométriques en fonction de nombreux paramètres et ainsi conduire à des hétérogénéités en taille et en forme. Il sera donc, dans un premier temps, nécessaire de maîtriser les paramètres de synthèse pour contrôler la taille et la forme des particules. Cette étude aboutira à la formation d'une bibliothèque de nanoparticules, aux tailles, morphologies et propriétés variées. Dans cette bibliothèque, certains matériaux auront des caractéristiques nouvelles pouvant correspondre à une application particulière.

## Bibliographie

- 1) P. Gütlich, H. A. Goodwin (Eds.), Spin Crossover in Transition Metal Compounds, Top. Curr. Chem., vols. 233 à 235, Springer-Verlag, (2004).
- 2) L. Cambi, L. Szegö, *Berichte d. D. Chem. Gesell.* **1931**, 10, 2591.
- 3) A. H. Ewald, R. L. Martin, I. G. Ross, A. H. White, *Proc. Roy. Soc. A* **1964**, 280, 235.
- 4) R. M. Golding, W. C. Tennant, C. R. Kanekar, R. L. Martin, A. H. White, *J. Chem. Phys.* **1966**, 45, 2688.
- 5) P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2024.
- 6) P. Gütlich in Structure and Bonding, Springer-Verlag: Berlin, **1981**, 2, 83.
- 7) P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, *Top Curr Chem.* **2004**, 234, 97.
- 8) Y. Tanabe, S. Sugano, *J. Phys. Soc. Japan.* **1954**, 9, 766.
- 9) H. A. Goodwin, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, 18, 295.
- 10) H. Toftlund, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, 94, 67.
- 11) A. H. Ewald, R. L. Martin, E. Sinn, A. H. White, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 1837.
- 12) M. S. Haddad, W. D. Federer, M. W. Lynch, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 131.
- 13) P. Thuéry, J. Zarembowitch, A. Michalowicz, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 851.
- 14) O. S. Jung, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1127.
- 15) P. G. Sim, E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 241.
- 16) D. M. Halepoto, D. G. L. Holt, L. F. Larkworthy, G. L. Leigh, D. C. Povey, G. W. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 18, 1322.
- 17) R. H. Holm, G. W. Everett, A. Chakravorty, *Prog. Inorg. Chem.* **1966**, 7, 83.
- 18) A. Hauser, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 2741.
- 19) L. F. Lindoy, S. E. Livingstone, *Coord. Chem. Rev.* **1967**, 2, 173.
- 20) M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids.* **1974**, 35, 555.
- 21) A. Bousseksou, J. McGarvey, F. Varret, J. A. Real, J. P. Tuchagues, A. Dennis, M.-L. Boillot, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 318, 409.
- 22) J. P. Tuchagues, A. Bousseksou, G. Molnar, J. J McGarvey, F. Varret, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 235, 85.
- 23) O. Kahn, Molecular Magnetism, VCH publishers: New York, Chapter 4, **1993**
- 24) C. P. Slichter, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2142.
- 25) R. Zimmermann and E. König, *J. Phys. Chem. Solids*, **1977**, 38, 779.
- 26) R. Zimmermann, *J. Phys. Chem. Solids*, **1983**, 44, 151.
- 27) R. A Bari, J. Sivardièrè. *J. Phys. Rev. B.* **1972**, 5, 4466.
- 28) J. Wajnfłasz, R. Pick, *J. Phys. IV. France*, **1971**, 32, C1.
- 29) A. Bousseksou, J. Nasser, J. Linares, K. Boukheddaden, F. Varret, *J. Phys. I. France*, **1992**, 2, 1381.
- 30) K. F. Purcell, M. P. Edwards, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2620.
- 31) H. Spiering, E. Meissner, H. Köppen, E. W. Müller, P. Gütlich, *J. Chem. Phys.* **1982**, 68, 65.
- 32) I. Sanner, E. Meissner, H. Köppen, H. Spiering, P. Gütlich, *Chem. Phys.* **1984**, 86, 227.
- 33) P. Adler, L. Wiehl, E. Meissner, C. P. Köhler, H. Spiering, P. Gütlich. *J. Phys. Chem. Solids.* **1987**, 48, 517.
- 34) M. Nishino, S. Miyashita, K. Boukheddaden, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 4594.
- 35) K. Boukheddaden, S. Miyashita, M. Nishino, *Phys. Rev. B*, **2007**, 75, 094112.
- 36) J. Nasser, K. Boukheddaden, J. Linares, *Eur. Phys. J. B*, **2004**, 38, 219.
- 37) M. Kepenekian, B. Le Guennic, V. Robert, *Phys. Rev. B*, **2009**, 79, 094428.
- 38) M. Sorai, S. Seki. *J. Phys. Soc. Japan*, **1972**, 33, 575.
- 39) D. B. Chesnut, *J. Chem. Phys.* **1964**, 40, 405
- 40) P. Ganguli, P. Gütlich, E. W. Müller, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3429
- 41) H. Spiering, N. Willenbacher, *J. Phys. Condens. Matt.* **1989**, 1, 10089.
- 42) Y. Garcia, Transitions de Spin dans les Matériaux Moléculaires Polynucléaires du Fer(II), Thèse Université Bordeaux I, **1999**.
- 43) H. Bolvin, O. Kahn, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, 234, 275
- 44) C. Roux, J. Zarembowitch, J. P. Itié, A. Polain, M. Verdager, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 574.

- 45) J. C. McCusker, M. Zvagulis, H. G. Drickamer, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1380.
- 46) Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, G. Schmitt, P. Gülich, *J. Phys. Chem. B.* **2000**, 104, 5045.
- 47) A. Bousseksou, N. Negre, M. Goiran, L. Salmon, J.-P. Tuchagues, M.-L. Boillot, K. Boukheddaden, F. Varret, *Eur. Phys. J. B.* **2000**, 13, 451.
- 48) J. Jeftic, Thèse Université de Berne, Suisse, **1997**
- 49) E. König, G. Ritter, J. Waigel, H. A. Goodwin, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 3055.
- 50) E. Codjovi, N. Menendez, J. Jeftic, F. Varret, *C. R. Acad. Sci. - Paris, Series IIc: Chemistry.* **2001**, 4, 181.
- 51) A. N. Das, B. Ghost, *J. Phys. C.* **1983**, 16, 1799.
- 52) Y. Garcia, P. J. Van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Fournès, L. Rabardel, Kahn, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gülich, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2426.
- 53) S. Decurtins, P. Gülich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chemical Physics Letters* **1984**, 105, 1-4.
- 54) J.-F. Létard, P. Guionneau, O. Nguyen, J. S. Costa, S. Marcén, G. Chastanet, M. Marchivie, L. Goux-Capes, *Chemistry - A European Journal* **2005**, 11, 4582.
- 55) J.-F. Létard, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 2550-2559.
- 56) H. Cailleau, M. Lorenc, L. Guerin, M. Servol, E. Collet, M. Buron-Le Cointe, *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography* **2010**, 66, 189
- 57) F. Renz, H. Spiering, H. A. Goodwin, P. Gülich, *Hyperfine Interact.* **2000**, 126, 486.
- 58) N. Shimamoto, S.-S. Ohkoshi, O. Sato, K. Hashimoto, *Chem. Letter.* **2002**, 31, 486
- 59) H. W. Liu, K. Matsuda, Z. Z. Gu, K. Takahashi, A. L. Cui, R. Nakajima, A. Fujishima, O. Sato, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90, 167403.
- 60) E. Freysz, S. Montant, S. Létard, J.-F. Létard, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 394, 318.
- 61) S. Bonhommeau, G. Molnár, A. Galet, A. Zwick, J. A. Real, J. J. McGarvey, A. Bousseksou. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4069.
- 62) S. Bonhommeau, G. Molnár, S. Cobo, D. Ostrovskii, A., Bousseksou. *Polyhedron* **2009**, 28, 1610.
- 63) N. Ould Moussa, D. Ostrovskii, V. M. Garcia, G. Molnár, K. Tanaka, A. B. Gaspar, J. A. Real, A. Bousseksou. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 477, 156.
- 64) O. Fouché, J. Degert, G. Jonusauskas, C. Baldé, C. Desplanche, J.-F. Létard, E. Freysz. *Chemical Physics Letters* **2009**, 469, 274.
- 65) O. Fouché, J. Degert, G. Jonusauskas, N. Daro, J.-F. Létard, E. Freysz. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 3044.
- 66) G. Gallé, D. Deldicque, J. Degert, T. Forestier, J.-F. Létard, E. Freysz. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 96, 041907.
- 67) G. Gallé, J. Degert, C. Mauriac, C. Etrillard, J.-F. Létard, E. Freysz. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, 500, 18.
- 68) H. Bolvin, Coopérativité et hystérésis en chimie moléculaire, application aux transitions de spin. Une approche théorique. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, **1993**.
- 69) O. Kahn, C. J. Martinez. *Science* **1998**, 279, 44.
- 70) J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Goux-Capes. *Top. Curr. Chem.* **2004**, 235, 221.
- 71) C. Cantin, J. Kliava, A. Marbeuf, D., Mikailitchenko. *Eur. Phys. J. B* **1999**, 12, 525.
- 72) T. Kawamoto, S. Abe. *Chem. Commun.* **2005**, 31, 3933.
- 73) A. Muraoka, K. Boukheddaden, J. Linarès, F. Varret, *F. Phys. Rev. B* **2011**, 84, 054119.
- 74) E. W. Müller, H. Spiering, P. Gülich. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 93, 567.
- 75) N. Tsuchiya, A. Tsukamoto, T. Ohshita, T. Isobe, M. Senna, N. Yoshioka, H. Inoue, *Solid State Sciences* **2001**, 3, 705.
- 76) M. S. Haddad, W. D. Federer, M. W. Lynch, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 131.
- 77) A. Real, J. Zarembowitch, O. Kahn, X. Solans, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2939.
- 78) J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Munoz, P. Gülich, V. Ksenofontov, H. Spiering, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 233, 167.
- 79) A. Bousseksou, G. Molnár, J. A. Real, K. Tanaka, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 1822-1833.
- 80) G. Vos, R. A. Le Febre, R. A. G. De Graaff, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1682.
- 81) M. Thomann, O. Kahn, J. Guilhem, F. Varret, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 6029.

- 82) J. J. A. Kolnaar, G. v. Dijk, H. Kooijman, A. L. Spek, V. G. Ksenofontov, P. Gütllich, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2433.
- 83) E. Breuning, M. Ruben, J.-M. Lehn, F. Renz, Y. Garcia, V. Ksenofontov, P. Gütllich, E. Wegelius, K. Rissanen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2504.
- 84) M. Ruben, E. Breuning, J.-M. Lehn, V. Ksenofontov, F. Renz, P. Gütllich, G. B. M. Vaughan, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4422.
- 85) M. Nihei, M. Ui, M. Yokota, L. Han, A. Maeda, H. Kishida, H. Okamoto, H. Oshio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6484.
- 86) M. B. Duriska, S. M. Neville, B. Moubaraki, J. D. Cashion, G. J. Halder, K. W. Chapman, C. Balde, J.-F. Létard, K. S. Murray, C. J. Kepert, S. R. Batten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2549.
- 87) A. Tissot, J.-F. Bardeau, E. Rivière, F. Brisset, M.-L. Boillot, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7806.
- 88) C. Faulmann, J. Chahine, I. Malfant, D. de Caro, B. Cormary, L. Valade, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2480.
- 89) H. Soyer, C. Mingotaud, M.-L. Boillot, P. Delhaes, *Langmuir* **1998**, *14*, 5890.
- 90) H. Soyer, E. Dupart, C. J. Gómez-García, C. Mingotaud, P. Delhaès, *Adv. Mat.* **1999**, *11*, 382.
- 91) H. Soyer, E. Dupart, C. Mingotaud, C. J. Gomez-Garcia, P. Delhaès, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, *171*, 275.
- 92) J. F. Létard, O. Nguyen, H. Soyer, C. Mingotaud, P. Delhaès, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3020.
- 93) Y. Bodenthin, U. Pietsch, H. Möhwald, D. G. Kurth, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3110.
- 94) A. Nakamoto, Y. Ono, N. Kojima, D. Matsumura, T. Yokoyama, *Chemistry Letters* **2003**, *32*, 336.
- 95) Y. Chen, J.-G. Ma, J.-J. Zhang, W. Shi, P. Cheng, D.-Z. Liao, S.-P. Yan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5073.
- 96) M. Seredyuk, A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, S. Reiman, Y. Galyametdinov, W. Haase, E. Rentschler, P. Gütllich, *Chem. Mat.* **2006**, *18*, 2513.
- 97) K. Kuroiwa, H. Kikuchi, N. Kimizuka, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1229.
- 98) H. Matsukizono, K. Kuroiwa, N. Kimizuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5622.
- 99) 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, D. Ruch, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 043303.
- 100) S. Cobo, G. Molnár, J. A. Real, A.; Bousseksou, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 5786.
- 101) G. Molnár, S. Cobo, J. A. Real, F. Carcenac, E. Daran, C. Vieu, A. Bousseksou, *Adv. Mat.* **2007**, *19*, 2163.
- 102) G. Agustí, S. Cobo, A. B. Gaspar, G. Molnár, N. O. Moussa, P. Á. Szilágyi, V. Pálfí, C. Vieu, M. Carmen Muñoz, J. A. Real, A. Bousseksou, *Chem. Mat.* **2008**, *20*, 6721.
- 103) J. Larionova, L. Salmon, Y. Guari, A. Tokarev, K. Molvinger, G. Molnár, A. Bousseksou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8236.
- 104) M. Cavallini, I. Bergenti, S. Milita, G. Ruani, I. Salitros, Z. Qu, R. Chandrasekar, M. Ruben, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8596.
- 105) S. Vaucher, M. Li, S. Mann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 1793.
- 106) L. Catala, T. Gacoin, J. -P Boilot, E. Rivière, C. Paulsen, E. Lhotel, T. Mallah, *Adv. Mat.* **2003**, *15*, 826.
- 107) J. Larionova, M. Gross, M. Pilkington, H. Andres, H. Stoeckli-Evans, H. U. Güdel, S. Decurtins, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 1605.
- 108) M. P. Pileni, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3358.
- 109) D. Brinzei, L. Catala, C. Mathonière, W. Wernsdorfer, A. Gloter, O. Stephan, T. Mallah, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3778.
- 110) L. Catala, C. Mathonière, A. Gloter, O. Stephan, T. Gacoin, J.-P. Boilot, T. Mallah, *Chem. Commun.* **2005**, *6*, 746.
- 111) J.-F. Létard, N. Daro, O. Nguyen. Nanoparticules d'un composé à transition de spin. Brevet FR 0512476 (2005-08-12)
- 112) J.-F. Létard, O. Nguyen, N. Daro. Nanoparticles of a Spin Transition Compound. Brevet WO 2007/065996 A1 (14.06.2007).
- 113) S. M. Neville, C. Etrillard, S. Asthana, J.-F. Létard, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2*, 282-288.



- 114) F. Volatron, L. Catala, E. Rivière, A. Gloter, O. Stéphan, T. Mallah. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6584.
- 115) I. Boldog, A. B. Gaspar, V. Martínez, P. Pardo-Ibañez, V. Ksenofontov, A. Bhattacharjee, P. Gütlich, J. A. Real. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6433.
- 116) V. Martínez, I. Boldog, A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, A. Bhattacharjee, P. Gütlich, J. A. Real. *Chem. Mat.* **2010**, *22*, 4271.
- 117) T. Forestier, S. Mornet, N. Daro, T. Nishihara, S.-I. Mouri, K. Tanaka, O. Fouché, E. Freysz, J.-F. Létard, *Chem. Commun.* **2008**, *36*, 4327.
- 118) T. Forestier, A. Kaiba, S. Pechev, D. Denux, P. Guionneau, C. Etrillard, N. Daro, E. Freysz, J.-F. Létard, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6122.
- 119) C. Thibault, G. Molnár, L. Salmon, A. Bousseksou, C. Vieu, *Langmuir* **2010**, *26*, 1557.
- 120) A. Tokarev, L. Salmon, Y. Guari, W. Nicolazzi, G. Molnár, A. Bousseksou, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8011.
- 121) L. Salmon, G. Molnár, D. Zitouni, C. Quintero, C. Bergaud, J.-C. Micheau, A. Bousseksou, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5499.
- 122) A. Suzuki, M. Fujiwara, M. Nishijima, *Colloid. Polym. Sci.* **2007**, *286*, 525.
- 123) A. Suzuki, M. Iguchi, T. Oku, M. Fujiwara, *Journal of Solid State Chemistry* **2010**, *183*, 951.
- 124) E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, M. Monrabal-Capilla, J. García-Martínez, P. Pardo-Ibañez, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1359.
- 125) J. R. Galán-Mascarós, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, M. Monrabal-Capilla, E. Pinilla-Cienfuegos, M. Ceolin, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5706.
- 126) S. Titos-Padilla, J. M. Herrera, X.-W. Chen, J. J. Delgado, E. Colacio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3290.
- 127) M. S. Alam, M. Stocker, K. Gieb, P. Müller, M. Haryono, K. Student, A. Grohmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1159.
- 128) C. Arnaud, T. Forestier, N. Daro, E. Freysz, J.-F. Létard, G. Pauliat, G. Roosen, *Chemical Physics Letters* **2009**, *470*, 131.
- 129) C. Chong, A. Slimani, F. Varret, K. Boukheddaden, E. Collet, J.-C. Ameline, R. Bronisz, A. Hauser, *Chemical Physics Letters* **2011**, *504*, 29.
- 130) F. Varret, A. Slimani, K. Boukheddaden, C. Chong, H. Mishra, E. Collet, J. Haasnoot, S. Pillet, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 2333.
- 131) C. Chong, B. Berini, K. Boukheddaden, E. Codjovi, J. Linarès, Y. Garcia, A. D. Naik, F. Varret, *Phys. Stat. Sol. (a)* **2009**, *207*, 1227.
- 132) M. Cao, X. Wu, X. He, C. Hu. *Chem. Commun.* **2005**, *17*, 2241.
- 133) H.-L. Sun, H. Shi, F. Zhao, L. Qi, S. Gao. *Chem. Commun.* **2005**, *34*, 4339.

**Partie II - VERS LA COMPREHENSION DE LA RELATION ENTRE LA TAILLE DES PARTICULES ET LES PROPRIETES DU MATERIAU  $[\text{Fe}(\text{HTRZ})_2(\text{TRZ})](\text{BF}_4)$**

## Chapitre II.1 : Généralités sur le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$

L'objectif de cette partie est d'étudier l'influence de la taille et de la forme des particules sur les propriétés du matériau  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ . Nous avons sélectionné ce complexe polymérique du fer(II) à base de ligand 4H-1,2,4 triazole (Htrz) car il présente une transition de spin abrupte avec une hystérésis très large (30 à 40 K) proche de la température ambiante. Cet ensemble de propriétés suscite un fort intérêt dans la communauté scientifique [1-14].

Nous allons tout d'abord brièvement rappeler les principaux travaux bibliographiques consacrés au complexe  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  et présenter les différentes phases observées, ainsi que sur l'analogue  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$ . Nous décrirons également plus en détails l'état de l'art sur les synthèses et les propriétés des nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ .

### II.1.1. Synthèse traditionnelle et propriétés

#### II.1.1. a. Le complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$

La synthèse du complexe  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  a été rapportée pour la première fois en 1977 par Haasnoot et coll. [2], en mélangeant deux solutions aqueuses de ligand et de sel de fer. La transition de spin observée par ATD (Analyse Thermique Différentielle) s'effectue entre  $T_{1/2\downarrow} = 346 - 349 \text{ K}$  et  $T_{1/2\uparrow} = 378 - 380 \text{ K}$ . Elle est abrupte et présente une hystérésis de 31 K. En 1992, Kahn et coll. [3] décrivent les propriétés magnétiques et optiques du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ , et rapportent sa première utilisation dans un dispositif d'affichage. Les transitions observées en suivant les propriétés de magnétisme et de réflectivité diffuse sont concordantes, mettant en évidence une transition abrupte entre  $T_{1/2\downarrow} = 349 \text{ K}$  et  $T_{1/2\uparrow} = 391 \text{ K}$ , avec une hystérésis large de 42 K comme indiquée sur la Figure II.1. Les auteurs notent le fait que les valeurs  $T_{1/2\downarrow}$  et  $T_{1/2\uparrow}$  dépendent de l'échantillon. La TS peut, par exemple être décalée vers les basses températures de 60 K, en conservant la largeur de l'hystérésis de 40 K. Ils mettent également en évidence le fait que la TS du matériau s'améliore à partir de 3 cycles, comme si le matériau nécessitait une « mise en forme » (Figure II.1b).

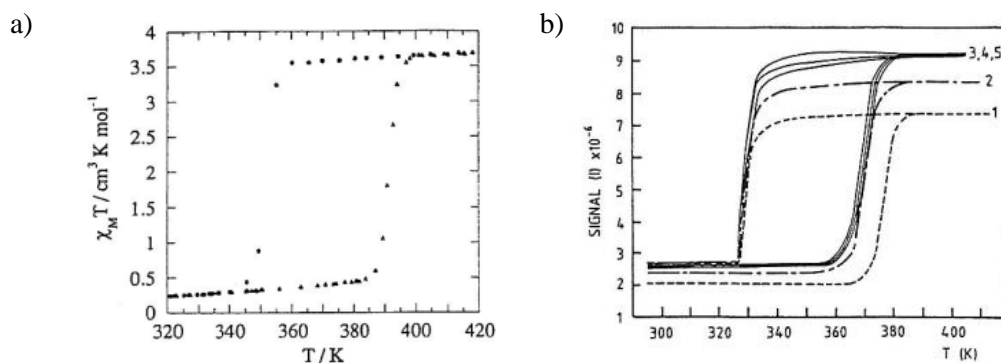


Figure II.1 : (a)  $\chi_M T$  en fonction de la température. (b) Evolution de la réponse optique lors des 5 premiers cycles en température, selon Kahn et coll. [3].

En 1994, un article plus complet et faisant aujourd'hui référence dans la communauté scientifique a été publié par Kröber, Kahn et Haasnoot (Figure II.2) [1]. Ils y décrivent plus en détails la synthèse et les propriétés du complexe  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  synthétisé sous deux formes, référencées **1a** et **1b**. Le composé **1a** est obtenu par une synthèse dans un mélange eau/éthanol de trois équivalents de ligand dissous dans 10 mL d'éthanol, auquel un équivalent de sel de fer dissous dans 20

mL d'eau est ajouté. Le composé **1b** est obtenu quant à lui dans les mêmes conditions en utilisant uniquement le méthanol comme solvant. Le composé **1a** présente une transition très abrupte entre  $T_{1/2\downarrow} = 345 \text{ K}$  et  $T_{1/2\uparrow} = 385 \text{ K}$  pour son premier cycle thermique. Les auteurs précisent que pour les trois ou quatre cycles suivants, la transition reste toujours aussi abrupte, avec un décalage progressif de  $T_{1/2\uparrow}$  vers les hautes températures, conduisant à une valeur d'hystérésis proche de 50 K. Ils justifient cette tendance par une sorte de « rodage » du matériau, et expliquent que les cycles suivants deviennent stables. La Figure II.2a rapporte le cycle stabilisé. Le composé **1b** présente quant à lui une transition moins abrupte entre 325 K et 345 K. Les cycles thermiques successifs ne modifient pas  $T_{1/2\downarrow}$  mais déplacent  $T_{1/2\uparrow}$  vers les basses températures, ce qui diminue la largeur de l'hystérésis (Figure II.2b).

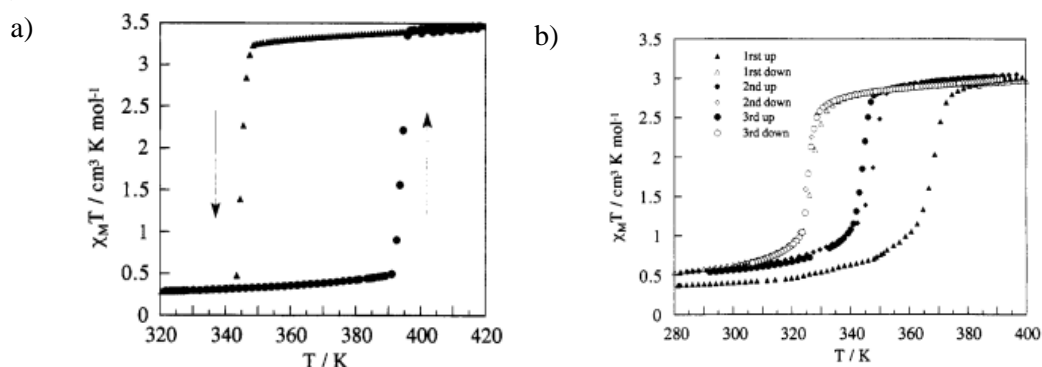


Figure II.2 : Courbes  $\chi_M T$  en fonction de la température des composés **1a** (a), **1b** (b) (cycles stabilisés) selon Kröber et coll. [1].

Les auteurs constatent cependant que les analyses chimiques des composés **1a** et **1b** sont similaires, à savoir n'indiquant aucune présence de solvant et notamment d'eau, ce qui pose le problème de la compréhension des différents comportements de TS. L'hypothèse avancée par les auteurs est que la différence de quantité d'eau entre les deux matériaux serait trop faible pour être déterminée par analyses chimiques, mais qu'elle influencerait néanmoins fortement les propriétés de transition. La première idée est que l'eau crée un réseau *via* des liaisons hydrogènes, et joue un rôle crucial sur la TS. Cette eau serait tellement liée que même une montée à 400K ne changerait pas le matériau. La deuxième hypothèse est que de l'eau intervient dans la structure même du complexe et modifie la structure cristalline ou la cristallinité du matériau, entraînant les deux comportements physiques différents. Cependant, l'amélioration du cycle pour **1a** et la détérioration du cycle pour **1b** ne sont pas expliquées.

Enfin, des travaux similaires ont également été rapportés en 1994 par Sugiyarto et coll. [4]. Dans ce cas, le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  est synthétisé avec une ou deux molécules d'eau selon le mode opératoire employé, mais seules les espèces déshydratées sont décrites en détail. Les auteurs rapportent les propriétés magnétiques pour deux échantillons provenant du même mode de synthèse, dont les températures de transition sont  $T_{1/2\downarrow} = 351 \text{ K}$  et  $T_{1/2\uparrow} = 385 \text{ K}$  et  $T_{1/2\downarrow} = 341 \text{ K}$  et  $T_{1/2\uparrow} = 371 \text{ K}$ .

### II.1.1. b. Le complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$

En 1990, un autre complexe à base de fer(II) et de 4H-1,2,4 triazole a été rapporté : le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$  [5]. La synthèse de ce matériau est obtenue par ajout du ligand à une solution aqueuse préalablement préparée par échange ionique de  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ . Les températures de TS se situent au-dessus de la température ambiante, entre  $T_{1/2\downarrow} = 370 \text{ K}$  et  $T_{1/2\uparrow} = 397 \text{ K}$ . Les auteurs signalent

toutefois dans leur article que dans certains cas, la synthèse conduit à l'obtention d'un mélange de complexes de composition différente en addition du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$ , sans que la température de transition n'en soit modifiée.

Ce même complexe a également été décrit par Kröber et coll. [1] dans l'article de 1994, sous sa forme hydratée  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , noté  $2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , qui présente deux phases, notées  $\alpha$  et  $\beta$  [1]. Le composé  $2 \cdot \text{H}_2\text{O}$   $\alpha$  est obtenu en utilisant 100 mL de méthanol pour dissoudre le ligand et 60 mL de méthanol pour dissoudre le sel de fer, puis évaporation du solvant après réaction. Les mesures réalisées sur le composé  $2 \cdot \text{H}_2\text{O}$   $\alpha$  ont été effectuées en enceinte scellée en raison de la présence d'eau dans le complexe. Le composé  $2 \cdot \text{H}_2\text{O}$   $\alpha$  présente une TS stabilisée entre  $T_{1/2\downarrow} = 323$  K et  $T_{1/2\uparrow} = 345$  K lorsque le traitement thermique ne dépasse pas 380 K (Figure II.3). Les auteurs rapportent que lorsque la température dépasse 440 K, une transition de phase  $\alpha \rightarrow \beta$  semble avoir lieu. La phase  $\beta$  ainsi obtenue, présente une TS entre  $T_{1/2\downarrow} = 276$  K et  $T_{1/2\uparrow} = 282$  K et elle est métastable à température ambiante.

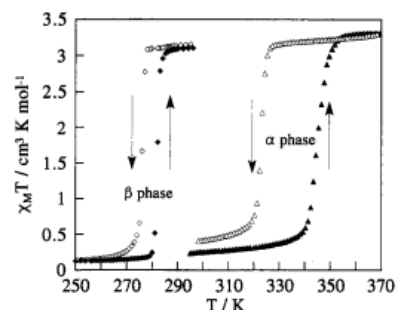


Figure II.3 : Courbes  $\chi_M T$  en fonction de T de  $2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  où le cycle correspondant à la phase  $\alpha$  est obtenu en cyclant entre 293 et 380 K tandis que celui de la phase  $\beta$  est obtenu après chauffage à 450 K, en cyclant entre 293 et 350 K.

### II.1.1. c. Considérations structurales

Parallèlement à ces efforts de synthèse et de caractérisation des propriétés de TS, diverses études ont été consacrées à collecter des informations structurales. Sur la base d'une étude par spectroscopie infrarouge et UV-visible, Haasnoot et coll. [2] avancent l'hypothèse structurale selon laquelle les atomes de fer sont dans un environnement octaédrique formé par les ligands en symétrie  $C_{2v}$ . Ils proposent également que le complexe soit constitué de ligands triazole (Htrz) et triazolate ( $\text{trz}^-$ ) chargé négativement, conduisant à la présence d'un seul  $\text{BF}_4^-$  pour compenser la double charge négative du fer(II) [2]. Plus tard, les études Mössbauer (sur le composé **1a**) et les études ATD et DSC (Differential Scanning Calorimetry) des composés **1a**, **1b** et **2** complètent cette vision [1]. Selon les auteurs, le complexe **2** serait un composé chaîne (polymère 1D) où les chromophores octaédriques  $\text{Fe}(\text{Htrz})_6$  sont liés les uns aux autres par les positions 1,2 des ligands triazole, comme le schématise la Figure II.4. La structure du composé **1** avancée est également celle d'un polymère linéaire, où deux atomes de fer seraient liés par deux ligands Htrz et un ligand  $\text{trz}^-$  [1,4].

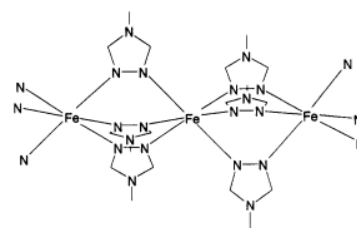


Figure II.4 : Schéma de la structure du complexe **2** avancée par Kröber et coll.

Dans l'ensemble des travaux que nous venons de décrire, il n'a jamais été rapporté l'obtention de cristal permettant de déterminer la structure du complexe. Les articles mentionnent que malgré de nombreux efforts, la nature polymérique des complexes conduit à une précipitation et à la formation de poudres de faible cristallinité. Par la suite, des mesures EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) en 1995 [6] et WAXS (Wide Angle X-Ray Scattering) en 1998 [7] ont permis de confirmer les hypothèses structurales avancées sur les complexes synthétisés selon le mode opératoire de Kröber [1]. Les données prouvent en effet le caractère linéaire d'une structure chaîne pour les composés **1** et **2**, comme supposé en 1994, avec pour le composé **1**, la présence d'un seul  $\text{BF}_4^-$  permettant de respecter la neutralité.

Ces études structurales confirment également que les composés **1a** et **1b** ne cristallisent pas dans le même groupe d'espace, comme l'illustre la différence des diffractogrammes RX sur poudre rapportés Figure II.5. Enfin, le suivi des pics de diffraction de **1a** et **1b** en fonction de la température suggère l'absence de changement de phase au cours de la transition de spin [6].

Ce rapide tour d'horizon des efforts de caractérisation structurale ne saurait être complet sans la description toute récente des travaux de Urakawa et coll. [8], qui ont déterminé la structure sur poudre du complexe  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ , en associant les techniques XRPD au synchrotron haute résolution (X-Ray Powder Diffraction) et des mesures de spectroscopie Raman. Les structures BS et HS ont été déterminées, prouvant l'agencement en chaîne à une dimension des atomes de fer. Cette structure est présentée sur la Figure II.6 : les atomes de fer en rouge sont reliés par les ligands Htrz et trz<sup>-</sup>, les contre-ions  $\text{BF}_4^-$  se situent entre les chaînes, en accord avec les hypothèses précédemment formulées. Les auteurs indiquent que l'expansion du réseau au cours de la TS s'effectue majoritairement dans l'axe des fers, entraînant une augmentation du volume de maille de 11 %.

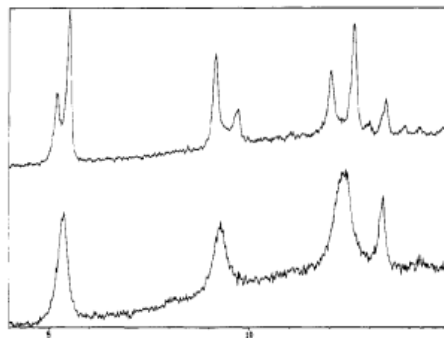


Figure II.5 : Comparaison des diffractogrammes RX sur poudre obtenus à température ambiante pour le composé 1a (en haut) et 1b (en bas) [6].

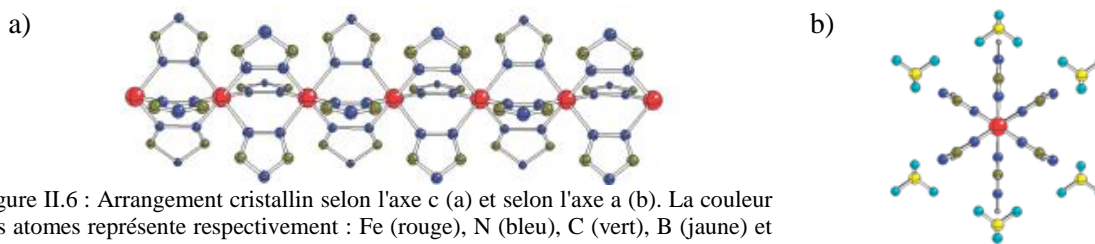


Figure II.6 : Arrangement cristallin selon l'axe c (a) et selon l'axe a (b). La couleur des atomes représente respectivement : Fe (rouge), N (bleu), C (vert), B (jaune) et F (bleu clair).

En conclusion, l'hypothèse structurale la plus cohérente est celle d'une chaîne linéaire avec un proton  $\text{H}^+$  désordonné. La forte coopérativité est attribuée aux interactions électrostatiques entre le fer chargé positivement et la partie ligand tricoordinée  $[(\text{Htrz})_2(\text{trz})]$  chargée négativement. Les molécules d'eau présentes sont également soupçonnées d'être impliquées dans un réseau de liaisons hydrogène permettant d'accroître la coopérativité. Il est ainsi proposé que la transition de spin remarquable de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  soit associée à un certain caractère 3D de la coopérativité, relative à des liens entre les chaînes et les anions grâce à des liaisons hydrogène [1,2,6,7].

### II.1.2. A l'échelle nanoscopique

Parallèlement à ces travaux de compréhension des diverses phases élaborées et des aspects structuraux, l'obtention de nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  a suscité un grand intérêt. L'une des questions sous-jacentes à l'ensemble de ces études concerne la taille critique du domaine responsable de la présence d'une hystérésis. Les premiers auteurs ayant discuté de cette notion en relation directe avec le matériau  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  sont Cantin et coll. [9] qui proposent un modèle thermodynamique afin d'interpréter la transition de spin dans les échantillons polycristallins de  $[\text{Fe}_{1-y}\text{Cu}_y(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ , à l'aide des techniques de DSC, réflectivité optique et EPR (Electron Paramagnetic Resonance). Ces résultats suggèrent que pour une hystérésis abrupte de 40 K, la taille du domaine serait de 11 molécules.

En ce qui concerne la synthèse des nanoparticules à base de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ , il existe dans la littérature plusieurs exemples. Le premier fut rapporté par Coronado et coll. en 2007 [10] puis en 2010 [11]. Dans ces deux articles, les auteurs décrivent l'utilisation des micelles inverses constituées du tensioactif AOT (bis(2-éthylhexyl sulfosuccinate) de sodium) et d'octane pour synthétiser des nanoparticules de 11 nm [10], ainsi que 6 et 35 nm en faisant varier le rapport entre solvant et tensioactif [11]. Les nanoparticules sont obtenues sous forme d'une suspension dans l'octane de couleur violet clair et devenant rose clair lors de la transition. La Figure II.7a représente un cliché MET d'une goutte de la suspension de nanoparticules de 11 nm après évaporation. Le matériau caractérisé par magnétisme est un solide résultant de l'évaporation contrôlée de l'octane, contenant les nanoparticules et le tensioactif. Les propriétés magnétiques des particules de 11 nm (Figure II.7b) décrivent une transition entre  $T_{1/2\downarrow} = 343 \text{ K}$  et  $T_{1/2\uparrow} = 383 \text{ K}$  pour le cycle stabilisé, soit 40 K d'hystérésis. Ces températures ont également été confirmées par une étude Mössbauer [12]. Il est intéressant de noter que cette transition est identique à celle du matériau macroscopique **1a** décrit par Kröber [1]. Les nanoparticules de 6 nm présentent quant à elles une transition entre  $T_{1/2\downarrow} = 343 \text{ K}$ , à l'identique des nanoparticules de 11 nm, et  $T_{1/2\uparrow} = 372 \text{ K}$ . L'hystérésis de 29 K est donc légèrement plus faible [11].

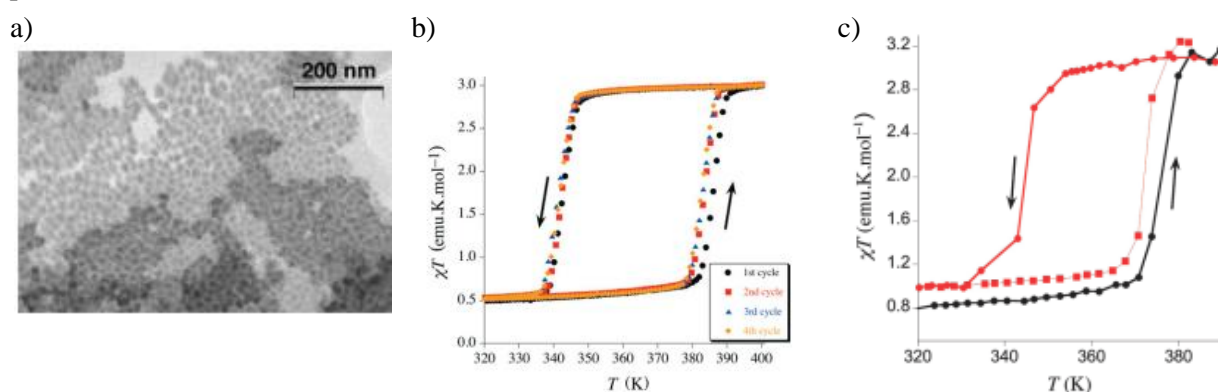


Figure II.7: (a) Cliché MET des nanoparticules de 11 nm préparées par Coronado [10]. (b-c) Hystérésis magnétique thermique des particules de (b) 11 nm [10] et (c) de 6 nm. [11].

Des nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  ont également été synthétisées dans une émulsion eau/Triton X-100/cyclohexane avec la présence de TEOS (Tétraéthoxysilane) [13]. Une analyse dispersive en énergie (EDX) et des clichés MET ont révélé des particules en forme de bâtonnets avec une taille moyenne de  $147 \times 92 \text{ nm}$ . Les auteurs indiquent que ces particules sont recouvertes de silice et que les températures de TS sont identiques à celles du matériau macroscopique.

Le troisième exemple concerne la synthèse par voie sol-gel de nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  encapsulées dans des xérogels [14]. Le complexe  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  **1b** préalablement synthétisé selon le mode opératoire de Kröber 1994 [1], est dissous dans l'eau et ajouté au précurseur de silice dissous dans du méthanol. Les auteurs obtiennent, après gélification, repos et séchage, des films de xérogels contenant des nanoparticules de 2 à 5 nm visualisées par microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM) (cf. Figure II.8a). Les températures de transition des nanoparticules encapsulées dans la matrice sont de  $T_{1/2\downarrow} = 360 \text{ K}$  et  $T_{1/2\uparrow} = 380 \text{ K}$  (cycle stabilisé, Figure II.8b), soit par rapport au matériau avant insertion 20 K de décalage vers les hautes températures et conservation de l'hystérésis. Néanmoins, la transition est globalement plus graduelle et surtout incomplète. Les auteurs attribuent cette transition incomplète au mode de synthèse qui engendre une oxydation partielle des ions fer(II) [14].

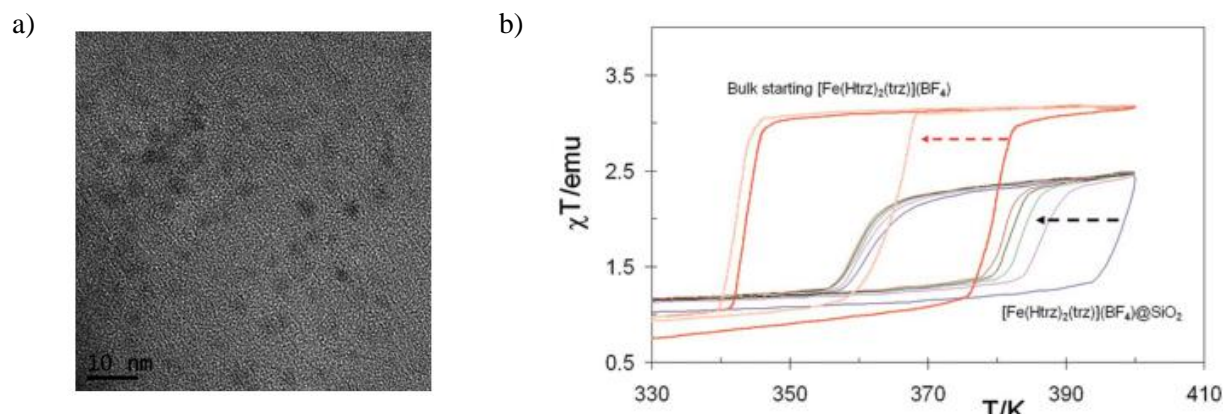


Figure II.8 : (a) Cliché HRTEM des nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  enrobées de  $\text{SiO}_2$  (b) Produit magnétique en fonction de T, comparé au matériau macroscopique (en rouge). Les flèches montrent la diminution de la largeur de l'hystérésis après plusieurs cycles [14].

### II.1.3. Remarques et objectifs

Au travers de ces quelques rappels bibliographiques, il est intéressant de constater que même si le matériau  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  est l'un des complexes les plus connus et les mieux décrits de la famille des triazoles, de nombreuses questions restent en suspens. Aujourd'hui, les informations structurales permettent d'avancer un certain nombre d'hypothèses sur l'origine de la forte coopérativité associée à l'aspect polymérique du complexe et aux interactions faibles inter-chaînes. Cependant, les paramètres conduisant à l'obtention des matériaux **1a**, **1b** ou **2** sont encore peu expliqués. Lavrenova et coll. [5] ont par exemple indiqué une certaine difficulté à obtenir une phase unique. De plus, une forte dépendance des propriétés physiques a été relatée en fonction de l'échantillon synthétisé [3,4]. Il existe ainsi parfois certaines incohérences entre les matériaux de même formule et leurs propriétés de TS. A titre d'illustration, le Tableau II.1 présente la disparité de températures de transition pour des matériaux a priori semblables. Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer ces différences, comme l'influence de l'hydratation, encore mal connue, ou certaines différences structurales (entre **1a** et **1b**) [1,6] et/ou la nature du solvant impliqué dans la synthèse.

Complexe	Phase	Référence	$T_{1/2\downarrow}$ (K)	$T_{1/2\uparrow}$ (K)	$T_{1/2}$ (K)	$\Delta T$ (K)
$[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$	1	Haasnoot 1977 [2]	346	378	362	32
			349	380	364.5	31
	1	Kahn 1992 [3]	349	391	370	42
			290	330	310	40
1a	Kröber 1994 [1]	345	385	365	40	
1b	Kröber 1994 [1]	325	345	335	20	
1	Sugiyarto 1994 [4]	351	385	368	34	
		341	371	356	30	
$[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$	2	Lavrenova 1990 [5]	370	397	383.5	27
	2 $\alpha$	Kröber 1994 [1]	323	345	334	22
	2 $\beta$	Kröber 1994 [1]	276	282	279	6

Tableau II.1 : Récapitulatif des températures de transition des complexes de fer(II) à base de ligand triazole et de  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ .



En ce qui concerne maintenant la relation entre le phénomène de TS et la taille des particules, il est intéressant de noter qu'en 1992, Kahn et coll. [3] ont émis l'hypothèse que les valeurs des températures de transition ainsi que le contraste optique des poudres entre l'état BS et HS dépendaient de la taille des grains. Plus précisément, ces auteurs ont fait la conjecture que plus la taille des grains est petite, plus la TS est graduelle et décalée vers les basses températures, et plus le contraste optique est prononcé [3].

Si nous regardons les résultats de la littérature sur les nanoparticules à transition de spin (cf. partie I), il est intéressant de constater que le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  est le seul matériau dont l'hystérésis thermique est conservée en dessous de 10 nm. Par ailleurs, il semble qu'en fonction des conditions de préparation, la réduction de taille entraîne deux comportements opposés. Pour les particules synthétisées dans l'AOT [10,11] ou synthétisées en micelles inverses avec encapsulation de  $\text{SiO}_2$  [13], les propriétés de TS des nanoparticules de taille supérieure à 6 nm sont similaires à celles du matériau macroscopique. Pour les particules de 6 nm, l'hystérésis est plus faible et décalée vers les basses températures. En revanche, pour les particules synthétisées en milieu xérogels [14], l'hystérésis est conservée avec un déplacement de la TS vers les hautes températures. Il semble donc que les conditions de synthèse et l'environnement des nanoparticules influent sur les propriétés.

Au regard de l'ensemble de ces éléments, notre objectif premier est d'étudier méticuleusement les diverses conditions de synthèse micellaire des nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  et leur influence sur la nature des matériaux (composition, taille, morphologie) et leurs propriétés (transition de spin, coopérativité).

## Chapitre II.2 : Présentation du protocole expérimental

### II.2.1. Milieu micellaire : quelques généralités

Le milieu micellaire a de nos jours trouvé de nombreuses applications comme la formation de nanoparticules inorganiques ou organiques de forme et de taille contrôlées [28]. Nous allons ci-après présenter brièvement quelques généralités sur les émulsions et commenter le choix du tensioactif. Ensuite, nous décrirons les divers paramètres impliqués dans une réaction micellaire et ceux pour lesquels nous allons étudier leur éventuelle influence sur la taille et la forme des nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ .

#### II.2.1. a. Les émulsions inverses comme milieu de réaction

De façon générale, une émulsion inverse est une dispersion de gouttelettes d'eau dans une phase continue constituée d'huile [15] (le terme microémulsion est employé lorsque la taille des gouttes est inférieure au micromètre). Ce mélange est stabilisé par l'ajout d'une troisième substance : le tensioactif, constitué de molécules amphiphiles qui s'agencent à l'interface entre l'eau et l'huile. Si l'énergie mécanique apportée au système est suffisante pour mélanger ces trois constituants, leur rôle est de favoriser la formation des gouttes d'eau en diminuant la tension interfaciale entre les deux liquides non-miscibles, et de stabiliser les gouttes une fois formées. Ces gouttes sont appelées micelles inverses, dont la forme la plus commune est sphérique afin de minimiser leur énergie de surface. Il peut cependant exister d'autres agencements selon la nature du tensioactif et le rapport eau/tensioactif/huile (Figure II.9). Un composant soluble dans l'eau sera alors compartimenté dans le cœur aqueux des micelles inverses, résultant en une fine dispersion de ce composant dans la phase continue.

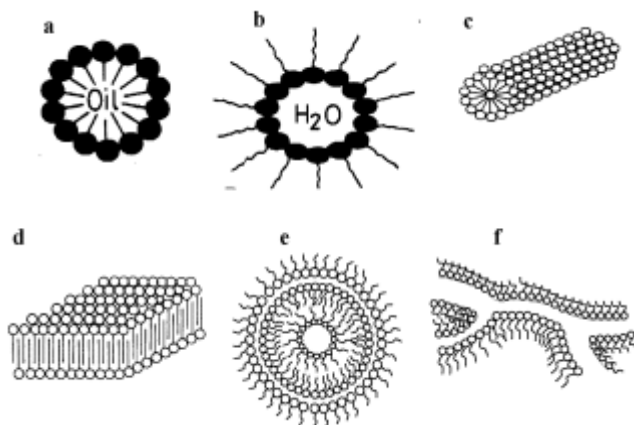


Figure II.9 : Représentation schématique d'agrégats organisés de tensioactifs : (a) micelle normale, (b) micelle inverse, (c) micelle cylindrique, (d) phase lamellaire plane, (e) phase lamellaire de type oignon et (f) cylindres interconnectés [16].

Dans le passé, des gouttelettes de forme majoritairement sphérique ont été utilisées pour préparer des nanoparticules, et il a été admis que la taille des gouttelettes joue le rôle de « template/gabarit » pour la synthèse des nanomatériaux [17]. Il est cependant important de noter que ces systèmes sont dynamiques : les micelles se heurtent fréquemment par le hasard du mouvement brownien et fusionnent pour former des dimères, qui peuvent échanger leur contenu puis se briser à nouveau [18]. Les réactifs encapsulés dans les micelles sont alors mélangés. Cet échange, caractérisé par une constante d'échange est fondamental pour la synthèse des nanoparticules, en permettant la

réaction chimique. Les micelles dans ces systèmes peuvent être décrites comme des nano-réacteurs, fournissant un environnement approprié pour la nucléation contrôlée et la croissance. En outre, lors des dernières étapes de la croissance, la stabilisation stérique fournie par la couche de tensioactif empêche l'agrégation des nanoparticules [19]. L'approche la plus couramment utilisée pour synthétiser des nanomatériaux est représentée sur la Figure II.10. Elle implique la préparation de deux microémulsions distinctes intégrant les différents réactifs. Lors du mélange, les différents réactifs solubilisés dans des solutions micellaires séparées vont s'échanger au hasard des collisions, constituant le processus d'échange. Ainsi, le taux d'échange intermicellaire dépend du taux de collision entre les micelles. Ce taux de collision est défini par  $k_D = (8/3)k_B T / \eta$ , où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $\eta$  la viscosité [28].

La croissance se produit au bord des micelles, avec l'arrivée de réactifs via l'échange intermicellaire qui constitue en quelque sorte, l'étape limitante de la croissance des particules, avec des répercussions importantes sur les vitesses de réaction [16]. Le temps d'une réaction totale en milieu micellaire inverse est donc différent de celle d'une synthèse traditionnelle en solution aqueuse [21]. La compréhension de la réaction chimique dépend du rapport entre le temps caractéristique de la réaction chimique  $\tau_r$  et le temps caractéristique d'échange micellaire  $\tau_{\text{éch}}$ . Si  $\tau_r / \tau_{\text{éch}} \leq 1$ , la dynamique de l'émulsion doit être prise en compte pour expliquer la réaction chimique [18]. Toute augmentation du taux d'échange intermicellaire se traduira par une augmentation du taux de croissance comparable à la nucléation, et par conséquent susceptible de générer des systèmes avec une plus faible polydispersité et des tailles plus petites. Il devient donc pertinent de jouer sur ce facteur pour contrôler la taille et la morphologie des nanoparticules, via notamment la fluidité interfaciale de la membrane de tensioactif.

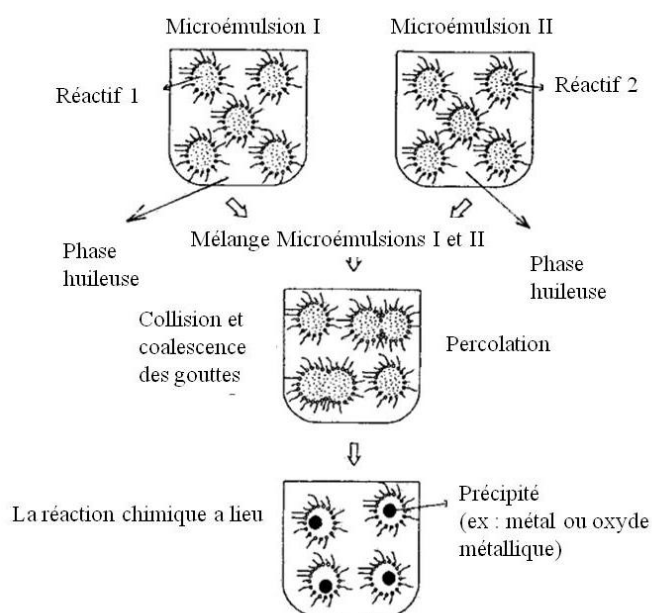


Figure II.10 : Mécanisme proposé pour la formation de nanoparticules par l'approche micellaire [20].

Si  $\tau_r / \tau_{\text{éch}} \leq 1$ , la dynamique de l'émulsion doit être prise en compte pour expliquer la réaction chimique [18]. Toute augmentation du taux d'échange intermicellaire se traduira par une augmentation du taux de croissance comparable à la nucléation, et par conséquent susceptible de générer des systèmes avec une plus faible polydispersité et des tailles plus petites. Il devient donc pertinent de jouer sur ce facteur pour contrôler la taille et la morphologie des nanoparticules, via notamment la fluidité interfaciale de la membrane de tensioactif.

### II.2.1. b. Choix du tensioactif

Le choix du tensioactif est essentiel pour contrôler la taille, la forme et la stabilité des particules. Le tensioactif le plus souvent utilisé est le tensioactif anionique AOT, mais des tensioactifs cationiques sont également fréquemment employés comme le CTAB (bromure d'hexadécyltriméthylammonium), ou encore les tensioactifs non-ioniques comme le Triton X-100 ou les polyoxyéthylène. Il existe ainsi de nombreux systèmes utilisés pour synthétiser des nanoparticules tels que, par exemple, les mélanges eau/AOT/heptane, eau/CTAB/n-octane avec 1-butanol comme co-tensioactif ou encore eau/Triton X-100/propanol-cyclohexane [28].

Le choix du tensioactif est d'autant plus important que le complexe [Fe(Htrz)<sub>2</sub>(trz)](BF<sub>4</sub>) est constitué d'espèces chargées et sensibles aux conditions expérimentales : le Fe<sup>2+</sup>, le BF<sub>4</sub><sup>-</sup> et le Htrz pouvant se déprotoner en trz<sup>-</sup>. Cette combinaison en fait un composé sensible à l'oxydation et aux échanges ioniques. Ainsi, l'idéal est de travailler avec un tensioactif non-ionique qui ne sera pas susceptible de réagir avec le complexe *via* un échange cationique avec le fer ou anionique avec le contre-ion BF<sub>4</sub>. Il faut également que le tensioactif ait un pH neutre ou légèrement acide, afin d'éviter une oxydation du Fe<sup>2+</sup> en Fe<sup>3+</sup>.

Devant cet ensemble de difficultés, l'une des solutions est tout d'abord de tenter de simplifier au maximum le système en sélectionnant un tensioactif liquide pouvant également jouer le rôle de phase continue. Il existe un tensioactif respectant tous ces critères, le Lauropal 205 (ou Ifralan D0205). Il a récemment été utilisé dans le groupe des Sciences Moléculaires de l'ICMCB au cours des travaux de thèse de Forestier [29-31], pour synthétiser des nanoparticules de [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>]Br<sub>2</sub>. Comme nous l'avons indiqué brièvement dans la partie I, et qui sera détaillé ultérieurement dans la partie III, l'utilisation du système micellaire eau/Ifralan D0205 a permis de contrôler la taille des nanoparticules de [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>]Br<sub>2</sub>. Il a par ailleurs été constaté que ce système permettait d'obtenir, après extraction, une poudre facilement caractérisable et dépourvue de résidu de synthèses (tensioactif). L'interprétation des résultats peut en être ainsi facilitée, contrairement à d'autres systèmes par exemple utilisant l'AOT, où les particules conservent un fort résidu de tensioactif.

Il a donc été décidé dans un premier temps d'étendre l'étude du système eau/Ifralan D0205 au complexe [Fe(Htrz)<sub>2</sub>(trz)](BF<sub>4</sub>). Cependant, nous avons très vite réalisé que le mélange eau/Ifralan D0205 présentait un inconvénient difficilement soupçonné, à savoir l'inéquivalence d'un lot à l'autre. Ainsi, lorsque nous avons voulu reproduire les synthèses de [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>]Br<sub>2</sub> réalisées avec un lot différent d'Ifralan, nous avons rencontré un problème de reproductibilité. Nous avons alors contacté la société Ifrachem, responsable de la fabrication, et il nous a été communiqué que la différence provenait d'une légère variation du rapport entre les deux constituants : le pentaéthylène glycol mono n-dodécyl éther (C<sub>12</sub>E<sub>5</sub>) et le pentaéthylène glycol mono n-décyl éther (C<sub>10</sub>E<sub>5</sub>).

Face à ces divers problèmes de reproductibilité et voulant conserver le système eau/tensioactif, nous avons remplacé l'Ifralan par un tensioactif aux caractéristiques semblables : le Tergitol NP-9. Ce dernier présente l'avantage d'être constitué d'un seul type de molécule (Figure II.11). Il s'agit d'un tensioactif non-ionique de la famille des nonylphénol éthoxylé, liquide à température ambiante.

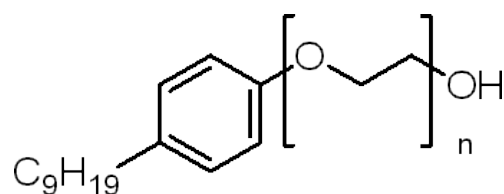
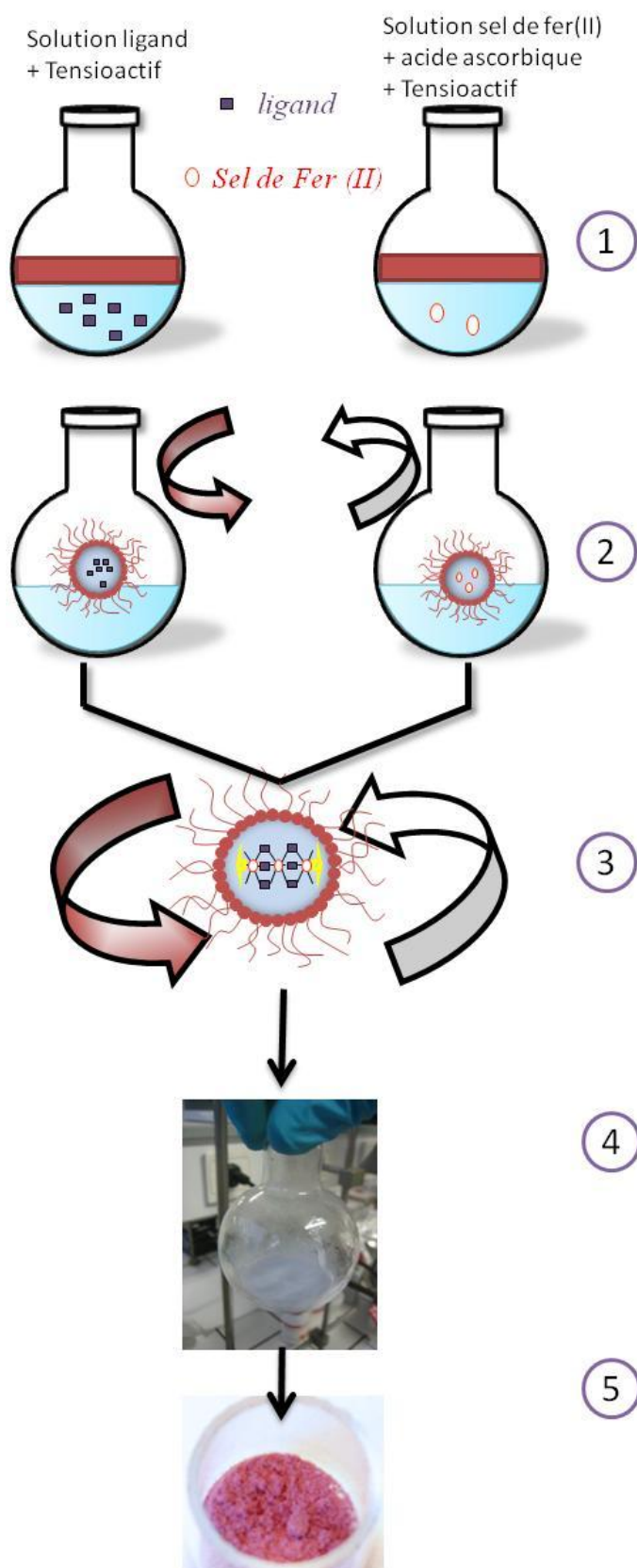


Figure II.11 : Formule chimique du nonylphénol éthoxylé constituant le Tergitol NP-9.

### **II.2.2. Protocole expérimental : une sélection des paramètres de synthèse**

Le protocole de synthèse retenu, inspiré des travaux de Forestier et coll. [29-31], est présenté Figure II.12. Ce mode opératoire peut être subdivisé en cinq étapes, à savoir la composition des solutions micellaires (1), la création des micelles (2), l'échange micellaire (3), le vieillissement et l'extraction des particules (4) et les lavages (5).



**1) Composition des solutions micellaires :**

Dans un premier ballon, 10 mg d'acide ascorbique sont dissous dans 1,6 mL d'eau. Après dissolution totale, 2 mmol de sel de fer  $\text{FeBF}_4$  sont ajoutées.

Dans un second ballon, 6 mmol de 1,2,4-triazole sont dissoutes dans 1,6 mL d'eau.

Ensuite dans chaque ballon, 6.3 mL de Tergitol NP-9 sont ajoutés.

**2) Création des micelles :**

La formation de l'émulsion est favorisée en agitant le mélange au vortex pendant 5 min. Des micelles contenant chaque réactif se créent ainsi dans chaque ballon.

**3) Echange micellaire (réaction de complexation) :**

Les deux solutions micellaires sont ensuite mélangées et agitées au vortex pendant 5 min pour favoriser l'échange micellaire et ainsi la formation du complexe.

**4) Vieillessement et précipitation des particules :**

Lorsque l'agitation est arrêtée, la réaction est ensuite stoppée en ajoutant un excès d'éther diéthylique dans le ballon pour déstabiliser le milieu micellaire et faire précipiter les nanoparticules. La solution micellaire peut également être laissée au repos pendant un temps de vieillessement avant cet ajout d'éther.

**5) Centrifugation/lavages :**

Le mélange est ensuite centrifugé pendant 4 minutes à 12000 tr/min pour séparer les particules du mélange éther/tensioactif. Après élimination du surnageant, les particules sont à nouveau lavées à l'éther puis centrifugées. Cette étape de lavage est répétée trois fois pour éliminer les résidus de réactifs, eau et tensioactif.

Figure II.12 : Mode opératoire schématique pour l'obtention de nanoparticules à TS par voie micellaire

De façon générale, il est quelque peu difficile *a priori* d'identifier le ou les paramètres susceptibles d'influer de façon générale sur la taille et la morphologie de nanoparticules sachant que chaque matériau possède ses propres caractéristiques physico-chimiques. Selon les revues consacrées à ce domaine [17,28], certains facteurs généraux permettent d'affecter la fluidité interfaciale, et donc la taille des particules et leur polydispersité, à savoir : la nature du solvant (phase hydrophobe), la nature du tensioactif (et co-tensioactif), l'addition d'un électrolyte, la concentration en réactif et, de manière plus controversée, le rapport molaire  $W_0 = [\text{eau}]/[\text{tensioactif}]$ . D'autres facteurs, tels que la vitesse de cisaillement ou la technique d'agitation ont été reconnus pour jouer sur la dispersité des tailles de gouttes [32]. Dans notre cas, nous avons décidé d'étudier l'influence de la concentration en réactifs, le rapport  $W_0$ , et les techniques d'agitation aux diverses étapes de la formation des nanoparticules.

Par rapport au protocole expérimental (Figure II.12), nous allons modifier les paramètres des étapes 1, 2, 3 et 4, susceptibles d'agir sur la synthèse des nanoparticules. Dans la première étape, il s'agit de faire varier la concentration et le taux de tensioactif ( $W_0$ ). Dans l'étape 2, nous allons étudier l'influence du temps d'agitation nécessaire à la formation des micelles. Dans l'étape 3 qui est la plus importante du processus, car elle concerne l'échange micellaire et donc la formation des particules, nous allons jouer sur le temps de réaction, la technique d'agitation, ainsi que la température. Enfin, nous allongerons le temps de vieillissement, étape 4, afin d'étudier l'impact sur l'agglomération des particules. En ce qui concerne l'étape 5, nous avons décidé de fixer les paramètres concernant le lavage et la centrifugation des particules. Des études préliminaires au sein de l'équipe sur le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  ont en effet permis d'étudier l'influence du solvant de lavage (éthanol, acétone et éther diéthylique) sur les propriétés des particules. Ces résultats ont montré un effet négligeable. Nous utiliserons pour l'ensemble des étapes de lavage l'éther diéthylique. En ce qui concerne maintenant la centrifugation, une étude préliminaire [31] a mis en évidence la possibilité de séparer les différentes populations de tailles de particules selon la vitesse et le temps de centrifugation. Dans le cadre de notre étude, nous avons voulu collecter le maximum d'informations en conservant la disparité des tailles, nous avons donc choisi d'utiliser la centrifugeuse à sa puissance maximale, 12000 tr/min (15777 fcr) pendant 4 min pour précipiter et récupérer le maximum des particules. La Figure II.13 résume l'ensemble des facteurs que nous allons faire varier dans chacune des quatre étapes sélectionnées.

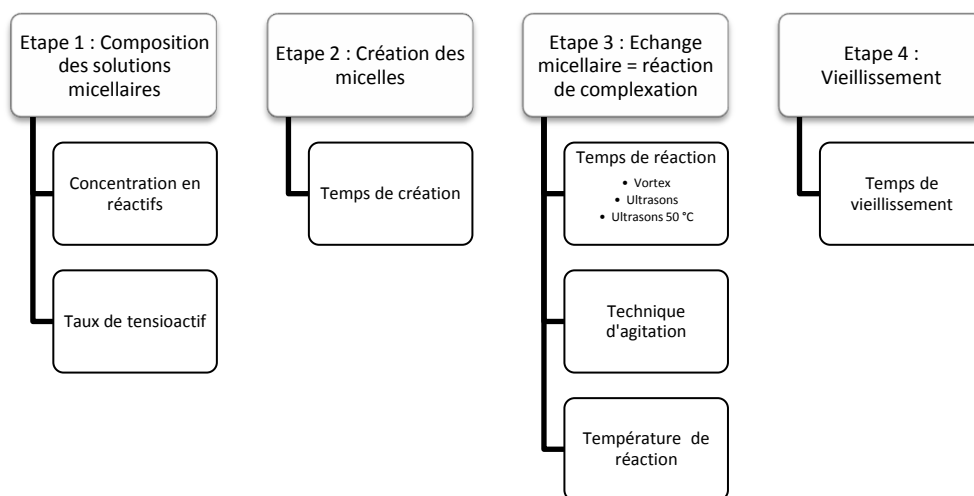


Figure II.13: Protocole résumant les différents paramètres étudiés.

Pour l'ensemble des matériaux synthétisés, la composition chimique sera caractérisée par analyse élémentaire C,H,N et les spectres de Diffraction des Rayons X (DRX) sur poudre seront réalisés pour rendre compte de l'isomorphisme des matériaux. Les particules seront étudiées par microscopie électronique à transmission. La taille des particules sera mesurée à l'aide du logiciel ImageJ et les distributions statistiques seront réalisées sur des populations de 100 à 300 particules selon l'échantillon pour rendre compte de la dispersité. Enfin, la transition de spin sera systématiquement caractérisée par réflectivité et/ou magnétisme avec un relevé des valeurs caractéristiques de la transition :  $T_{1/2}\uparrow$ ,  $T_{1/2}\downarrow$ ,  $T_{1/2}$  et  $\Delta T$ . Toutes les techniques utilisées dans cette thèse pour caractériser les matériaux sont détaillées dans les Annexes 1, 2 et 3. L'ensemble de ces éléments devrait nous permettre d'analyser l'influence des paramètres sur les matériaux synthétisés.

## Chapitre II.3 : Nanoparticules de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$

### II.3.1. Etape 1 : Composition des solutions micellaires

Au sein de cette étape 1 (cf. Figure II.12 et II.13), nous allons respectivement étudier l'influence de la concentration des réactifs (II.3.1.a) et la proportion de tensioactif (II.3.1.b) sur la synthèse et les propriétés des nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ .

#### II.3.1. a. *Concentration en réactifs*

Le premier paramètre que nous avons modifié est la concentration en réactifs à l'intérieur des micelles. Plusieurs études dans la littérature [34-37] suggèrent que l'augmentation de la concentration permet d'accroître la taille des particules et également diminue la polydispersité de matériaux inorganiques. Ce phénomène semble provenir de la modification du processus de nucléation croissance ainsi qu'une évolution du point de vue chimique et structural du système micellaire [34].

Dans le cadre de notre étude, ce paramètre a été modifié en changeant les quantités de fer et de ligand par rapport à celles de l'eau et du tensioactif maintenues constantes. La concentration habituellement utilisée est de 2 mmol de sels de fer dans 1.6 mL d'eau. Nous avons donc élaboré les matériaux en faisant varier cette concentration entre 0.5 mmol (division par quatre) et 6 mmol (multiplication par 3). La concentration de 0.5 mmol constitue en quelque sorte une limite à partir de laquelle la quantité de produit formé théorique devient trop faible pour mener l'ensemble des études physico-chimiques. A l'opposé, la concentration multipliée par 3 constitue également une limite en raison de la solubilité du Htrz.

Pour les concentrations divisées par deux (1 mmol/1.6mL) et par quatre (0.5 mmol/1.6 mL), nous avons constaté que la formation du complexe était difficile. La dissolution des réactifs se réalise sans problème, mais le mélange des deux solutions micellaires conduit à un milieu réactionnel marron, suggérant l'oxydation partielle et/ou totale du fer(II). Ainsi, pour la synthèse à 0.5 mmol/1.6 mL aucune poudre n'a été obtenue (le mélange micellaire restait marron), et celle à 1 mmol/1.6 mL a conduit à une quantité très faible de poudre marron, ne permettant pas de réaliser toutes les caractérisations. Les synthèses des concentrations supérieures se sont déroulées en revanche parfaitement.

Le Tableau II.2 collecte les résultats des analyses élémentaires obtenues en faisant varier le paramètre concentration en réactifs de 2 à 6 mmol/1.6 mL. Nous constatons que les trois composés formés ont approximativement la même formule chimique et qu'à première vue les valeurs CHN expérimentales sont éloignées de la formule théorique d'un composé pur. Par rapport au complexe  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ , nous observons un taux d'azote plus faible, un taux de carbone légèrement plus élevé, et un taux d'hydrogène également plus élevé ce qui suggère la présence d'eau et/ou d'un résidu de tensioactif. Le Tableau II.3 collecte les compositions élémentaires théoriques calculées pour le complexe avec différents taux d'hydratation et différents taux de tensioactif résiduel. Nous rapportons également les compositions élémentaires théoriques du complexe  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$ , dont la présence peut toujours être soupçonnée.



**Partie II - Vers la compréhension de la relation entre la taille des particules et les propriétés du matériau [Fe(Htrz)<sub>2</sub>(trz)](BF<sub>4</sub>)**

	Concentration	N	C	H	MM
JFSD09	2	29.91	21.88	2.86	
JFSD22	4	30.78	20.97	2.76	
JFCE168	6	30.42	21.54	3.05	
[Fe(Htrz) <sub>2</sub> (trz)]BF <sub>4</sub> (théorique)		36.10	20.66	2.29	349

Tableau II.2 : Analyses élémentaires des composés synthétisés à différentes concentrations.

	% N	% C	% H	MM (g/mol)
<b>Expérimental : matériau synthétisé à 6 mmol</b>	<b>30.42</b>	<b>21.54</b>	<b>3.05</b>	
[Fe(Htrz) <sub>2</sub> (trz)]BF <sub>4</sub>	36.10	20.66	2.29	349
[Fe(Htrz) <sub>2</sub> (trz)]BF <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	34.36	19.65	2.73	367
[Fe(Htrz) <sub>2</sub> (trz)]BF <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	32.75	18.73	3.12	385
[Fe(Htrz) <sub>2</sub> (trz)]BF <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	31.29	17.89	3.48	403
[Fe(Htrz) <sub>2</sub> (trz)]BF <sub>4</sub> ·1H <sub>2</sub> O·0.04NP9	32.20	22.46	3.17	391
[Fe(Htrz) <sub>2</sub> (trz)]BF <sub>4</sub> ·1H <sub>2</sub> O·0.05NP9	31.70	23.11	3.27	398
<b>[Fe(Htrz)<sub>2</sub>(trz)]BF<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O·0.04NP9</b>	<b>30.78</b>	<b>21.48</b>	<b>3.52</b>	<b>409</b>
[Fe(Htrz) <sub>2</sub> (trz)]BF <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O·0.05NP9	30.32	22.11	3.61	416
[Fe(Htrz) <sub>2</sub> (trz)]BF <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O·0.04NP9	29.48	20.57	3.84	427
[Fe(Htrz) <sub>2</sub> (trz)]BF <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O·0.05NP9	29.06	21.19	3.92	434
[Fe(Htrz) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	28.87	16.51	2.06	437

Tableau II.3 : Compositions élémentaires théoriques du [Fe(Htrz)<sub>2</sub>(trz)]BF<sub>4</sub> (NP9 représente le tensioactif Tergitol NP-9).

A la vue de cet ensemble de résultats, la composition la plus en accord avec les valeurs expérimentales obtenues pour le complexe synthétisé à 6 mmol/1.6 mL est celle correspondant au complexe [Fe(Htrz)<sub>2</sub>(trz)]BF<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O·0.04NP9. Dans la suite de cette thèse, nous avons systématiquement reproduit ce type de raisonnement et nous n'indiquerons que la composition théorique optimale la plus proche des valeurs expérimentales. Les formules chimiques déduites des analyses élémentaires de l'ensemble des complexes synthétisés pour cette étude de la concentration sont regroupés Tableau II.4.

Réf.	C° (mmol/1.6 mL)	Résultats d'analyse	% N	% C	% H	MM
JFSD09	2	Expérimental	29.91	21.88	2.86	
		[Fe(Htrz) <sub>2</sub> (trz)]BF <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O·0.05NP9	30.32	22.11	3.61	416
JFSD22	4	Expérimental	30.78	20.97	2.76	
		[Fe(Htrz) <sub>2</sub> (trz)]BF <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O·0.03NP9	31.25	20.82	3.42	403
JFCE168	6	Expérimental	30.42	21.54	3.05	
		[Fe(Htrz) <sub>2</sub> (trz)]BF <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O·0.04NP9	30.78	21.48	3.52	409

Tableau II.4 : Analyses élémentaires et théoriques des composés synthétisés à différentes concentrations.

Les trois matériaux ont ensuite été étudiés par diffraction des rayons X sur poudre, les spectres sont représentés sur la Figure II.14. Les diffractogrammes sont tous similaires : ils présentent tous des pics de Bragg relativement larges et étalés aux mêmes angles de diffraction, ils sont donc isomorphes. En plus de cette indication d'isomorphisme, nous permettant de comparer ces matériaux entre eux, la forme des pics de diffraction est souvent utilisée pour obtenir des informations sur la taille des domaines cristallins. L'effet de taille est observable sur la largeur des pics de Bragg : plus un domaine cristallin est grand, plus il diffracte et plus les pics de Bragg correspondants sont fins. Inversement, pour les très petits cristaux (cristallites d'environ quelques dizaines de nm), la taille du domaine diffractant est de l'ordre de grandeur de la taille de la maille (de l'ordre du nm), les pics de Bragg correspondants sont plus larges. Des pics de Bragg relativement larges et étalés sont donc synonymes de taille de domaines cristallins de l'ordre de la dizaine de nm. Dans notre cas, cette information à une importance que nous détaillerons ultérieurement dans la discussion.

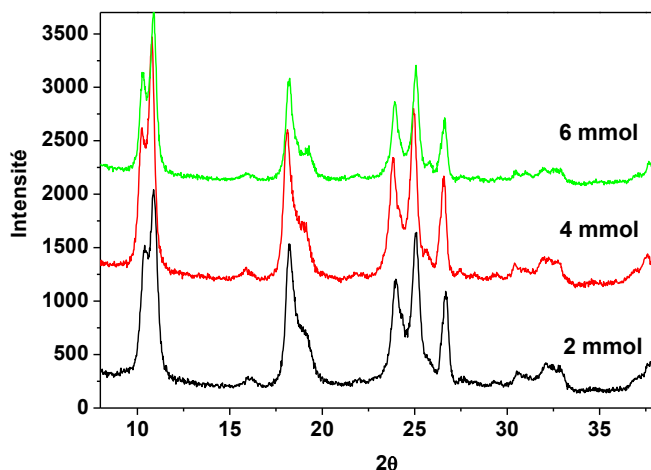


Figure II.14: Spectres DRX des composés synthétisés à différentes concentrations.

La Figure II.15 présente les clichés MET des particules synthétisées à différentes concentrations ainsi que les distributions statistiques correspondantes. Ces clichés révèlent une modification de la morphologie des particules en fonction de la concentration. Pour les faibles concentrations (1 mmol/1.6 mL), nous observons une sorte d'agglomération de petites particules donnant un aspect mousseux. Pour la synthèse à 2 mmol/1.6 mL, les particules sont de forme rectangulaire, parfois agglomérées, dont les tailles sont de 90 nm en longueur et 40 nm en largeur en moyenne, comme illustré par les distributions statistiques. Il est à noter que les particules sont parfois collées les unes aux autres sur leur longueur, ce qui donne l'impression de particules plus larges. Cependant, la variation de nuance de gris permet de distinguer ces amas et ils sont éliminés de la distribution statistique. Pour les plus hautes concentrations (4 mmol/1.6 mL et 6 mmol/1.6 mL), les particules sont homogènes, de forme cubique de 70 nm de côté pour les particules synthétisées à 4 mmol/1.6 mL et 40 nm de côté pour les particules synthétisées à 6 mmol/1.6 mL.

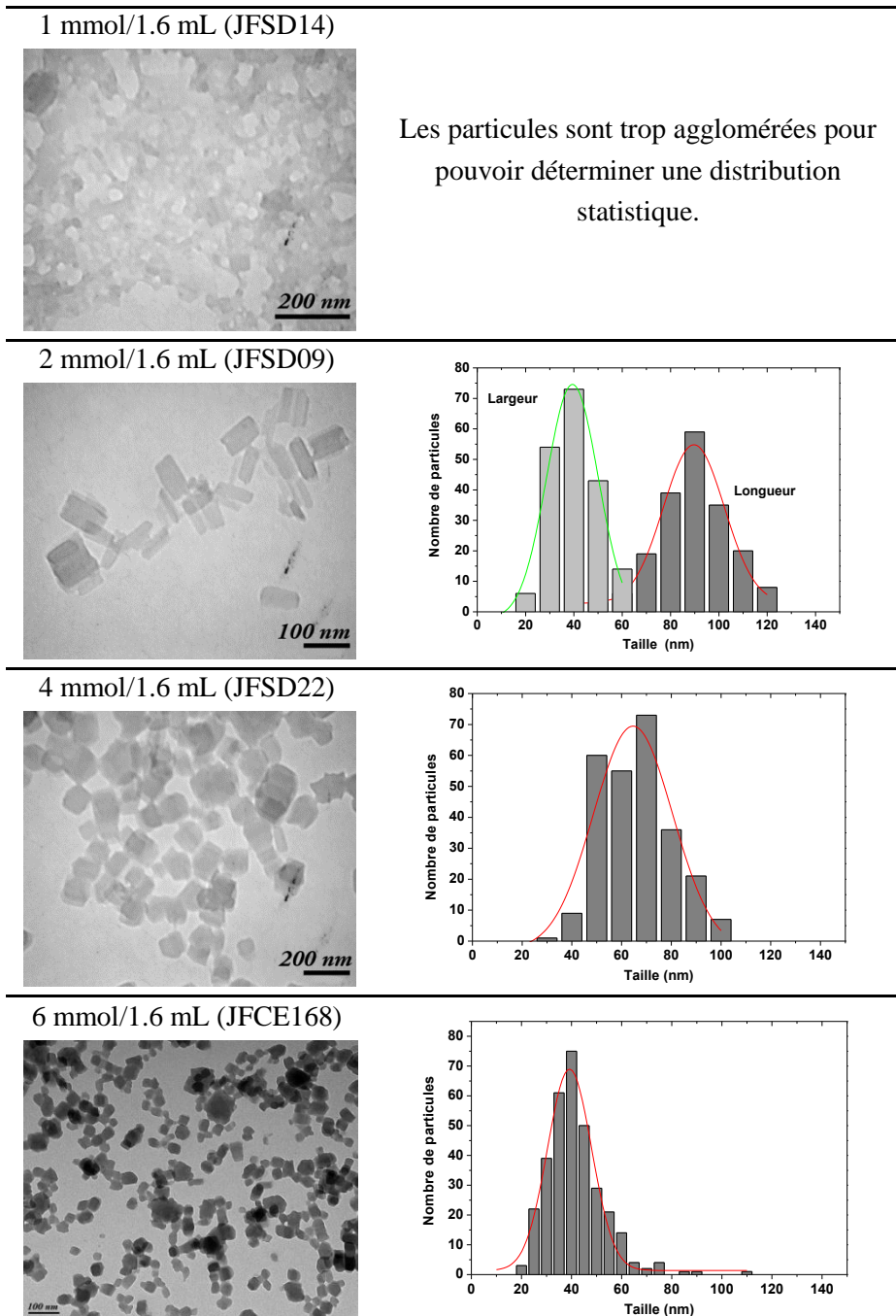


Figure II.15: Clichés MET et distributions statistiques des composés synthétisés à différentes concentrations.

En ce qui concerne maintenant les propriétés de transition de spin, des mesures de réflectivité ont été réalisées sur ces matériaux. La Figure II.16 présente les résultats obtenus sur le composé synthétisé à 6 mmol/1.6 mL. L'allure de la courbe est typique des composés obtenus dans cette partie et pour plus de lisibilité, seul un exemple sera détaillé. Nous observons une première montée en température à 370 K, puis les trois cycles d'hystérésis vers  $T_{1/2\downarrow} = 338 \text{ K}$   $T_{1/2\uparrow} = 360 \text{ K}$ . La première montée en température est très différente des cycles suivants car elle correspond à la transition du matériau hydraté. Ensuite, après un passage à 395 K, le matériau est en partie déshydraté et sa transition est globalement stable. Nous observons cependant un léger déplacement de la transition vers les basses températures avec les cycles. Ceci peut provenir d'une mise en forme du matériau (comme indiqué dans la littérature [1]) et/ou une poursuite de la déshydratation au cours des passages à haute

température. Afin d'estomper au maximum cette dérive du cycle dans la suite de cette étude, nous avons systématiquement reproduit pour l'ensemble des matériaux le même traitement thermique, et les valeurs reportées pour la TS ( $T_{1/2\uparrow}$  et  $T_{1/2\downarrow}$ ) correspondent au troisième cycle (cycle stabilisé).

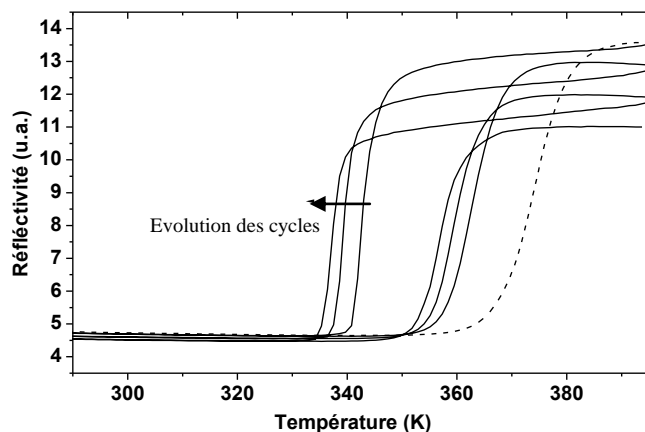


Figure II.16 : Evolution du signal de réflectivité en fonction de la température pour la synthèse à 6 mmol/1.6 mL d'eau. Le traitement thermique est constitué d'une première montée en température de 290 K à 395 K (en pointillé) suivi de 3 cycles entre 290 et 395 K.

L'étude thermogravimétrique des divers matériaux conforte la présence d'eau ainsi que le phénomène de déshydratation par élévation de la température. A titre d'illustration, la Figure II.17 rapporte le cas typique du composé synthétisé à 6 mmol/1.6 mL. Nous observons tout d'abord une perte de masse sous flux d'azote à température ambiante, correspondant très certainement à la perte de l'eau résiduelle adsorbée à la surface des particules. Nous observons ensuite une perte de masse progressive entre 310 et 450 K correspondant à une nouvelle perte d'eau.

En conclusion, l'analyse thermogravimétrique nous indique une perte de masse totale correspondant à 4 %, soit environ 1 molécule d'eau. Cette quantité est inférieure à celle estimée par analyses élémentaires. Ceci peut s'expliquer par le mode opératoire utilisé en ATG, qui ne permet pas de déshydrater complètement le composé, ou encore au fait que les molécules d'eau sont trop fortement liées dans la structure du complexe, et que même une déshydratation d'une heure à 450 K n'est pas suffisante.

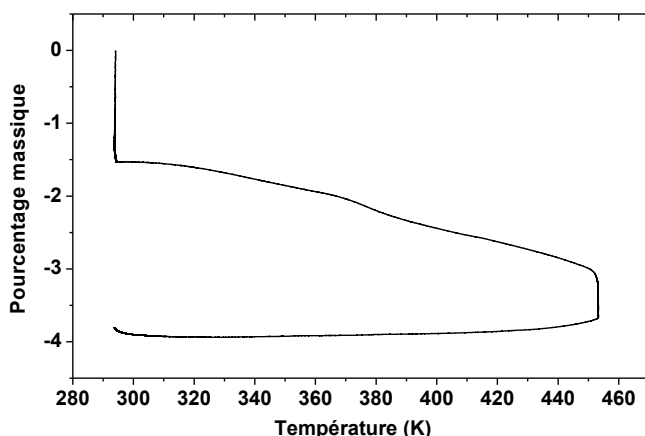


Figure II.17 : Analyse thermogravimétrique effectuée sur le composé synthétisé à une concentration de 6 mmol/1.6 mL. Le protocole employé consiste à laisser le produit 3 h sous flux d'azote à température ambiante puis une montée à 1 K/min jusqu'à 180 °C (453 K), une heure de palier, puis redescente en température à la même vitesse.

Des mesures de magnétisme en fonction de la température ont également été réalisées pour caractériser la transition de spin. Afin de s'affranchir de la première montée correspondant à la déshydratation du matériau, le composé est laissé 30 min à 380 K afin de stabiliser la valeur du  $\chi_{MT}$ . La Figure II.18 compare l'évolution de la susceptibilité magnétique molaire en fonction de la température. Les trois matériaux, synthétisés à 2, 4 et 6 mmol/1.6 mL, présentent une transition de

spin avec hystérésis. Le produit  $\chi_M T$  à haute température, autour de  $3.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  est caractéristique de l'état HS. Les valeurs du résidu HS à basse température sont autour de  $0.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , en accord avec un état diamagnétique BS et un faible résidu HS attribué dans la littérature aux ions fer(II) incomplètement coordonnés par les ligands triazoles en extrémités de chaîne [31]. Nous observons avec l'augmentation de la concentration, un déplacement de la TS vers les basses températures de l'ordre de 10 K, ainsi qu'une diminution du caractère abrupte de la transition.

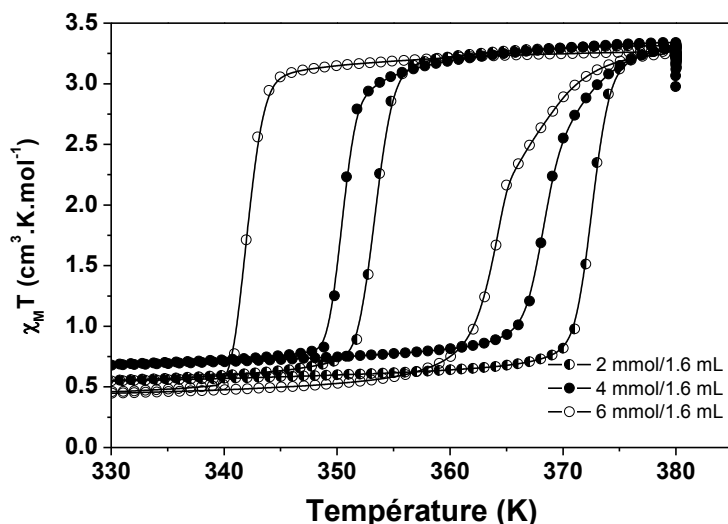


Figure II.18: Evolution des propriétés magnétiques en fonction de la température des composés synthétisés à différentes concentrations. Le produit mesuré a subi un traitement thermique de 30 min à 380 K afin de stabiliser la valeur du  $\chi_M T$ , puis un cycle entre 380 et 300 K.

Le Tableau II.5 rassemble les valeurs caractéristiques,  $T_{1/2\uparrow}$ ,  $T_{1/2\downarrow}$ ,  $T_{1/2}$  et  $\Delta T$  obtenues par mesures de réflectivité et de propriétés magnétiques. Ces valeurs indiquent par ailleurs une légère augmentation de la largeur de l'hystérésis pour les synthèses de concentrations plus élevées, passant de 16 K pour 2 mmol/1.6 mL à 20 K pour 6 mmol/1.6 mL. Nous constatons une légère différence entre les valeurs obtenues par réflectivité, inférieures de 3 à 7 K par rapport à celles obtenues par magnétisme. Ces différences proviennent des méthodes de caractérisation employées, mais elles n'ont pas d'influence sur le raisonnement. Nous retrouvons en effet la même tendance entre les matériaux, que ce soit par réflectivité ou par magnétisme.

	C° (mmol/1.6mL)	Taille (2 $\sigma$ ) (nm)	Réflectivité				Magnétisme			
			$T_{1/2\downarrow}$ (K)	$T_{1/2\uparrow}$ (K)	$T_{1/2}$ (K)	$\Delta T$ (K)	$T_{1/2\downarrow}$ (K)	$T_{1/2\uparrow}$ (K)	$T_{1/2}$ (K)	$\Delta T$ (K)
JFSD17	0.5 mmol	Pas de cliché MET	Pas de mesure de réflectivité				Pas de mesure de magnétisme			
JFSD14	1 mmol	Indiscernable	Pas de mesure de réflectivité				Pas de mesure de magnétisme			
JFSD09	2 mmol	90(25)x40(25)	350	366	358	16	353	373	363	20
JFSD22	4 mmol	65 (30)	345	362	353.5	17	351	369	360.5	19
JFCE168	6 mmol	40 (20)	339	359	349	20	342	365	353.5	23

Tableau II.5 : Tailles et caractéristiques de la TS des particules synthétisées à différentes concentrations.

En résumé, en omettant les composés pour lesquels toutes les analyses n'ont pu être réalisées, une augmentation de la concentration entre 2 mmol/1.6 mL et 6 mmol/1.6 mL d'eau permet un changement de morphologie accompagné d'une diminution de la taille, sans changement notable de composition chimique ou de structure. Ainsi, contrairement à ce qui est habituellement décrit dans la littérature [34-37] pour les composés inorganiques, dans notre cas d'étude, l'augmentation de la concentration en réactifs dans les micelles inverses engendre la formation de particules de taille plus petite. Cette contradiction peut s'expliquer par la nature du matériau synthétisé : le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  est un complexe moléculaire en équilibre avec les réactifs en solution. Son comportement lors des processus de nucléation et de croissance peut être différent des matériaux inorganiques. En conclusion, le paramètre concentration représente un premier élément qui permet de jouer sur la morphologie et les propriétés du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ .

### ***II.3.1. b. Taux de Tensioactif***

Le second paramètre que nous avons choisi d'étudier est l'influence du taux de tensioactif. De façon générale, les conclusions dans la littérature concernant l'impact du rapport molaire eau/tensioactif  $W_0$  ( $= [\text{H}_2\text{O}] / [\text{tensioactif}]$ ) sur la taille des particules sont assez contradictoires [17]. En général, la taille finale des particules dépend du facteur  $W_0$ . En effet, les micelles jouent le rôle de « gabarit » : accroître  $W_0$  revient à augmenter la taille des gouttes et donc la taille des particules [21-24]. Cependant, il est également reporté une différence de taille entre celle du nano-réacteur initial et celle des nanoparticules finales. Enfin, la variation de la taille des particules avec  $W_0$  est fortement dépendante de la nature de la réaction chimique. Ainsi, dans certains cas, l'influence sur la taille a été attribuée au fait qu'en changeant  $W_0$ , le taux de croissance des particules a également été modifié [25-27].

Dans le cas de notre étude, nous avons fait varier le taux de tensioactif (exprimé en % massique) de 50 à 85 %, et conservé la quantité d'eau constante pour ne pas modifier les concentrations en réactifs. Le taux habituellement utilisé est de 75 %, les quantités de réactifs utilisées sont rappelées Figure II.12. Nous avons constaté que l'augmentation du taux de tensioactif entraînait une amélioration de la fluidité des milieux micellaires. Pour les taux faibles, 50 et 60 %, l'agitation était difficile et le milieu ressemblait plus à un « gel » de forte viscosité.

Le Tableau II.6 collecte les analyses élémentaires. Les matériaux synthétisés avec un faible taux de tensioactif (50, 60 %) ont des analyses chimiques beaucoup plus éloignées du complexe pur que celles issues d'un fort taux de tensioactifs (77, 80, 85 %). Nous observons entre 50 et 85 % une augmentation du taux d'azote, une diminution du taux de carbone et une légère diminution du taux d'eau selon que le taux de tensioactif augmente. Sur la base de ces résultats, il semble que paradoxalement, pour obtenir une bonne adéquation des analyses centésimales, plus le taux de tensioactif utilisé lors de la synthèse est faible, plus le degré de tensioactif est élevé.

**Partie II - Vers la compréhension de la relation entre la taille des particules et les propriétés du matériau [Fe(Htrz)<sub>2</sub>(trz)](BF<sub>4</sub>)**

Réf.	% <sub>massique</sub> de Tensioactif	Résultats d'analyse	% N	% C	% H	MM
JFCE164	50	Expérimental	24.35	24.44	3.70	
		[Fe(Htrz) <sub>2</sub> (trz)]BF <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O·0.13NP9	25.16	24.68	4.75	501
JFCE166	60	Expérimental	25.12	22.29	3.61	
		[Fe(Htrz) <sub>2</sub> (trz)]BF <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O·0.1NP9	26.12	23.16	4.56	482
JFCE140	70	Expérimental	28.18	21.82	2.98	
		[Fe(Htrz) <sub>2</sub> (trz)]BF <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O·0.06NP9	28.66	21.80	4.00	440
JFSD09	75	Expérimental	29.91	21.88	2.86	
		[Fe(Htrz) <sub>2</sub> (trz)]BF <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O·0.05NP9	30.32	22.11	3.61	416
JFSD134	77	Expérimental	31.16	21.20	2.67	
		[Fe(Htrz) <sub>2</sub> (trz)]BF <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O·0.03NP9	31.25	20.82	3.42	403
JFCE152	80	Expérimental	30.71	21.93	3.06	
		[Fe(Htrz) <sub>2</sub> (trz)]BF <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O·0.04NP9	30.78	21.48	3.52	409
JFCE167	85	Expérimental	31.00	20.70	2.65	
		[Fe(Htrz) <sub>2</sub> (trz)]BF <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O·0.03NP9	31.25	20.82	3.42	403

Tableau II.6: Analyses élémentaires et théoriques des composés synthétisés à différents taux de tensioactif

La Figure II.19 présente les spectres DRX des composés synthétisés avec différents taux de tensioactifs. Il est intéressant de constater que les matériaux synthétisés avec un faible taux de tensioactif (50, 60 %) ont des diffractogrammes différents de ceux synthétisés avec un fort taux de tensioactifs (70, 75, 77, 80, 85 %). Les deux échantillons de 50 et 60 % présentent des pics additionnels, signalés par des étoiles. Ces pics suggèrent la présence d'une autre phase ou d'une pollution. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement dans la discussion.

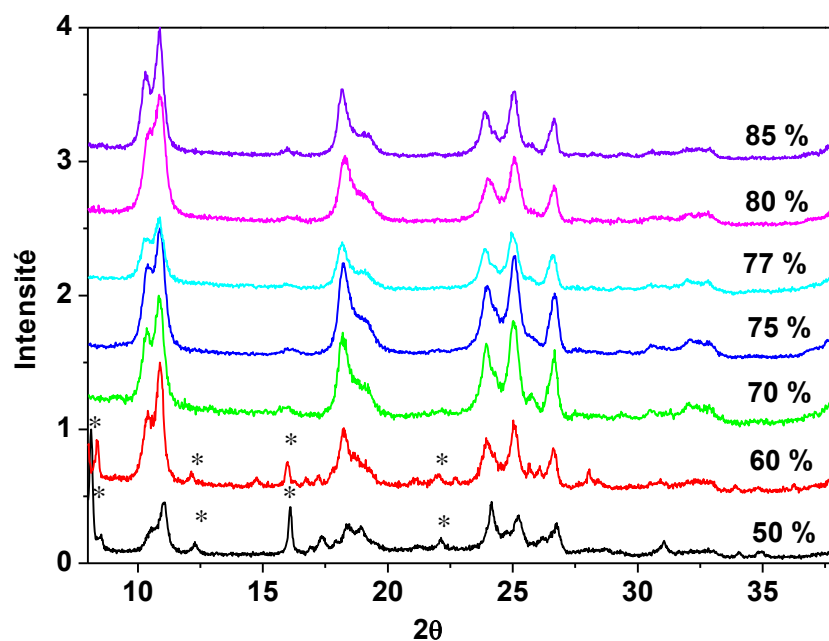


Figure II.19 : Spectres DRX des composés synthétisés à différents taux de tensioactif (% massique).

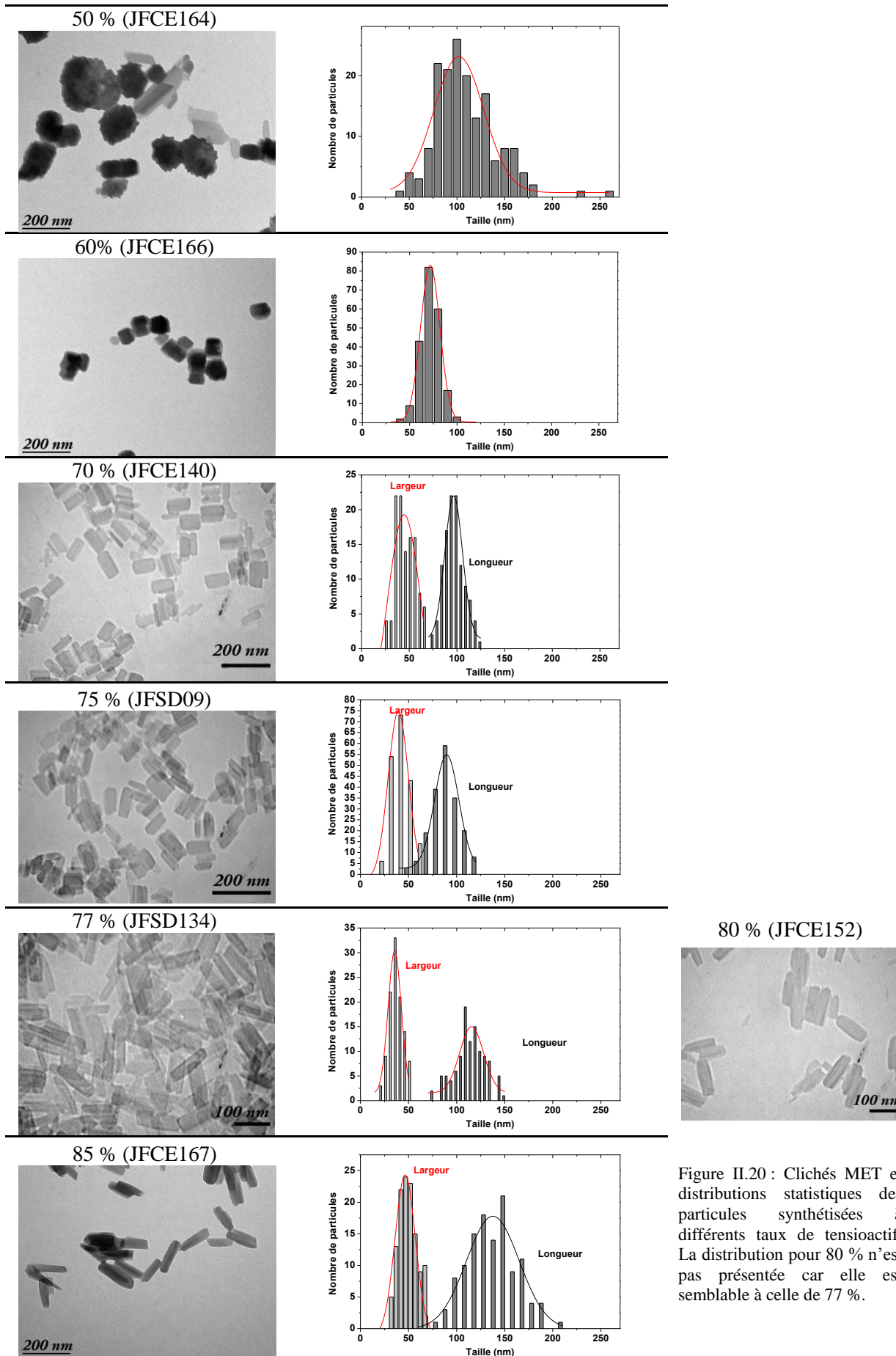


Figure II.20 : Clichés MET et distributions statistiques des particules synthétisées à différents taux de tensioactif. La distribution pour 80 % n'est pas présentée car elle est semblable à celle de 77 %.



La Figure II.20 présente les clichés MET et le Tableau II.7 regroupe les tailles des particules déduites des distributions statistiques. Nous observons un changement de morphologie selon les taux de tensioactif.

- A 50 %, deux types de morphologie sont présents : sphéroïdale et feuillets, ces particules font en moyenne 100 nm.
- A 60 % les particules sont de forme « cubique » et leur taille moyenne est de 70 nm de côté.
- A partir de 70 % et jusqu'à 85 %, les particules sont de forme rectangulaire, et leur taille varie légèrement entre 40 nm x 90 nm et 45 nm x 140 nm, sans suivre une réelle dépendance à la quantité de tensioactif.

La Figure II.21 compare l'évolution de la susceptibilité magnétique molaire en fonction de la température, les caractéristiques de la transition sont collectées dans le Tableau II.7. Nous constatons que globalement, le produit  $\chi_M T$  à haute température est compris entre 3 et  $3.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , valeur caractéristique de l'état HS. Les résidus HS à basse température sont aux environs de  $0.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , sauf pour le complexe synthétisé à 60 % de tensioactif qui présente un résidu plus élevé de  $1.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , synonyme d'ions fer bloqués dans l'état HS. Entre 70 et 85 %, la transition de spin est globalement semblable et les légères variations de  $T_{1/2}$  et de largeur d'hystérésis ne dénotent pas de tendance par rapport au taux de tensioactif employé.

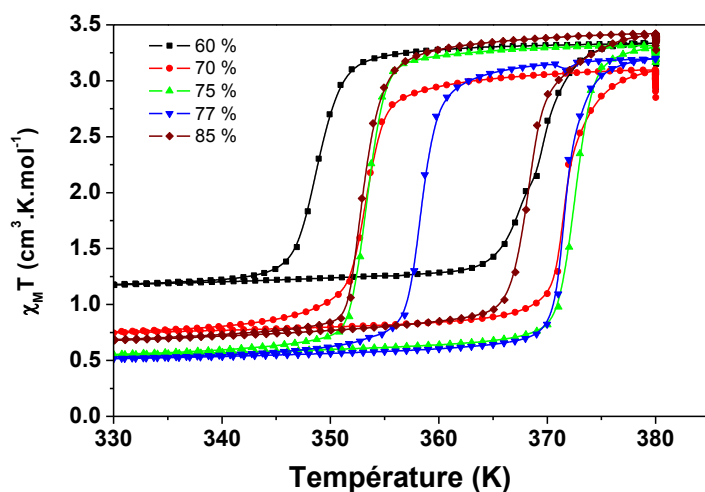


Figure II.21 : Produit magnétique en fonction de la température pour les composés synthétisés à différents taux de tensioactif.

Réf.	% massique de tensioactif	Taille ( $2\sigma$ ) (nm)	Réflectivité				Magnétisme			
			$T_{1/2\downarrow}$ (K)	$T_{1/2\uparrow}$ (K)	$T_{1/2}$ (K)	$\Delta T$ (K)	$T_{1/2\downarrow}$ (K)	$T_{1/2\uparrow}$ (K)	$T_{1/2}$ (K)	$\Delta T$ (K)
JFCE164	50	100(50)	332	352	342	20				
JFCE166	60	70 (20)	345	365	355	20	349	369	359	20
JFCE140	70	45(30)x95(20)	348	370	359	22	353	372	362.5	19
JFSD09	75	40(20)x90(25)	348	367	357.5	19	354	373	363	19
JFCE134	77	35(15)x115(25)	351	369	360	18	358	371	364.5	13
JFCE152	80	40(15)x110(35)	342	365	353.5	23				
JFCE167	85	45(20)x140(55)	348	362	355	14	353	369	361	16

Tableau II.7 : Tailles des particules et caractéristiques de la TS des particules synthétisées à différents taux de tensioactif.

En résumé de l'ensemble de ces résultats, la variation du taux de tensioactif permet d'influencer la morphologie et la taille des particules. A 50 %, les particules formées sont assez mal définies (aux alentours de 100 nm). La TS correspondante est située vers les basses températures, le  $T_{1/2}$  est de 342 K. A 60 %, les particules sont de forme cubique avec une taille de 70 nm et à l'identique des synthèses préalablement réalisées à forte concentration (cf. Tableau II.5), la transition s'effectue un peu au dessus à 355 K. Enfin, entre 70 % et 85 %, les particules formées ont toutes des formes rectangulaires, avec des tailles légèrement différentes sans aucune corrélation au taux de tensioactif. Leur transition se situe en moyenne à  $T_{1/2} = 360$  K.

Il est donc intéressant de constater que pour une certaine gamme de taux de tensioactif, nous avons été en mesure de modifier la morphologie des objets finaux. Ce type de comportement peut être expliqué par une évolution de la morphologie de l'émulsion. Il est en effet connu qu'en changeant les proportions en eau et en tensioactif, le système micellaire peut adopter d'autres formes d'agrégats comme par exemple des phases lamellaires (cf. Figure II.9). Des études complémentaires sur le système micellaire devraient permettre de confirmer cette hypothèse.

### **II.3.2. Etape 2 : Création des micelles – Temps de création des micelles**

Après avoir fait varier les facteurs, concentration et taux de tensioactif de l'étape 1 de préparation des solutions micellaires, nous avons tenté d'étudier l'influence des facteurs susceptibles d'affecter la formation des micelles (étape 2, cf. Figure II.12 et II.13). Dans ce cadre, nous n'avons considéré qu'un seul facteur, le temps de création des micelles, qui est susceptible d'influencer la taille des gouttes au sein desquelles s'effectue la complexation. Dans la littérature [32], certains travaux décrivent la cinétique d'émulsification et démontre que l'application d'un cisaillement contrôlé pendant un certain temps permet d'obtenir une émulsion monodisperse de plus petite taille qu'une agitation grossière. Dans le cadre de notre étude, nous avons donc décidé d'étudier l'influence du temps de création des micelles en jouant sur le temps d'agitation au vortex. Pour cela, nous avons synthétisé un ensemble de matériaux en faisant varier le temps pendant lequel chaque solution est agitée au vortex de 1 à 15 minutes (ce temps est habituellement de 5 min, cf. Figure II.12).

Sur la base des diverses expériences menées, nous avons constaté qu'en dessous de 5 min, l'émulsion ressemblait à un gel avec la présence de deux phases distinctes (Figure II.22), tandis qu'à partir de 5 min et plus, l'émulsion apparaissait homogène. Un tel comportement s'explique aisément car l'ajout de tensioactif provoque la formation d'une deuxième phase. L'agitation permet de mélanger l'eau et le tensioactif en formant des micelles, et donc d'homogénéiser le milieu. Ce phénomène peut être suivi en quelque sorte visuellement : lorsqu'il y a deux phases le mélange est trouble, à partir du moment où les micelles se forment, le mélange devient homogène. Ainsi, il semble que pour des temps d'agitation très courts (< 5min) la formation des micelles n'est pas optimale (milieu non homogène) alors que pour des temps plus longs, l'aspect visuel translucide de la solution suggère l'obtention d'un milieu homogène.

**Partie II - Vers la compréhension de la relation entre la taille des particules et les propriétés du matériau  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$**

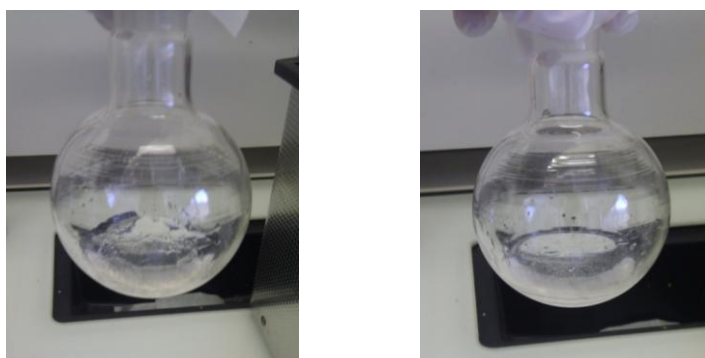


Figure II.22 : Photographies de la solution micellaire (eau+réactifs et tensioactif) avant agitation (à gauche) et après 5 min d'agitation au vortex (à droite).

Réf.	Temps de création	% N	% C	% H	MM(g/mol)
JFSD18	1 min	29.09	21.94	2.93	
JFSD19	3 min	29.74	21.67	2.83	
JFSD09	5 min	29.91	21.88	2.86	
JFSD20	10 min	29.71	21.63	2.83	
JFSD21	15 min	29.60	21.95	2.86	
$[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.05\text{NP9}$		30.32	22.11	3.61	416

Tableau II.8 : Analyses élémentaires en éléments C, H, et N des matériaux synthétisés

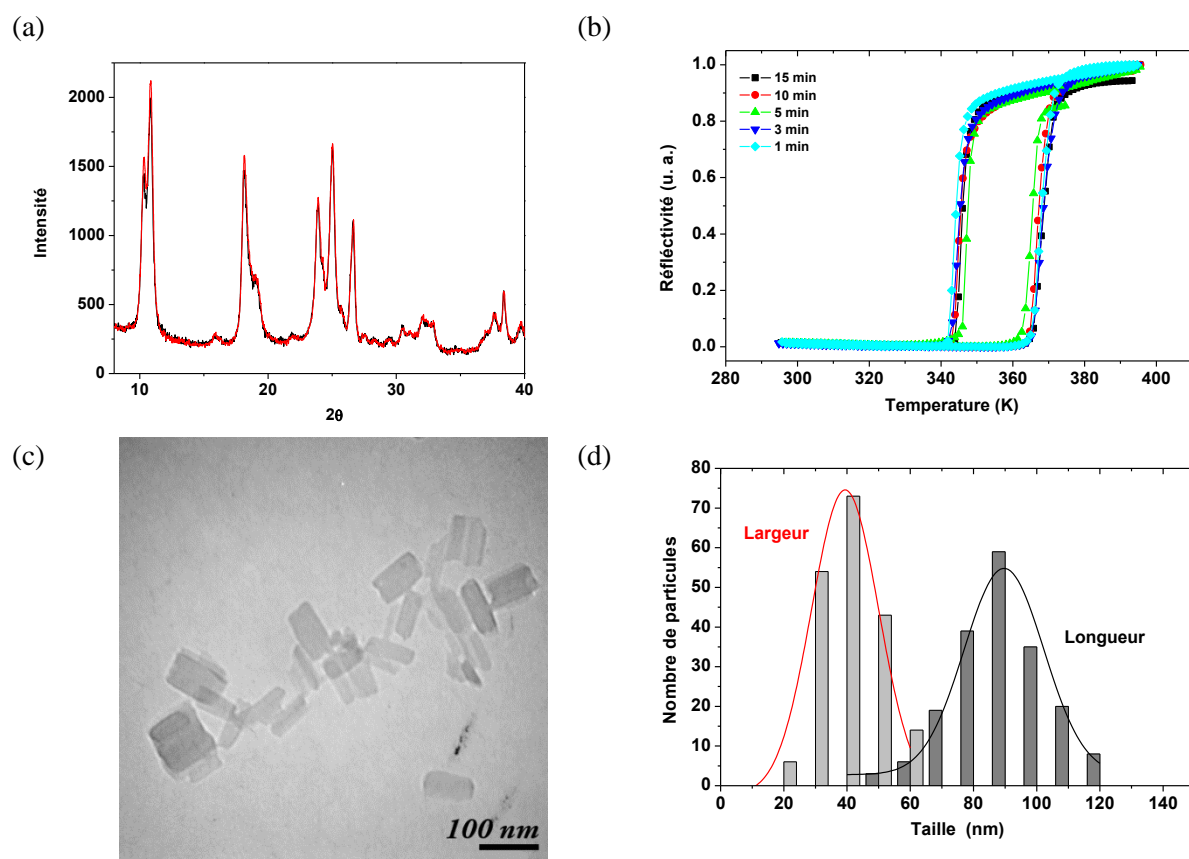


Figure II.23: (a) Spectres DRX des composés synthétisés à 1 min (noir) et 15 min (rouge) de formation de micelles. (b) Evolution du signal de réflectivité en fonction de la température pour les complexes synthétisés entre 1 et 15 min de temps de création. (c-d) Composé synthétisé à 5 min de création de micelles : (c) cliché MET et (d) distributions statistiques.

Les analyses élémentaires sont regroupées dans le Tableau II.8, Les spectres DRX sont présentés Figure II.23a et un cliché MET représentatif est présenté Figure II.23c. Nous constatons que les cinq composés formés ont approximativement la même formule chimique et sont isomorphes. Globalement, les clichés MET indiquent des particules de forme rectangulaire dont les tailles sont de 90 nm en longueur et 40 nm en largeur en moyenne, comme illustré par la distribution statistique. En ce qui concerne maintenant les propriétés de transition de spin, la Figure II.23b compare l'évolution du signal de réflectivité en fonction de la température des cinq matériaux. Globalement, les transitions de spin sont similaires pour l'ensemble des matériaux. La température moyenne  $T_{1/2}$  est approximativement de 358 K et la largeur de l'hystérésis  $\Delta T$  varie de 16 à 23 K sans observer de tendance (Tableau II.9).

	Temps de création	Taille (nm)	$T_{1/2\downarrow}$ (K)	$T_{1/2\uparrow}$ (K)	$T_{1/2}$ (K)	$\Delta T$ (K)
JFSD18	1 min	90(35)*40(25)	345	368	356.5	23
JFSD19	3 min	90(30)*40(20)	349	367	358	18
JFSD09	5 min	90(25)*40(20)	350	366	358	16
JFSD20	10 min	85(30)*35(20)	347	368	357.5	21
JFSD21	15 min	90(30)*40(20)	347	370	358.5	23

Tableau II.9 : Tailles et températures caractéristiques des composés synthétisés en fonction du temps de création des micelles.

En conclusion, nous constatons que le temps de création des micelles au vortex entre 1 et 15 min a peu d'influence sur la taille et la morphologie des matériaux synthétisés. Ainsi, même si le milieu micellaire semble inhomogène pour des temps d'émulsification très courts, la formation des matériaux et leurs propriétés restent inchangées. En résumé de ces quelques essais, l'influence du temps de création des micelles ne permet pas de contrôler la taille des objets.

### **II.3.3. Etape 3 : Echange micellaire et complexation**

Notre objectif ici a été d'étudier les facteurs permettant d'affecter l'échange micellaire (étape 3 du processus, cf. Figure II.12 et II.13). A savoir, le moment clef où les deux micelles sont mélangées et les divers réactifs (ligands, ions) réagissent pour former le polymère de coordination [Fe(Htrz)<sub>2</sub>(trz)](BF<sub>4</sub>). Dans le cadre de cette étude nous avons décidé d'étudier l'influence de trois paramètres : le temps de réaction, la température de synthèse et les techniques d'agitation. Les autres paramètres seront fixés selon les valeurs de la Figure II.12.

#### ***II.3.3. a. Temps de réaction***

Le premier paramètre que nous avons donc étudié est le temps de réaction. En principe, jouer sur le temps pendant lequel les deux solutions micellaires mélangées sont agitées devrait conditionner

**Partie II** - Vers la compréhension de la relation entre la taille des particules et les propriétés du matériau  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$

le temps d'échange micellaire, et en conséquence le temps de complexation du matériau. Nous avons décidé de faire varier ce temps de réaction dans trois situations différentes d'agitation, à savoir :

- entre 30 sec et 15 min avec une agitation au vortex,
- entre 30 sec et 5 h à l'aide d'un bain à ultrasons,
- entre 30 sec et 7 h à l'aide d'un bain à ultrasons thermostaté à 50 °C.

Lors des synthèses, nous avons remarqué pour l'ensemble des trois conditions d'agitation, que plus le temps de réaction était court, à savoir en général inférieur à 5 min, plus la coloration rose du milieu réactionnel était atténuée, ce qui semblait indiquer une formation du complexe très faible. Cette hypothèse a été par la suite confirmée. Nous avons remarqué pour les temps de réaction très courts, la formation de complexe (précipité rose) dans les résidus de lavages, preuve que tous les réactifs n'ont pas eu le temps de réagir. Cependant, les analyses élémentaires collectées dans le Tableau II.10, ainsi que les diffractogrammes sur poudre correspondants (Figure II.24, 25 et 26), indiquent que globalement les composés sont semblables chimiquement et structuralement.

	Réf.	Temps réaction	Résultats d'analyse	% N	% C	% H	MM (g/mol)
Vortex	JFSD05	30 s	Expérimental $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.05\text{NP9}$	30.07 30.32	22.31 22.11	2.90 3.61	416
	JFSD01	5 min	Expérimental $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.04\text{NP9}$	30.75 30.78	21.28 21.48	2.74 3.52	409
	JFSD03	15 min	Expérimental $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.04\text{NP9}$	30.08 30.78	21.43 21.48	2.80 3.52	409
Ultrasons T° ambiante	JFSD06	30 s	Expérimental $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.05\text{NP9}$	28.75 29.06	20.87 21.19	2.87 3.92	434
	JFSD02	5 min	Expérimental $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.04\text{NP9}$	30.51 30.78	21.28 21.48	2.76 3.52	409
	JFSD04	30 min	Expérimental $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.04\text{NP9}$	30.32 30.78	21.67 21.48	2.80 3.52	409
	JFSD07	1 h	Expérimental $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.03\text{NP9}$	31.29 31.25	20.79 20.82	2.65 3.42	403
	JFSD25	5 h	Expérimental $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.03\text{NP9}$	32.55 31.25	20.83 20.82	2.58 3.42	403
Ultrasons 50 °C	JFCE181	30 s	Expérimental $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 0.03\text{NP9}$	32.12 32.71	21.15 21.79	2.93 3.06	385
	JFCE180	7 min	Expérimental $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 0.02\text{NP9}$	33.17 33.24	21.11 21.10	2.85 2.95	379
	JFSD27	1 h	Expérimental $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 0.01\text{NP9}$	33.20 33.79	20.40 20.39	2.50 2.84	373
	JFCE171	7 h	Expérimental $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 0.01\text{NP9}$	33.20 33.79	20.60 20.39	2.45 2.84	373

Tableau II.10 : Analyses élémentaires des composés synthétisés avec différents temps de synthèse.

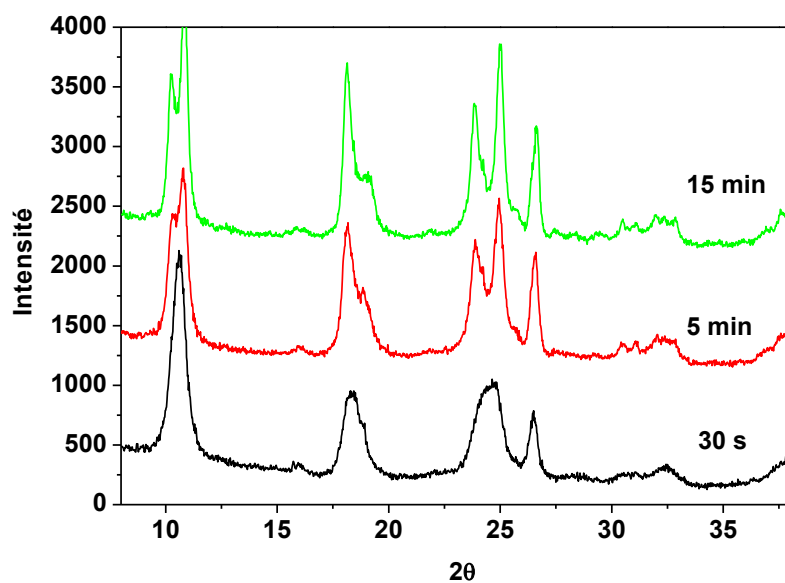


Figure II.24 : Spectres DRX des composés synthétisés au **vortex** avec des temps de réaction différents.

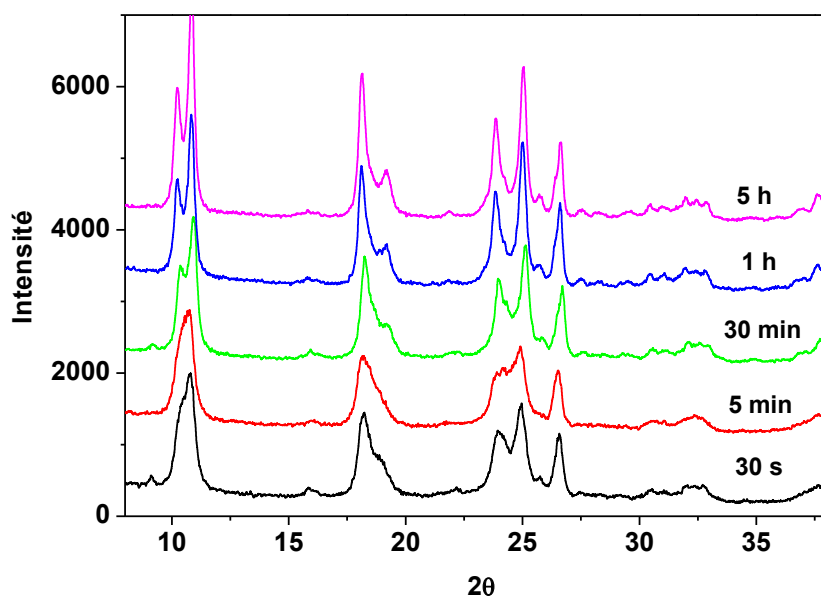


Figure II.25 : Spectres DRX des composés synthétisés au **bain à ultrasons** avec des temps de réaction différents.

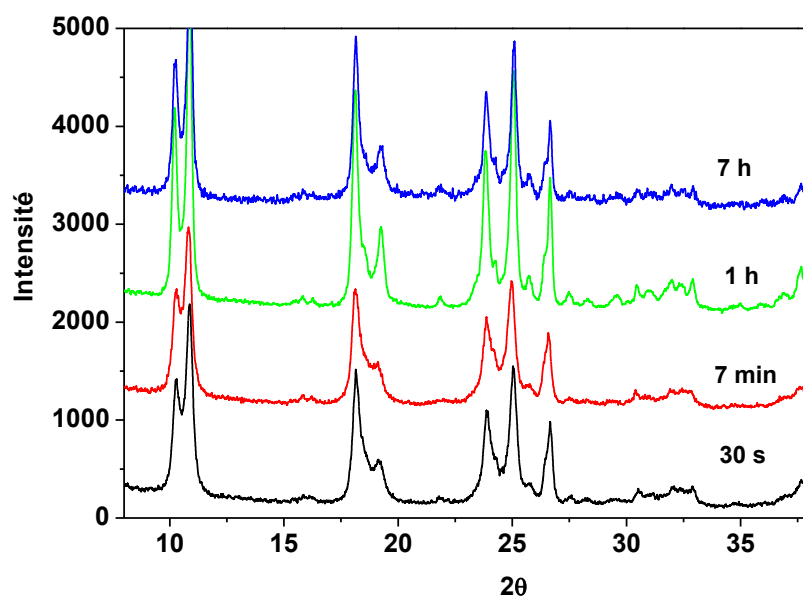


Figure II.26 : Spectres DRX des composés synthétisés au **bain à ultrasons thermostaté à 50 °C** avec différents temps de réaction.

**Partie II** - Vers la compréhension de la relation entre la taille des particules et les propriétés du matériau  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$

Pour chaque type d'agitation, nous observons globalement un affinement des pics de Bragg avec le temps d'agitation (Figure II.24-26), synonyme d'une augmentation des tailles de cristallites. Ceci est cohérent avec les clichés MET et les distributions statistiques (Figure II.27-30), qui révèlent des particules aux formes mal définies et aux tailles inhomogènes pour les temps courts ( $< 5$  min), et des particules de forme rectangulaires, de mieux en mieux définies et de plus en plus grandes, avec l'augmentation du temps de réaction.

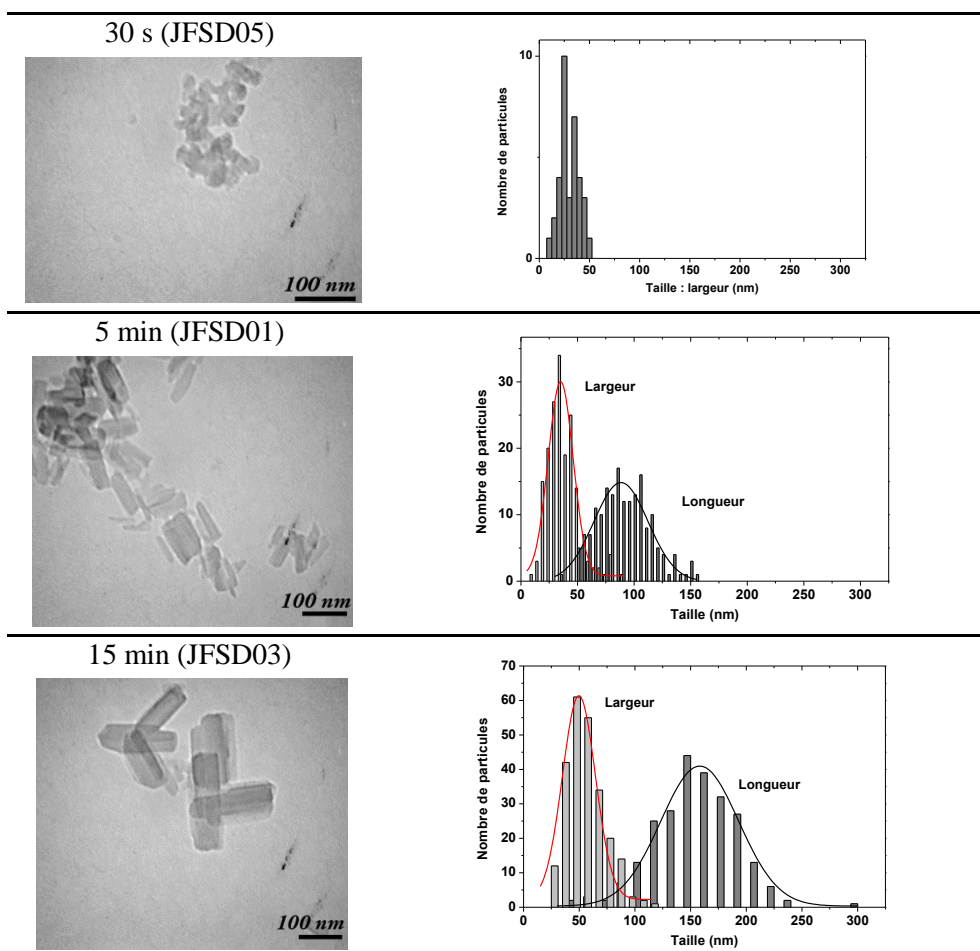


Figure II.27 : Clichés MET et distributions statistiques des particules synthétisées au vortex avec des temps de réaction différents.

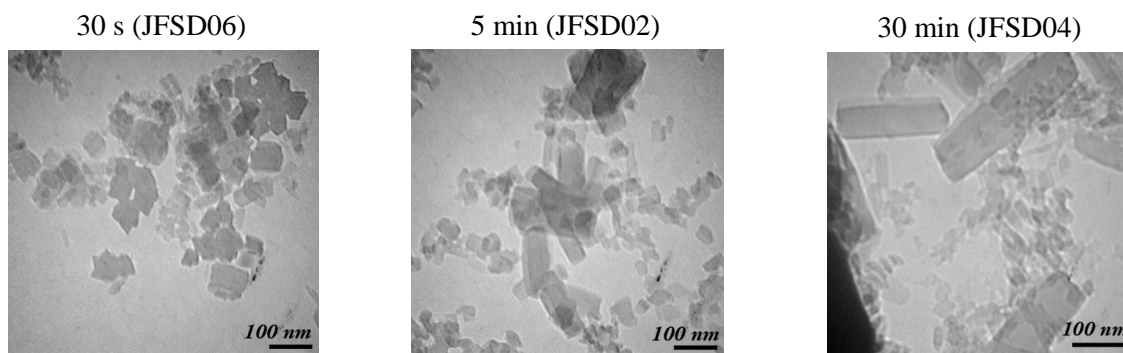


Figure II.28: Clichés MET des particules synthétisées au bain à **ultrasons** pendant des temps de réaction différents, pour lesquels la détermination de la distribution statistique est impossible.

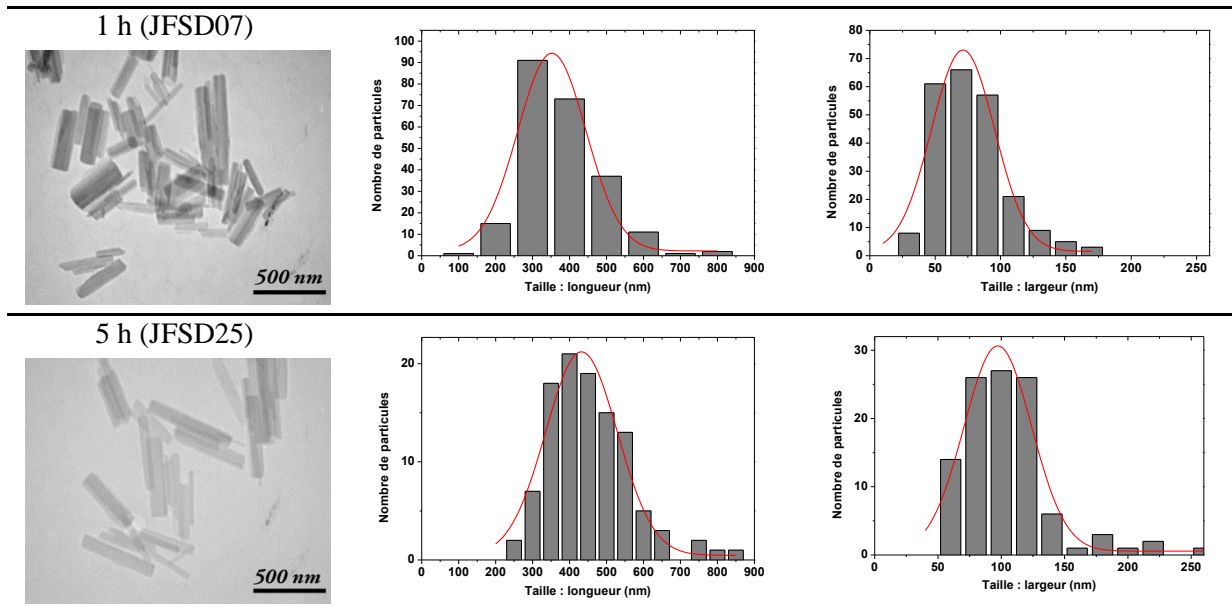


Figure II.29: Clichés MET et distributions statistiques (quand le décompte est possible) des particules synthétisées **au bain à ultrasons** pendant des temps de réaction différents.

Les caractéristiques des propriétés de TS et les tailles moyennes des diverses particules sont résumées dans le Tableau II.11. Cet ensemble de données démontre que plus le temps de synthèse augmente, plus la transition de spin est déplacée vers les hautes températures avec une largeur d'hystérésis qui croît. Ainsi, une hystérésis de 16 K centrée à 350 K pour les particules issues d'une synthèse avec des temps très courts devient une hystérésis de 30 K centrée à 365 K pour des temps de réaction longs (en moyenne).

Globalement, l'étude de ce paramètre démontre que pour des temps d'agitation très courts, et quelque soit la méthode utilisée : vortex (Figure II.27) ou bain à ultrasons (température ambiante : Figure II.28 et 29, à 50 °C : Figure II.30), les particules sont mal formées, mal cristallisées et leur TS est située vers les basses températures. A l'inverse, pour des temps plus longs d'échange, et donc de réaction, les particules sont mieux cristallisées, plus grandes et les formes rectangulaire mieux définies, avec un décalage de la TS vers les hautes températures, et une augmentation de l'hystérésis. Si maintenant nous regardons plus en détails l'ensemble de ces résultats, il apparaît clairement que l'agitation au vortex à température ambiante (Figure II.27) conduit à une meilleure définition de la morphologie qu'une synthèse aux ultrasons (Figure II.28), pour laquelle même après 30 minutes de réaction, il reste difficile d'évaluer la forme des objets finaux. Malheureusement, jouer sur le temps de réaction par agitation au vortex a été limité à 15 minutes. Le dispositif utilisé dans le cadre de cette étude imposait une pression manuelle et il était en conséquence difficile d'envisager une étude pour des temps de réaction supérieurs.



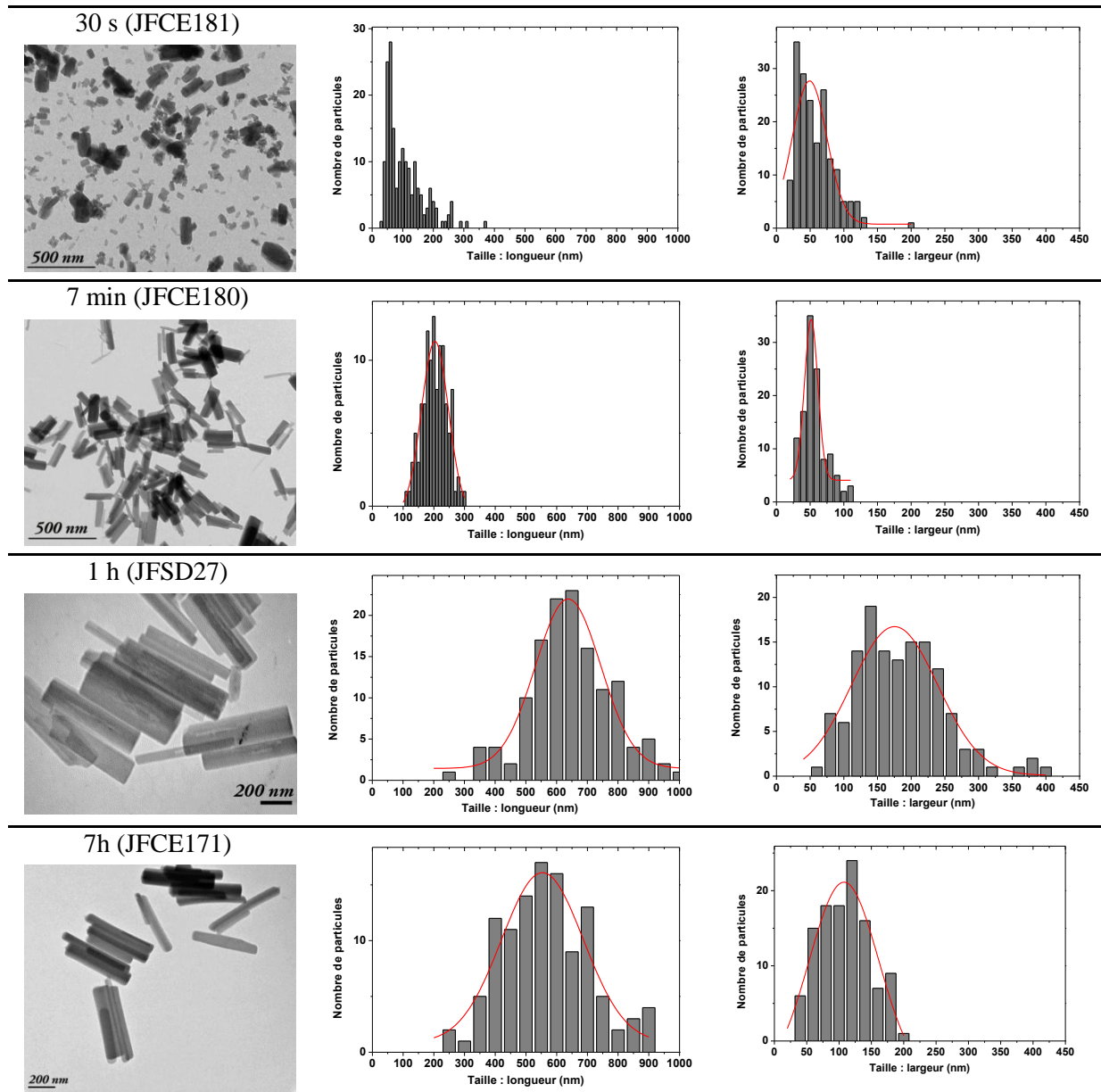


Figure II.30: Clichés MET et distributions statistiques des particules synthétisées au **bain à ultrasons** à 50 °C pendant des temps de réaction différents.

Enfin, il est intéressant de constater qu'à temps de synthèse égal, une synthèse par ultrasons engendre des particules plus inhomogènes qu'avec le vortex (Figure II.27 pour le vortex et Figure II.28 pour les ultrasons). Cependant, l'utilisation des ultrasons pendant un temps long (supérieur à 30 min) provoque l'échauffement du bain. A titre d'exemple, au cours de la synthèse de 5 h, la température du bain a progressivement augmenté de 20 °C à 55 °C. Cette constatation a motivé notre choix d'utiliser un bain à ultrasons thermostaté à 50 °C pour conserver une température stable tout au long de la synthèse. Une telle augmentation de température est un paramètre supplémentaire qui peut avoir une influence sur la formation des particules.

Sur la base de l'expérience réalisée au bain à ultrasons à 50 °C, nous constatons que jouer sur le temps de réaction permet de retrouver une meilleure définition des objets formés. Ceci est parfaitement illustré en comparant le cas des particules obtenues après un temps de réaction de 7 minutes (Figure II.30 – JFCE180) et celles issues d'une synthèse au vortex après 15 min (Figure II.27

- JFSD03). Il est à noter cependant que le composé synthétisé pendant 1 h aux ultrasons à 50 °C présente des tailles sensiblement plus grandes et une meilleure cristallinité que celui issu d'une réaction pendant 7 h. Il s'avère donc être difficile de jouer à l'infini sur ce couple et une certaine altération du complexe semble se produire pour des temps d'ultrasons trop longs.

		t <sub>réaction</sub>	Taille (2σ) (nm)	T <sub>1/2↓</sub> (K)	T <sub>1/2↑</sub> (K)	T <sub>1/2</sub> (K)	ΔT (K)
JFSD05	Vortex	30 s	30 (20)	337	355	346	18
JFSD01		5 min	90(50)*35(20)	350	367	358.5	17
JFSD03		15 min	160(70)*50(30)	350	370	360	20
JFSD06	Ultrasons T° ambiante	30 s	Particules mal	341	358	349.5	17
JFSD02		5 min	définies	345	360	352.5	15
JFSD04		30 min	Très dispersées	345	370	357.5	25
JFSD07		1 h	350 (190) x 70 (50)	348	377	362.5	29
JFSD25		5 h	430(200) x 100(50)	346	376	361	30
JFCE181	Ultrasons 50 °C	30s	150(150)x50(50)	344	360	352	16
JFCE180		7 min	200(90)x50(20)	350	370	360	20
JFSD27		1h	640(210)x190(130)	356	379	367.5	23
JFCE171		7h	550(270)x110(110)	353	382	367.5	29

Tableau II.11 : Tailles et caractéristiques de la TS des composés synthétisés pendant des temps de réaction différents.

### **II.3.3. b. Technique d'agitation**

Au regard de ces divers résultats et de façon à découpler les influences du temps de réaction et de la température, nous avons décidé d'approfondir l'analyse de l'impact de l'agitation sur la morphologie finale des objets synthétisés. En effet, l'agitation est aussi bien responsable de l'existence des micelles dans le milieu que de la qualité de l'échange micellaire. Nous pouvons donc supposer qu'agir sur l'agitation au moment de l'échange micellaire doit permettre d'impacter la taille des particules. Au regard des résultats précédents, nous avons fixé la température à 50 °C et le temps de réaction à 7h.

Deux expériences différentes ont été réalisées en complément de celle préalablement décrite avec les ultrasons (cas du JFCE171). La première expérience correspond à une réaction sans aucune agitation mécanique. Le contenu du ballon est placé sous atmosphère d'azote et laissé au repos dans un bain à 50 °C. L'échange micellaire dans un tel milieu est simplement assuré de façon inhomogène par convection thermique. La seconde expérience est réalisée sous agitation magnétique selon le mode opératoire décrit précédemment, en remplacement des ultrasons lors de la réaction.

Les analyses élémentaires obtenues sur les particules synthétisées sans agitation magnétique, avec les ultrasons et avec agitation magnétique sont rassemblées dans le Tableau II.12. Les Figure II.31 et II.32 présentent respectivement les clichés MET et les spectres DRX.

**Partie II - Vers la compréhension de la relation entre la taille des particules et les propriétés du matériau  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$**

Réf.	Type d'agitation	Résultat d'analyse	% N	% C	% H	MM
JFCE183	Sans agitation	Expérimental $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 0.02\text{NP9}$	32.97 33.24	21.28 21.10	2.89 2.95	379
JFCE195	Agitation Magnétique	Expérimental $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 0.02\text{NP9}$	33.17 33.24	21.20 21.10	2.88 2.95	379
JFCE171	Ultrasons	Expérimental $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 0.01\text{NP9}$	33.20 33.79	20.60 20.39	2.45 2.84	373

Tableau II.12 : Analyses élémentaires des composés synthétisés avec différentes techniques d'agitation à 50 °C.

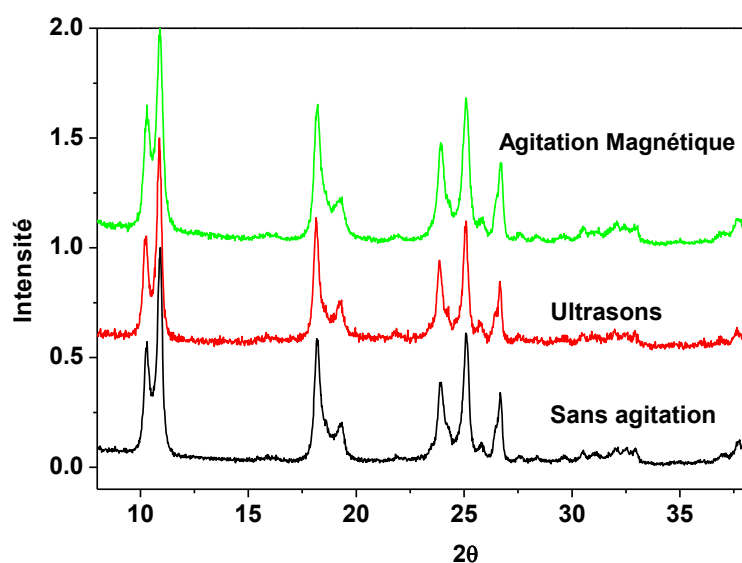
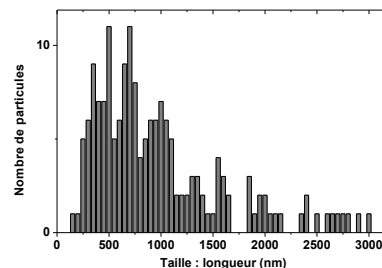
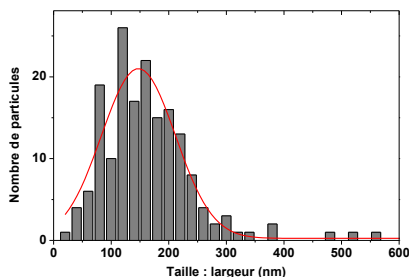
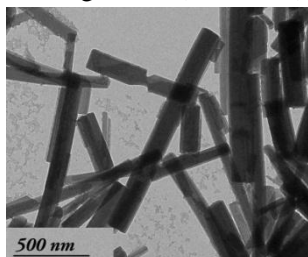


Figure II.31 : Spectres DRX des composés synthétisés avec différentes techniques d'agitation (pendant 7 h à 50 °C).

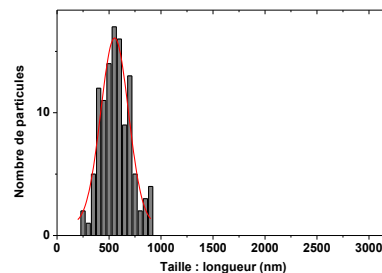
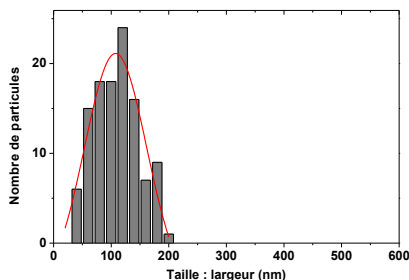
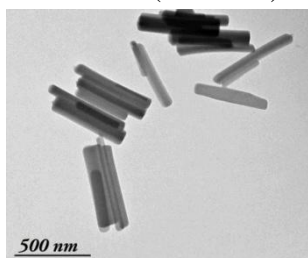
Lors de la synthèse, nous avons constaté que la couleur rose du milieu réactionnel apparaissait plus lentement pour le composé sans agitation que dans le cas des synthèses réalisées avec une agitation. Par contre, aucune trace d'oxydation n'a été visible et dans tous les cas, une poudre rose clair a été obtenue. L'analyse des spectres DRX confirme que les trois composés obtenus sont isomorphes. La principale différence réside, en fait, au niveau des tailles des particules et de leur dispersité (Figure II.32). Les particules sans agitation sont sous forme d'aiguilles avec une longueur très polydispersée, allant de 90 nm à plus de 3 µm de long. Les particules produites par agitation magnétique sont, quant à elles, de forme rectangulaire de tailles beaucoup moins dispersées, centrées sur 220 x 45 nm. Enfin, pour rappel, les particules synthétisées grâce aux ultrasons sont de forme rectangulaire avec une dispersité en taille centrée autour de 550 x 110 nm.

Le Tableau II.13 résume l'ensemble des données caractéristiques des propriétés de TS des composés synthétisés en fonction des conditions d'agitation à 50 °C. Nous remarquons que les particules issues d'une synthèse sans agitation présentent les mêmes caractéristiques que celles avec ultrasons. En revanche, dans le cas de l'agitation magnétique, où les particules sont plus petites, les températures de transition sont sensiblement déplacées vers les basses températures et l'hystérésis est réduite (21 K contre 30 K dans les deux autres cas).

Sans agitation (JFCE183)



Ultrasons (JFCE171)



Ag. magnétique (JFCE195)

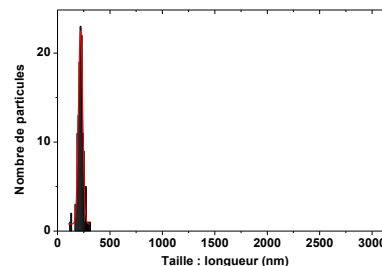
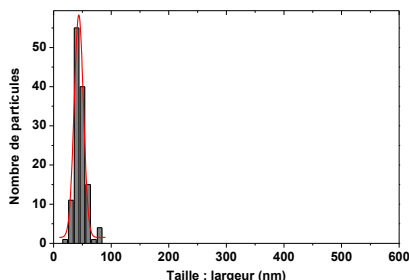
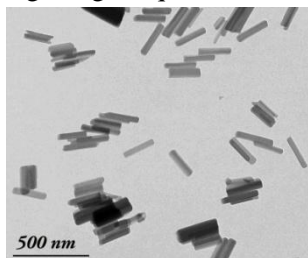


Figure II.32: Clichés MET et distributions statistiques des particules obtenues avec différentes techniques d'agitation (pendant 7 h à 50 °C).

Type d'agitation	Taille ( $2\sigma$ ) (nm)	$T_{1/2\downarrow}$ (K)	$T_{1/2\uparrow}$ (K)	$T_{1/2}$ (K)	$\Delta T$ (K)	
JFCE183	Aucune	150(130)x $\approx$ 700(700)	350	382	366	32
JFCE171	Ultrasons	110(110)x550(270)	353	382	367.5	29
JFCE195	Agitation Magnétique	45(15)x220(40)	350	371	360.5	21

Tableau II.13 : Tailles et caractéristiques de la TS des composés synthétisés avec différentes techniques d'agitation (pendant 1 h à 50 °C).

En conclusion, l'agitation joue un rôle crucial dans la formation des particules. Lorsqu'il n'y a pas d'agitation, les particules formées sont homogènes en forme mais inhomogènes en taille. En revanche, une agitation magnétique produit des particules homogènes, de forme similaire, avec des tailles beaucoup plus monodisperses. L'agitation par ultrasons, quant à elle, permet d'obtenir des particules de taille comparables à celle obtenues sans agitation, mais dont la dispersité est intermédiaire entre l'agitation magnétique et sans agitation. L'ensemble de ces résultats peut s'expliquer au regard de la très forte viscosité du milieu. Il semblerait que l'agitation magnétique, *in situ*, soit plus à même de mélanger les constituants d'un mélange visqueux, et donc d'engendrer la formation de gouttelettes micellaires plus petites, et/ou une vitesse d'échange micellaire plus grande. Les ultrasons, agissant par déformation des gouttes issues d'une propagation des ondes dans le milieu, semblent quant à eux insuffisants pour mélanger convenablement le milieu et générer la formation de particules monodisperses.

### II.3.3. c. Température de synthèse

A cette étape du raisonnement, il semble donc que chaque technique d'agitation a une influence sur la morphologie et la dispersité en taille des particules. La technique d'agitation magnétique, en plus de former des particules plus monodisperses en taille, permet de faire varier le paramètre température sur des plages plus grandes. Nous avons donc sélectionné cette technique pour faire varier la température de synthèse entre 5 et 80 °C. Dans chacun des cas, la formation des micelles est préparée à température ambiante (étape 2, cf. Figure II.12), ceci a été décidé afin d'éviter une mauvaise formation des micelles notamment lorsque la température est basse et que le milieu réactionnel est très visqueux. Chaque milieu réactionnel est ensuite thermalisé pendant 15 min dans un bain à la température désirée sous agitation magnétique. A l'issu, les deux ballons sont mélangés (étape 3, cf. Figure II.12) et laissés sous agitation magnétique à la température voulue pendant 1h pour favoriser la réaction.

Le Tableau II.14 présente les analyses élémentaires obtenues pour les composés synthétisés à 5, 20, 50 et 80 °C. La Figure II.33 collecte les diffractogrammes sur poudre correspondants. En ce qui concerne les synthèses à 20, 50 et 80 °C, les analyses chimiques et structurales sont semblables, ces matériaux sont isomorphes et de formule théorique  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 0.01\text{NP9}$ . Le composé synthétisé à 5 °C semble quant à lui différent. Il contient moins d'azote et plus d'hydrogène, et présente des pics de diffraction X supplémentaires suggérant la possibilité d'une pollution ou la présence d'une autre phase (Figure II.33).

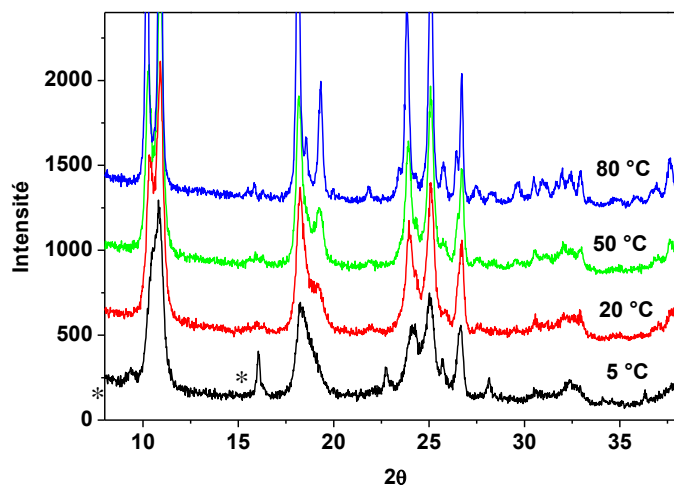


Figure II.33 : Spectres DRX des composés synthétisés à différentes températures par agitation magnétique.

Réf.	T°	Résultats d'analyse	% N	% C	% H	MM
JFCE202	5 °C	Expérimental	27.34	22.47	3.54	
		$[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.08\text{NP9}$	27.88	22.96	4.16	452
JFCE203	20 °C	Expérimental	32.40	21.69	2.94	
		$[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 0.03\text{NP9}$	32.71	21.79	3.06	385
JFCE197	50 °C	Expérimental	33.00	21.12	2.85	
		$[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 0.02\text{NP9}$	33.24	21.10	2.95	379
JFCE204	80 °C	Expérimental	34.05	20.54	2.68	
		$[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 0.01\text{NP9}$	33.79	20.39	2.84	373

Tableau II.14 : Analyses élémentaires des composés synthétisés avec différentes températures de synthèse par agitation magnétique.

La Figure II.34 présente l'évolution des propriétés magnétiques de transition de spin en fonction des conditions de synthèse et dans le Tableau II.15 rassemble les données caractéristiques. Il est à noter que les caractéristiques de la TS mesurées par réflectivité et par magnétisme présentent un certain décalage (Tableau II.15). Toutefois, sur la base des données des propriétés magnétiques, nous constatons que plus la température de synthèse est élevée, plus la transition est décalée vers les hautes températures. La largeur de l'hystérésis augmente également légèrement. En ce qui concerne maintenant la synthèse réalisée à 5 °C, la valeur du produit  $\chi_M T$  à basse température, supérieure à celles des autres composés, confirme la singularité de ce matériau préalablement signalé sur la base des analyses centésimales et diffractions des RX.

La Figure II.35 rassemble les clichés de MET ainsi que les distributions statistiques correspondantes. Pour les quatre températures, les particules obtenues sont de formes rectangulaires et homogènes aussi bien en morphologie qu'en taille. Nous remarquons que lorsque la température de synthèse augmente, les particules sont de plus en plus grosses (aussi bien en longueur qu'en largeur), avec un accroissement de la dispersité (surtout pour la synthèse à 80 °C). Les tailles vont de 90 x 35 nm pour la synthèse à 5 °C jusqu'à 700 x 185 nm pour la synthèse à 80 °C.

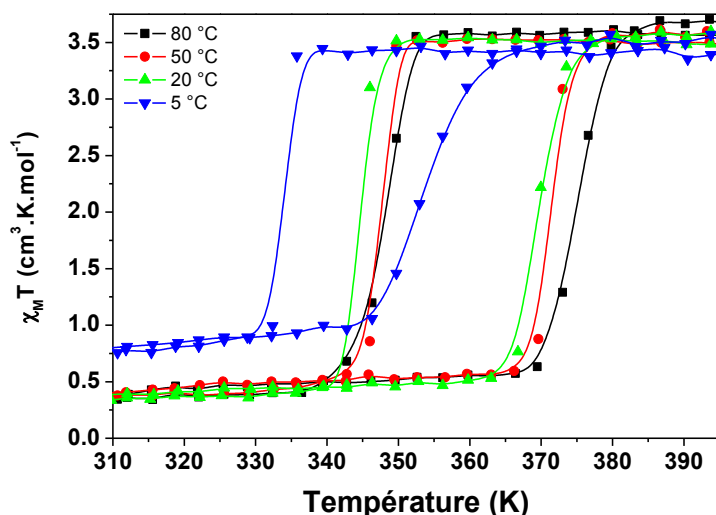


Figure II.34 : Evolution des propriétés de transition de spin en fonction des températures de synthèse par agitation magnétique. Propriétés magnétiques mesurées à l'aide d'un appareil type « four ». Les composés ont subi deux cycles entre 300 et 430 K. Ces deux cycles sont superposables et seul le deuxième cycle est tracé pour plus de lisibilité.

Température	Taille (2σ) (nm)	$T_{1/2\downarrow}$ (K)	$T_{1/2\uparrow}$ (K)	$T_{1/2}$ (K)	$\Delta T$ (K)	Réflectivité		Magnétisme		
						$T_{1/2\downarrow}$ (K)	$T_{1/2\uparrow}$ (K)	$T_{1/2}$ (K)	$\Delta T$ (K)	
JFCE202	5 °C	90(30)x35(15)	338	363	350.5	25	334	353	343.5	19
JFCE203	20 °C	120(40)x40(15)	344	365	354.5	21	345	369	357	24
JFCE197	50 °C	190(45)x60(40)	352	371	361.5	19	347	371	359	24
JFCE204	80 °C	700(200)x185(140)	354	374	364	20	348	375	361.5	27

Tableau II.15 : Tailles et caractéristiques de la TS des composés synthétisés à différentes températures par agitation magnétique.

En résumé, à l'exception de la synthèse réalisée à 5 °C (dont le comportement peut être relié au caractère très visqueux du milieu réactionnel lors de la synthèse), cette étude démontre clairement que jouer sur la température permet d'influer la morphologie des particules. Plus la température de réaction est élevée, plus la taille des particules et la polydispersité augmentent, avec un décalage de la transition de spin vers les hautes températures et un élargissement de l'hystérésis.

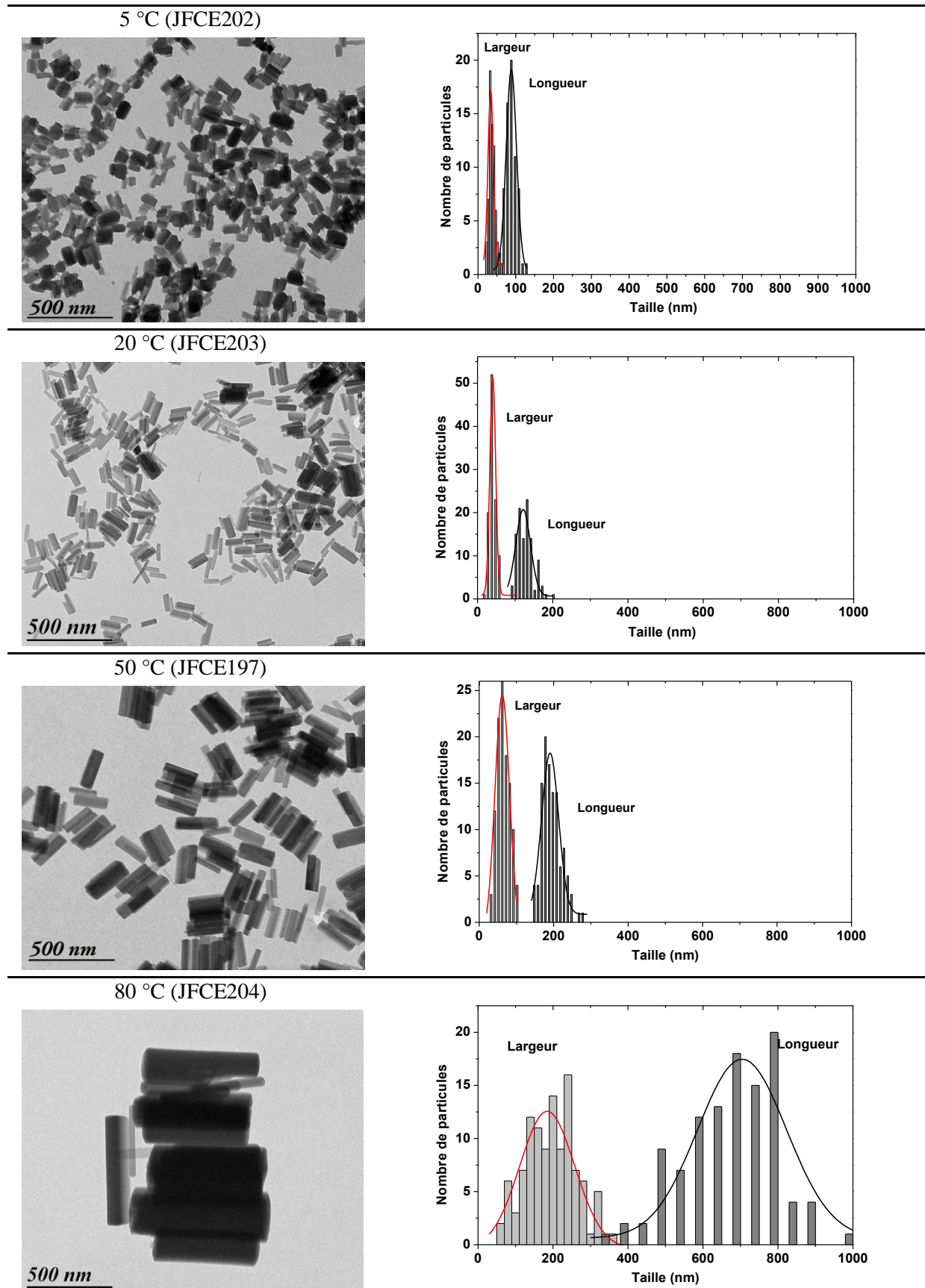


Figure II.35 : Clichés MET et distributions statistiques des particules obtenues à différentes températures de synthèse par agitation magnétique.

#### II.3.4. Etape 4 : Vieillissement

Le dernier facteur étudié est le temps de vieillissement, à savoir la durée avant extraction. Par définition, un milieu micellaire est instable et la durée de vie d'une émulsion peut varier considérablement d'un système à l'autre, de l'ordre de la minute à plusieurs années selon la nature du tensioactif, la nature des phases et leur rapport volumique [38]. Deux mécanismes décrivent la destruction d'une émulsion : le mûrissement d'Ostwald [39,41] et la coalescence. Le mûrissement d'Ostwald est lié à la différence de pression de Laplace entre les gouttes de diamètre différent. Les plus petites gouttes vont disparaître par diffusion au profit des grosses gouttes, jusqu'à la destruction de l'émulsion. La coalescence consiste en la rupture du film entre les gouttelettes, qui fusionnent ainsi en une seule [38]. Ces deux mécanismes ont lieu lors du vieillissement de l'émulsion et provoquent généralement l'agglomération des particules. Afin d'étudier l'influence de ce paramètre sur la morphologie des matériaux, nous avons fait varier le temps de réaction avant extraction de 0 à 48 heures, la référence étant de déstabiliser l'émulsion par ajout d'éther diéthylique immédiatement après l'arrêt de l'agitation. Les autres paramètres (cf. Figure II.12) sont gardés constants.

Il est à noter que même pour des temps de 48 h, le milieu réactionnel reste homogène et qu'aucune séparation de phases n'est observée, ce qui démontre une certaine stabilité cinétique du système micellaire. Par ailleurs, nous constatons également une parfaite stabilité chimique du milieu, qui reste rose et ne s'oxyde pas avec le temps.

Le Tableau II.16 présente les analyses élémentaires des composés synthétisés avec un temps de vieillissement de 0 min, 10 min, 30 min, 4 h et 48 h. La Figure II.36 collecte les diffractogrammes sur poudre correspondants. Nous constatons qu'avec un temps de vieillissement de 0 min, 30 min ou 48 h les produits ont des compositions chimiques proches du composé pur et leurs spectres DRX sont semblables. Les composés à 10 min et 4h de vieillissement ont quant à eux des compositions beaucoup plus éloignées de celle du complexe pur. Leurs spectres DRX sont semblables mais ils présentent des pics supplémentaires en comparaison des produits synthétisés à 0 min, 30 min et 48 h. Les analyses centésimales et les spectres DRX des composés à 10 min et 4 h sont similaires à ceux préalablement décrits comme impurs lors de l'étude du tensioactif (50 % et 60 %, Tableau II.6 et Figure II.19).



**Partie II - Vers la compréhension de la relation entre la taille des particules et les propriétés du matériau [Fe(Htrz)<sub>2</sub>(trz)](BF<sub>4</sub>)**

Réf.	temps de vieillissement	Résultats d'analyse	% N	% C	% H	MW
JFSD09	0	Expérimental [Fe(Htrz) <sub>2</sub> (trz)]BF <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O·0.05NP9	29.91 30.32	21.88 22.11	2.86 3.61	416
JFSD08	10 min	Expérimental [Fe(Htrz) <sub>2</sub> (trz)]BF <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O·0.12NP9	24.3 25.47	23.4 24.18	3.5 4.69	495
JFSD11	30 min	Expérimental [Fe(Htrz) <sub>2</sub> (trz)]BF <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O·0.04NP9	30.46 30.78	21.27 21.48	2.71 3.52	409
JFSD10	4 h	Expérimental [Fe(Htrz) <sub>2</sub> (trz)]BF <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O·0.14NP9	22.69 24.85	23.95 25.16	3.73 4.81	507
JFCE182	48 h	Expérimental [Fe(Htrz) <sub>2</sub> (trz)]BF <sub>4</sub> ·1H <sub>2</sub> O·0.03NP9	32.39 32.71	21.79 21.79	2.94 3.06	385

Tableau II.16: Analyses élémentaires et théoriques des composés synthésés avec différents temps de vieillissement

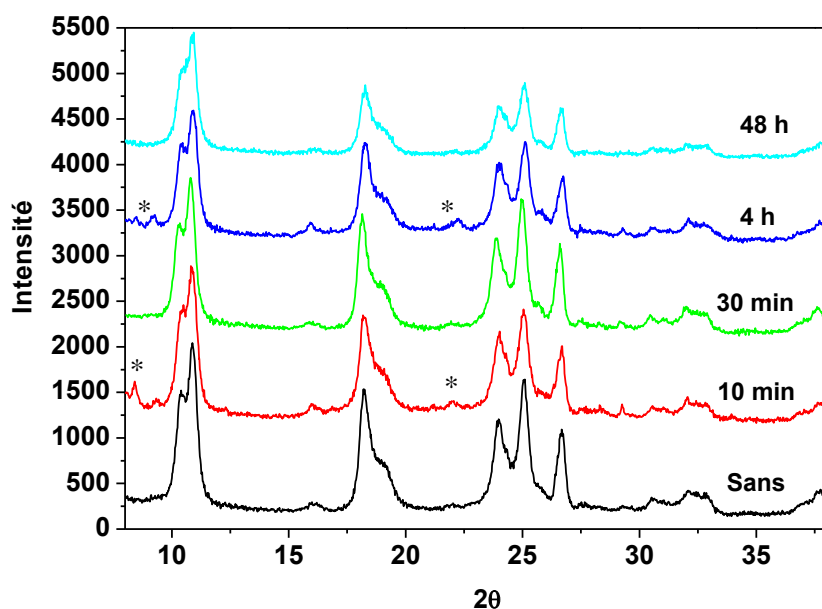


Figure II.36 : Spectres DRX des composés synthésés avec différents temps de vieillissement.

Les clichés MET des composés synthésés avec 0, 10 min, 30 min, 4h et 48 h de vieillissement ainsi que les distributions statistiques sont regroupés sur la Figure II.37. Les particules sont de forme rectangulaire et la taille des nanoparticules semble quasi-indépendante de la durée de formation des micelles. La seule notification semble se produire de 0 à 30 min de vieillissement, où nous observons une évolution de la taille des particules, allant de 90 nm à 130 nm, et une très faible augmentation de la largeur (5 nm). Néanmoins, au-delà de 30 min de vieillissement, la taille des particules reste inchangée. Ceci est également reflété par les propriétés de transition de spin des cinq matériaux qui sont similaires. Les températures  $T_{1/2\downarrow}$  et  $T_{1/2\uparrow}$  sont comprises, respectivement, entre 347 K et 350 K, et entre 366 K et 370 K. La température moyenne  $T_{1/2}$  est approximativement de 358 K et la largeur de l'hystérésis  $\Delta T$  varie de 16 à 20 K sans réelle tendance.

Partie II - Vers la compréhension de la relation entre la taille des particules et les propriétés du matériau  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$

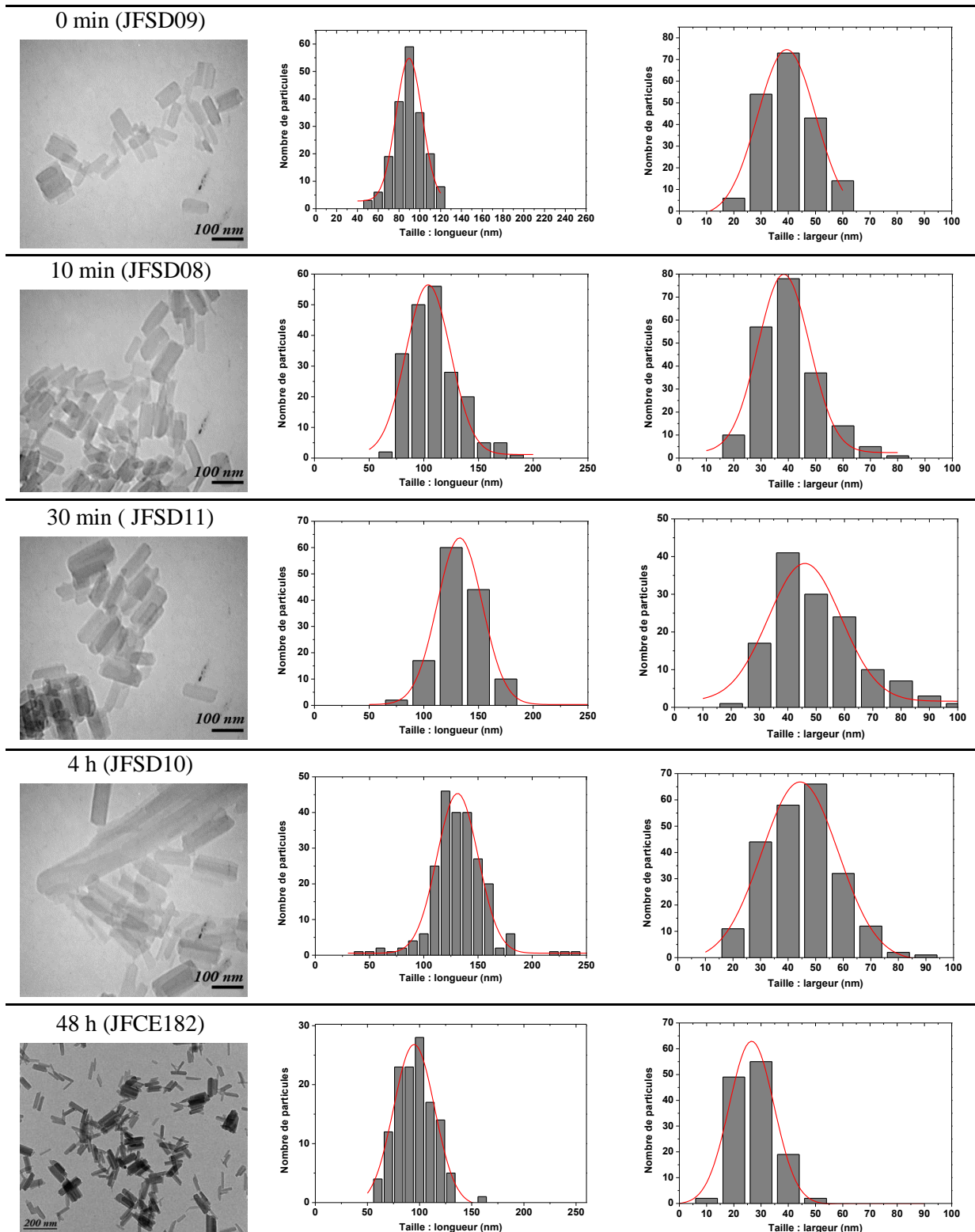


Figure II.37: Clichés MET et distributions statistiques des composés sans vieillissement et après 10 min, 30 min, 4h et 48h de vieillissement. Il est à noter que dans le cas des vieillissements de 30 min et 4h, de grosses particules ont été observées sur certains clichés MET (>500 nm).

**Partie II** - Vers la compréhension de la relation entre la taille des particules et les propriétés du matériau  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$

	$t_{\text{vieillessement}}$	Taille ( $2\sigma$ ) (nm)	$T_{1/2\downarrow}$ (K)	$T_{1/2\uparrow}$ (K)	$T_{1/2}$ (K)	$\Delta T$ (K)
<b>JFSD09</b>	0	90(25)x40(20)	350	366	358	16
<b>JFSD08</b>	10 min	105(40)x40(20)	347	366	356.5	19
<b>JFSD11</b>	30 min	130(30)x45(25)	350	370	360	20
<b>JFSD10</b>	4 h	130(40)x45(30)	350	370	360	20
<b>JFCE182</b>	48 h	95(40)x25(15)	347	366	356.5	19

Tableau II.17 : Tailles et caractéristiques de la TS des particules synthétisées à différents temps de vieillissement.

En conclusion, le temps de vieillissement entre 0 et 48 h ne permet pas de jouer sur la taille et la forme des particules. Par ailleurs, il est intéressant de constater que notre émulsion semble être stable dans le temps pendant plus de 48 h, et nous n'avons pas constaté d'agglomération des particules.

## Chapitre II.4 : Conclusion et discussion

### II.4.1. Influence des facteurs de synthèse

En conclusion de ce chapitre sur la synthèse de nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ , par synthèse micellaire, nous avons fait varier certains paramètres susceptibles de jouer sur les propriétés de l'émulsion et nous avons mesuré leur influence sur la taille, la polydispersité, la morphologie et les propriétés physiques des nanoparticules synthétisées. Les paramètres testés étaient les suivants :

- La concentration en réactifs : de 0.5 à 6 mmol de fer pour 1.6 mL d'eau.
- Le rapport eau/tensioactif : de 50 à 85 % massique en tensioactif.
- Le temps de création des micelles : de 1 à 15 min.
- Le temps de réaction : au vortex, de 30 s à 15 min ; aux ultrasons, de 30 s à 5 h ; et aux ultrasons à 50 °C, de 30 s à 7 h.
- Le type d'agitation : aux ultrasons, agitation magnétique, ou encore sans agitation.
- La température de synthèse : de 5 à 80 °C.
- Le temps de vieillissement : de 0 à 48 h.

Quand nous regardons l'ensemble des résultats, nous constatons que certains paramètres n'ont pas d'influence, d'autres ont une influence sur la taille, la forme et/ou les propriétés de transition des nanoparticules à TS. Nous avons décrit les résultats obtenus pour chacun de ces paramètres, et nous avons constaté que le temps de création des micelles et le temps de vieillissement ne permettent pas de jouer sur la taille et la forme des nanoparticules. A l'inverse, les paramètres de l'émulsion (tels que la concentration en réactif, le rapport eau/tensioactif) et ceux de l'échange micellaire (le temps de réaction, le type d'agitation et la température de synthèse) permettent de jouer sur la morphologie et la taille des particules, allant du cube vers des formes beaucoup plus anisotropes comme des aiguilles, et dont les tailles vont de 40 nm jusqu'au micron.

Au-delà de l'influence des paramètres de synthèse sur la taille et la morphologie, nous avons également observé des modifications au point de vue structural et chimique. Même si globalement les composés obtenus étaient tous isomorphes et de composition chimique proche de celle du complexe pur, certaines synthèses ont montré des différences au niveau des analyses centésimales et des diffractions des rayons X. Nous avons émis l'hypothèse que ces composés pouvaient correspondre à une autre phase et/ou avoir été pollués. Leurs diffractogrammes sur poudre sont regroupés sur la Figure II.38 en comparaison avec les analyses du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$ . Il semblerait que les composés synthétisés à 50 % et 60 % de tensioactif, ainsi qu'à 30 min de vieillissement présentent des pics supplémentaires en correspondance avec le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$ , suggérant un mélange de phases entre le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  et le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$ . Néanmoins, la mauvaise qualité cristalline des poudres ne permet pas l'obtention de diffractogrammes assez définis pour confirmer cette hypothèse. Par ailleurs, d'autres pollutions, comme le tensioactif, peuvent également être présentes sans être visibles par DRX. Des analyses chimiques complémentaires par ICP (Inductively coupled Plasma ou torche à plasma) ou micro-sonde pourraient permettre d'apporter des informations supplémentaires sur la composition chimique en dosant les quantités de Fe, B et F présentes dans l'échantillon. Malheureusement, ces analyses n'ont pu être réalisées sur les poudres citées ci-dessus en raison de la faible quantité de produit obtenu.

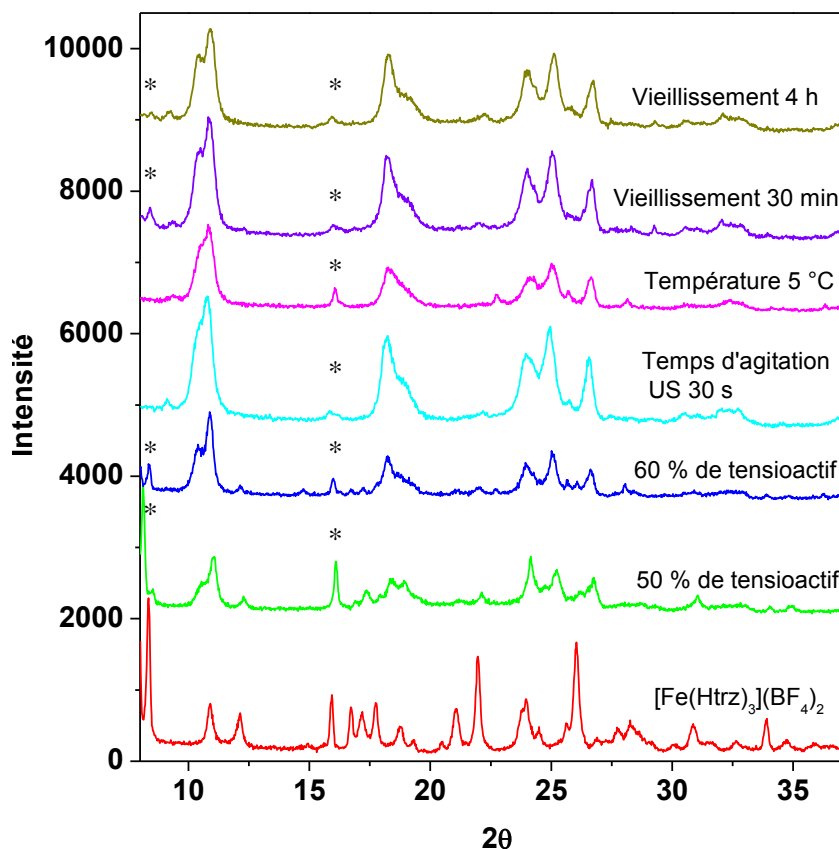


Figure II.38 : Comparaison des diffractogrammes sur poudre des complexes étudiés avec celui du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$ . Les pics additionnels par rapport au complexe  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  sont repérés par un astérisque.

Une autre différence constatée au niveau des analyses centésimales des composés est la quantité d'eau. Or, la notion de mise en forme du matériau au cours des cycles, et/ou de modification des propriétés selon l'eau contenue dans les particules est souvent rapportée dans la littérature. Si nous regardons l'ensemble de nos matériaux élaborés en faisant varier les paramètres de synthèse, en tentant de relier la quantité d'eau par molécule en fonction de la taille des particules, nous constatons que les grosses particules contiennent généralement une seule molécule d'eau alors que les petites particules en contiennent généralement trois. Si nous considérons une particule (Figure II.39), les molécules d'eau peuvent être de trois natures :

- l'eau adsorbée à la surface. De l'eau peut également être adsorbée à la surface des particules par des liaisons faibles.
- l'eau de réseau : les molécules sont liées de manière forte aux complexes via des liaisons hydrogène et font ainsi partie intégrante de la structure.
- l'eau de bout de chaîne : les molécules d'eau peuvent jouer le rôle de ligand lorsque les ions fers, se trouvant en bout de chaîne polymérique, ne sont pas complètement complexés.

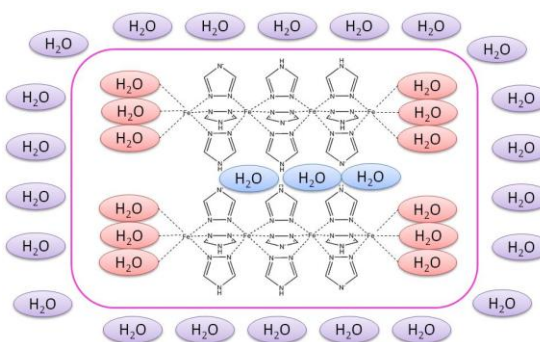


Figure II.39 : Vision schématique d'une particule de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  et des molécules d'eau : eau de réseau (en bleu), eau en tant que ligand (en rouge) et eau adsorbée à la surface de la particule (en violet).

Ces trois « sortes » d'eau ne sont pas liées de la même manière à la particule. Par exemple, l'eau adsorbée à la surface partira plus facilement que l'eau de réseau lors du chauffage. Ainsi, dans l'étude par ATG (cf. Figure II.17), la première perte d'eau observée à température ambiante peut être attribuée à l'eau en surface, tandis que celle éliminée à plus haute température correspond très certainement à de l'eau structurelle impliquée dans le réseau et/ou en bout de chaîne polymérique. Par ailleurs, lorsque la taille des particules diminue, la proportion d'eau en surface et d'eau en bout de chaîne est susceptible d'augmenter. Nous pouvons donc supposer que les petites particules contiennent moins d'eau de réseau et seront plus susceptibles de perdre de l'eau lors des traitements thermiques. Même si la TS ne semble pas être influencée par le nombre de molécules d'eau, cette différence peut avoir des conséquences sur la notion de « mise en forme » du matériau avec les cycles thermiques.

#### **II.4.2. Relation entre taille des particules et propriétés du matériau**

Le travail sur les paramètres de synthèse nous a permis d'élaborer tout un ensemble de particules pour un même matériau, le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ , aux taille, forme et propriétés différentes. Plus précisément, la gamme de particules est constituée principalement de deux formes : des petits cubes de 40 nm de côté jusqu'à 70 nm, et des particules rectangulaires de 85x35 nm à 700x185 nm. Au delà de cette modification de morphologie, les transitions sont également affectées et sont réparties sur la gamme 332 – 382 K, avec une variation de largeur d'hystérésis observée par réflectivité entre 17 et 32 K. Nous sommes donc en situation idéale pour tenter de rechercher une corrélation entre la taille, voire la morphologie, et les propriétés de TS pour le composé  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ .

La première question qui se pose pour établir une telle relation entre la taille et la propriété de transition indépendamment de leur condition de synthèse est « quelle dimension des particules utiliser pour caractériser la taille » ? Dans le cas de particules isotropes, telles que des sphères, le diamètre suffit à décrire les particules. Dans notre étude, la situation est différente. La majorité des particules obtenues sont anisotropes, de forme bâtonnet ou parallélépipédique, avec une longueur et une largeur bien distinctes. Nous pouvons donc raisonner sur la base de cinq grandeurs : la longueur, la largeur, la hauteur, la surface ou le volume. Cette question n'est pas anodine. A l'heure actuelle, de nombreuses inconnues subsistent autour de la propriété de transition de spin des matériaux polymériques à base de triazole : est-ce la longueur de la chaîne qui régit uniquement la coopérativité ? Ou est-ce que la largeur de l'hystérésis exceptionnelle de ces matériaux est due aux interactions entre les chaînes et donc dépendant de la surface ou du volume des particules ? Lorsque nous regardons les modèles émis sur la relation entre la taille des particules et les propriétés de TS, le raisonnement est souvent fait sur un ensemble de molécules en trois dimensions [42], mais il existe également des modèles à 1D [9] ou 2D [43]. Nous allons donc commencer par comparer les relations volume, surface, hauteur, largeur et longueur des particules en fonction des propriétés de transition.

L'une des difficultés première est de déterminer le volume des particules, qui impose indirectement d'estimer la hauteur des objets. De façon générale, la technique de microscopie électronique à transmission permet d'obtenir rapidement et de manière fiable des images en projection des particules. Cependant, ce type d'images en projection nous fait perdre des informations sur la hauteur, la forme et le relief des particules. Par exemple, dans le cas des formes rectangulaires telles que rencontrées dans cette étude, il est quasi impossible de discriminer s'il s'agit de cylindres, de prismes ou de pavés, comme illustré sur la Figure II.40. Une technique souvent employée dans le cas de matériaux inorganiques est la microscopie électronique en 3D, qui consiste à utiliser des images de la même particule prises sous différents angles et de les assembler pour obtenir l'image en volume. Dans le cas de nos particules, cette technique semble très difficile à mettre en œuvre à cause de la sensibilité de notre matériau au faisceau électronique.

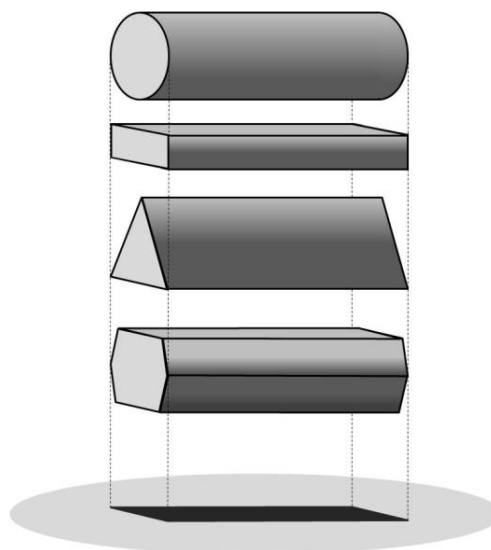


Figure II.40 : Différentes possibilités d'objets en volume pour une projection en forme de rectangle.

Au delà de cette absence de relief des images de microscopie électronique en transmission, une autre difficulté rencontrée est associée à l'étape de dépôt des particules. Il existe tout d'abord la possibilité d'une évolution des particules au cours de la mise en suspension et des ultrasons, mais cette hypothèse peut aisément être écartée en multipliant les conditions de préparation (changement de solvant, temps d'ultrasons), tel que cela a été réalisé dans notre cas (cf. Annexe 2). La principale difficulté réside en fait dans l'hétérogénéité du dépôt et le traitement de l'image par projection. A titre d'illustration est schématisée sur la Figure II.41 le cas d'une particule de type « pavé droit » définie par sa hauteur  $h$ , sa largeur  $l$  et sa longueur  $L$  (avec  $L > l > h$ ) positionnée sur une grille MET, respectivement sur sa surface la plus grande, sur sa surface moyenne, sur sa surface la plus petite et sur une arête.

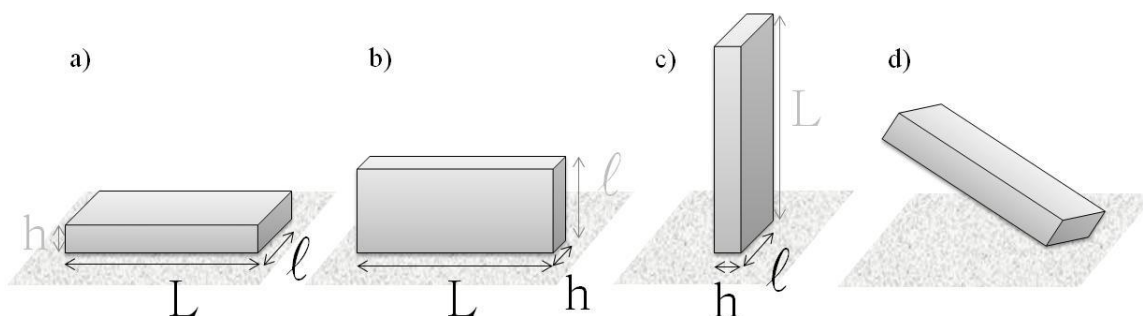


Figure II.41 : Particule de type pavé positionnée sur (a) sa surface la plus grande, (b) sa surface moyenne, (c) sa surface la plus petite et (d) sur une arête.

La conséquence première de cet effet est que la distribution statistique englobe l'ensemble de ces positionnements. Ainsi, pour une particule avec des caractéristiques bien distinctes entre sa longueur, sa largeur et sa hauteur, si nous négligeons en première hypothèse le cas des particules déposées sur l'une des arêtes (Figure II.41d), l'enveloppe globale de la distribution en taille peut être raisonnablement subdivisée en trois sous-parties, faisant idéalement apparaître les diverses

orientations et projections (Figure II.42a). Le poids respectif des diverses enveloppes est quant à lui, corrélé à la probabilité d'observer l'objet dans cette position. A titre d'exemple, pour une particule de type « pavé » définie par une hauteur très faible, la distribution statistique reliée à la probabilité de retrouver un objet placé sur la tranche (Figure II.41c) sera très faible en amplitude, voire inexistant : le positionnement selon la Figure II.41a sera privilégié comparé aux positionnements b et c. Dans ce cas, la distribution statistique se résumera principalement en deux enveloppes associées respectivement à la largeur (en faible distance) et à la longueur (en forte distance), comme illustré sur la Figure II.42b. Si nous poursuivons cette idée, dans le cas d'une particule caractérisée par  $h$ ,  $l$  et  $L$  proches, la distribution statistique résultante est anticipée très large (Figure II.42c), et tout chimiste désireux d'améliorer la dispersité se heurtera à un échec étant donné que cette distribution en tailles n'est pas corrélée aux facteurs de synthèse mais à la technique d'observation. Il convient en conséquence d'être toujours prudent quant à l'interprétation d'une distribution statistique.

Au regard de ces divers éléments nous comprenons aisément qu'il n'est pas facile d'estimer la hauteur d'une particule par microscopie électronique à transmission. Ceci est d'autant plus évident, si nous considérons des particules de type « pavé » caractérisées par une hauteur et une largeur très proches. Dans un tel cas, les deux enveloppes distinctes ( $h < l$ , cas de la Figure II.42a) se combinent en une large distribution ( $h \approx l < L$ , cas de la Figure II.42d), pouvant être interprétée comme un mauvais contrôle des paramètres de synthèse. Il est donc impératif de combiner l'analyse des images de microscopie électronique avec d'autres techniques afin de déterminer le volume des particules et lever l'incertitude sur la forme des objets et leur hauteur.

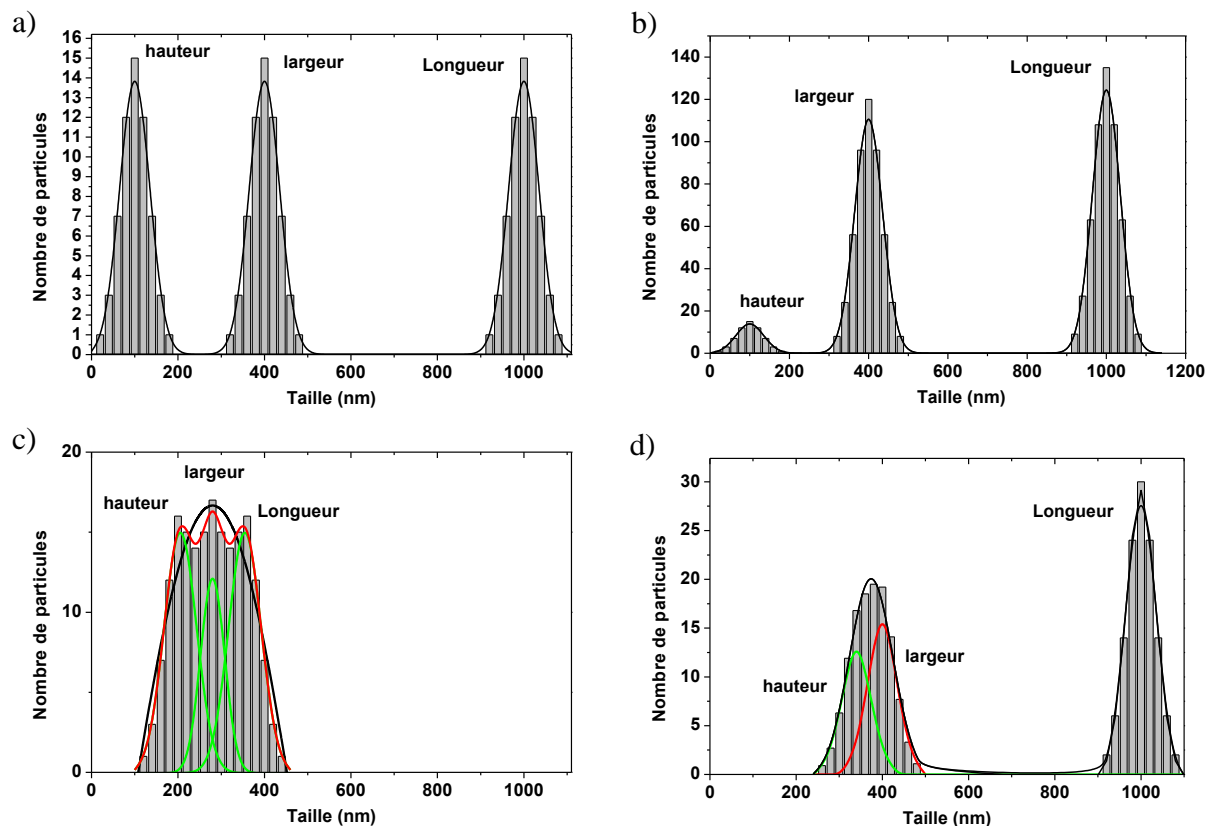


Figure II.42 : Distributions statistiques correspondant à trois hypothèses : a) particules rectangulaires  $h < l < L$  qui se positionnent de manière équiprobable sur l'une des trois faces. (b) Particules rectangulaires  $h < l < L$  dont la probabilité de dépôt sur la plus petite face est très faible. (c) Particules rectangulaires  $h = 200 \approx l = 280 \approx L = 360$  qui se positionnent de manière équiprobable sur l'une des trois faces. (d) Particules rectangulaires avec une hauteur et une largeur du même ordre de grandeur  $h = 340 \approx l = 400 < L$  et qui ont plus de probabilité d'être déposées sur leur face la plus importante.



La technique que nous avons retenue pour caractériser l'épaisseur des particules est la microscopie à force atomique (AFM). Le principe général repose sur l'interaction entre l'échantillon et une pointe montée sur un micro-levier. La pointe balaie (scanne) la surface à sonder, et sa hauteur s'adapte à la surface selon un paramètre de rétroaction. Sur la base de cette hauteur, l'image de la surface est reconstituée. Les mesures par AFM dans le cadre de ce travail ont été réalisées à l'IPCMS de Strasbourg par le Dr. Victor Da Costa, en collaboration avec l'équipe du Pr. Bernard Doudin.

Nous avons préparé des plaques de mica sur lesquelles ont été dispersées des particules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  d'environ 600 nm de long, afin de mesurer la hauteur, la largeur et la longueur des particules et de les comparer avec les valeurs obtenues en microscopie. La Figure II.43 est un exemple d'image AFM obtenue sur nos particules. Nous y distinguons des bâtonnets de l'ordre du  $\mu\text{m}$  en longueur, et d'environ 400 nm de hauteur. Un grand nombre de particules sont collées les unes aux autres, empêchant toute estimation de la hauteur. Afin de limiter ce phénomène d'agrégation, nous avons diminué la quantité de particules mises en suspension et augmenté le temps d'ultrasons ; à savoir typiquement moins d'un microgramme dans 2 à 3 mL d'éthanol et 15 minutes d'ultrasons. Le mélange est ensuite laissé pendant quelques minutes au repos et après décantation une goutte à la surface de la solution (supposée contenir la plus faible proportion d'agrégats) est déposée.

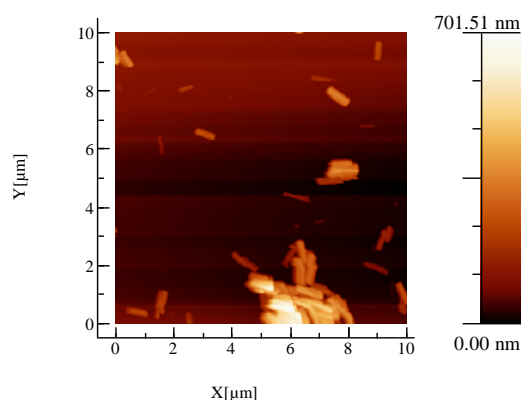


Figure II.43 : Représentation typique du profil de hauteur par AFM d'un substrat recouvert de nanoparticules à transition de spin. Les bâtonnets que nous distinguons sont les nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ , synthétisées pendant 1 h à 50 °C à l'aide d'un bain à ultrasons (JFSD27).

La Figure II.44 présente le cas d'un dépôt contenant des zones où les particules sont suffisamment éloignées les unes des autres pour permettre une bonne estimation de la hauteur. Pour chacune des particules, nous avons étudié le profil de coupe par AFM afin d'estimer les dimensions des objets. Au regard de ces profils, il est quelque peu évident que la particule 1 (Figure II.44b) semble en réalité constituée de plusieurs particules collées les unes ou autres sur leur longueur, comme préalablement indiqué par MET. La particule 2 semble, à l'opposé, correspondre à une entité unique. En fait, quelque soit l'état d'agrégation de ces particules, il reste globalement possible de mesurer la hauteur et la longueur, la seule incertitude étant sur la largeur de ces particules. L'ensemble des caractéristiques de ces particules sont regroupées dans le Tableau II.18.

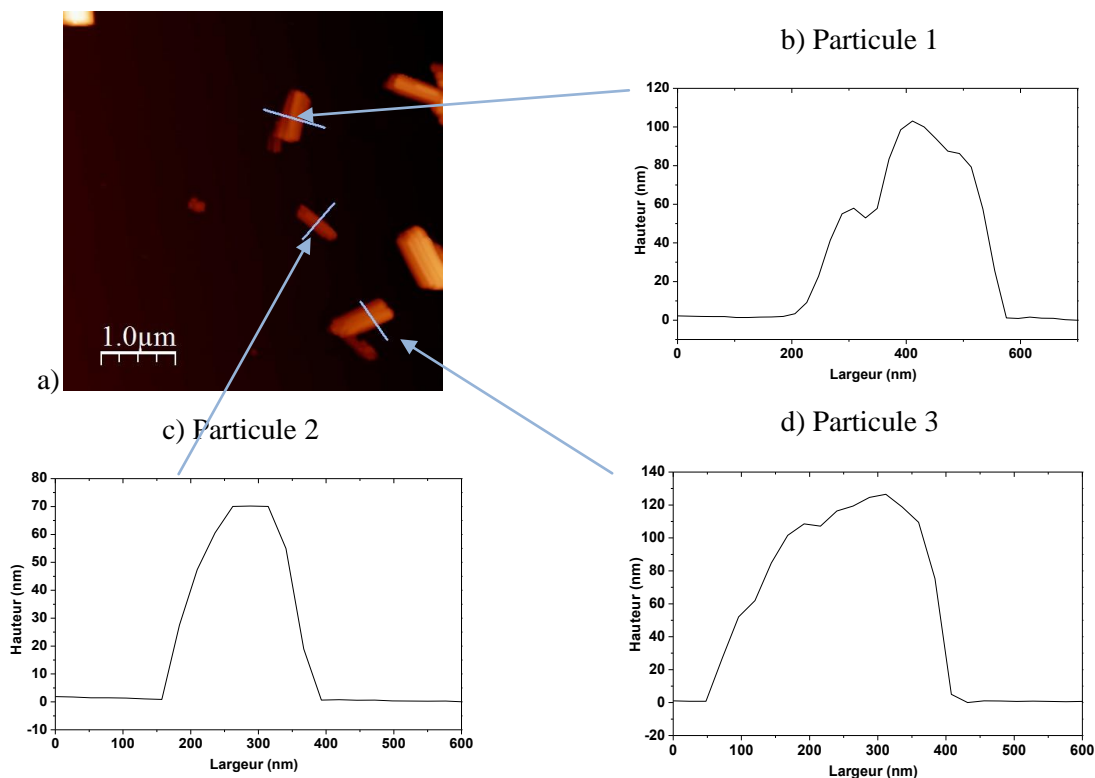


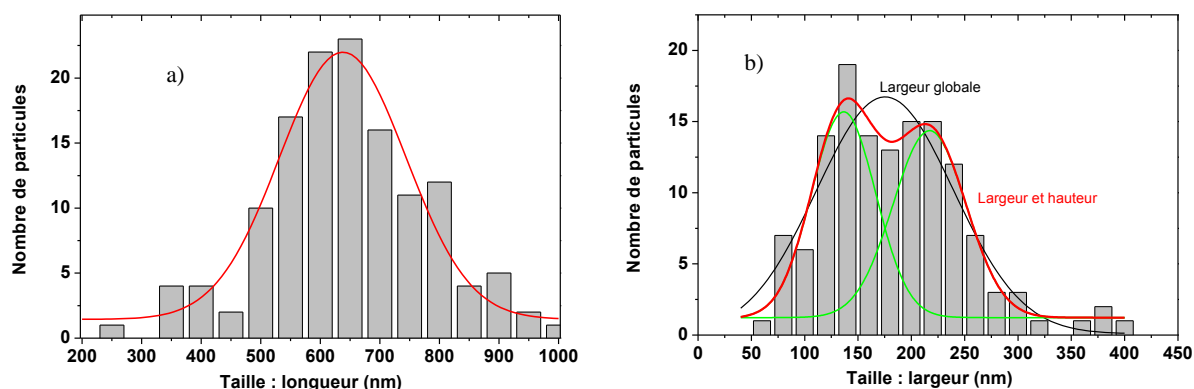
Figure II.44 : (a) Microscopie AFM de nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  déposées sur un substrat (image réelle). Profil de coupe de trois de ces particules (b,c,d).

Particule	Longueur	Largeur	Hauteur
1	600	300	50 et 90
2	600	200	70
3	800	300	110

Tableau II.18: Longueur, largeur et hauteur de trois nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  imagées Figure II.44.

Ces trois exemples sont représentatifs de l'échantillon (JFSD27) dont la distribution statistique estimée par MET est rappelée sur la Figure II.45. Les longueurs des particules estimées par AFM (600 - 800 nm) sont cohérentes avec celles estimées en MET (distribution centrée autour de 650 nm). En ce qui concerne maintenant la largeur et la hauteur des particules, il est beaucoup plus difficile d'interpréter la distribution des particules mesurée par MET.

- Les hauteurs trouvées par AFM (entre 50 et 110 nm) ne sont pas, ou peu, représentées dans la distribution statistique (Figure II.45b enveloppe noire). La première hypothèse est que les particules se comportent un peu comme des feuillets, et il est statistiquement plus stable de les trouver sur leur face la plus large, et non sur la tranche. Dans ce cas, la distribution statistique de la Figure II.45b reflète directement l'hétérogénéité de la largeur des objets synthésés, et le traitement s'effectue avec une seule enveloppe Gaussienne.
- La deuxième hypothèse est que la distribution statistique de la Figure II.45b englobe les deux enveloppes de la hauteur et de la largeur. Poursuivant cette idée, nous avons réalisé une analyse avec deux distributions statistiques gaussiennes respectivement centrés à 135 nm et 215 nm (Figure II.45b enveloppes vertes). La description globale (courbe en rouge) obtenue est en très bon accord avec les données expérimentales.



En résumé de ce travail, nous voyons qu'il est très difficile de déterminer systématiquement les hauteurs et formes des objets. En combinant les techniques AFM et MET, nous avons estimé les hauteurs d'une dizaine de particules. Il est toutefois quasi-impossible d'en établir une distribution statistique. Nous pouvons simplement affirmer que dans tous les cas, la hauteur des particules est inférieure ou égale à leur largeur, et que ces valeurs sont donc soit absentes des distributions statistiques (si toutes les particules sont posées sur la face la plus large), soit comprises dans la distribution statistique des largeurs, ce qui a pour conséquence l'élargissement de cette dernière. Dans la suite du raisonnement, nous avons considéré que la hauteur des particules est du même ordre de grandeur que la largeur, tel qu'illustré dans l'exemple de la Figure II.45, et une approximation du volume a donc été possible.

Si nous traçons maintenant l'évolution des températures de transition en fonction du volume, de la surface, de la largeur, et de la longueur, nous obtenons les graphes présentés Figure II.46. Une rapide comparaison de ces quatre graphes, nous indique que les tendances décrites sont globalement semblables, à savoir une diminution des températures de transition en fonction de la grandeur. Ceci est cohérent puisque la surface et le volume des particules découlent des grandeurs largeur et longueur.

Afin de déterminer quelle grandeur, de la longueur ou de la largeur, est la plus représentative du matériau, il convient d'examiner l'état de surface des particules. Sur la Figure II.44a nous constatons que les objets semblent « hachurés », comme constitués de plusieurs bâtonnets ou plusieurs feuillettes agglomérés les uns aux autres. Cette caractéristique a également été observée en MEB, tel qu'illustré sur la Figure II.47a, où des stries dans le sens de la longueur des particules peuvent être distinguées. Nous constatons grâce à cette image, que les particules ne sont pas de forme parallélépipédique ou bâtonnets, mais qu'elles sont constituées d'une assemblée de particules ayant la forme de fibres ou de feuillettes. La plus petite dimension de ces fibres/feuillettes est de l'ordre de 50-70 nm. Par contre, la longueur semble être celle de l'objet final mesurée préalablement par MET et AFM. Ces deux observations nous renseignent un peu plus sur la morphologie des particules : il ne s'agit pas de particules uniques comme des monocristaux, mais plutôt des assemblées de particules anisotropes s'assemblant les unes aux autres, comme imagé sur la Figure II.47b.

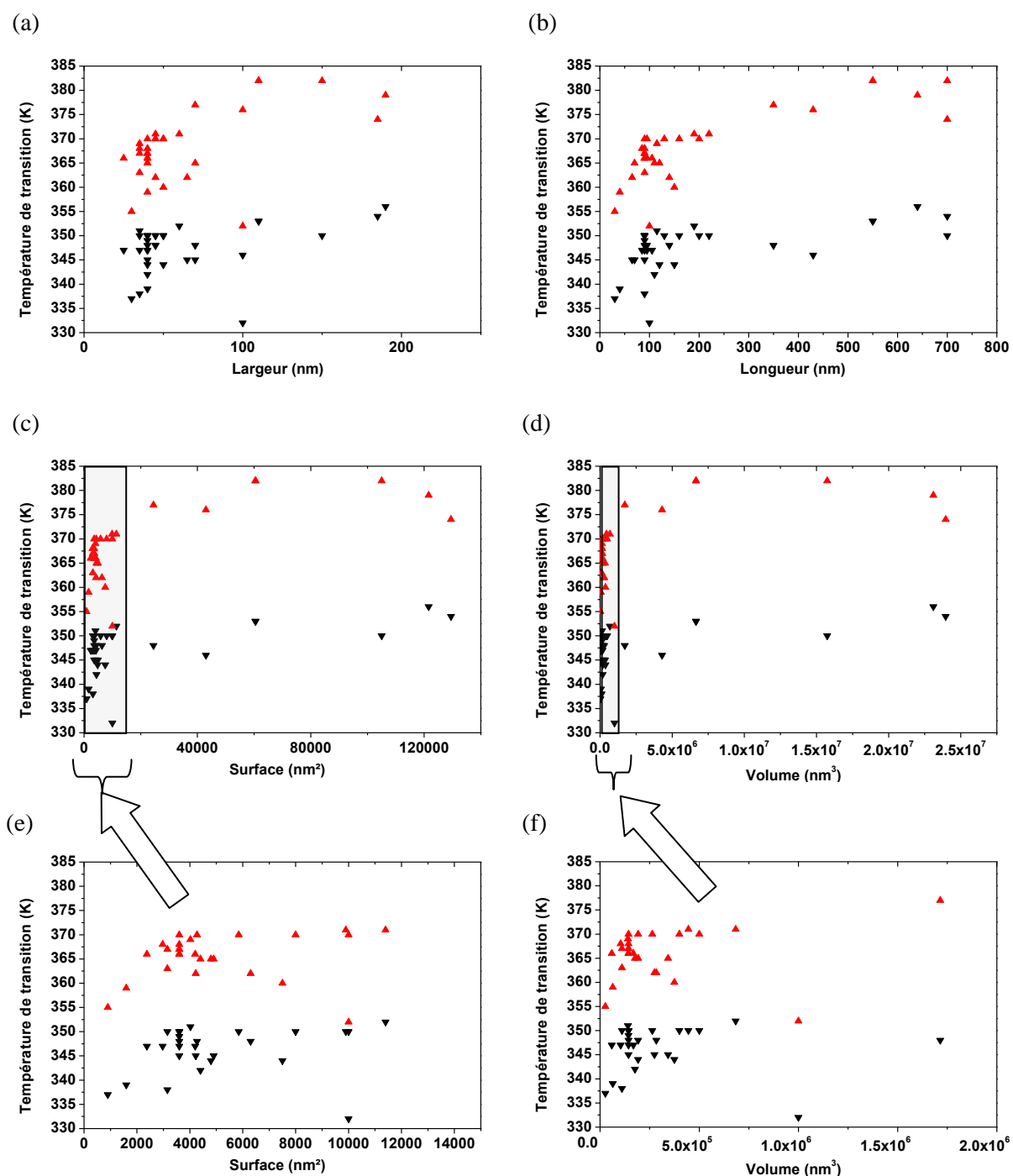


Figure II.46 : Evolution des caractéristiques  $T_{1/2\uparrow}$  ( $\blacktriangle$ ) et  $T_{1/2\downarrow}$  ( $\blacktriangledown$ ) de la transition de spin des particules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  synthétisées dans cette partie selon (a) leur largeur, (b) leur longueur, (c) leur surface et (d) leur volume. Zoom des particules de faible surface (e) et faible volume (f).

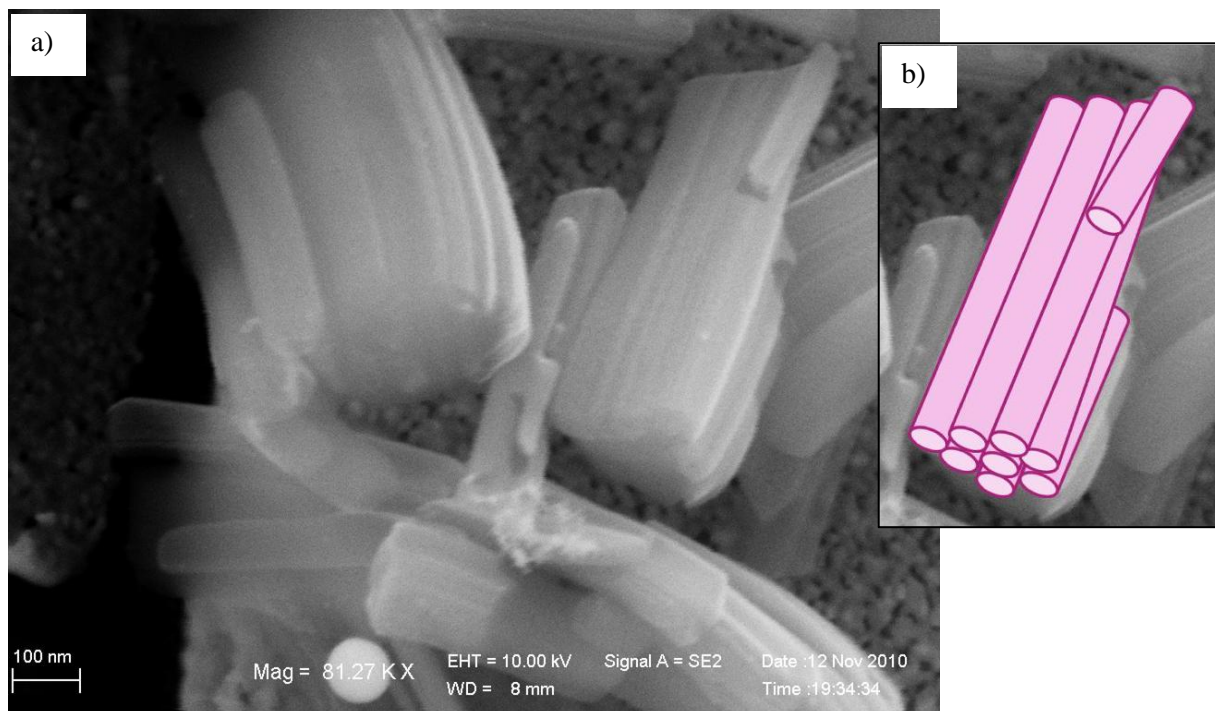


Figure II.47 : a) Cliché MEB de nanoparticules  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  (JFSD27, échantillon étudié en AFM). b) Vision schématique des fibres constituant les bâtonnets.

Il est donc impossible de généraliser et de conclure, si les particules vues en MET sont uniques ou constituées d'un agglomérat de multi-feuillets et/ ou de multi-filaments. Néanmoins, nous pouvons émettre l'hypothèse que les largeurs mesurées ne sont pas celles de particules « uniques » et ne constituent donc pas une grandeur permettant de relier la propriété physique à la coopérativité de la transition de spin. Nous constatons en revanche une augmentation de la longueur des particules est concomitante à la largeur. Ainsi, le calcul du rapport longueur/largeur de l'ensemble des particules, est compris entre 1 (pour les particules les plus petites aux formes carrées) et 5 au maximum (pour les entités les plus grandes). Il semble donc exister un lien entre la longueur des particules et la largeur de l'ensemble, comme si la stabilisation des particules nécessite une certaine agglomération. En ce qui concerne maintenant la différenciation de fibres et/ou de feuillets au sein des nanoparticules, la technique AFM, moins agressive que la MET suggère la présence de petites fibres. Toutefois, de futures expériences sont nécessaires. En particulier, un réglage du microscope électronique en transmission pour rendre le faisceau moins agressif ainsi qu'une plus grande attention aux fragments de petite dimension devrait permettre de confirmer et/ou infirmer cette observation. Quoiqu'il en soit, à l'état de notre réflexion, la dimension caractéristique semble être la longueur des nano-objets.

La Figure II.48 compare l'ensemble des températures de transition de spin (en montée et descente de température) en fonction de la longueur des particules. Nous constatons aisément une tendance, visualisée par la courbe en trait plein, d'une augmentation non linéaire des températures de transition de spin avec la longueur des particules.

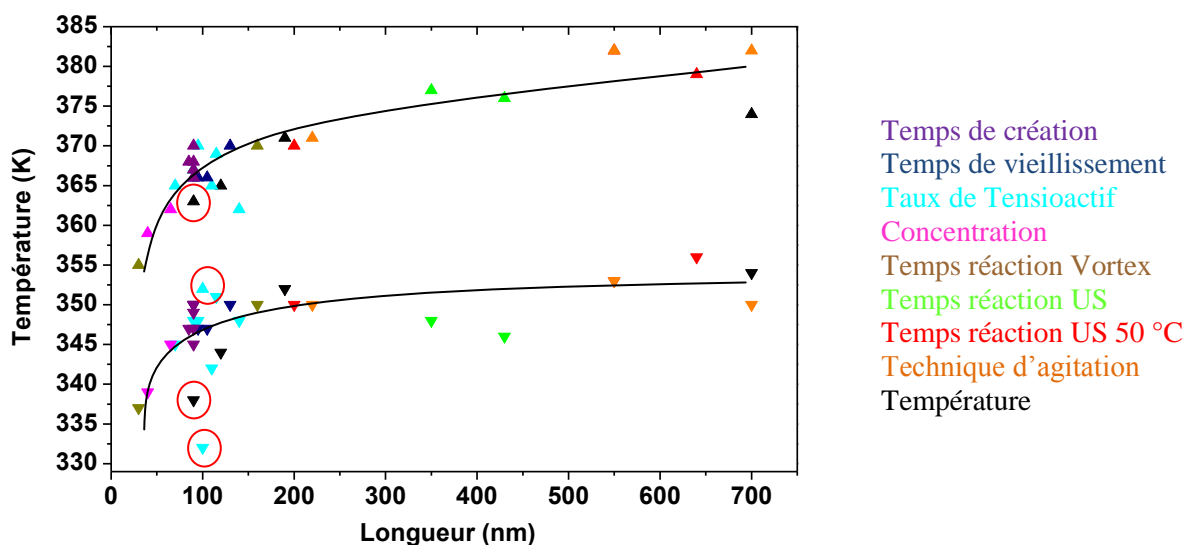


Figure II.48 : Evolution des températures caractéristiques  $T_{1/2}\uparrow$  (▲) et  $T_{1/2}\downarrow$  (▼) de la transition de spin des particules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  en fonction de leur longueur, synthétisés selon les différents paramètres.

Si nous regardons finement la tendance de la Figure II.48, nous constatons que certains points s'en écartent sensiblement. Il s'agit en réalité de deux matériaux correspondants aux synthèses à 50 % de tensioactif et celle à 5 °C. Les analyses centésimales et l'étude des spectres DRX des complexes à 50 % et 5 °C avaient démontré d'ors et déjà leur singularité, à savoir par exemple des analyses CHN fortement éloignées des valeurs attendues pour un composé pur et la présence de nouveaux pics sur leur spectre DRX. Si nous retirons ces points du graphe (Figure II.49), l'ensemble donné indique clairement la tendance d'une diminution des températures de TS et de l'hystérésis avec la réduction de la taille.

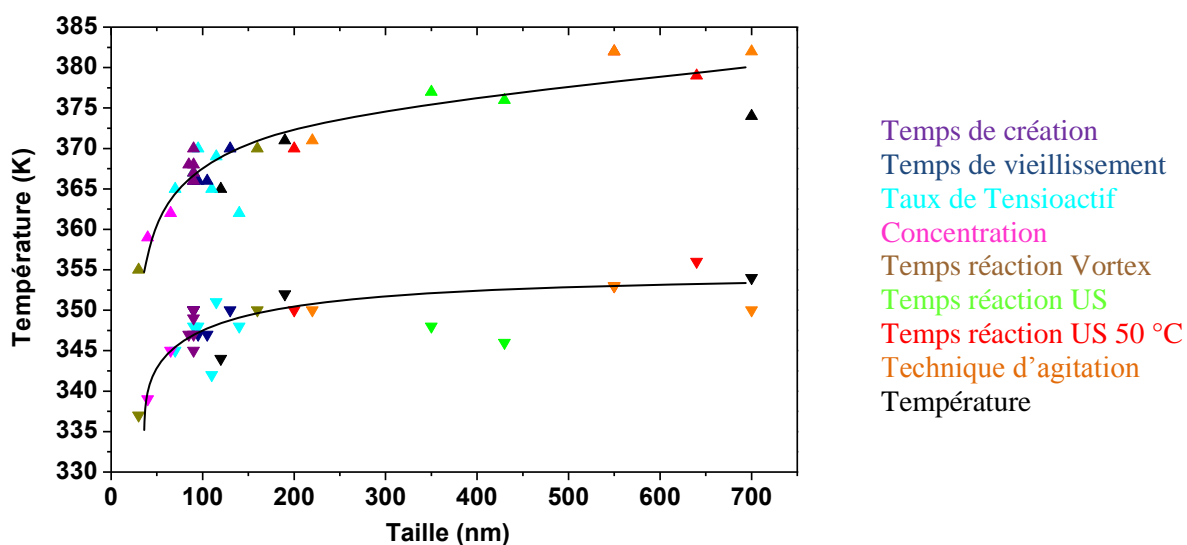


Figure II.49 : Evolution des températures caractéristiques  $T_{1/2}\uparrow$  (▲) et  $T_{1/2}\downarrow$  (▼) de la transition de spin des particules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  en fonction de leur longueur, synthétisés selon les différents paramètres, en éliminant les points aberrants.

### II.4.3. Taille des domaines cristallins

Dans la partie expérimentale, nous avons indiqué que l'analyse des DRX permettait d'obtenir des informations sur la taille des domaines cristallins. A titre d'indication, la Figure II.50 compare le spectre DRX utilisé par Urakawa et coll. [8] pour déterminer la structure du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ , dont la TS est située entre 340 et 380 K, à ceux des composés **1a** (transitant entre 340 et 380 K) et **1b** (transitant entre 325 et 345 K) décrits par Michalowicz et coll. [6]. Nous constatons que ces diffractogrammes sont assez semblables. A titre de comparaison, la Figure II.51 collecte les spectres DRX de six échantillons synthétisés dans ce mémoire, de tailles et de formes variées. Nous constatons que certains de ces spectres sont mieux définis, synonyme d'une meilleure cristallinité. Si nous considérons que le complexe étudié est un polymère de coordination de type chaîne 1D, la longueur des particules est très certainement reliée à la longueur des chaînes, et peut-être également à la taille du domaine cristallin. Poursuivant cette idée, nous allons comparer les tailles des domaines de particules de différentes longueurs, indépendamment de leurs conditions de synthèse.

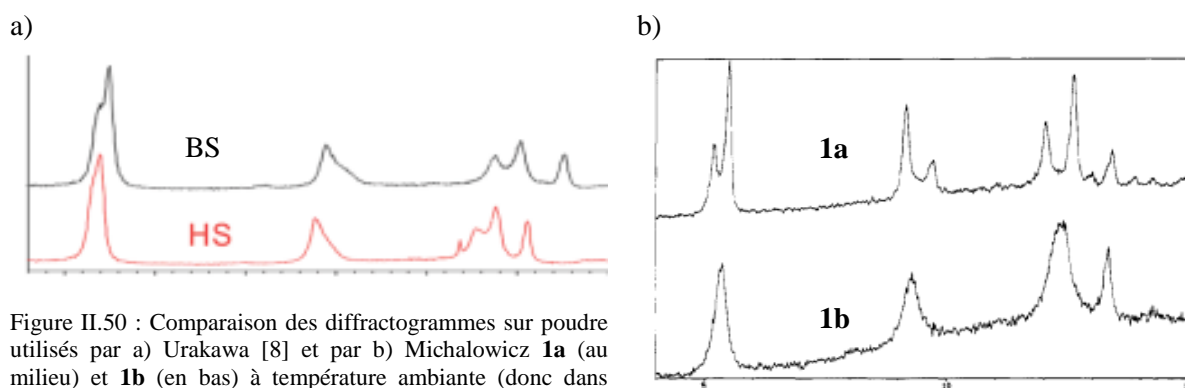


Figure II.50 : Comparaison des diffractogrammes sur poudre utilisés par a) Urakawa [8] et par b) Michalowicz **1a** (au milieu) et **1b** (en bas) à température ambiante (donc dans l'état BS) [6].

Une analyse fine des données de la Figure II.51 révèle un affinement des pics de Bragg lorsque la taille des particules augmente. Or, il existe une relation entre la taille des particules et la largeur des pics : plus les pics sont fins, plus les domaines sont grands. Pour estimer la taille des domaines cristallins, nous avons utilisé la formule de Scherrer. Il s'agit d'une approximation permettant de déterminer la taille des domaines dans le cas de domaines isotropes. Il est quelque peu évident que la plupart de nos particules de forme rectangulaire sont anisotropes et il peut donc être supposé que les domaines sont également anisotropes. Cependant, en première hypothèse, nous avons décidé d'utiliser cette approximation pour collecter le cas échéant quelques informations sur l'existence d'une corrélation entre la taille des particules, la taille des domaines et les propriétés physiques.

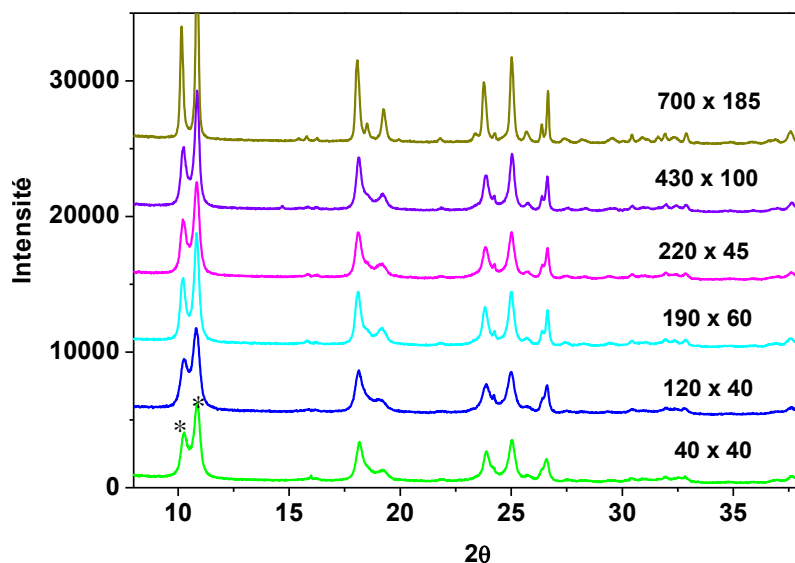


Figure II.51 : Comparaison des diffractogrammes sur poudre obtenus à température ambiante pour des nanoparticules de tailles différentes.

La formule de Scherrer utilisée sur les deux premiers pics (repérés par une étoile sur la Figure II.51) est la suivante :

$$\langle L \rangle = \frac{\lambda}{\frac{(\beta_{obs} - \beta_{ins})\pi * \cos(2\theta/2)}{180}}$$

Où  $\langle L \rangle$  est la taille apparente de la cristallite en projection,  $\lambda$  est la longueur d'onde de la source utilisée ( $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ ),  $2\theta$  est la position du pic,  $\beta_{obs}$  correspond à la largeur intégrale du pic et  $\beta_{ins}$  est le facteur fonction de l'instrument de mesure ( $\beta_{ins} = 0.039$ ). Le diamètre du domaine sphérique correspondant à la projection de la cristallite de taille  $L$  est donné par  $\text{Diamètre} = 4 * \langle L \rangle / 3$ . Le Tableau II.19 collecte l'ensemble des caractéristiques relatives aux six matériaux sélectionnés. Nous observons tout d'abord une tendance dans l'évolution de la taille des domaines, qui se fait en concomitance avec l'augmentation de la taille des particules. Ensuite, nous constatons que le diamètre moyen des domaines estimés par la formule de Scherrer est toujours inférieur à la taille, aussi bien longueur que largeur, des particules. Il n'y a donc pas d'aberration à l'utilisation de cette approximation. Maintenant, si nous reprenons la Figure II.47, nous avons signalé pour l'étude des particules de  $200 \times 700 \text{ nm}$  la présence de fibres (Figure II.47b), dont le diamètre a été estimé à  $40\text{-}80 \text{ nm}$ . Il est intéressant de constater que ce diamètre est de l'ordre de grandeur de la taille des domaines estimés à partir des DRX.

	$T_{1/2\downarrow}$	$T_{1/2\uparrow}$	$\Delta T$	Larg.	Long.	Pic 1			Pic 2			Moy.	Dia.
	K	K	K	nm	nm	$\beta_{obs}$	$2\theta$	$L/\text{\AA}$	$\beta_{obs}$	$2\theta$	$L/\text{\AA}$	(nm)	(nm)
JFCE204	354	374	20	185	700	0.217	10.165	499	0.197	10.855	560	<b>52.9</b>	<b>71</b>
JFSD25	346	376	30	100	430	0.457	10.258	212	0.356	10.846	279	<b>24.6</b>	<b>33</b>
JFCE195	350	371	21	45	220	0.463	10.253	209	0.425	10.830	230	<b>21.9</b>	<b>29</b>
JFCE197	352	371	19	60	190	0.416	10.226	235	0.396	10.829	248	<b>24.2</b>	<b>32</b>
JFCE203	344	365	21	40	120	0.534	10.284	179	0.487	10.817	198	<b>18.8</b>	<b>25</b>
JFCE168	340	359	19	40	40	0.513	10.293	187	0.459	10.850	211	<b>19.9</b>	<b>27</b>

Tableau II.19 : Taille des cristallites ( $L$ ) pour six matériaux synthétisés avec des conditions expérimentales différentes. Les valeurs moyennes correspondent à la moyenne des valeurs trouvées grâce à la formule de Scherrer sur les deux premiers pics repérés par une étoile sur la Figure II.51.



En suivant ce raisonnement, nous pouvons émettre deux hypothèses :

- En raison de l'approximation utilisée, les tailles de domaine obtenues sont des valeurs moyennes sur l'échantillon constitué d'un grand nombre de micro-cristallites. Nous pouvons supposer que les fibres sont les domaines cristallins selon la Figure II.52a.
- Nous pouvons également imaginer que les fibres observées sont constituées d'un assemblage de domaines cohérents (Figure II.52b), comme cela a déjà été observé dans les matériaux inorganiques tels que le  $\text{CeO}_2$  [44].

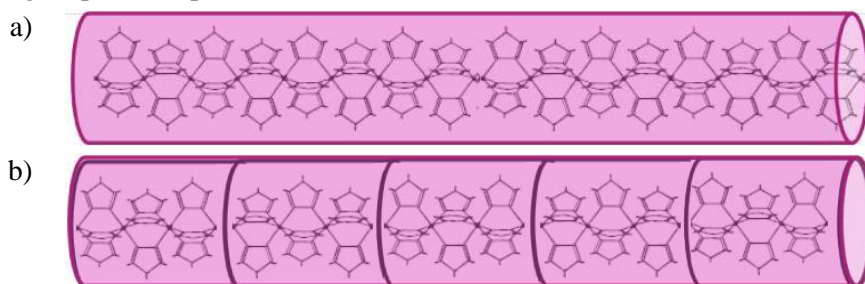


Figure II.52 : Visions schématiques de la structure au sein d'une fibre. La longueur de la fibre observée correspond à : a) la longueur des chaînes polymériques qui constituent le domaine, ou b) à la somme des longueurs de plusieurs domaines cohérents.

Ces raisonnements ne sont que des hypothèses, et des études structurales plus approfondies sont nécessaires pour statuer sur l'origine de la morphologie anisotrope observée sur les particules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ . Une étude est actuellement en cours avec Arnaud Grosjean et Philippe Guionneau de l'ICMCB afin d'approfondir cet aspect. L'un des enjeux est de déterminer la taille des domaines de manière précise à l'aide des paramètres de maille et en s'adaptant à l'anisotropie possible des domaines. Les résultats préliminaires obtenus sont en parfaite concordance avec l'approximation faite par la formule de Scherrer. La tendance qui consiste en une augmentation de la taille des domaines avec la taille des particules est bien confirmée. Par ailleurs, les premières structures obtenues à partir d'une analyse DRX sur poudre confortent les hypothèses structurales utilisées tout au long de ce manuscrit. Signalons également que la première structure sur cristal d'un complexe à base de triazole vient d'être obtenue [45].

#### **II.4.4. Coopérativité et taille des particules**

Dans la partie I de ce manuscrit, nous avons décrit les différentes tendances observées lors de la réduction de taille selon les matériaux et les modes de synthèse. Rappelons que Forestier et coll. [29,31] avaient observé une tendance similaire sur les nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ , à savoir une diminution de l'hystérésis avec la réduction de taille, et une disparition du caractère hystérétique pour les particules de 30 nm. En revanche, Coronado et coll. [10,11] avaient observé une transition entre 340 et 380 K pour les nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  de 11 nm. Il semble donc clairement exister une différence de comportement entre ces deux matériaux.

En faisant varier les paramètres de synthèse, nous avons obtenu dans cette partie II une trentaine d'échantillons du complexe  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ , comme en attestent les analyses élémentaires et les DRX, de tailles et de forme différentes allant de 30 nm jusqu'au micromètre. L'ensemble de ces particules a permis d'établir une tendance qui montre une diminution de la température de transition et de l'hystérésis avec la réduction de la taille des particules. Si maintenant nous ajoutons à ces données, les valeurs correspondantes aux nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  décrites par Coronado et coll. [10,11] à cet ensemble de matériaux, nous constatons que le modèle ne s'applique pas (Figure II.53). Diverses hypothèses peuvent expliquer une telle divergence.

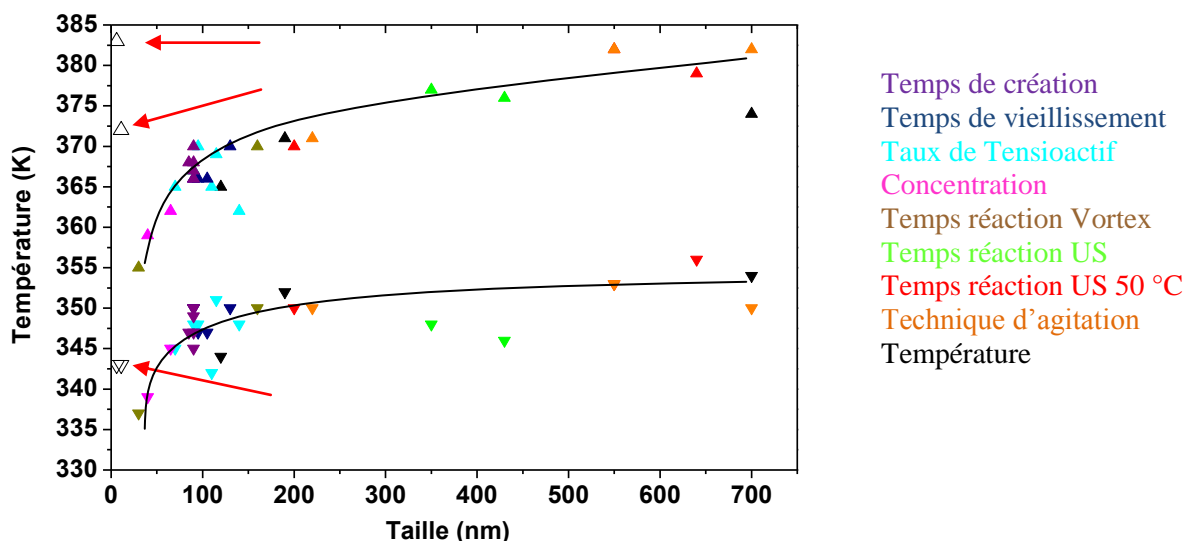


Figure II.53 : Evolution des températures caractéristiques de la transition de spin  $T_{1/2}\uparrow$  (▲) et  $T_{1/2}\downarrow$  (▼) des particules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  selon leur longueur. Les triangles blancs ( $\nabla$   $\Delta$ ) correspondent aux particules de 6 et 11 nm issues de la littérature [10,11].

- La première hypothèse est que nous comparons deux matériaux différents. En effet, les nanoparticules synthétisées dans l'AOT ne sont pas décrites chimiquement ou structuralement (pas d'analyses élémentaires quantitatives ou de DRX disponibles dans les articles). Nous sommes peut-être en train de comparer deux matériaux différents, ce qui expliquerait pourquoi nous n'obtenons pas le même comportement avec la réduction de taille.

- La deuxième hypothèse, dans le cas où les matériaux comparés sont semblables, provient de l'observation de la TS. Rappelons tout d'abord que par définition, une hystérésis est observée parce que la durée de vie des états métastables est supérieure à la durée d'observation. Lors d'expériences de type FORC (First Order Reversal Curves), en collaboration avec le Groupe d'Etude de la Matière Condensée à Versailles, nous avons en effet observé des effets cinétiques quand la taille des particules diminue. A ce titre, la Figure II.54 compare les effets cinétiques observés sur des nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  de tailles différentes. Sur le cycle stabilisé, nous avons réalisé des cinétiques de 1 h à différentes températures. Pour les « grosses » particules (Figure II.54a), la TS observée à 0.34 K/min est identique à celle prenant en compte les effets cinétiques. En revanche, dans le cas des petites particules (Figure II.54b), nous observons des effets cinétiques importants. L'hystérésis extrapolée à l'issue des effets cinétiques enregistrés à différentes températures est différente de celle mesurée à une vitesse de scan 0.34K/min (en bleu). Il se peut donc que selon la technique de caractérisation employée et selon la vitesse de scan, la transition de spin observée est différente pour ces petites particules.

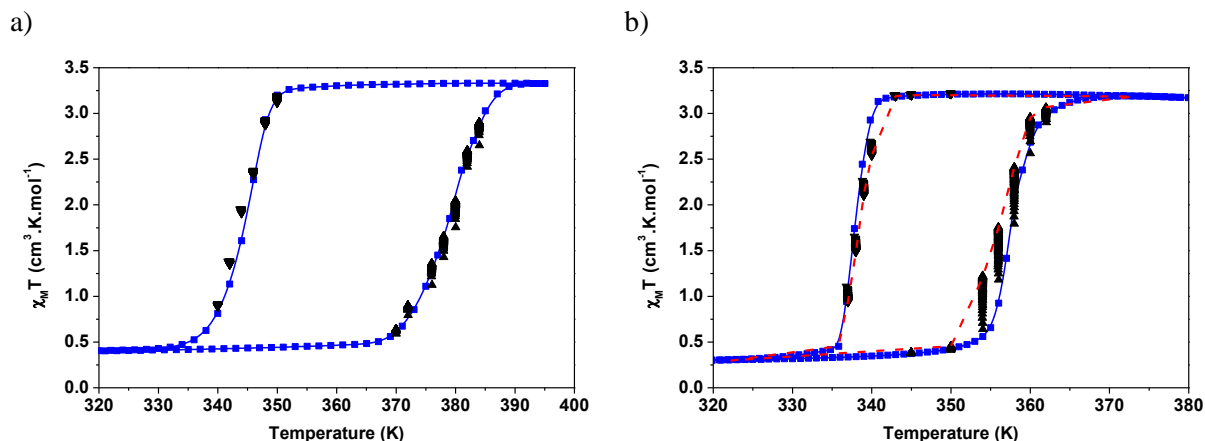


Figure II.54 : Comparaison des hystérésis pour des particules de tailles différentes : (a) 620 x 175 nm et (b) 45 x 20 nm. En bleu, la vitesse de scan est de 0.34K/min. Les symboles ▼ et ▲ correspondent aux cinétiques de 1 h.

Cette dépendance de l'hystérésis a également été mentionnée par Volatron et coll. [46] sur des nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$  (Figure II.55). Au regard de ces travaux, il peut être soupçonné que des particules de 6 nm et 11 nm décrites par Coronado, soient plus sensibles à ces effets cinétiques et que l'hystérésis observée entre 340 et 380 K soit apparente. Il conviendrait de réaliser des études FORC approfondies de façon à bien démontrer l'absence d'effets cinétiques et la présence de l'hystérésis quelque soit la vitesse de scan. Un exemple typique des études FORC est présenté sur la Figure II.56, où des cycles majeurs sont réalisés. De telles expériences permettent par ailleurs de collecter de nombreuses informations sur les mécanismes de TS impliqués au sein des nanoparticules. De telles études ont déjà été menées sur les nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  [47], et d'autres sont actuellement en cours sur les nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ .

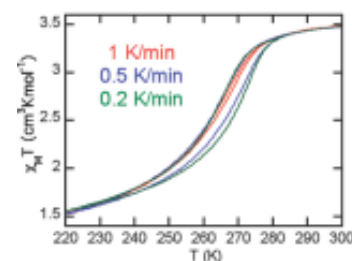


Figure II.55 : Transition de spin observée à différentes vitesses de scan pour des nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$  [46].

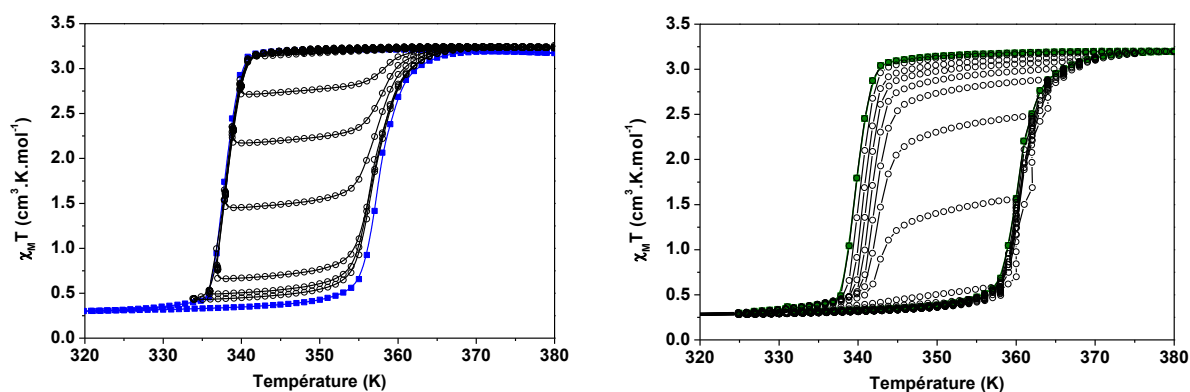


Figure II.56 : Deux exemples de cycles majeurs dans l'hystérésis sur les nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  de 45 x 20 nm.

- La troisième hypothèse est l'influence de l'environnement. A ce titre, rappelons que dans le cas des particules de 6 et 11 nm de Coronado, la TS a été mesurée sur des particules intégrées dans une matrice de tensioactif AOT. Il peut donc être soupçonné qu'à l'échelle des nanoparticules, l'énergie associée à l'expansion du volume entre BS et HS soit fortement affectée par la rigidité de la matrice environnante. Ceci pourrait expliquer l'élargissement de l'hystérésis décrite. A cet égard, nous avons tenté diverses expériences d'insertion de nanoparticules dans une matrice époxy. Le matériau que nous avons sélectionné pour ces expériences correspond au cubes/sphères de 40 x 40 nm (obtenu à l'aide de la concentration multipliée par trois). Ce travail a été réalisé à l'IMS de Bordeaux, dans le cadre du GIS AMA (Advanced Material in Aquitaine) et l'action COMET (COmmutation Moléculaire Et Traitement de l'information).

Notre première tentative a consisté à mélanger la poudre de nanoparticules dans une résine type époxy, habituellement utilisée pour le dépôt de couches épaisses par sérigraphie de composites à base d'époxy et de particules inorganiques. Après évaporation du solvant à l'étuve à 120 °C, nous avons mesuré les propriétés de transition. La comparaison des résultats obtenus avant et après insertion (Figure II.57a) indique l'absence d'influence de l'époxy sur la transition thermique. Cependant, nous avons constaté que la résine utilisée était très visqueuse, et qu'il était difficile de disperser uniformément la poudre de nanoparticules. En conséquence, un certain nombre d'agglomérats sont conservés au sein de la matrice et l'influence de la matrice sur les particules est très fortement diminuée (Figure II.57c).

Afin de pallier ce problème, nous avons réalisé une deuxième série d'expériences. Les nanoparticules ont été préalablement dispersées dans un solvant compatible avec la résine époxy, le méthanol. Pour cela, nous avons préalablement vérifié que la mise en suspension dans le méthanol puis son évaporation, n'influait pas la TS (cf. Tableau II.20). Nous avons ensuite mélangé la suspension méthanolique de nanoparticules à la résine époxy. La répartition des particules dans la matrice a été cette fois bien homogène (Figure II.57d). Après évaporation du solvant, nous avons mesuré par réflectivité les propriétés de transition du mélange époxy/nanoparticules. Les résultats présentés sur la Figure II.57c indiquent clairement une augmentation de la largeur de l'hystérésis, passant d'une hystérésis de 20 K à une hystérésis de 43 K, située entre 323 et 366 K.

L'observation d'un élargissement de l'hystérésis est un résultat très intéressant qu'il convient de compléter par de plus amples travaux pour comprendre l'influence d'une matrice sur les particules à transition de spin, par exemple en changeant de matrice. Malheureusement, dans le cadre de ce mémoire, les quantités de nanoparticules obtenues pour chaque synthèse, et consacrées à l'ensemble des caractérisations menées, n'ont pas permis l'étude systématique de la mise en suspension dans une matrice. Ce travail est actuellement mené dans le cadre d'un projet soutenu par l'université de Bordeaux I en collaboration avec l'IMS, l'ICMCB et le LCPO.

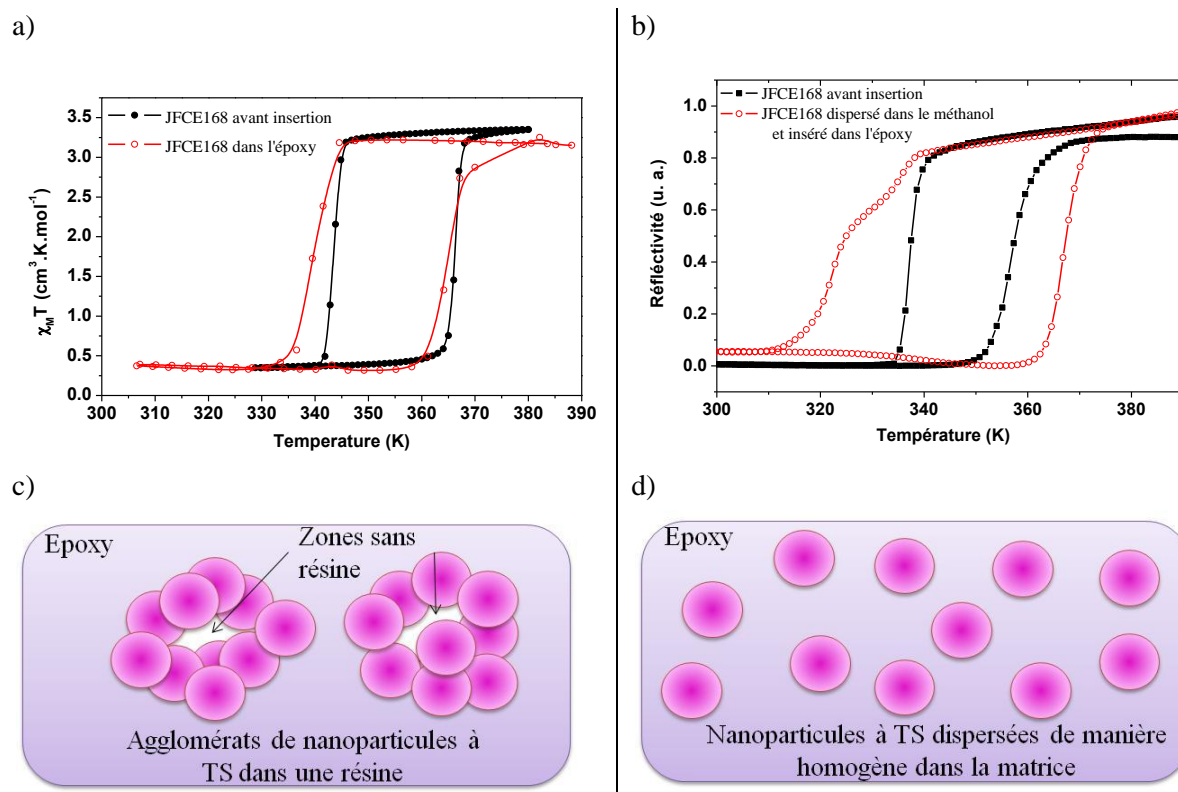


Figure II.57 : (a) Magnétisme du produit JFCE68 pur et après plusieurs cycles (noir), et inséré dans l'époxy sans dispersion (rouge). (b) Réflectivité du produit JFCE168 pur (noir) et dispersé dans un mélange méthanol/époxy (rouge). Toutes les caractérisations ont été réalisées sur les produits après évaporation des solvants. (c) Vision schématique de la dispersion des particules dans la résine époxy sans dispersion préalable. (d) Schéma des particules insérées dans l'époxy à l'aide de la dispersion préalable dans le méthanol.

Type de synthèse	Réflectivité				Magnétisme			
	$T_{1/2\downarrow}$ (K)	$T_{1/2\uparrow}$ (K)	$T_{1/2}$ (K)	$\Delta T$ (K)	$T_{1/2\downarrow}$ (K)	$T_{1/2\uparrow}$ (K)	$T_{1/2}$ (K)	$\Delta T$ (K)
JFCE168 avant insertion (Synthèse C°x3)	339	359	349	20	342	365	353.5	23
					339	360	349.5	21
JFCE168 dispersé dans l'époxy					339	365	352	26
JFCE168 dispersé dans le méthanol et passé aux US.	343	366	354.5	23				
JFCE1684 dispersé dans un mélange méthanol/époxy.	323	366	344.5	43				

Tableau II.20 : Caractéristiques des TS mesurées sur le matériau JFCE168 et sur ce même matériau englobé dans diverses matrices.

En résumé de cette discussion, il est clair que la relation entre la taille et les propriétés de TS des nanoparticules à transition de spin n'est ni générale à tous les complexes, ni évidente au regard de l'influence du mode de synthèse. A l'aide de l'ensemble des nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  synthétisées, nous avons pu déterminer une tendance concernant les propriétés de la transition de spin en fonction de la longueur des particules pour ce complexe, que nous avons argumenté à l'aide de caractérisations plus approfondies.

Néanmoins, des questions concernant le rôle de l'émulsion dans la synthèse des nanoparticules restent sans réponses. Compte-tenu de la forme anisotrope des particules, l'émulsion joue-t-elle vraiment un rôle de « gabarit ». Dans la prochaine partie, nous allons voir si les paramètres ici utilisés pour jouer sur la taille et la forme des particules lors de la synthèse micellaire peuvent être généralisés à trois autres matériaux de la famille des triazoles caractérisés par un ligand différent et des propriétés de TS différentes.

## Bibliographie

- 1) J. Kröber, J.-P. Audière, R. Claude, E. Codjovi, O. Kahn, J. G. Haasnoot, F. Grolière, C. Jay, A. Bousseksou, J. Linarès, F. Varret, A. Gonthier-Vassal, *Chem. Mat.* **1994**, *6*, 1404.
- 2) J. G. Haasnoot, G. Vos, W. L. Groeneveld, *Z. Naturforsch* **1977**, *32b*, 1421.
- 3) O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Adv. Mat.* **1992**, *4*, 718.
- 4) K. Sugiyarto, H. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **1994**, *47*, 263.
- 5) L. G. Lavrenova, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, I. M. Oglezneva, S. V. Larionov, *Koordinatsionnaya Khimiya* **1990**, *16*, 654.
- 6) A. Michalowicz, J. Moscovici, B. Ducourant, D. Cracco, O. Kahn, *Chem. Mat.* **1995**, *7*, 1833.
- 7) M. Verelst, L. Sommier, P. Lecante, A. Mosset, O. Kahn, *Chem. Mat.* **1998**, *10*, 980.
- 8) A. Urakawa, W. Van Beek, M. Monrabal-Capilla, J. R. Galán-Mascarós, L. Palin, M. Milanesio, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 1323.
- 9) C. Cantin, J. Kliava, A. Marbeuf, D. Mikailitchenko, *Eur. Phys. J. B* **1999**, *12*, 525.
- 10) E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, M. Monrabal-Capilla, J. García-Martínez, P. Pardo-Ibáñez, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1359.
- 11) J. R. Galán-Mascarós, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, M. Monrabal-Capilla, E. Pinilla-Cienfuegos, M. Ceolin, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5706.
- 12) P. M. Zélis, G. A. Pasquevich, F. H. Sánchez, A. Veiga, M. Ceolin, A. F. Cabrera, E. Coronado-Miralles, M. Monrabal-Capilla, J. R. Galan-Mascaros, *J. Phys.: Conf. Ser.* **2010**, *217*, 012017.
- 13) S. Titos-Padilla, J. M. Herrera, X.-W. Chen, J. J. Delgado, E. Colacio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3290.
- 14) C. Faulmann, J. Chahine, I. Malfant, D. de Caro, B. Cormary, L. Valade, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2480.
- 15) F. Leal-Calderon, V. Schmitt, J. Bibette, *Emulsion Science: Basic Principles*, Springer, **2007**.
- 16) A. K. Ganguli, A. Ganguly, S. Vaidya, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 474.
- 17) J. Eastoe, B. Warne, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **1996**, *1*, 800.
- 18) M. A. Lopez-Quintela, *Current opinion in colloid & interface science* **2003**, *8*, 137.
- 19) J. Eastoe, M. J. Hollamby, L. Hudson, *Advances in Colloid and Interface Science* **2006**, *128-130*, 5-15.
- 20) I. Capek, *Advances in Colloid and Interface Science* **2004**, *110*, 49.
- 21) A. Filankembo, S. Giorgio, I. Lisiecki, M. Pileni, *J. Phys. Chem. B.* **2003**, *107*, 7492.
- 22) D.E. Zhang, X.M. Ni, H.G. Zheng, Y. Li, X.J. Zhang, Z.P. Yang, *Mater. Lett.* **2005**, *59*, 2011.
- 23) F. Rauscher, P. Veit, K. Sundmacher, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2005**, *254*, 183.
- 24) K. Kimijima, T. Sugimoto, *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, *286*, 520-525.
- 25) R.P. Bagwe, K.C. Khilar, *Langmuir* **1997**, *13*, 6432.
- 26) C.L. Kitchens, M.C. McLeod, C.B. Roberts, *J. Phys. Chem. B.* **2003**, *107*, 11331
- 27) J. P. Cason, M. E. Miller, J. B. Thompson, C. B. Roberts, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2297.
- 28) M. A. López-Quintela, C. Tojo, M. C. Blanco, L. García Rio, J. R. Leis, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2004**, *9*, 264.
- 29) T. Forestier, A. Kaiba, S. Pechev, D. Denux, P. Guionneau, C. Etrillard, N. Daro, E. Freysz, J.-F. Létard, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6122.
- 30) T. Forestier, S. Mornet, N. Daro, T. Nishihara, S.-I. Mouri, K. Tanaka, O. Fouché, E. Freysz, J.-F. Létard, *Chem. Commun.* **2008**, 4327.
- 31) T. Forestier, *Synthèse de nanoparticules à transition de spin en milieu confiné*, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, **2008**.
- 32) C. Mabile, F. Leal-Calderon, J. Bibette, V. Schmitt, *EPL (Europhysics Letters)* **2003**, *61*, 708.
- 33) M. P. Pileni, *Nature mat.* **2003**, *2*, 145.
- 34) I. Lisiecki, M. P. Pileni, *Langmuir* **2003**, *19*, 9486.
- 35) M. Maillard, S. Giorgio, M.-P. Pileni, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 2466.
- 36) J. Eastoe, S. Stebbing, J. Dalton, R. K. Heenan, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1996**, *119*, 123.
- 37) J.-L. Lemyre, A. M. Ritcey, *Chem. Mat.* **2005**, *17*, 3040.

- 38) V. Schmitt, C. Cattalet, F. Leal-Calderon, *Langmuir* **2004**, *20*, 46.
- 39) I. M. Lifshitz, V. Slyozov, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1961**, *19*, 35.
- 40) J. A. Marqusee, J. Ross, *The Journal of Chemical Physics* **1984**, *80*, 536.
- 41) P. Taylor, *Advances in Colloid and Interface Science* **1998**, *75*, 107.
- 42) A. Dobrinescu, C. Enachescu, A. Stancu, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2009**, *321*, 4132.
- 43) A. Muraoka, K. Boukheddaden, J. Linares, F. Varret, *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 054119.
- 44) C. Feral-Martin, *Influence de la morphologie d'oxydes à base de cérium sur les relations (micro)structures/propriétés*, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, **2010**.
- 45) A. Grosjean, N. Daro, B. Kauffmann, A. Kaiba, J.-F. Létard, P. Guionneau, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12382.
- 46) F. Volatron, L. Catala, E. Rivière, A. Gloter, O. Stéphan, T. Mallah, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6584.
- 47) A. Rotaru, F. Varret, A. Gindulescu, J. Linares, A. Stancu, J. F. Létard, T. Forestier, C. Etrillard, *European Physical Journal B-Condensed Matter* **2011**, *84*, 439.





**Partie III - SYNTHÈSE MICELLAIRE DE NANOPARTICULES À BASE DE 4-AMINO-1,2,4-  
TRIAZOLE**

## Chapitre III.1 : Une sélection de trois complexes à base de 4-amino-1,2,4 triazole

Dans la partie précédente, nous avons observé qu'une réduction de la taille des particules du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  s'accompagnait d'un déplacement de la transition de spin vers les basses températures et d'une légère réduction de la largeur de l'hystérésis. Nous avons également démontré l'influence de certains paramètres de synthèse (comme la concentration, la température, le temps de réaction ou encore la technique d'agitation) sur la taille et la morphologie des particules.

L'objet de cette troisième partie est de déterminer si ces mêmes conclusions peuvent être généralisées aux autres complexes de la famille des triazoles. Pour cela, nous avons sélectionné trois matériaux, à base du ligand 4-amino-1,2,4 triazole : le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ , le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$  et le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ .

La première raison de ce choix est qu'à l'échelle macroscopique, ces trois matériaux transitent à des températures différentes : en dessous de la température ambiante, autour de la température ambiante et au dessus de la température ambiante. Ils présentent par ailleurs des hystérésis de largeur différente, synonyme de différents degrés de coopérativité. Enfin, tout comme le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ , ces complexes présentent un thermochromisme entre leur état Bas Spin rose et leur état Haut Spin blanc, accompagné d'un changement de volume et de propriétés magnétiques.

La deuxième raison est que les complexes  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ ,  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$  et  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ , sont également des polymères de coordination. De plus, même si les structures cristallines de ces trois composés n'ont à ce jour pas été déterminées, leur structure supposée est formée de chaînes polymériques 1D où chaque ion fer est ponté par six ligands triazoles bidentates tout comme le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ . L'une des différences toutefois est que la coopérativité du complexe  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  est très certainement associée à la nature 3D des interactions intra et inter-chaînes corrélées à la présence de l'anion triazolate. Tandis que dans la famille  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{X}_2$  (avec  $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$  et  $\text{BF}_4$ ), les interactions associées à la coopérativité sont attendues essentiellement intra-chaînes.

La dernière raison de notre choix est en relation avec le protocole de synthèse. Bien que ces trois complexes présentent des propriétés physiques différentes, leur synthèse diffère uniquement par le sel de fer, et il peut donc être anticipé, en première approximation, que le comportement en environnement micellaire soit proche. Le ligand (4-amino-1,2,4-triazole) et les sels métalliques  $\text{Fe}(\text{Br})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{Cl})_2$  et  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$  sont, de plus, particulièrement bien solubles dans l'eau et commercialement disponibles sous forme solide. Cette similitude entre les divers composés doit être toutefois nuancée.

Nous pouvons donc escompter par l'étude de ces trois matériaux approfondir la compréhension des mécanismes de formation des particules et voir si le lien taille/propriété est généralisable à ces matériaux de la famille des triazoles. Nous commencerons cette partie avec un rappel des propriétés de TS des complexes fluorés, bromés et chlorés à l'échelle macroscopique, ainsi qu'une présentation des quelques travaux associés à l'échelle nanométrique.

### III.1.1. Description des complexes

#### III.1.1. a. Faible hystérésis à basse température : $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2 \cdot nH_2O$

Le complexe  $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$  a été sélectionné pour sa ressemblance chimique avec le  $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ . Ces deux complexes ont en effet le même contre-ion et leur protocole de synthèse est identique, à la différence près du ligand. Néanmoins, leurs propriétés de transition de spin sont totalement différentes. Le complexe  $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$  a été décrit pour la première fois en 1990 par Lavrenova et coll. [1], puis il a été étudié par Kahn et coll. [2] en 1992. Ce complexe présente une transition graduelle entre 248 K et 255 K (Figure III.1b) [2] ou entre 307 et 335 K selon le mode de synthèse [1]. Ce complexe  $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$  présente la température de transition la plus basse des trois complexes étudiés dans cette partie III. Il possède également l'hystérésis la plus étroite et la plus graduelle des trois complexes, caractéristique d'une faible coopérativité. Selon les publications, ce complexe est hydraté ou non d'une molécule d'eau [3].

A ce jour, le seul exemple de nanoparticules de  $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$  a été rapporté par synthèse micellaire dans la thèse de Forestier [4]. Il s'agit de particules sphériques d'environ 200 nm de diamètre (Figure III.1b) qui présentent une TS décalée de 25 K vers les basses températures comparée à celle du composé macroscopique synthétisé de manière traditionnelle par mélange de réactifs ; à savoir sans environnement micellaire (Figure III.1c). Il semble donc que la réduction de la taille, pour des objets qui restent relativement « gros », entraîne un déplacement de la TS vers les basses températures sans réelle modification de la largeur de l'hystérésis.

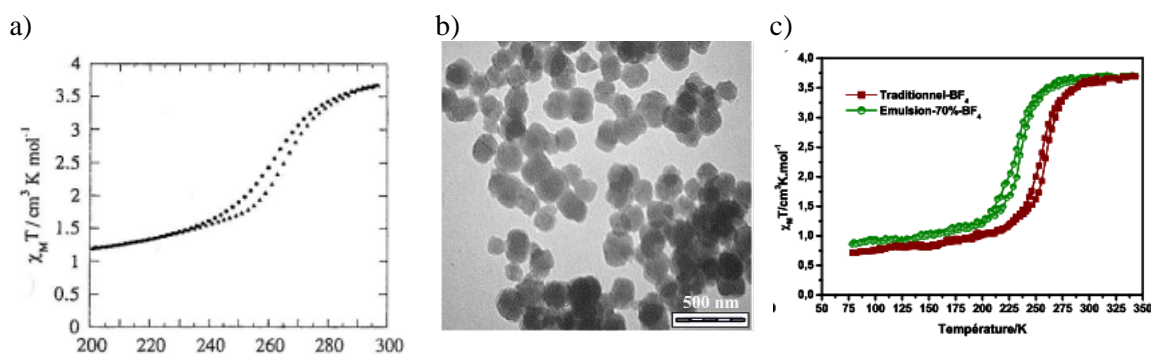


Figure III.1 : a) Evolution du produit  $\chi_M T$  en fonction de la température pour le complexe traditionnel  $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$  [2]. b) Images MET des nanoparticules obtenues à 70 % de tensioactif du complexe  $[Fe(NH_2trz)_3](BF_4)_2$  [4]. c) Comparaison des propriétés magnétiques du composé macroscopique (rouge) et des nanoparticules de 200 nm environ (vert) [4].

#### III.1.1. b. Hystérésis autour de la température ambiante : $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2 \cdot nH_2O$

Le deuxième complexe étudié est le  $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2 \cdot nH_2O$ , il possède une TS abrupte avec une hystérésis aux alentours de la température ambiante. Il a été rapporté pour la première fois en 1990 par Lavrenova et coll. [1] hydraté d'une molécule d'eau ainsi que la forme déshydratée. La forme hydratée présente une transition entre 284 et 302 K avec une hystérésis  $\Delta T$  de 18 K. La forme déshydratée présente quant à elle une transition à plus haute température entre 302 et 312 K et une hystérésis de 8 K.

En 2002, Berezovskii et coll. [5] ont de nouveau décrit le complexe déshydraté. Ces auteurs ont cependant rapporté des températures de transition aux environs de 318 et 328 K (Figure III.2), ce qui suggère l'existence de différentes phases selon le mode de synthèse. Malheureusement à ce jour, aucun diffractogramme sur poudre ou structure n'a été décrit. Il est donc impossible de savoir s'il s'agit d'une même phase, et si ces matériaux sont comparables.

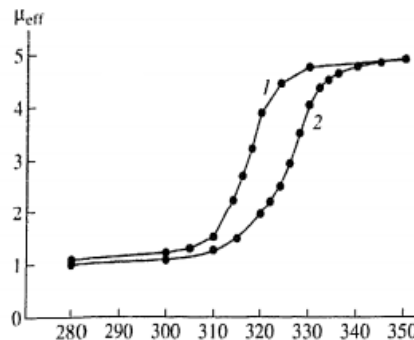


Figure III.2 : Dépendance en température de  $\mu_{\text{eff}}$  (en magnéton Bohr) du  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{Br}_2$  selon Berezovskii.[ 5]

En ce qui concerne maintenant l'influence de la taille des particules sur les propriétés du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , comme indiqué précédemment dans la partie I, Forestier et coll. [4,6,7] ont décrit l'élaboration de nanoparticules du complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  hydraté de trois molécules d'eau en jouant sur le taux de tensioactif en environnement micellaire Ifralan/eau. Ces auteurs ont élaboré une série de nanoparticules sphériques et démontré que la réduction de taille des particules entraînait une diminution de l'hystérésis avec à 30 nm, une disparition du caractère hystérétique de la transition (Figure III.3).

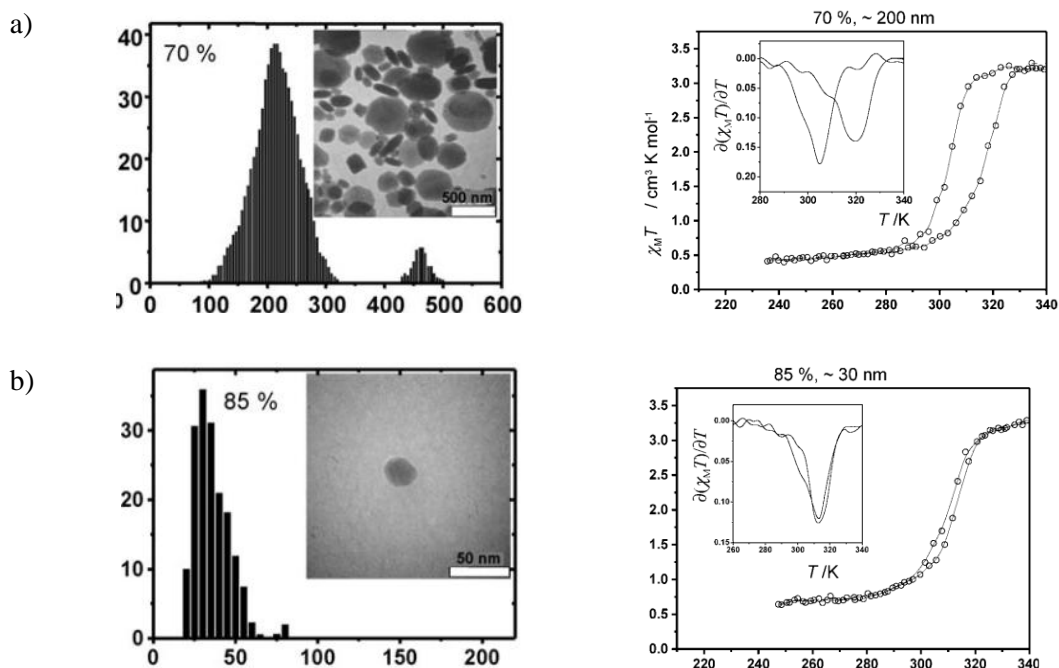


Figure III.3 : Exemples de nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  synthétisées à l'aide du système micellaire eau/Ifralan en variant le rapport molaire eau/Ifralan. Clichés MET, distribution statistique et produit magnétique en fonction de la température de nanoparticules a) d'environ 200 nm et b) d'environ 30 nm [4,6,7].

A partir des DRX sur poudre, les auteurs ont également estimé la taille des domaines cristallins et l'ont comparé à la taille des particules (Tableau III.1). Les auteurs concluent que la taille des domaines cohérents reste quasi identique, et que la diminution de la coopérativité mesurée par analyses optique et magnétique ne semble pas liée à la taille des domaines, mais plutôt au nombre de domaines par particules. Notons que cette observation est différente de celle que nous avons réalisée sur le complexe  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ .

Pourcentage de tensioactif	Taille des particules (MET) / nm	Taille apparente de domaine (L) / nm	Diamètre moyen du domaine cohérent (2R) / nm	Nombre moyen de domaines par particule	$\Delta T_{80}$ Descente / $\Delta T_{80}$ Montée / K
0	~ 1000	14	18	172000	9 / 6
65	200 – 600 (400)	24	32	2000	11 / 14
70	100 – 500 (200)	26	35	190	11 / 14
73	100 – 200 (150)	31	41	50	10 / 12
77	50 – 130 (70)	31	41	5	10 / 11
80	30 – 70 (50)	31	41	1,8	17 / 15
85	(30)	19	25	1,7	17 / 15

Tableau III.1: Caractéristiques des domaines calculés à partir des diffractogrammes sur poudre pour les différents lots de particules [4].

### III.1.1. c. Hystérésis au dessus de la température ambiante : $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2 \cdot nH_2O$

Enfin, le troisième complexe étudié est le  $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2$ . Il présente une coopérativité intermédiaire aux deux autres complexes et transite au dessus de la température ambiante. La première description du complexe  $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2 \cdot nH_2O$  remonte à 2003 [8], même si en 1986, un dérivé sous la forme  $[Fe(NH_2trz)_{2.5}]Cl_2 \cdot H_2O$ , transitant entre 343 et 355 K, avait été mentionné par l'équipe de Larionov [9].

Le complexe  $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2$  se présente sous deux formes : la phase hydratée, avec deux molécules d'eau, définie par une transition entre 306 K et 315 K, et la forme déshydratée, caractérisée par une transition plus large et plus haute en température, entre 340 et 355 K (Figure III.4) [8].

Pour ce qui est de l'influence de la taille des particules sur les propriétés de TS, le seul exemple de nanoparticules obtenues par synthèse micellaire a été rapporté, là encore, dans la thèse de Forestier [4]. Il s'agit d'un lot unique de particules aux alentours de 200 nm et de forme sphérique (Figure III.5), qui présente, par rapport au complexe macroscopique, une transition beaucoup plus graduelle avec une diminution de la largeur de l'hystérésis et une augmentation du résidu haut spin à basse température. Au travers de cet exemple unique, il semble donc que la réduction de la taille des particules entraîne une diminution de  $T_{1/2}$ , comme observé sur le  $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ .

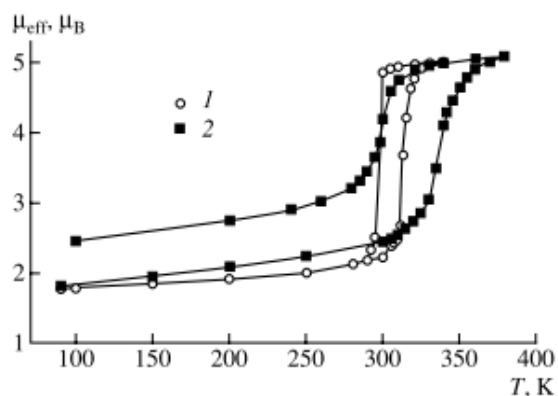


Figure III.4 : Evolution du produit magnétique en fonction de la température pour (1) la forme hydratée  $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$  et (2) la forme déshydratée  $[Fe(NH_2trz)_3]Cl_2$  [8].

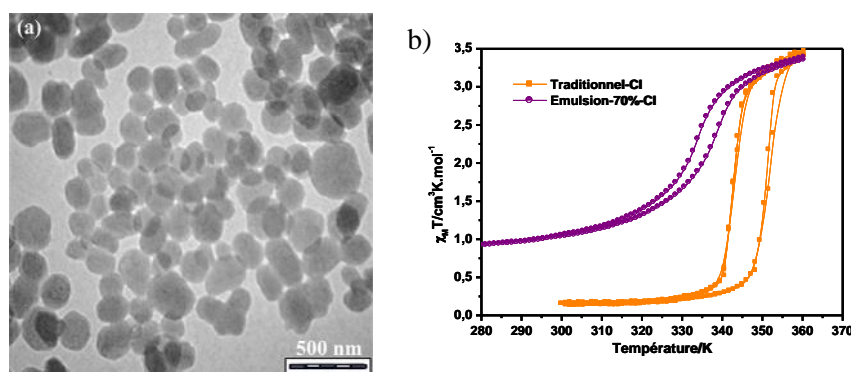


Figure III.5 : (a) Images MET des particules obtenues à 70 % de tensioactif et (b) propriétés magnétiques du composé macroscopique (carré) et des nanoparticules de 200 nm (rond).

#### III.1.1. d. Bilan

Au travers de ces brefs rappels bibliographiques, nous avons montré qu'en fonction des conditions de synthèse et d'hydratation, les propriétés des TS de ces trois matériaux sont différentes. Par ailleurs, sur la base des quelques exemples existants, il semblerait que la diminution de la taille des particules engendre :

- pour  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , un déplacement de  $T_{1/2}$  vers les basses températures sans diminution de l'hystérésis,
- pour  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , une diminution de l'hystérésis sans déplacement du  $T_{1/2}$ ,
- pour  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , un déplacement de  $T_{1/2}$  vers les basses températures accompagné d'une diminution de l'hystérésis

Néanmoins, trop peu d'exemples de composés nanométriques existent dans la famille des complexes à base de triazole pour permettre de généraliser ces tendances. Aussi, existe-t-il une règle commune à tous ces complexes ou est-elle dépendante du ligand et/ou du contre-ion ? Afin de répondre à ces diverses questions, nous allons reprendre le protocole du milieu micellaire eau/Tergitol NP-9 décrit préalablement pour tenter systématiquement d'élaborer des nanoparticules de tailles et de formes différentes pour cette sélection de trois complexes.

#### III.1.2. Mode opératoire

La bonne solubilité des réactifs, du 4-amino-1,2,4-triazole et des divers sels de fer, permet de conserver le protocole de synthèse et les concentrations préalablement employées pour l'étude du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ . Le Tableau III.2 collecte l'ensemble des quantités utilisées au cours des synthèses et la Figure III.6 rappelle le protocole opératoire. Par rapport aux travaux et enseignements capitalisés sur le complexe  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ , nous avons décidé de focaliser notre attention sur les paramètres des étapes 1 (composition des solutions micellaires) et 3 (échange micellaire). Ainsi, dans un premier temps, nous allons jouer sur les paramètres de l'étape 1, en commençant par faire varier la quantité de tensioactif, puis l'influence de la concentration en réactifs. Ensuite, nous modifierons les paramètres de l'étape 3 associée au mélange micellaire, en jouant sur la température, le temps de synthèse et la technique d'agitation.

	Acide ascorbique	NH <sub>2</sub> trz (6 mmol)	H <sub>2</sub> O (par ballon)	Tergitol NP-9 (par ballon)	Sel de fer (2 mmol)
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	10 mg	505 mg	1.6 g	6.3 g	Fe(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 675 mg
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Br <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	10 mg	505 mg	1.6 g	6.3 g	Fe(Br) <sub>2</sub> 431 mg
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	10 mg	505 mg	1.6 g	6.3 g	Fe(Cl) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 399 mg

Tableau III.2 : Données expérimentales pour la préparation de nanoparticules à base du ligand 4-amino-1,2,4-triazole dans le cas d'une synthèse micellaire « classique ».

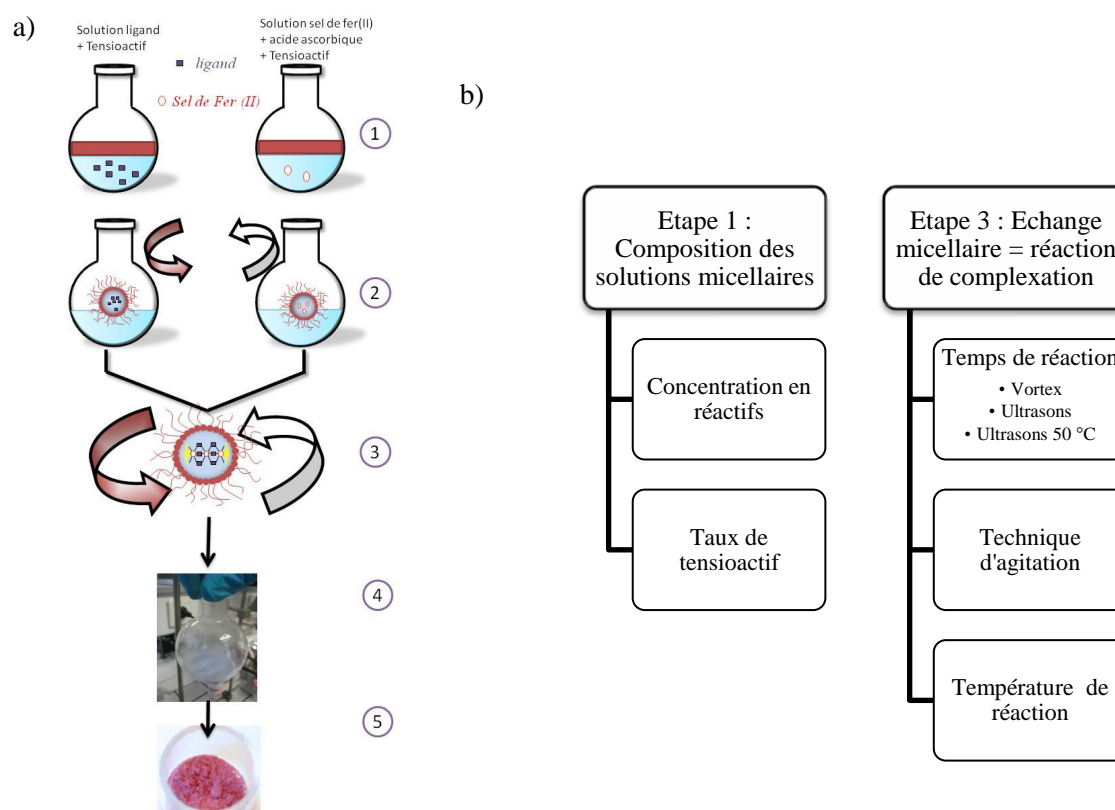


Figure III.6 : (a) Rappel schématique du protocole expérimental utilisé pour la synthèse des nanoparticules en micelles inverses et (b) Paramètres des étapes influant sur la taille et/ou la morphologie des particules.

Il est important de signaler que l'objet de ce chapitre n'est nullement de reprendre l'étude complète de chacun des paramètres de la Figure III.6b et leur influence sur la taille et la morphologie des particules des trois matériaux sélectionnés [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>]Br<sub>2</sub> et [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>. Il s'agit en réalité d'examiner systématiquement, pour chacun des paramètres, les deux valeurs extrêmes. L'objet étant à l'issue de ce travail d'être, ou non, en mesure de généraliser sur le protocole de synthèse et son influence sur la morphologie des matériaux. Le second enjeu est qu'à l'issue de cette étude, la combinaison des matériaux préalablement élaborés autour du [Fe(Htrz)<sub>2</sub>(trz)](BF<sub>4</sub>) et ceux du [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>]X<sub>2</sub> (avec X = BF<sub>4</sub>, Br et Cl) devrait constituer une bibliothèque de particules, exploitable d'une part pour la compréhension future des mécanismes de TS à l'échelle nanométrique et d'autre part à la sélection du matériau « idéal » pour répondre au cahier des charges imposé par l'étude des propriétés d'Electronique Moléculaire, objet de la partie IV de ce mémoire.



## Chapitre III.2 : Influence des conditions expérimentales sur les complexes à base d' amino-triazole

### III.2.1. Variation du taux de tensioactif

Le premier paramètre étudié est la quantité de tensioactif. Dans la série du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ , nous avons appris dans la partie précédente que la variation du pourcentage massique de Tergitol NP-9 entraînait, entre 50 et 70 %, une modification de la morphologie des particules, tandis qu'entre 70 et 85 %, aucune influence n'a été notée. Dans le cas du complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  synthétisé dans l'Ifralan [4,6,7], la variation du taux de tensioactif de 50 à 85 % a entraîné une réduction continue de la taille des particules. Afin de comprendre l'influence du tensioactif et du taux de tensioactif sur la forme et la taille des particules de différents matériaux, nous avons fait varier le taux de tensioactif entre 50 et 85 % pour les trois complexes étudiés, en jouant uniquement sur la quantité de tensioactif (sans modifier les concentrations). Les quantités utilisées sont regroupées Tableau III.3. Parfois, les synthèses ont été réalisées en divisant toutes les quantités (réactifs, eau et tensioactif) par deux lorsque cela était suffisant pour obtenir assez de produit pour effectuer toutes les caractérisations. Nous avons préalablement vérifié que cette modification n'apporte pas de différence sur les synthèses réalisées à 77 %.

(quantités par ballon)	$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$		$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$		$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$	
	H <sub>2</sub> O	Tergitol NP-9	H <sub>2</sub> O	Tergitol NP-9	H <sub>2</sub> O	Tergitol NP-9
50	0.8 g	1.2 g	1.6 g	2.1 g	0.8 g	1.1 g
70	0.8 g	2.6 g	1.6 g	4.8 g	0.8 g	2.4 g
73					0.8 g	2.8 g
75	1.6 g	6.3 g	1.6 g	6.4 g	1.6 g	6.3 g
77	0.8 g	3.7 g	1.6 g	7.2 g	0.8 g	3.5 g
80	0.8 g	4.4 g			0.8 g	4.1 g
85	0.8 g	6.2 g	1.6 g	11.7 g	0.8 g	5.8 g

Tableau III.3 : Quantités d'eau et de tensioactif utilisées dans les synthèses faisant varier la quantité de tensioactif.

De façon intéressante, quelque soit le taux de tensioactif, nous avons généralement obtenu pour l'ensemble des complexes des poudres bien dispersées, de couleur blanche, caractéristique de l'état HS pour  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  et rose, caractéristique de l'état BS pour les deux autres complexes. Pour les synthèses à 50 et 70 % de tensioactif, nous avons toutefois observé la formation d'un milieu micellaire très visqueux ne permettant pas un bon échange micellaire. Ainsi, pour la synthèse à 50 % des composés fluorés et chlorés, la viscosité était telle que la poudre recueillie était insuffisante pour réaliser les caractérisations. Dans le cas du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ , nous avons par ailleurs constaté pour les synthèses à 50 et 70 % la formation d'une poudre de coloration orange, signe d'une probable oxydation partielle.

**Partie III - Synthèse micellaire de nanoparticules à base de 4-amino-1,2,4-triazole**

		% de tensioactif		% N	% C	%H	MM
			[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (théorique)	34.89	14.97	2.49	482
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	JFCE138	70		27.08	18.53	3.35	
			[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O·0.11NP9	27.04	18.61	4.28	621
	JFCE190	75		30.97	16.48	3.17	
			[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O·0.07NP9	30.56	16.17	3.67	550
	JFCE132	77		30.08	16.71	2.98	
			[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O·0.07NP9	30.56	16.17	3.67	550
JFCE139	80		31.87	16.13	2.80		
		[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O·0.05NP9	31.08	15.55	3.52	541	
JFCE133	85		30.33	16.94	2.98		
		[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O·0.07NP9	30.56	16.17	3.67	550	
			[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Br <sub>2</sub> (théorique)	35.92	15.41	2.57	468
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Br <sub>2</sub>	JFCE178	50		21.52	20.36	4.91	
			[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Br <sub>2</sub> ·9H <sub>2</sub> O·0.21NP9	22.13	20.46	5.61	759
	JFCE176	70		24.77	16.41	3.43	
			[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Br <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O·0.09NP9	25.18	16.15	5.01	667
	JFCE188	75		31.80	14.65	2.97	
			[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Br <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O·0.01NP9	31.83	14.40	3.52	528
JFCE177	77		31.78	14.75	3.24		
		[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Br <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O·0.01NP9	31.83	14.40	3.52	528	
JFCE179	85		31.93	15.12	3.28		
		[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Br <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O·0.02NP9	31.46	14.98	3.60	534	
			[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> (théorique)	44.34	19.02	3.17	379
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub>	JFCE136	70		28.14	18.23	3.91	
			[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O·0.09NP9	29.04	18.64	5.78	579
	JFCE154	73		37.12	17.59	4.16	
			[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O·0.02NP9	37.73	17.97	4.31	445
	JFCE186	75		37.69	17.15	4.13	
			[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O·0.01NP9	38.26	17.31	4.24	439
JFCE130	77		37.49	17.56	4.07		
		[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O·0.02NP9	37.73	17.97	4.31	445	
JFCE137	80		36.27	17.55	3.96		
		[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O·0.03NP9	37.22	18.60	4.39	451	
JFCE156	85		36.69	18.59	4.30		
		[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O·0.03NP9	37.22	18.60	4.39	451	

Tableau III.4: Analyses élémentaires C, H, N expérimentales et théoriques des composés synthétisés à différents taux de tensioactif.

Le Tableau III.4 collecte les résultats des analyses élémentaires obtenues en faisant varier le taux de tensioactif. Nous constatons que globalement, les composés formés ont approximativement la même formule chimique, et que par rapport au complexe pur, nous observons un taux d'azote plus faible, un taux de carbone légèrement plus élevé, et un taux d'hydrogène également plus élevé, ce qui suggère la présence d'eau et/ou d'un résidu de tensioactif. Les tableaux situés en Annexe 4 nous ont permis de déterminer les compositions élémentaires théoriques les plus adaptées aux résultats expérimentaux. Notons que pour les trois complexes étudiés, les synthèses à 50 et 70 % présentent une analyse élémentaire plus éloignée des valeurs théoriques, en accord avec les difficultés de synthèse préalablement décrites.

La Figure III.7 présente l'évolution avec le taux de tensioactif des diffractogrammes sur poudres obtenus pour les trois matériaux. Nous constatons qu'ils sont globalement semblables. Ils présentent tous des pics de Bragg aux mêmes angles, larges et étalés, synonyme d'une mauvaise cristallinité. Une comparaison des diffractogrammes plus approfondie indique toutefois que le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  présente deux sortes de diffractogrammes, à savoir les diffractogrammes des composés synthétisés à 70, 77 et 80 % de tensioactif d'une part, et 75 et 85 % d'autre part. La première série est constituée de diffractogrammes présentant peu de pics, larges et étalés, tandis que la deuxième série présente de plus nombreux pics, mieux définis. Il est toutefois difficile, sans structure, d'être affirmatif sur l'origine de la différence entre ces diffractogrammes. Il peut s'agir d'une pollution par un autre matériau, une autre phase, ou des différences de largeurs de pics dues à la taille des cristallites. En ce qui concerne le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ , les matériaux synthétisés à 50 et 70 % présentent des diffractogrammes assez mal définis, limitant l'exploitation. Enfin, dans le cas du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$ , les diffractogrammes du composé élaboré avec 50 % de tensioactif présentent des pics de Bragg supplémentaires (signalés par des astérisques sur la Figure III.7c).

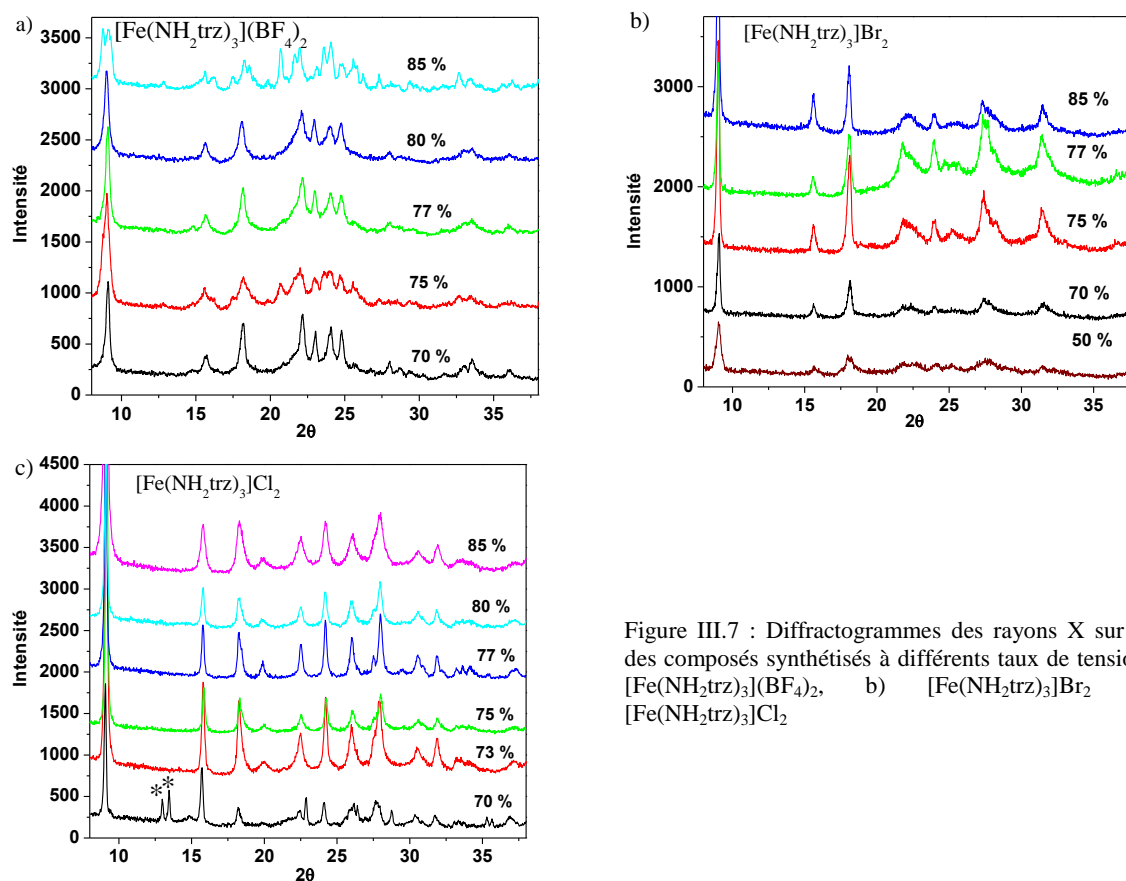


Figure III.7 : Diffractogrammes des rayons X sur poudres des composés synthétisés à différents taux de tensioactif. a)  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ , b)  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  et c)  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$

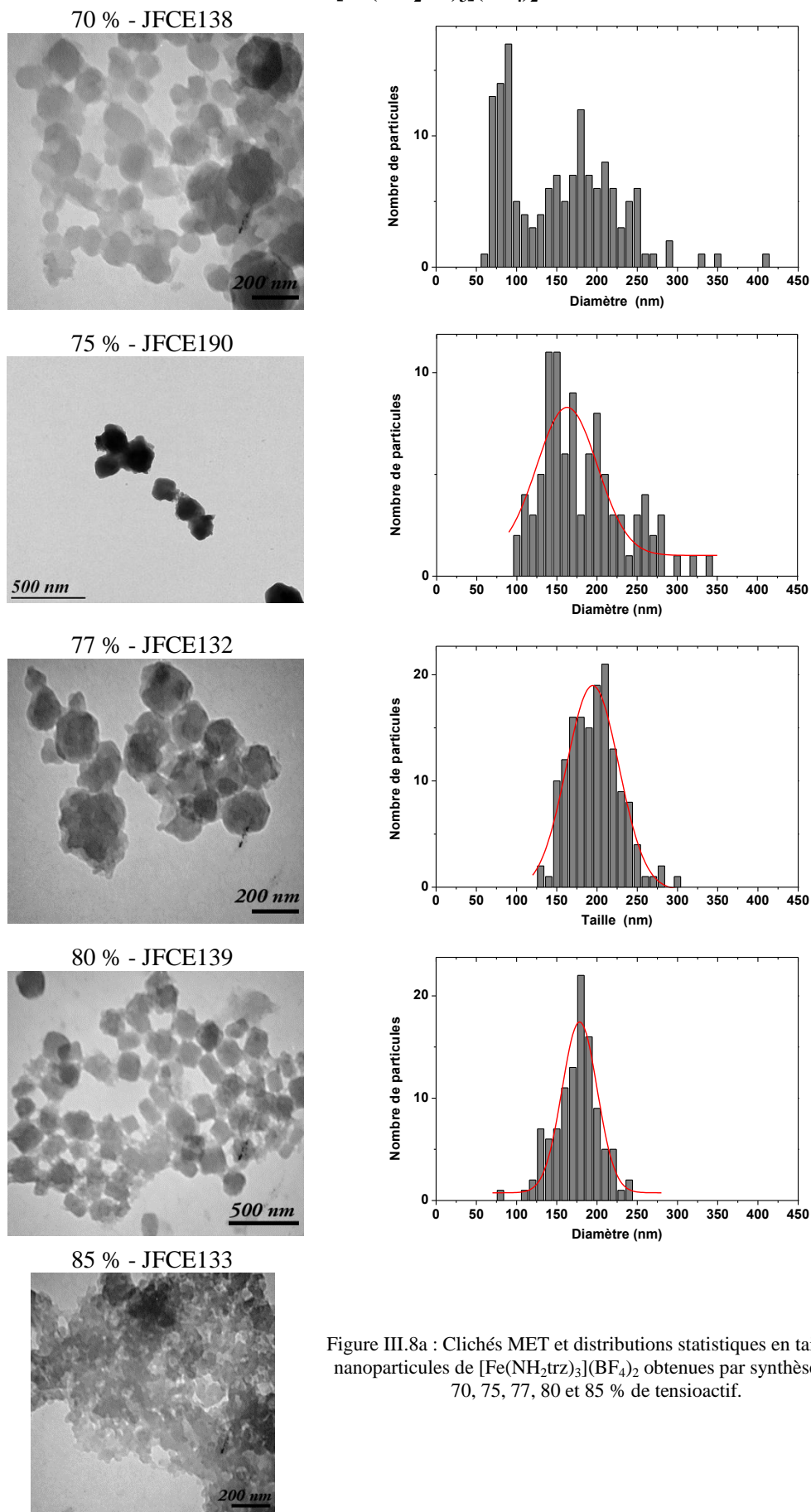


Figure III.8a : Clichés MET et distributions statistiques en taille des nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  obtenues par synthèse avec 70, 75, 77, 80 et 85 % de tensioactif.

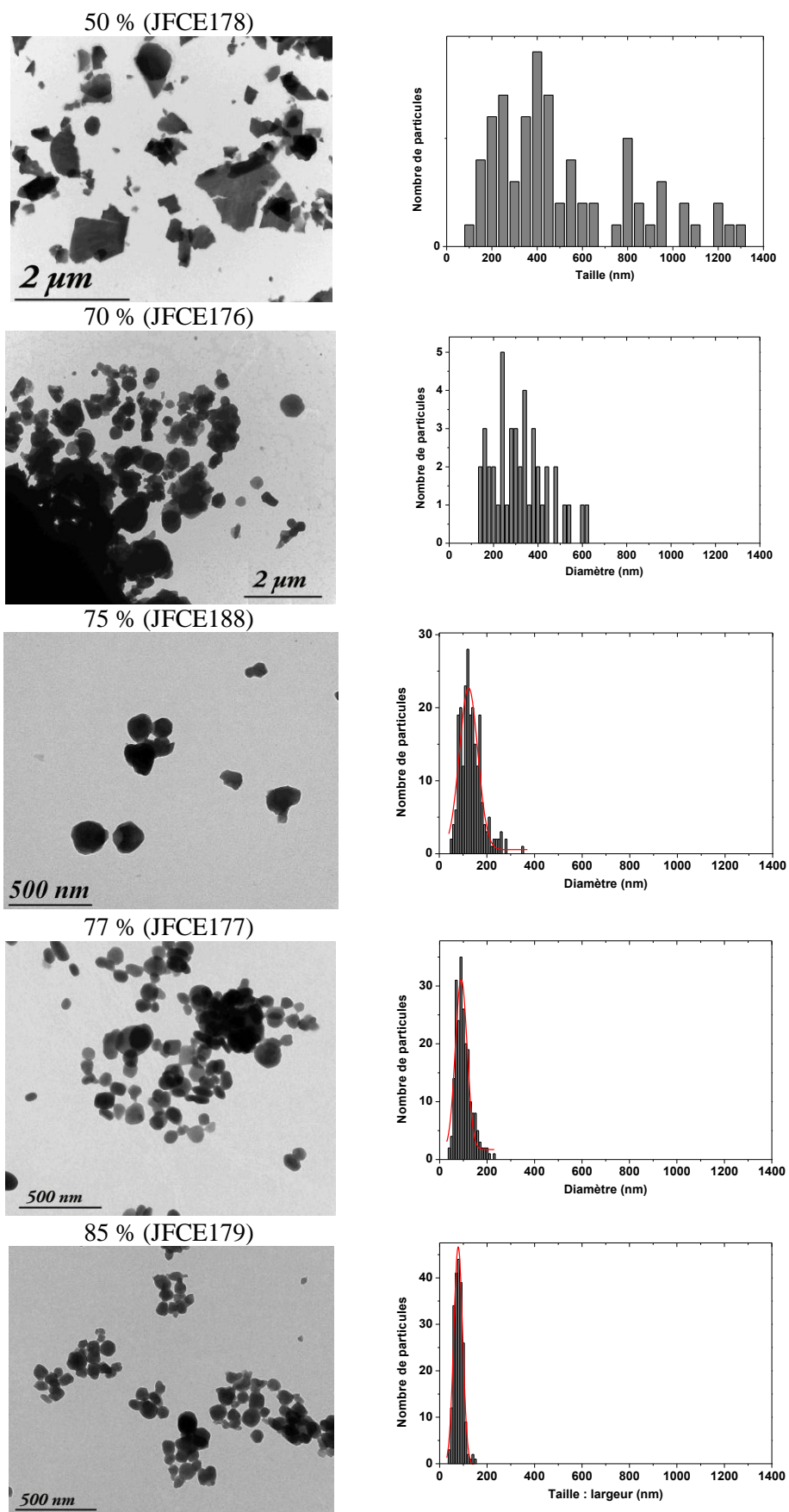


Figure III.8b : Clichés MET et distributions statistiques en taille des nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  obtenues par synthèse avec 50, 70, 75, 77 et 85 % de tensioactif.

$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$

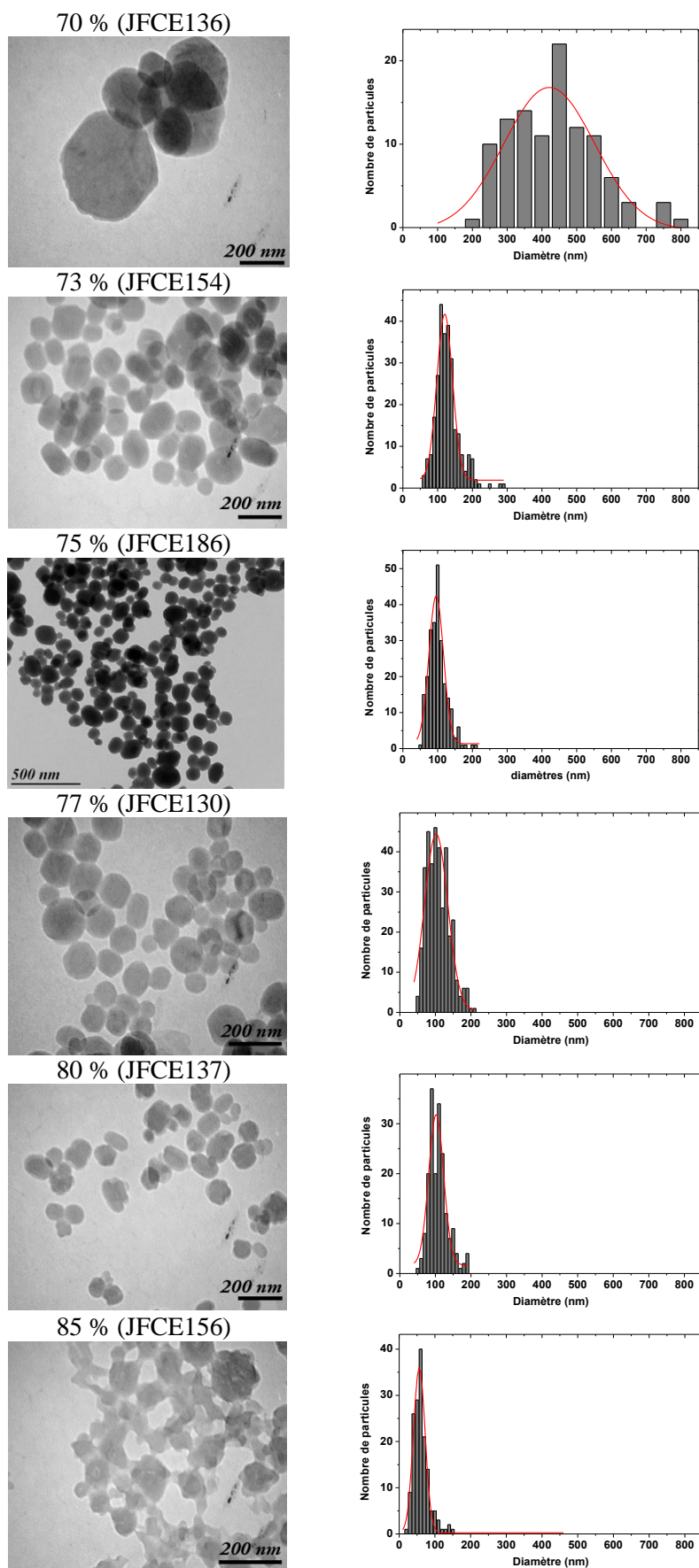


Figure III.8c : Clichés MET et distributions statistiques en taille des nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$  obtenues par synthèse à différents taux de tensioactif.

Les Figure III.8a, b et c collectent les clichés MET des divers matériaux synthétisés en fonction du taux de tensioactif. Nous constatons qu'en moyenne, les particules sont globalement sphériques :

- Dans le cas du complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  (Figure III.7a), les particules ont des contours assez mal définis avec une dispersion importante des tailles. De 70 à 80 %, la distribution en taille reste centrée en moyenne sur 170 nm, sans réellement montrer de tendance particulière. Notons qu'à 70 % de tensioactif, les particules semblent collées les unes aux autres et légèrement fondues. A 85 %, aucune forme réelle de particules ne peut-être rapportée. Les particules semblent « fondues » et il est difficile d'en déterminer précisément la taille. Cependant, nous devons rester prudents. Il conviendra de combiner la microscopie électronique avec d'autres techniques afin de savoir si cette observation correspond réellement à la morphologie de l'échantillon ou si ce dernier a été modifié à cause de la préparation de la grille ou du faisceau d'électrons.

- Pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ , l'augmentation de la quantité de tensioactif entre 50 et 85 % provoque une diminution importante de la taille des particules. Les échantillons obtenus à 50 et 70 % forment des feuillets, avec des fragments de tailles très dispersées, allant de 200 nm à 1.2  $\mu\text{m}$  (Figure III.7b). Au-delà de 75 %, la définition des particules s'améliore. Il s'agit de sphères dont le diamètre diminue continument avec l'augmentation du taux de tensioactif, passant de quelques 120 nm (à 75 %) jusqu'à 80 nm (à 85 %).

- Pour le composé  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$ , à 70 % nous observons également la présence de feuillets et/ou disques de tailles relativement hétérogènes centrées à 400 nm mais distribuées entre 200 et 800 nm. L'augmentation du taux de tensioactif de 73 à 85 % s'accompagne là encore d'une légère diminution de la taille des nano-objets d'environ 120 nm (73 %) à 55 nm (85 %). Il convient de signaler la présence de particules en forme de « grains de riz » sur certains clichés, tel qu'illustré par les deux exemples de la Figure III.9.

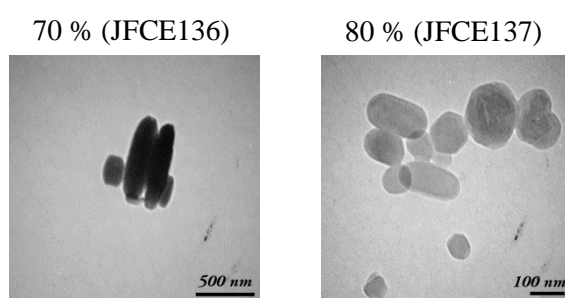


Figure III.9 : Exemples de clichés MET montrant des particules en forme de grains de riz pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$ .

La présence de « grains de riz » à côté de particules sphériques avait été signalé au cours de l'étude de la réduction de taille du complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  dans le système micellaire Ifralan/eau par Forestier [4]. La première interprétation peut être le mélange de deux phases respectivement de particules sphériques et de particules en forme de bâtonnets, conjointement formées lors de la synthèse. La deuxième hypothèse, qui nous paraît la plus probable, est que les particules « rondes » et les « grains de riz » correspondent à un même objet de forme discoïde. Les particules visualisées « rondes » correspondent aux disques posés sur la face et les « grains de riz » aux particules sur la

tranche (Figure III.10). La différence de proportion entre les formes « rondes » et les « grains de riz » reflète directement la plus grande probabilité des objets à être déposés sur la face.

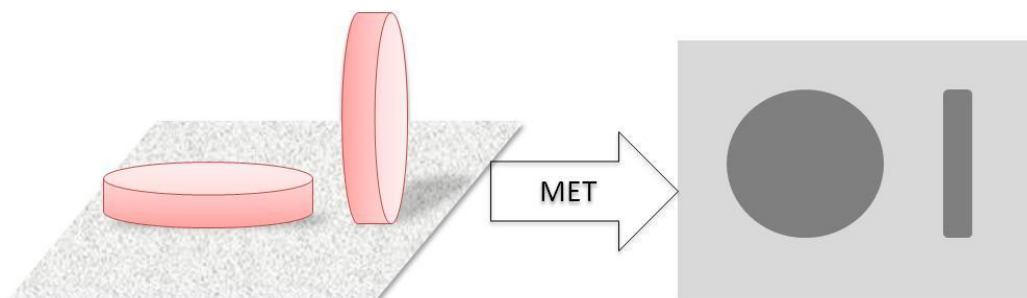


Figure III.10 : Vision schématique des deux possibilités de positionnement des particules discoïdes et image « MET » correspondante.

Un autre argument en faveur de cette hypothèse est que certaines particules ont une couleur uniforme, comme les particules obtenues à 70 % de tensioactif (Figure III.11a). Cette couleur uniforme est un signe que l'épaisseur des particules ne varie pas, autrement dit, que les particules ne sont pas sphériques, mais discoïdes. Une reconstitution de l'image en exploitant la variation de densité optique permet de visualiser l'état de surface de la surface (Figure III.11b et d). Ce profil suggère un état plan pour la particule « a » synthétisée à 70 % et une forme sphérique pour la particule « c » synthétisées à 75 %. Pour les particules en forme de « grain de riz », donc des disques déposés sur la tranche, la longueur est approximativement égale au diamètre des particules.

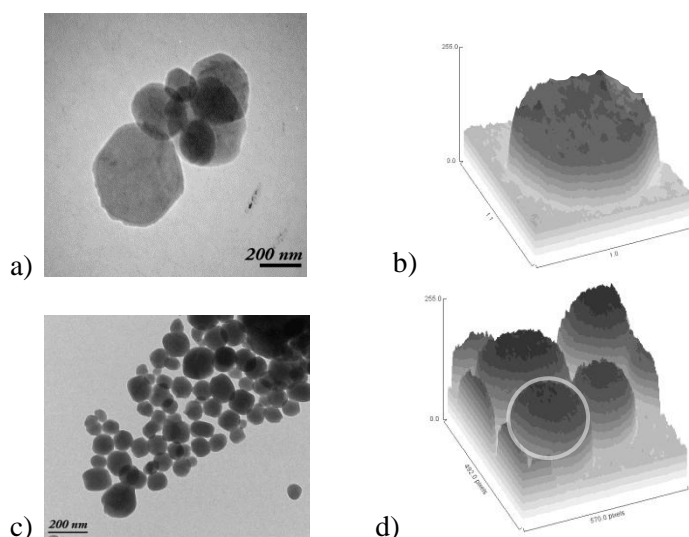


Figure III.11 : (a) Cliché MET de particules discoïdes synthétisées à 70 % posées sur la face (b) tracé de surface de cette particule. En comparaison (c) cliché MET de particules sphériques faites à 75 % et (d) le tracé de surface correspondant (tracés de surface réalisé avec le logiciel ImageJ).

La Figure III.12 représente l'évolution de la réflectivité des composés étudiés en faisant varier le taux de tensioactif. Les valeurs caractéristiques de la TS sont regroupées dans le Tableau III.5. Globalement, les températures de transition sont proches de celles des matériaux macroscopiques décrits chapitre III.1. A savoir pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  une transition graduelle vers 250 K, pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  une TS abrupte avec hystérésis autour de la température ambiante et pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$  une TS abrupte avec hystérésis vers 340 K.

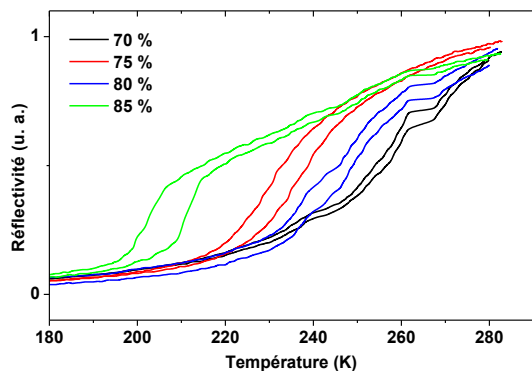


Une analyse plus précise des résultats nous indique pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ , des TS graduelles, dont l'hystérésis varie entre 3 et 8 K, et dont la température de transition moyenne varie entre 255.5 et 206 K. Le composé à 70 % présente la température de TS la plus haute et le composé à 85 % la température la plus basse. Il semble toutefois au vu de la TS du matériau issu de la synthèse à 75 % qu'une tendance n'est pas évidente.

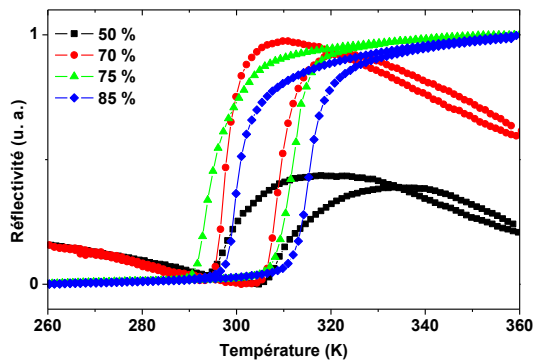
En ce qui concerne le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ , nous observons une TS plus abrupte dont l'hystérésis est comprise entre 11 et 16 K. Les valeurs de TS restent en réalité quasi-inchangées et il est difficile de conclure sur une réelle tendance. Nous constatons par ailleurs pour les composés à 50 et 70 % une allure de TS très différente qui provient probablement de la couleur orange des complexes.

Dans le cas du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$ , les complexes synthétisés entre 73 et 85 % de tensioactif présentent en moyenne la même transition de spin, l'hystérésis est comprise entre 6 et 8 K et la  $T_{1/2}$  entre 336 et 342 K. Il ne semble donc là encore que le taux de tensioactif n'induit aucune modification de la TS. Notons toutefois que la synthèse à 70 % présente étrangement une TS en deux étapes, correspondant à un nouveau complexe ou à un mélange de deux complexes ayant des températures de transition différentes. A cet égard, il est intéressant de rappeler que l'analyse des DRX avait montré la présence de pics additionnels.

a)  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$



b)  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$



c)  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$

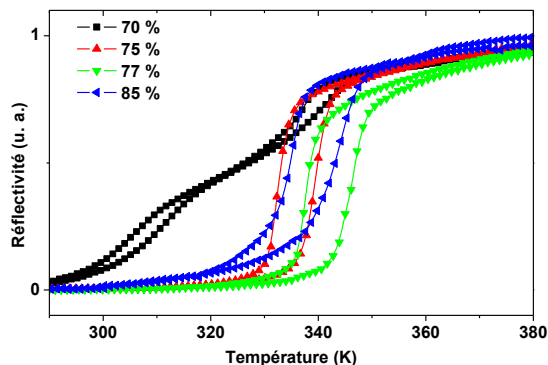


Figure III.12 : Evolution du signal de réflectivité optique en fonction de la température pour les composés synthétisés en jouant sur la quantité de tensioactif. a) Série du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ , b) série du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  et c) série du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$  (Sur la figure a, le plateau entre 265 et 270 K correspond à un artefact de mesure).

	% TA	Taille (2 $\sigma$ ) (nm)	Réflectivité				Magnétisme				
			T <sub>1/2</sub> ↓ (K)	T <sub>1/2</sub> ↑ (K)	T <sub>1/2</sub> (K)	$\Delta T$ (K)	T <sub>1/2</sub> ↓ (K)	T <sub>1/2</sub> ↑ (K)	T <sub>1/2</sub> (K)	$\Delta T$ (K)	
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	JFCE138	70	70-170	254	257	255.5	3	240	243	241.5	3
	JFCE190	75	160 (75)	231	237	234	6				
	JFCE132	77	195 (65)	246	249	247.5	3	231	236	233.5	5
	JFCE139	80	180 (45)	245	249	247	4	233	236	234.5	3
	JFCE133	85		202	210	206	8	198	205	201.5	7
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Br <sub>2</sub>	JFCE178	50	400(300)	299	310	304.5	11				
	JFCE176	70	370	298	310	304	12				
	JFCE188	75	120 (80)	295	312	303.5	17				
	JFCE177	77	90 (50) + disques	302	317	309.5	15				
	JFCE179	85	80 (40)	300	316	308	16				
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub>	JFCE136	70	420 (260)	305 337	309 340	307 338.5	4 3				
	JFCE154	73	120 (45)	337	343	340	6	343.5	350	346.75	6.5
	JFCE186	75	100 (40)	333	339	336	6				
	JFCE130	77	100 (65)	338	346	342	8	344	350.5	347.25	6.5
	JFCE137	80	100 (40)	336	342	339	6	340	346	343	6
	JFCE156	85	55 (30)	335	343	339	8	339	346	342.5	7

Tableau III.5 : Tailles des particules et caractéristiques de la TS des composés synthétisés en faisant varier la quantité de tensioactif (TA = tensioactif).

En résumé, l'étude du taux de tensioactif a montré que pour les trois matériaux, la synthèse avec un taux de tensioactif inférieur à 70 % n'est pas optimale en raison de la grande viscosité du milieu. Les matériaux obtenus à 50 et 70 % correspondent à des fragments (disques, feuillets) semblant indiquer que le milieu micellaire n'a pas contrôlé la morphologie des particules. Entre 73 et 80 %, l'augmentation du taux de tensioactif provoque une légère diminution de la taille des particules de [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>]Br<sub>2</sub> et [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>. Au contraire, les particules de [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> sont mal définies et leur taille ne varie pas. Enfin, au dessus de 80 %, les particules présentent souvent un aspect fondu, provenant soit d'une détérioration de la surface des particules, soit d'un résidu de tensioactif. En revanche, ce phénomène n'a pas été observé pour les particules du complexe bromé, en accord avec les résultats préalablement décrits avec le système Ifralan/eau [4,6,7]. En résumé, l'extension de l'étude du paramètre « quantité de tensioactif » aux matériaux [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>]Br<sub>2</sub> et [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> est en parfait accord avec ceux préalablement obtenus sur le [Fe(Htrz)<sub>2</sub>(trz)](BF<sub>4</sub>). Nous retrouvons une influence pour des taux inférieurs à 70 %, puis une influence faible voir inexistante selon le complexe pour les taux supérieurs. Ce que nous avons par contre révélé au regard de l'étude de ces trois nouveaux matériaux est que l'influence observée en dessous de 70 % est très probablement la conséquence d'une quasi absence de contrôle de la croissance par le milieu confiné du nano-réacteur micellaire.

### III.2.2. Variation de la concentration

Nous allons maintenant étudier l'influence de la concentration en réactifs à l'intérieur des micelles. Dans la partie II, nous avons vu que sur le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ , l'augmentation de la concentration provoquait une diminution de la taille des particules. Ce comportement est en désaccord avec ce qui est habituellement observé dans la littérature, à savoir une augmentation de la taille des particules avec la concentration. Afin d'observer s'il en est de même pour les complexes à base d'amino-triazole, nous avons réalisé deux synthèses aux concentrations différentes (2 mmol/1.6 mL et 4 mmol/1.6 mL), en utilisant le mode opératoire précédemment décrit et en faisant varier les quantités de matière en ligand et sel de fer. La concentration inférieure a été limitée à 2 mmol/1.6 mL étant donné que l'étude précédente sur le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  a démontré qu'en dessous, la quantité obtenue ne permettait pas de réaliser toutes les caractérisations.

La synthèse des divers matériaux en fonction de la concentration s'est effectuée classiquement, avec la formation de poudres bien dispersées. De plus, aucun problème de dissolution des réactifs n'a été constaté.

Les analyses élémentaires ainsi que les diffractogrammes sur poudres sont rapportés dans le Tableau III.6 et la Figure III.13. Nous constatons que globalement, la concentration n'a pas d'influence sur la composition chimique et les matériaux formés semblent isomorphes. Nous pouvons toutefois remarquer une légère amélioration de la définition des pics avec l'augmentation de la concentration, signe d'une meilleure cristallinité. Il est néanmoins difficile de conclure sans structure.

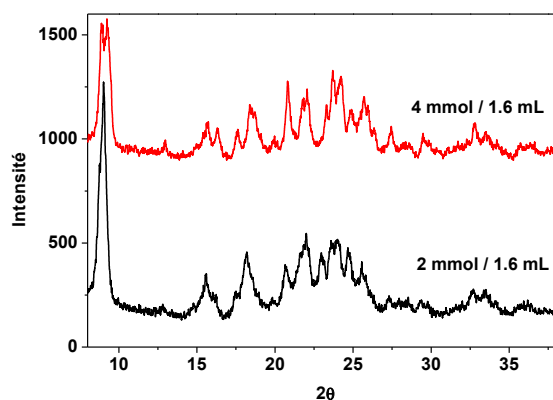
La Figure III.14 collecte les clichés MET des divers matériaux synthétisés en fonction du taux de tensioactif. Les particules sont globalement sphériques. Dans le cas du complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ , les particules sont mal définies et souvent agglomérées. Les tailles sont légèrement plus dispersées que pour les deux autres composés. La distribution en taille est centrée sur 170 nm en moyenne pour la concentration à 2 mmol/1.6 mL et 70 nm pour 4 mmol/1.6 mL. Pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ , les particules sont de l'ordre de 120 nm et pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$  de l'ordre de 100 nm. Il semble que pour ces deux complexes, la variation de la concentration n'entraîne aucune influence sur la taille et la forme des particules.

**Partie III - Synthèse micellaire de nanoparticules à base de 4-amino-1,2,4-triazole**

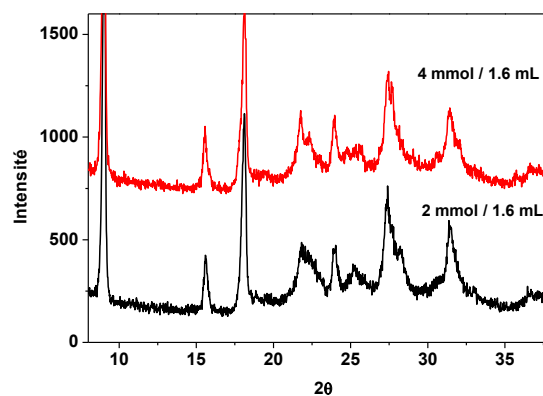
		C° (mmol/1.6 mL)		% N	% C	%H	MM (g/mol)
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ] (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	JFCE190	2	Expérimental	30.97	16.48	3.17	
			[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O·0.07NP9	30.56	16.17	3.67	550
	JFCE191	4	Expérimental	32.12	15.99	3.14	
			[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·1H <sub>2</sub> O·0.05NP9	32.15	16.09	3.25	523
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ] Br <sub>2</sub>	JFCE188	2	Expérimental	31.80	14.65	2.97	
			[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Br <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O·0.01NP9	31.83	14.40	3.52	528
	JFCE189	4	Expérimental	31.78	14.52	3.02	
			[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Br <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O·0.01NP9	31.83	14.40	3.52	528
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ] Cl <sub>2</sub>	JFCE186	2	Expérimental	37.69	17.15	4.13	
			[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O·0.01NP9	38.26	17.31	4.24	439
	JFCE187	4	Expérimental	37.85	17.13	3.83	
			[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O·0.01NP9	38.26	17.31	4.24	439

Tableau III.6 : Analyses élémentaires théoriques et expérimentales obtenues sur les composés synthétisés en jouant sur la concentration en réactifs.

a) [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>



b) [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>]Br<sub>2</sub>



c) [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>

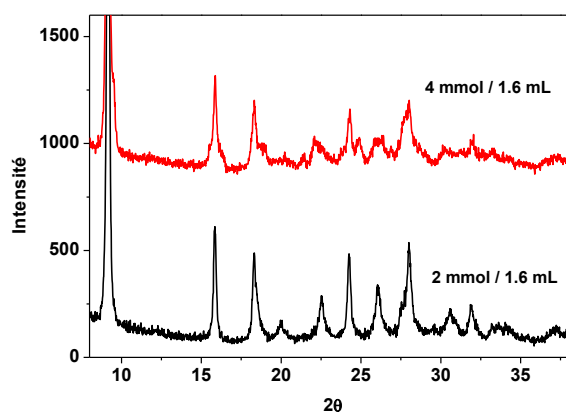


Figure III.13 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre des composés synthétisés à différentes concentrations. a) [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, b) [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>]Br<sub>2</sub> et c) [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>.

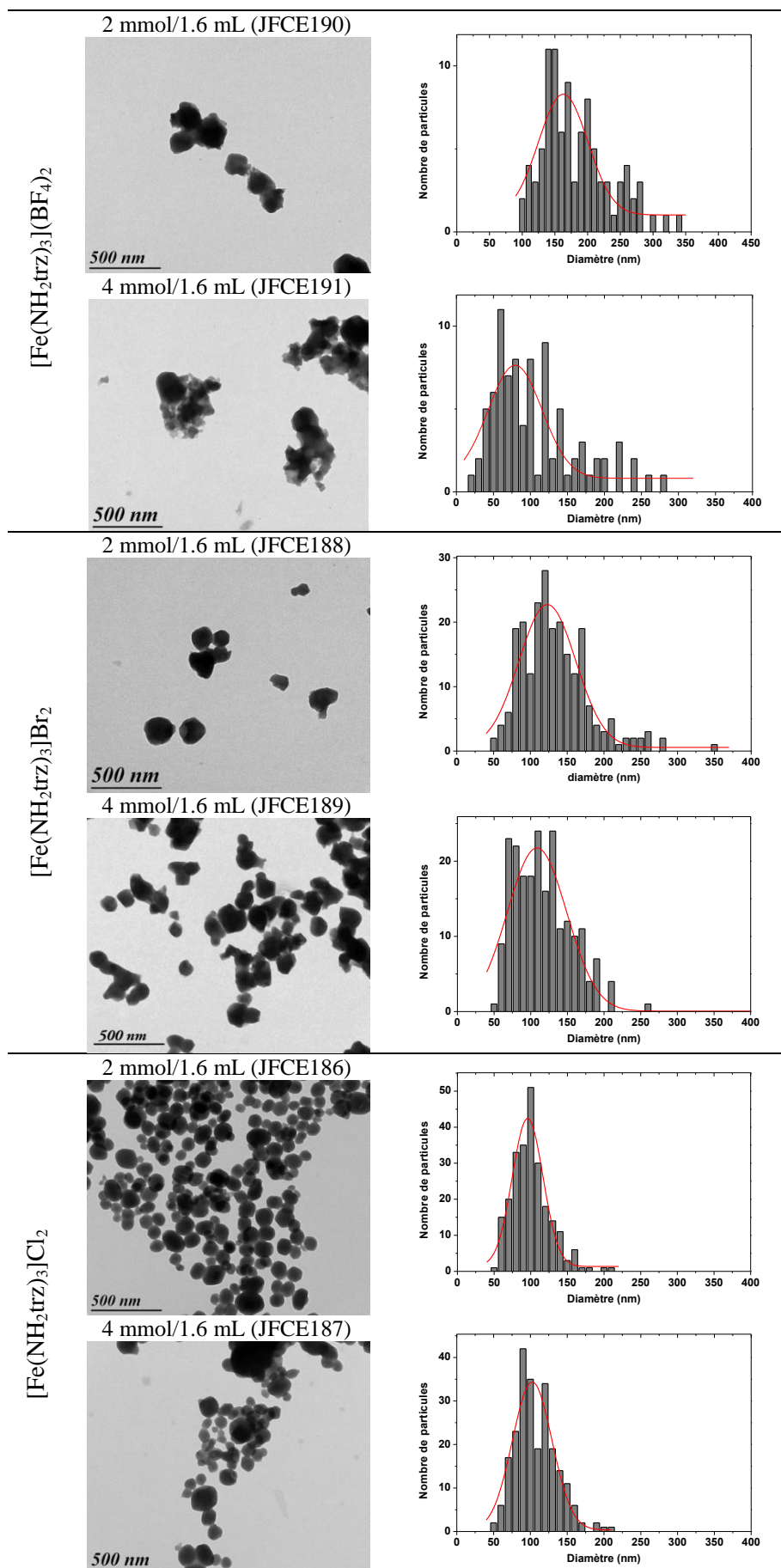


Figure III.14 : Clichés MET des particules synthétisées en jouant sur la concentration pour les trois complexes.

La Figure III.15 représente l'évolution de la réflectivité des composés étudiés en faisant varier la concentration. Les valeurs caractéristiques de la TS sont regroupées dans le Tableau III.5. Nous observons globalement le même comportement pour le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$  et le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ , à savoir un très léger décalage de la transition de spin vers les hautes températures, d'environ 3 K, avec l'augmentation de la concentration. L'hystérésis reste en revanche semblable dans les deux cas. En ce qui concerne le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ , nous constatons au contraire une diminution de la température de transition de 8 K avec le doublement de la concentration.

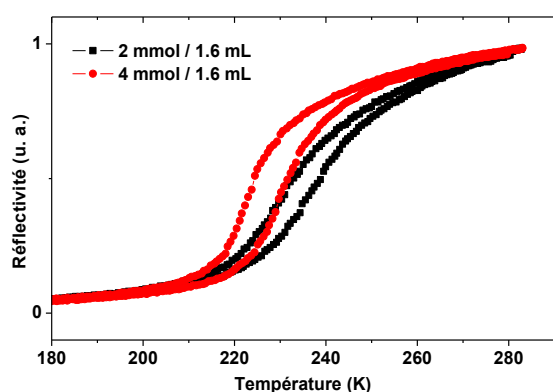
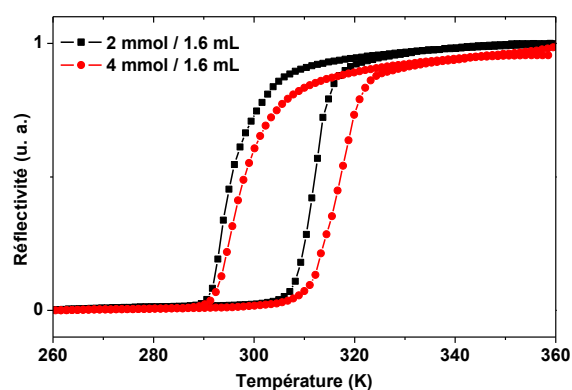
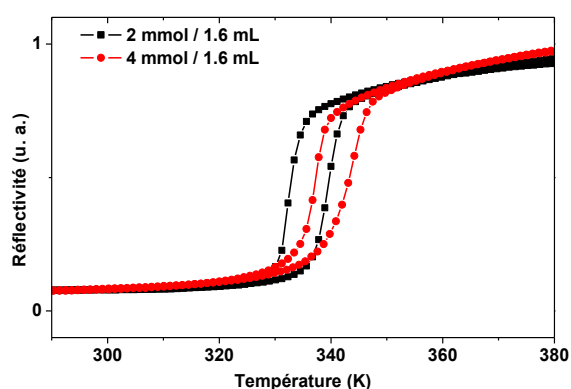
 a)  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ 

 b)  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ 

 c)  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$ 


Figure III.15 : Evolution du signal de réflectivité optique en fonction de la température pour les composés synthétisés en jouant sur la concentration en réactifs. a)  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ , b)  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  et c)  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$ .

Complexe	Référence	Concentration	Taille ( $2\sigma$ ) (nm)	$T_{1/2\downarrow}$ (K)	$T_{1/2\uparrow}$ (K)	$T_{1/2}$ (K)	$\Delta T$ (K)
$\text{BF}_4$	JFCE190	2 mmol/1.6 mL	160 (75)	222	230	226	8
	JFCE191	4 mmol/1.6 mL	80 (70)	231	237	234	6
Br	JFCE188	2 mmol/1.6 mL	120 (75)	295	312	304	17
	JFCE189	4 mmol/1.6 mL	110 (80)	297	316	307	19
Cl	JFCE186	2 mmol/1.6 mL	95 (40)	333	339	336	6
	JFCE187	4 mmol/1.6 mL	100(50)	337	343	340	6

Tableau III.7 : Tailles des particules et caractéristiques de la TS mesurée par réflectivité des composés synthétisés en faisant varier la concentration en réactifs.

En conclusion de cette étude sur l'influence de la concentration sur la taille et les propriétés des particules, deux tendances se dégagent.

- La première concerne le composé  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  : nous observons avec l'augmentation de la concentration une diminution de la taille, accompagnée d'un décalage de la transition de spin vers les basses températures. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus sur  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ , à la différence que les particules obtenues avec le 4-amino-1,2,4-triazole sont mal définies et de forme approximativement sphériques, contrairement au complexe de référence  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  dont les particules sont bien définies.
- La deuxième tendance concerne les complexes  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  et  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$ , pour lesquels la variation de la concentration n'entraîne aucune influence sur la taille des particules. Nous avons simplement noté un très léger déplacement de la TS vers les hautes températures, mais l'amplitude de cette variation est si faible que toute conclusion est risquée.

En résumé, l'influence d'une variation de la concentration semble différente en fonction du contre-ion. Dans le cas du  $(\text{BF}_4^-)$ , les complexes  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  et  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  ont des tailles de particules qui diminuent avec la concentration tandis que pour les contre-ions  $(\text{Br}^-)$  et  $(\text{Cl}^-)$  l'influence est négligeable. Ces conclusions sont bien entendu à nuancer car elles proviennent d'une étude faite sur seulement quelques exemples. Un plus grand nombre d'échantillons serait nécessaire pour vérifier ces tendances.

### **III.2.3. Variation de la température de synthèse**

Le troisième paramètre que nous avons modifié est la température de synthèse. Nous avons vu dans le chapitre précédent que son rôle était très important dans la formation des nanoparticules et qu'en augmentant la température de synthèse, la taille des particules augmentait avec une amélioration de la cristallinité. Nous avons repris le même protocole expérimental avec les quantités du Tableau III.2. Le milieu micellaire est formé grâce au vortex pendant 5 min, puis il est thermalisé pendant 15 min dans un bain à la température désirée et sous agitation magnétique. Les deux ballons sont ensuite mélangés et laissés sous agitation magnétique toujours à la même température pendant 1 h pour favoriser la réaction. Afin d'éviter tout problème de viscosité, nous avons effectué les synthèses à trois températures : 20 °C, 50 °C et 80 °C.

Du point de vue de la synthèse des nanoparticules en modifiant la température, nous avons généralement obtenu des poudres bien dispersées. Nous avons cependant observé pour les synthèses à 20 °C un milieu micellaire très visqueux limitant très certainement l'échange micellaire. Les milieux à 50 et 80 °C étaient en revanche beaucoup plus fluides. Par contre, nous avons noté une légère coloration jaune du milieu avec le temps suggérant une oxydation partielle du fer en solution. Cette coloration s'est finalement estompée au deuxième lavage et les poudres obtenues étaient parfaitement blanches pour  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  et roses pour  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$  et  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ .

Les analyses élémentaires sont présentées dans le Tableau III.8. Nous constatons que globalement, la température de synthèse n'a pas d'influence sur la composition chimique des complexes.

		Temp. (°C)	% N	% C	% H	MM
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	JFCE215	20	33.87	15.96	3.03	
	JFCE214	50	32.90	15.51	2.96	
	JFCE218	80	33.16	15.49	2.95	
	[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·1H <sub>2</sub> O·0.02NP9			33.02	15.11	2.99
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Br <sub>2</sub>	JFCE210	20	31.79	14.66	3.10	
	JFCE211	50	32.27	14.89	3.17	
	JFCE217	80	32.21	14.69	3.18	
	[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Br <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O·0.01NP9			31.83	14.40	3.52
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub>	JFCE213	20	37.31	17.23	4.07	
	JFCE212	50	38.19	17.64	4.14	
	JFCE216	80	38.32	17.34	4.11	
	[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O·0.01NP9			38.26	17.31	4.24

Tableau III.8 : Analyses élémentaires théoriques et expérimentales obtenues sur les composés synthétisés en jouant sur la température de synthèse.

La Figure III.15 présente l'évolution des diffractogrammes sur poudres obtenus en fonction des différentes températures. Les diffractogrammes des échantillons sont globalement très similaires. Nous pouvons simplement noter une légère différence au niveau de la forme des pics. Les complexes bromés et fluorés présentent en effet des pics mieux définis à 20 °C, plus fins et plus nombreux, contrairement au complexe chloré qui présente un diffractogramme mieux défini à 50 °C et 80 °C. Toutefois, en raison de l'absence de structure cristalline, il est difficile d'affirmer que les différences entre les diffractogrammes proviennent d'un affinement des pics dû à l'augmentation de la taille des cristallites. Il semblerait en revanche que ces différences ne suivent pas de tendance en rapport avec la température.



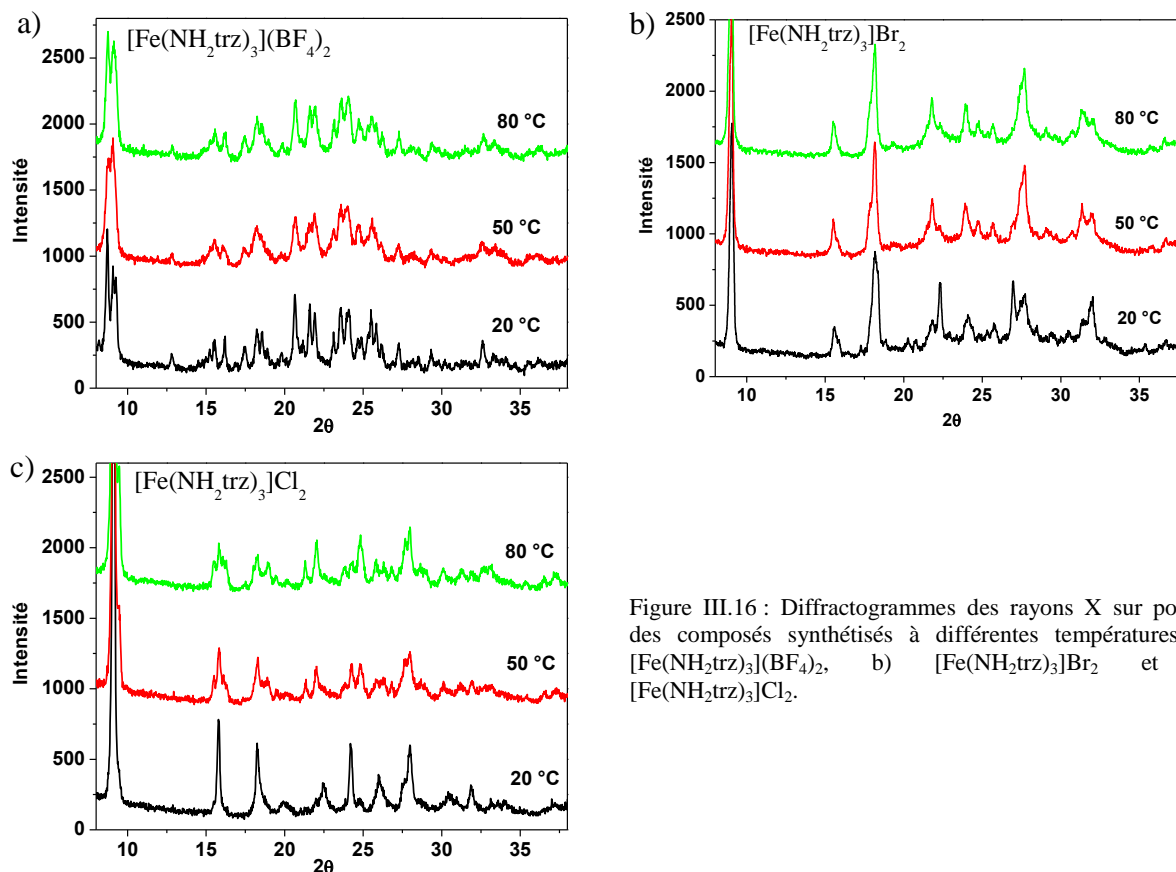


Figure III.16 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre des composés synthétisés à différentes températures. a)  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ , b)  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  et c)  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$ .

Les Figure III.17 et III.18 rassemblent les clichés MET et les distributions statistiques des divers matériaux. Nous constatons deux comportements différents : le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  d'une part, et les complexes bromés et chlorés, d'autre part.

En ce qui concerne le complexe fluoré, nous observons globalement des particules anisotropes de type « bâtonnets » ou aiguilles souvent agglomérées (Figure III.17). Pour la synthèse réalisée sous agitation magnétique à 20 °C, les structures observées ressemblent à des amas de fins bâtonnets. Avec l'augmentation de la température (à partir de 50 °C), nous distinguons un nombre croissant de bâtonnets isolés, ainsi que la présence de structures de type « oursin ». Ces « oursins » sont même majoritairement observés pour la synthèse à 80 °C.

Les complexes  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  et  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$  présentent en revanche des particules globalement sphériques et de l'ordre de la centaine de nanomètres (Figure III.18). Le paramètre température semble avoir peu d'influence sur la taille des particules. Les tailles des particules synthétisées à 50 et 80 °C sont aux alentours de 80 nm pour ces deux complexes. Notons tout de même que les clichés MET des deux synthèses à 20 °C présentent des particules plutôt rondes à l'aspect fondu, qui rend difficile la détermination du contour des particules et donc la détermination d'une taille moyenne. Là encore, il est difficile d'affirmer si l'observation faite par microscopie électronique révèle la véritable morphologie des particules.

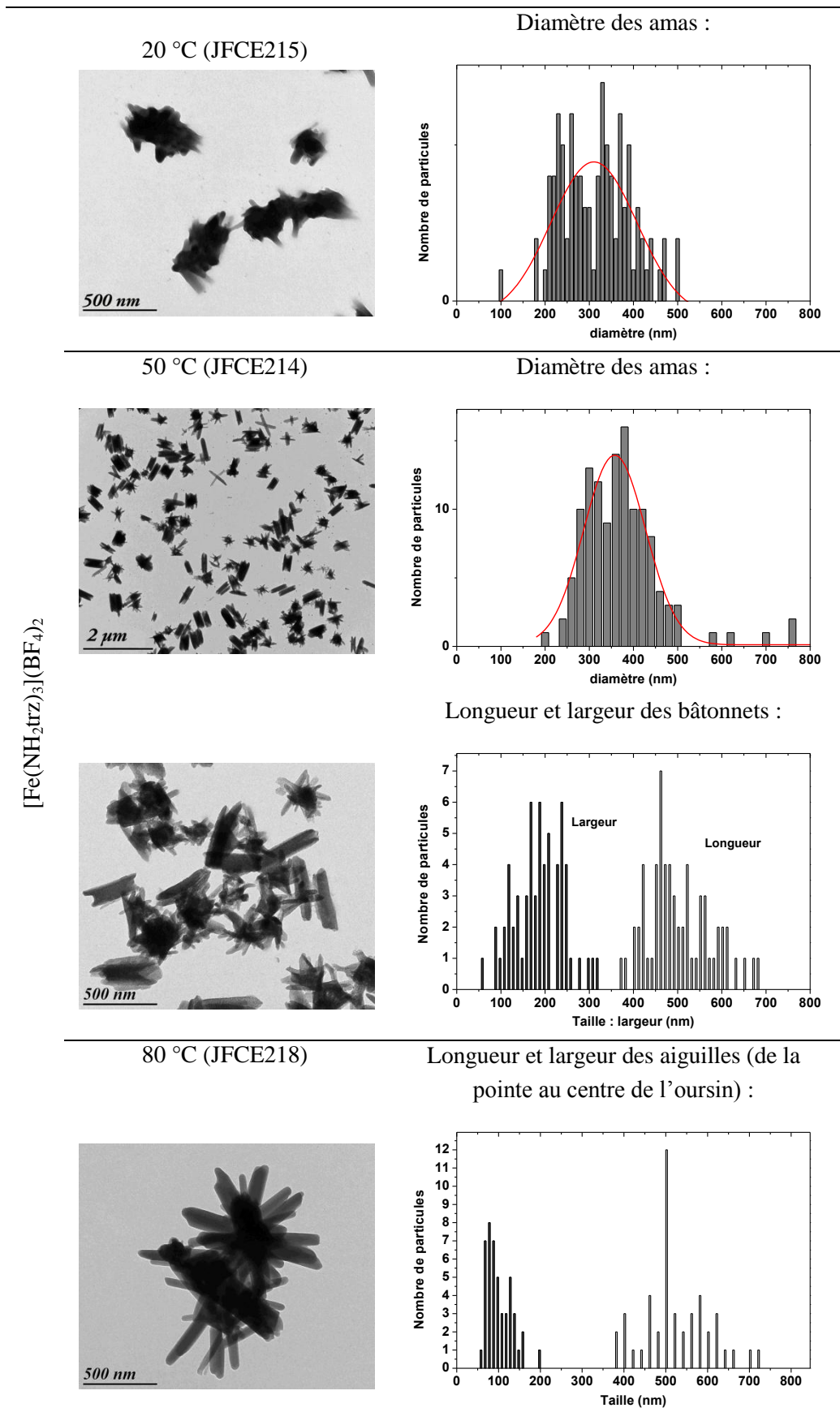


Figure III.17 : Clichés MET des particules de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  synthétisées en jouant sur la concentration.

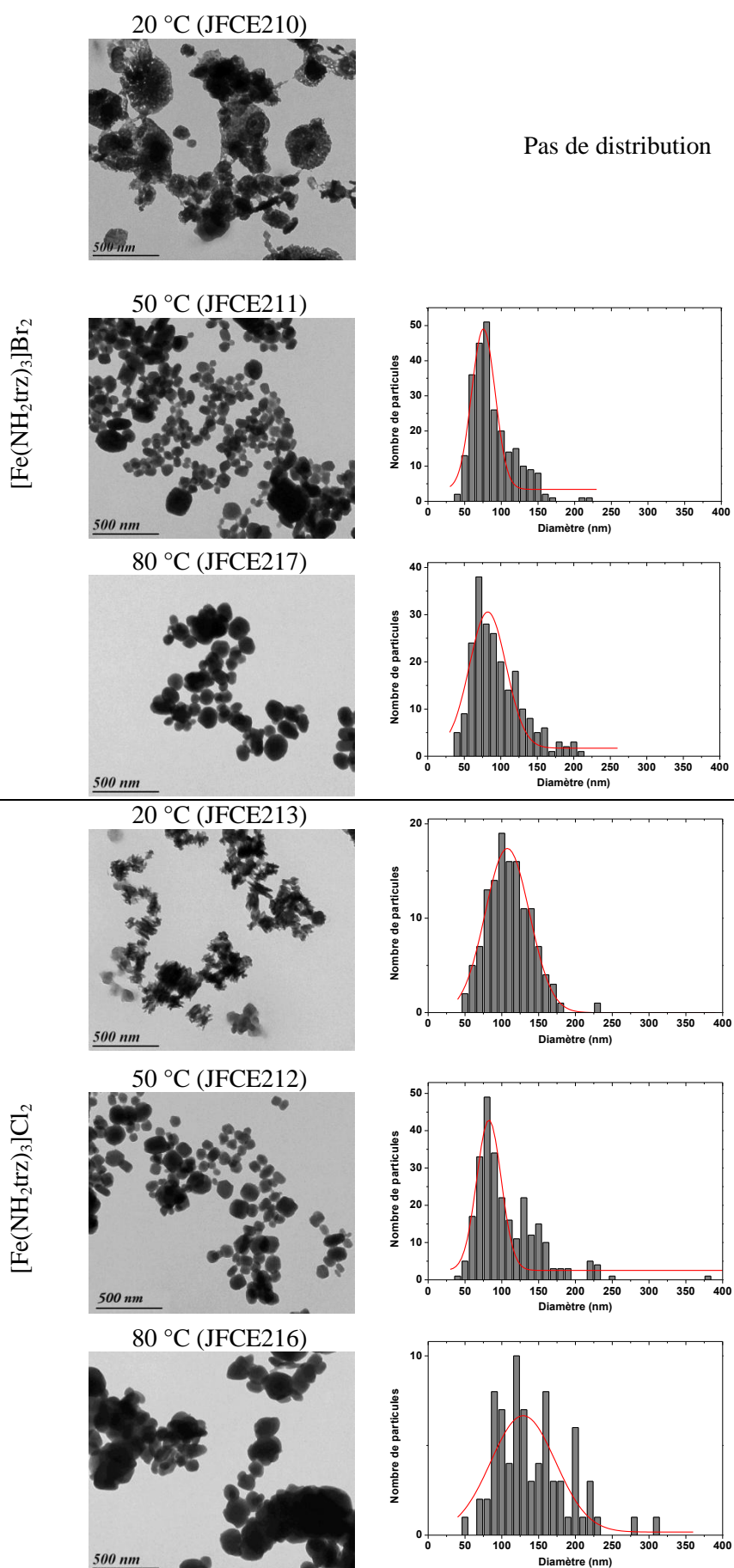


Figure III.18 : Clichés MET des particules de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  et  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$  synthétisées en jouant sur la concentration.

La Figure III.19 représente l'évolution de la réflectivité des composés étudiés et le Tableau III.9 rassemble les valeurs caractéristiques de la TS. Pour  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ , nous constatons un comportement différent entre la synthèse à 20 °C, qui présente une TS graduelle centrée vers 242 K, et les synthèses à 50 et 80 °C, plus abruptes, et qui sont centrées sur 218 K. En ce qui concerne le complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ , nous n'observons pas de changement dû à la température, les trois échantillons transitent en moyenne entre  $T_{1/2\downarrow} = 300$  et  $T_{1/2\uparrow} = 317$  K. Pour le complexe chloré, nous observons une légère augmentation de  $T_{1/2}$  avec la température de synthèse.

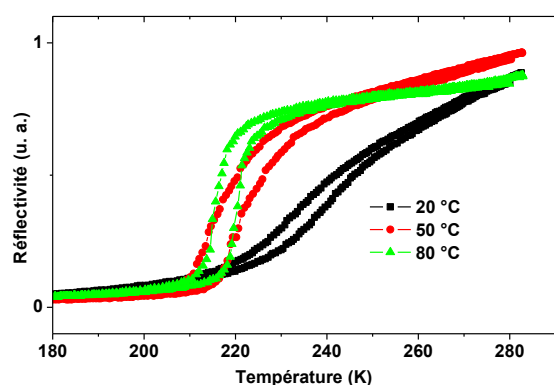
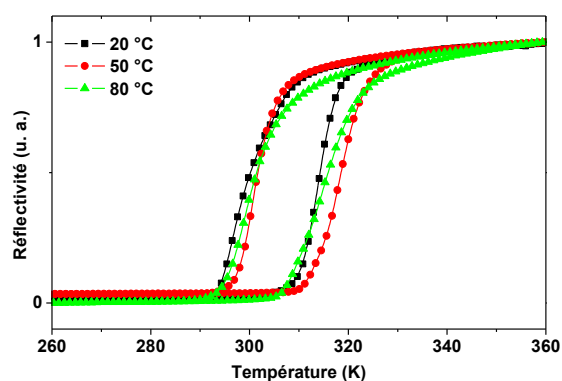
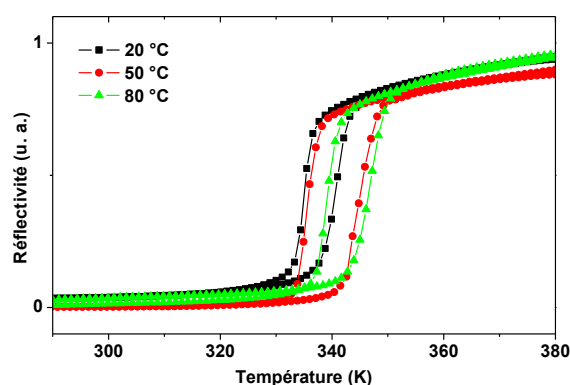
 a)  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ 

 b)  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ 

 c)  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$ 


Figure III.19 : Evolution du signal de réflectivité optique en fonction de la température pour les composés synthésés en jouant sur la température de synthèse. a) Série du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ , b) série du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  et c) série du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$

		T°	Taille (nm)	$T_{1/2\downarrow}$ (K)	$T_{1/2\uparrow}$ (K)	$T_{1/2}$ (K)	$\Delta T$ (K)
(BF <sub>4</sub> )	JFCE215	20 °C	310 (200)	240	244	242	4
	JFCE214	50 °C	360 (140) et 450*200	217	222	219.5	5
	JFCE218	80 °C	500 (100)*100(20)	215	220	217.5	5
Br	JFCE210	20 °C	300	300	318	309	18
	JFCE211	50 °C	75 (30)	301	318	309.5	17
	JFCE217	80 °C	80 (50)	301	316	308.5	15
Cl	JFCE213	20 °C	110 (60)	335	341	338	6
	JFCE212	50 °C	75 (40)	336	345	340.5	9
	JFCE216	80 °C	130 (90)	339	347	343	8

Tableau III.9 : Tailles des particules et caractéristiques de la TS mesurée par réflectivité des composés synthésés en faisant varier la température de synthèse.

En conclusion sur l'influence de la température de synthèse micellaire, les résultats obtenus sur le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  suivent la même tendance que ceux du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ . L'augmentation de la température entraîne une déformation des particules vers des formes anisotropes, accompagnée d'une croissance de la taille des particules. A 80 °C, nous avons noté clairement la formation de structures de type « oursin », que nous détaillerons plus amplement dans la discussion. Dans le cas des complexes bromés et chlorés, l'influence du paramètre température est négligeable. Les tailles des objets synthétisés et les propriétés restent quasi-inchangées.

#### **III.2.4. Variation du temps de synthèse et comparaison des techniques d'agitation**

Le dernier paramètre que nous avons étudié est le temps de synthèse. Pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ , l'influence du temps de synthèse avait été étudiée pour trois conditions d'agitation : avec le vortex, le bain à ultrasons et le bain à ultrasons thermostaté à 50 °C. Pour cette dernière technique, les temps de synthèse avaient été modifiés entre 30 s et 7 h. Les résultats obtenus ont montré, de manière générale, une augmentation de la taille des particules avec le temps d'agitation, ainsi qu'une légère diminution de la taille entre les temps de synthèse de 1 h et 7 h. Nous avons ci-après utilisé le même protocole, les milieux réactionnels sont agités pendant 5 min au vortex pour former les micelles puis le mélange des deux est agité dans un bain à ultrasons à 50 °C, en faisant varier le paramètre temps de 1 à 7 h.

Au-delà de l'étude du temps de synthèse, ce travail va nous permettre de comparer l'influence de la technique d'agitation pour les synthèses d'1 h à 50 °C. Rappelons que dans la partie précédente, nous avons observé que les particules obtenues par agitation magnétique étaient plus petites, généralement mieux définies et plus monodisperses en taille que celles issues d'une synthèse par agitation aux ultrasons.

Les synthèses à 1 h ou 7 h d'agitation par ultrasons à 50 °C ont été réalisées pour les complexes  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ ,  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  et  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$ . Dans chacun des cas, une poudre relativement homogène a été obtenue. Nous avons toutefois observé une légère coloration jaune du milieu avec le temps de synthèse, signe d'une oxydation partielle du fer en solution. Cette coloration est restée cependant très légère et a été éliminée au cours des étapes de lavages. Les analyses élémentaires des divers matériaux (Tableau III.10) démontrent des compositions chimiques en parfaite adéquation avec celles escomptées.

		Temps (US 50 °C)	% N	% C	% H	MM
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{tr}_z)_3](\text{BF}_4)_2$	JFCE194	1h	32.57	15.76	3.12	
	JFCE172	7h	32.33	15.25	2.75	
			$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{tr}_z)_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 0.04\text{NP9}$	32.44	15.77	3.17
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{tr}_z)_3]\text{Br}_2$	JFCE193	1h	32.03	14.49	3.16	
	JFCE169	7h	31.95	14.64	3.26	
			$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{tr}_z)_3]\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.01\text{NP9}$	31.83	14.40	3.52
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{tr}_z)_3]\text{Cl}_2$	JFCE192	1h	38.51	17.11	3.86	
	JFCE170	7h	38.20	17.40	4.03	
			$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{tr}_z)_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.01\text{NP9}$	38.26	17.31	4.24

Tableau III.10 : Analyses centésimales en éléments C, H et N des composés synthétisés en fonction du temps d'agitation au bain à ultrasons à 50 °C.

La Figure III.20 présente l'évolution des diffractogrammes sur poudres obtenues en fonction des temps d'agitation (1 h et 7 h) par ultrason à 50 °C, et rappelle les spectres obtenus pour 1 h d'agitation magnétique à 50 °C. Nous constatons que les diffractogrammes des échantillons sont globalement semblables et présentent des cristallinités similaires.

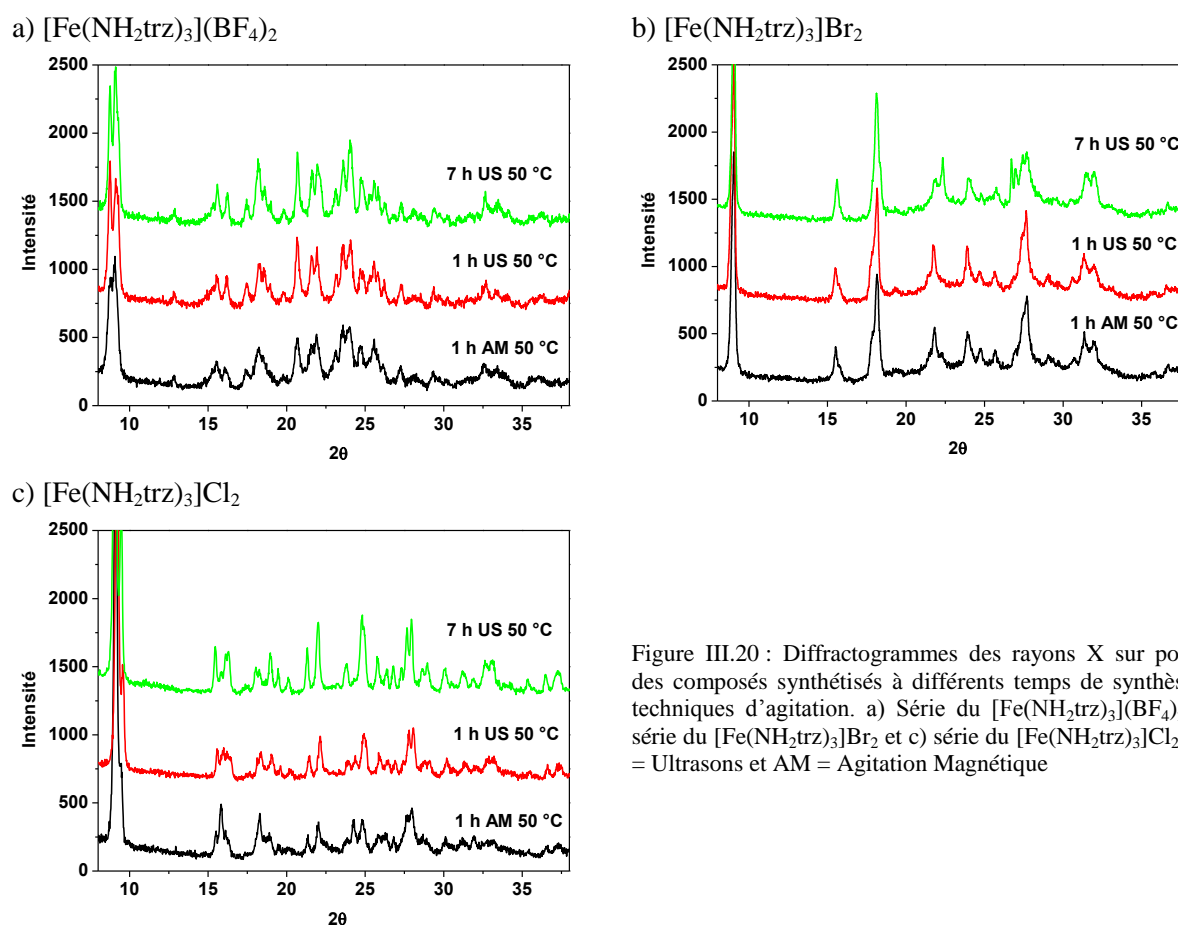


Figure III.20 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre des composés synthétisés à différents temps de synthèse et techniques d'agitation. a) Série du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz}_z)_3](\text{BF}_4)_2$ , b) série du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz}_z)_3]\text{Br}_2$  et c) série du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz}_z)_3]\text{Cl}_2$ . US = Ultrasons et AM = Agitation Magnétique

La Figure III.21 collecte les clichés MET et les distributions statistiques des divers matériaux synthétisés par ultrasons à 50 °C. Globalement, nous observons deux comportements : le complexe fluoré d'une part, et les complexes bromés et chlorés d'autre part.

Dans le cas du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ , des particules anisotropes de type « bâtonnets » sont observées. Avec l'augmentation du temps de synthèse, nous observons une diminution de la taille des particules, peut-être due à l'augmentation de fragments. Ce résultat est à prendre avec précaution car la distribution statistique du composé synthétisé pendant 7 h a été réalisée sur un faible nombre de particules.

En revanche, la morphologie des particules de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  et  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$  synthétisées au bain à ultrasons est totalement différente. Ces dernières sont en effet globalement sphériques, et d'environ 300 nm de diamètre. Nous notons également la présence de nombreux bâtonnets et formes allongées de plusieurs centaines de nanomètres de long, et cela indépendamment de la durée d'agitation. Le temps de synthèse a toutefois une influence sur la taille des particules, puisqu'entre 1 h et 7 h d'agitation la taille des particules semble légèrement augmenter.

En ce qui concerne maintenant la comparaison de la technique d'agitation (magnétique et ultrasons) à temps égal d'1 h, l'ensemble des résultats conduit à diverses remarques. Pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ , la comparaison des clichés MET de la Figure III.17 et ceux de la Figure III.21 indiquent clairement que l'agitation par ultrasons permet d'obtenir la formation de bâtonnets plus longs (400 nm pour l'agitation magnétique contre 1,2  $\mu\text{m}$  par ultrasons) et surtout moins agglomérés. Pour les complexes bromés et chlorés, la comparaison des clichés MET des Figure III.18 et III.21 démontrent également une augmentation de la taille des objets entre l'agitation magnétique et celle par ultrasons. Par exemple, la distribution en taille des nanoparticules de forme sphériques pour le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$  est centrée autour de 75 nm pour une agitation magnétique, contre 300 nm pour une synthèse par ultrasons.

La Figure III.22 rapporte l'évolution de la réflectivité des composés en fonction du temps de synthèse. Les valeurs caractéristiques de la TS sont regroupées dans le Tableau III.11. Globalement, le temps de réaction semble ne pas avoir d'influence sur la température de transition de spin et sur l'hystérésis. Nous pouvons simplement noter dans le cas du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$ , un léger décalage de 3 K vers les hautes températures sans réelle modification de la largeur de l'hystérésis.

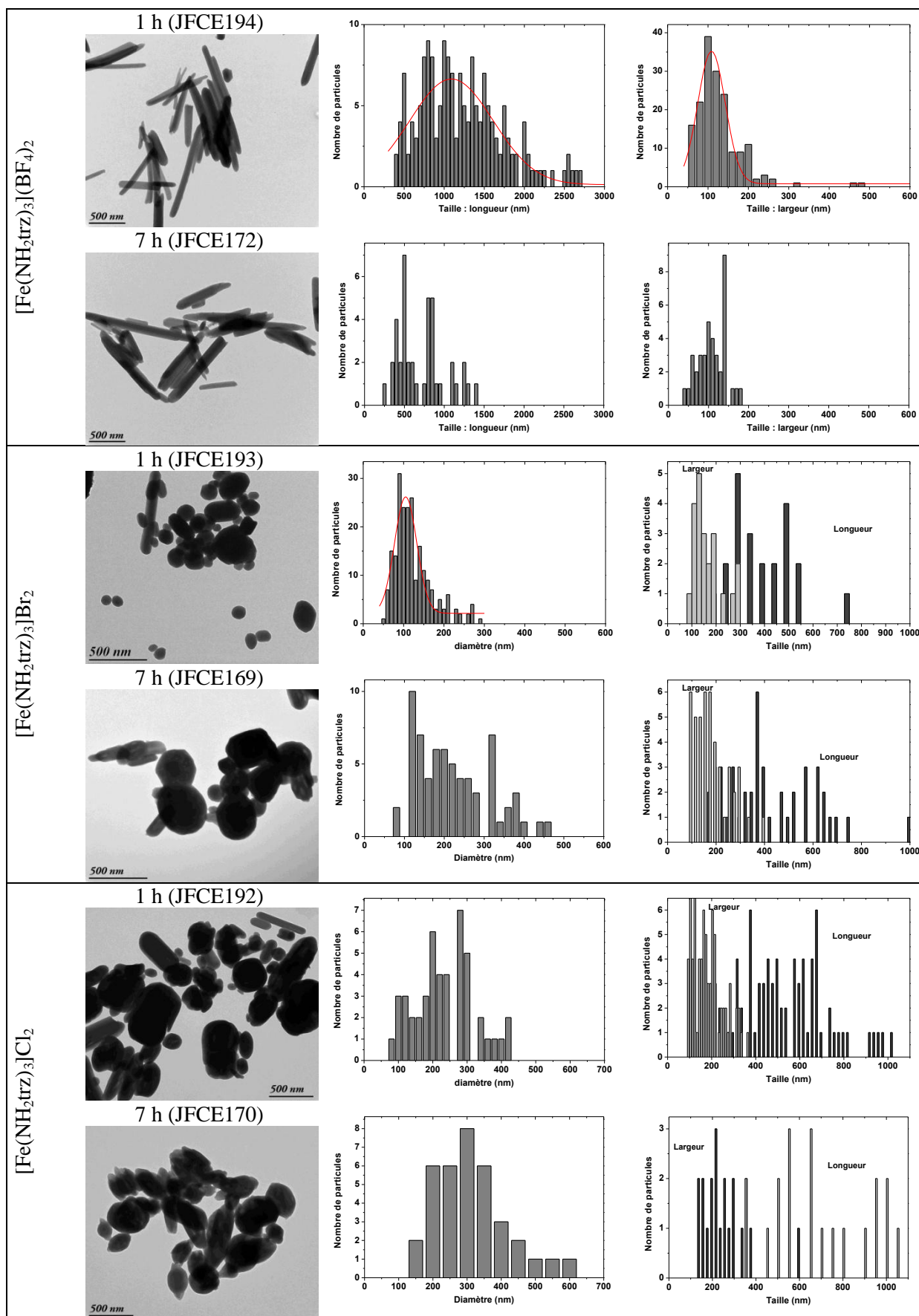
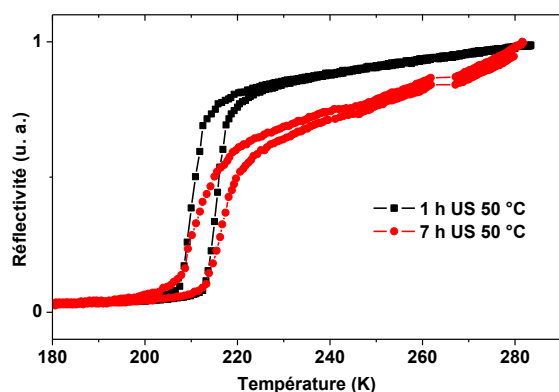
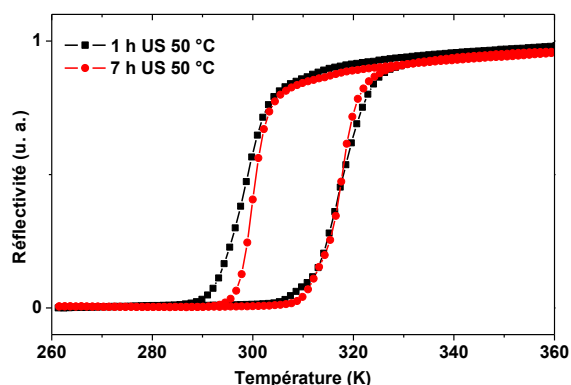
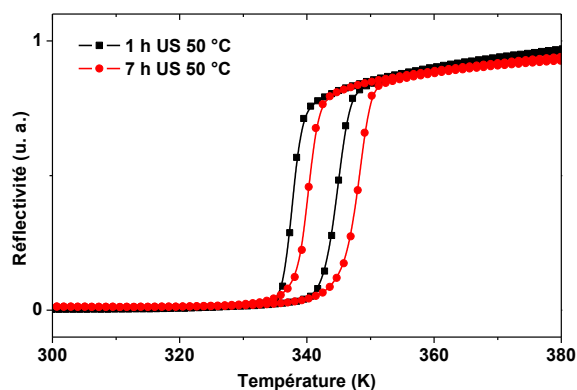


Figure III.21 : Clichés MET des particules synthétisées en jouant sur le temps de synthèse pour les trois complexes.



a)  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ 

 b)  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ 

 b)  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$ 

 Figure III.22 : Evolution du signal de réflectivité optique en fonction de la température pour les composés synthétisés en jouant sur le temps de réaction au bain à ultrasons à 50 °C. a)  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ , b)  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  et c)  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$ .

	Référence	Temps	Taille ( $2\sigma$ ) (nm)	$T_{1/2\downarrow}$ (K)	$T_{1/2\uparrow}$ (K)	$T_{1/2}$ (K)	$\Delta T$ (K)
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$	JFCE194	1h US 50 °C	1100 (1000) 110 (70)	210	216	213	6
	JFCE172	7h US 50 °C	750 (700) 100 (80)	210	217	213.5	7
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$	JFCE193	1h US 50 °C	105 (55)	299	318	308.5	19
	JFCE169	7h US 50 °C	200 (100)	300	318	309	18
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$	JFCE192	1h US 50 °C	600 x 200 300	338	345	341.5	7
	JFCE170	7h US 50 °C	600 x 200 300	340	348	344	8

Tableau III.11 : Tailles des particules et caractéristiques de la TS des composés synthétisés en faisant varier le temps de réaction au bain à ultrasons à 50 °C.

En résumé, cette étude de l'influence du temps de synthèse par ultrasons (1 h et 7 h) a permis de constater une légère diminution en taille des objets pour le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ , à l'identique du comportement observé pour le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ , tandis qu'à l'opposé, les particules de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  et  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$  semblaient croître. En ce qui concerne maintenant l'influence du type d'agitation (magnétique et ultrasons) à temps et température constants (1 h et 50 °C), nous observons une tendance identique entre le complexe  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  et les complexes  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{X}_2$  (où X =  $\text{BF}_4$ , Br ou Cl). A savoir que l'agitation magnétique permet d'obtenir des particules en moyenne plus petites que celles obtenues par ultrasons (par ailleurs plus polydisperses en taille et en forme).

### III.2.5. Conclusion partielle et autres synthèses

Dans cette partie, nous avons transposé l'étude des paramètres influents sur la taille et la forme des nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  à trois autres complexes de la famille des triazoles :  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ ,  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  et  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$ . Les paramètres sur lesquels nous avons joué sont le taux de tensioactif : de 50 à 85 %, la concentration : de 2 à 4 mmol/1.6mL, la température de synthèse : de 20 à 80 °C, le temps de synthèse : entre 1h et 7h, et la technique d'agitation. Pour chacun de ces paramètres nous avons obtenu des résultats parfois communs aux trois composés, parfois dépendants de chaque complexe :

- Entre 50 et 70 %, le taux de tensioactif a eu une influence sur la morphologie des particules, menant à l'obtention de feuillets mal définis. Entre 73 et 85 %, ce paramètre n'a pas eu d'influence sur les nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  qui sont dans leur ensemble sphériques et mal définies. Son augmentation a permis une légère diminution de la taille des particules de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  et  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$ . Globalement, tout comme dans le cas du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ , ce paramètre ne permet pas de contrôler la taille et la forme de manière significative.
- L'augmentation de la concentration a permis de diminuer la taille de particules de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  mais les particules restent relativement mal définies. Cette augmentation n'a eu aucun effet sur les complexes chlorés et bromés.
- L'augmentation de température a permis de synthétiser des nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  anisotropes, en forme de bâtonnets et d'oursins, de l'ordre du  $\mu\text{m}$ . Elle n'a en revanche pas eu d'effet sur les complexes chlorés et bromés.
- L'utilisation des ultrasons a permis d'obtenir des particules anisotropes pour les trois complexes. Néanmoins, dans le cas des complexes  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  et  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$ , la synthèse aboutit à un mélange de formes et de tailles rendant difficile la caractérisation.
- Enfin, le temps de synthèse n'a pas eu de réelle influence sur les synthèses réalisées.

Au regard de cet ensemble de résultats, les conclusions sont assez peu satisfaisantes. Nous avons certes réussi à modifier la forme et la taille des particules de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  mais l'influence sur les complexes  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  et  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$  est vraiment peu prononcée. Afin de compléter la compréhension des paramètres susceptibles de contrôler la morphologie des nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  et  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$ , nous avons tenté d'utiliser d'autres tensioactifs, parfois dans des quantités différentes. Les conditions utilisées sont décrites dans le Tableau III.12.

		H <sub>2</sub> O (par ballon)	Tensioactif (par ballon)	Acide ascorbique	NH <sub>2</sub> trz (6 mmol)	Sel de fer (2 mmol)
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ] Br <sub>2</sub>	JFCE174	1.6 g	7.2 g d'Ifralan 10L			
	JFCE175	1.6 g	7.2 g de Triton X-100	10 mg	505 mg	Fe(Br) <sub>2</sub> 432 mg
	JFCE128	1.6 g	4.8 g d'Ifralan 10 L			
	JFCE106	0.8 g	2.5 g d'Ifralan 10 L +2.5 g d'heptane	10 mg	252 mg	216 mg
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ] Cl <sub>2</sub>	JFCE75	1.6 g	7 g Ifralan (lot 12538)	10 mg	505 mg	398 mg
	JFCE113	0.8 g	2 g d'Ifralan 10 L +2 g d'heptane	10 mg	252 mg	Fe(Cl) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 199 mg
	JFCE114	0.8 g	2.5 g d'Ifralan 10 L +2.5 g d'heptane			

Tableau III.12 : Tensioactifs et quantités de matière utilisées pour la synthèse des complexes en changeant de milieu micellaire.

Le Tableau III.13 et la Figure III.23 présentent respectivement les analyses élémentaires et les spectres DRX des composés synthétisés en jouant sur le système micellaire. Nous constatons que globalement, les analyses élémentaires sont correctes. Elles sont cependant plus éloignées de celles jusqu'ici obtenues sur les autres complexes, en particulier pour les complexes [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> qui nécessitent une proportion de molécules d'eau supérieure pour équilibrer la formule. Les diffractogrammes sur poudre de chacun des complexes sont semblables.

	Tensioactif		% N	% C	% H	MM	
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Br <sub>2</sub>		[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Br <sub>2</sub>	35.92	15.41	2.57		
	JFCE174	7.2 g Ifralan 10L	30.12	15.79	3.34		
	JFCE175	7.2 g Triton X-100	30.75	16.09	3.73	546	
	JFCE128	4.8 g Ifralan 10 L	31.95	15.06	3.19		
	JFCE106	2.5 g Ifralan/heptane	32.56	15.580	3.33	516	
			[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Br <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O·0.03NP9	30.43	14.85	3.22	
[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub>		[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub>	30.10	15.04	3.90	558	
	JFCE75	7g Ifralan 1L (lot12538)	30.00	15.8	3.18		
	JFCE113	2 g Ifralan/heptane	30.75	16.09	3.73	546	
	JFCE114	2.5 g Ifralan/heptane	44.34	19.02	3.17		
			[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O·0.02NP9	36.12	17.62	4.09	
			[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O·0.04NP9	36.27	17.27	4.58	463

Tableau III.13 : Analyses centésimales C, H, N des complexes synthétisés en modifiant le tensioactif.

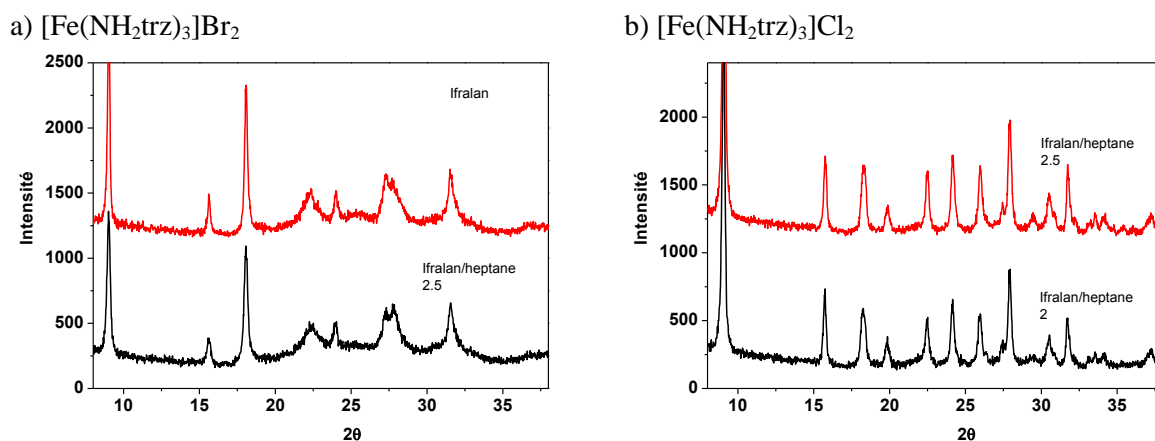


Figure III.23 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre des composés synthétisés en utilisant différents tensioactifs. a)  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  et b)  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$ . Certains échantillons n'ont pu être mesurés en raison d'une quantité de matière obtenue insuffisante.

La Figure III.24 collecte les clichés MET, les distributions statiques et les TS mesurées par réflectivité des complexes de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  obtenus en jouant sur le tensioactif. Les particules observées sont : des « grains de riz » d'environ  $40 \times 75$  nm pour 7.2 g d'Ifralan, des disques d'environ 80 nm de diamètre pour 7.2 g de Triton X-100, des rectangles de  $110 \times 170$  nm pour 4.8 g d'Ifralan et enfin des particules isotropes, de forme intermédiaire entre le cube et la sphère de 60 nm de diamètre pour le mélange Ifralan/heptane.

En ce qui concerne les propriétés de TS également présentées sur la Figure III.24, nous notons que la forme des particules semble avoir une influence sur les propriétés de TS. En effet, la TS des particules sphériques synthétisées dans le mélange Ifralan/heptane est plus étroite que celle des particules discoïdes synthétisées dans le Triton X-100. Nous observons également un léger décalage de la TS vers les hautes températures avec conservation de l'hystérésis (10 K) des particules synthétisées avec 4.8 g d'Ifralan.

La Figure III.25 rassemble les clichés MET, les distributions statiques et les TS mesurées par réflectivité des complexes de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$ . Nous observons des particules rondes ou discoïdes d'environ 140 nm de diamètre pour 7 g d'Ifralan, des particules de forme intermédiaire entre le rond et le rectangle, de 100 nm de diagonale pour la synthèse avec 2 g d'Ifralan et 2 g d'heptane, et enfin des bâtonnets d'environ  $40 \times 150$  nm synthétisés avec 2.5 g d'Ifralan et 2.5 g d'heptane.

Les propriétés de TS des complexes peuvent être classées en trois familles. La première, correspondant aux particules rondes dont la TS est graduelle et centrée vers 320 K. Un examen attentif indique la présence de deux étapes, tel que décrit pour les particules synthétisées à 70 % de Tergitol NP-9. La deuxième classe d'allure rencontrée pour les synthèses avec 2.5 g d'Ifralan et 2 g d'Ifralan/Heptane est une TS graduelle avec une hystérésis relativement mal définie et qui s'étale sur plusieurs dizaines de degrés. La troisième famille correspond aux particules en forme de bâtonnets qui présente la plus large hystérésis des trois composés, même si la taille des objets est relativement faible.

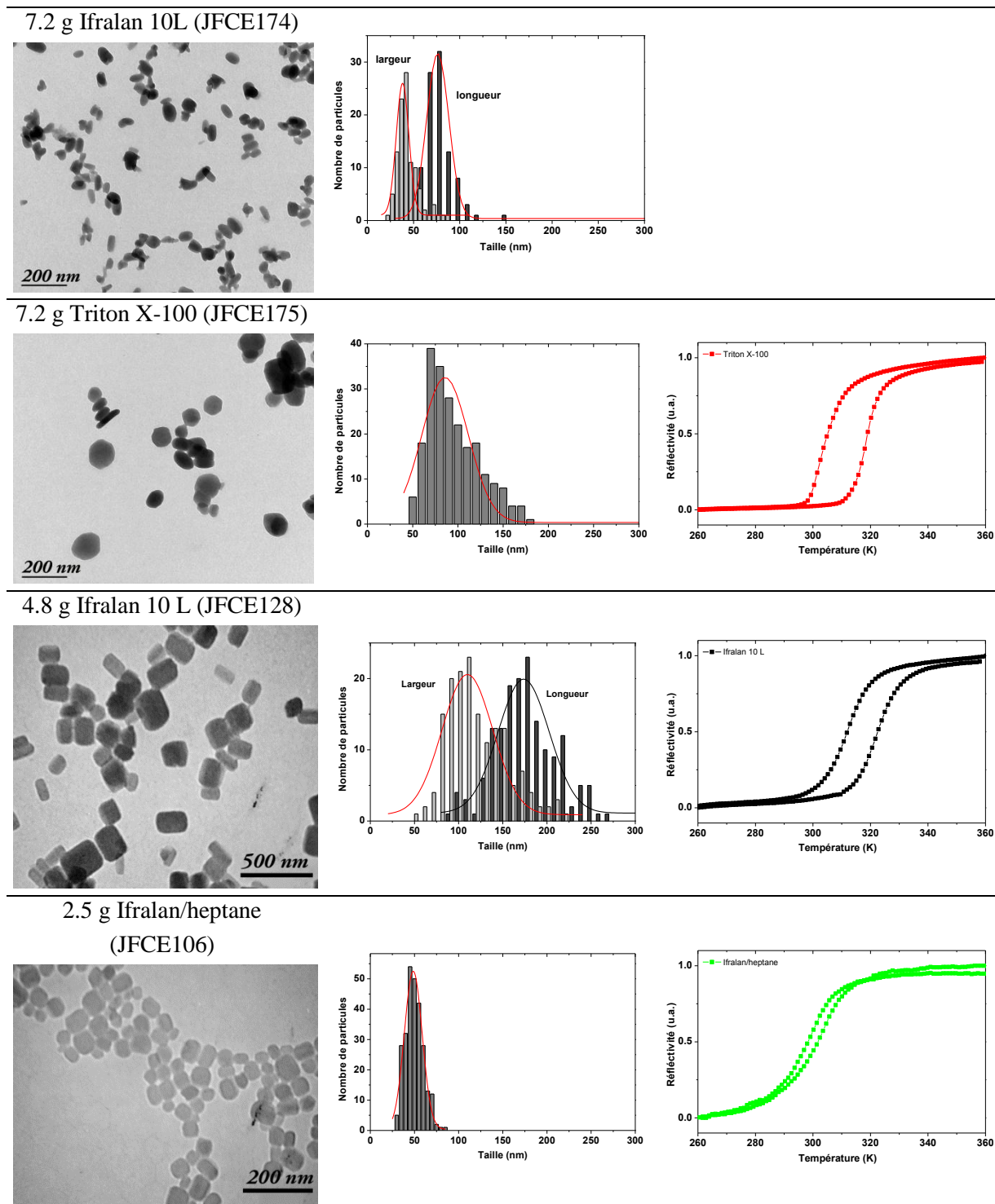
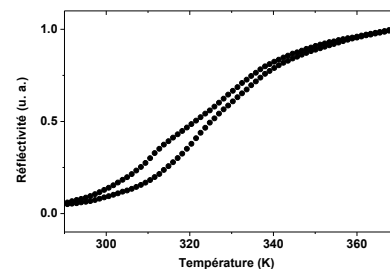
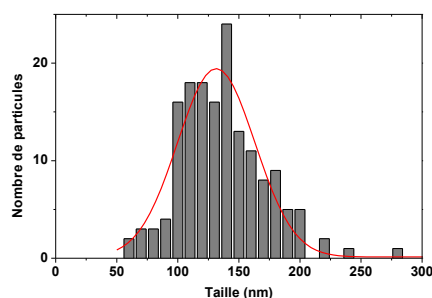
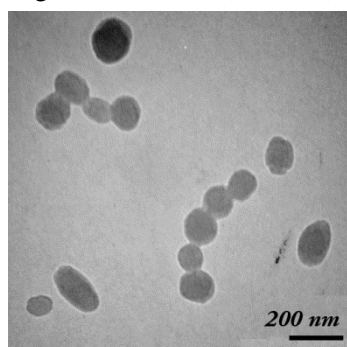
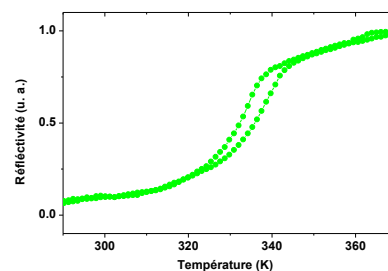
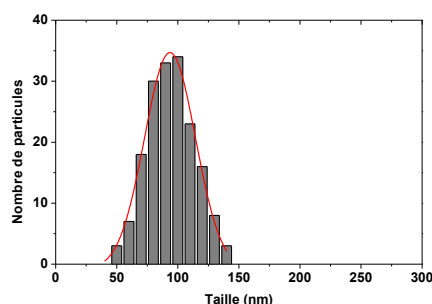
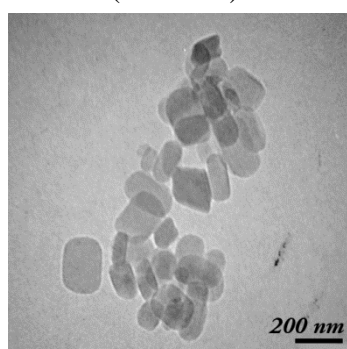


Figure III.24 : Clichés MET, distributions statistiques et TS mesurée par réflectivité des particules obtenues en jouant sur le tensioactif pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ .

7 g Ifralan 12538 (JFCE75)



2g Heptane/Ifralan  
(JFCE113)



2.5 g Heptane/Ifralan  
(JFCE114)

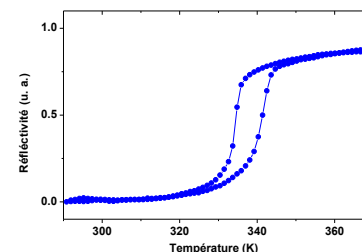
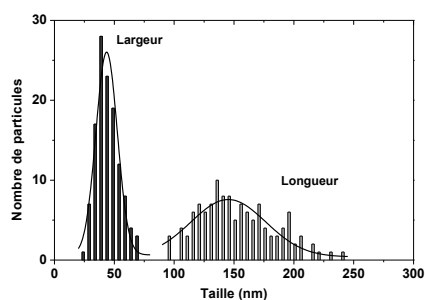
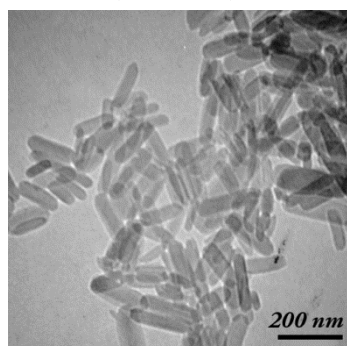


Figure III.25 : Clichés MET, distributions statistiques et TS mesurée par réflectivité des particules obtenues en jouant sur le tensioactif pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$ .

Tout au long de ce manuscrit, nous nous sommes focalisés sur l'utilisation du système micellaire eau/Tergitol NP-9, et nous avons vu qu'en jouant sur les conditions expérimentales, il était possible selon les complexes synthétisés, d'atteindre des formes et des tailles différentes. Ces quelques exemples nous permettent de voir qu'un changement de tensioactif permet de former un nouveau système avec ses spécificités propres, ce qui laisse la possibilité à l'obtention d'autres tailles et formes de particules.

## Chapitre III.3 : Discussions

### III.3.1. Influence des paramètres sur la forme et la taille

En conclusion de ce travail, la Figure III.26 résume la diversité des nanoparticules obtenues pour les quatre matériaux. Dans chaque colonne sont résumées les morphologies typiquement observées, les tailles minimales et maximales obtenues (toutes formes confondues), l'allure de la TS et les températures des TS ( $T_{1/2\downarrow}$  et  $T_{1/2\uparrow}$ ) les plus basses et les plus hautes en températures observées.

- Pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ , les formes vont du bâtonnets à des particules plus isotropes entre le cube et la sphère, les tailles s'étalent entre 40 nm et 700 nm en moyenne, et les températures de transition de spin entre 332 et 382 K.
- Pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ , les formes observées vont de sphères mal définies aux bâtonnets en passant par des structures de type « oursins ». Les tailles s'étalent entre 80 et 1100 nm et les températures de transition entre 210 et 244 K.
- Pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ , les particules correspondent à des petites sphères, des cubes allongés et des bâtonnets dont la taille varie entre 60 et 400 nm. Les températures de transition s'étalent entre 295 et 328 K.
- Enfin pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$ , les particules sont des sphères, des bâtonnets ou des disques, avec des tailles entre 55 et 600 nm. Les températures de TS se situent entre 333 et 348 K.

A la vue de cet ensemble de résultats, l'étude des divers paramètres de synthèse permet de mettre en exergue trois conclusions majeures. Nous constatons tout d'abord une différence de comportement entre les complexes dont le contre-ion est  $\text{BF}_4^-$  d'une part et les complexes bromés et chlorés d'autre part. Dans le cas des complexes fluorés, nous avons observé à plusieurs reprises la formation de particules anisotropes, de type bâtonnets, voir même « oursins ». En revanche, dans le cas des deux autres complexes, la forme anisotrope des particules est beaucoup moins marquée.

De façon générale, l'observation de particules anisotropiques résulte d'un mécanisme de nucléation/croissance où la croissance se fait selon un axe. Les complexes étudiés étant des polymères 1D, ce caractère linéaire de la structure peut être responsable de la forme anisotrope des particules. Dans ce mécanisme, l'ion  $\text{BF}_4^-$  semble jouer un rôle primordial. Les raisons peuvent être diverses, à savoir la différence de solubilité du  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ , une différence de polarisabilité de l'ion ou encore de taille d'ion qui favorise un certain agencement linéaire.

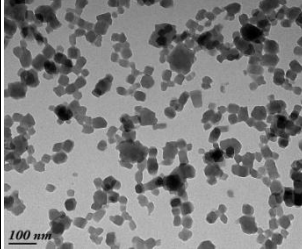
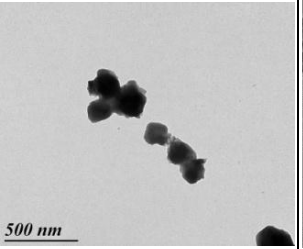
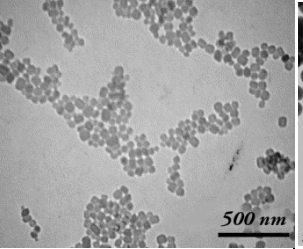
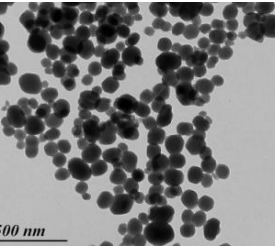
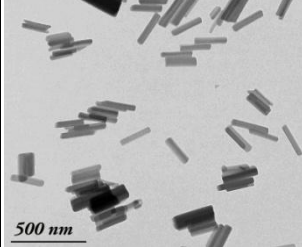
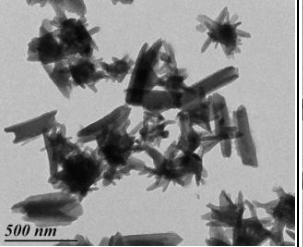
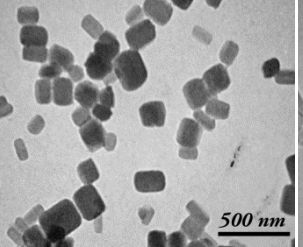
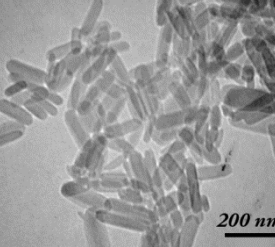
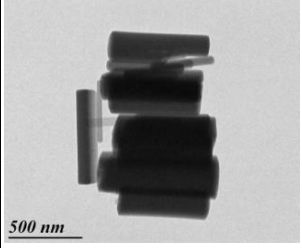
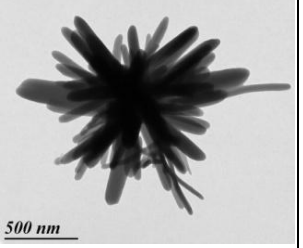
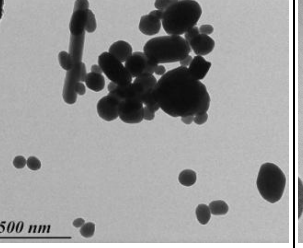
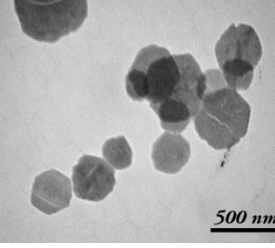
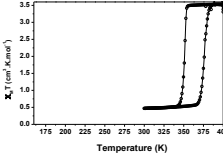
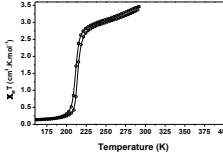
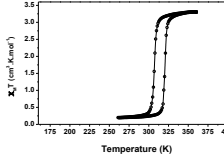
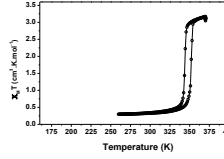
[Fe(Htrz) <sub>2</sub> (trz)](BF <sub>4</sub> )	[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Br <sub>2</sub>	[Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub>
			
			
			
Formes allant du bâtonnet à sphère/cube  Min : 40 x 40 nm Max : 700 x 185 nm  Bas Spin à Température ambiante    Min : 332-352 K Max : 350-382 K	Formes allant de sphères mal définies à bâtonnets en passant par oursins  Min : Ø = 80 nm Max : 1100 x 110 nm  Haut Spin à Température ambiante    Min : 210-216 K Max : 240-244 K	Formes allant de petites sphères à des cubes allant de bâtonnets  Min : Ø = 60 nm Max : Ø = 400 nm  Etat intermédiaire à Température ambiante    Min : 295-312 K Max : 302-318 K	Formes allant de la sphère aux bâtonnets en passant par le disque  Min : Ø = 55 nm Max : 600 x 200 nm  Bas Spin Température ambiante    Min : 333-339 K Max : 340-348 K

Figure III.26 : Bibliothèque de nanoparticules, aux tailles, formes et propriétés différentes.

Afin d'expliquer la présence d'oursins, nous pouvons supposer le mécanisme de nucléation/croissance [10-13], détaillé dans la Figure III.27. Au cours des échanges micellaires, des noyaux de complexe se forment puis s'agrègent. L'apport de matière arrivant sur ces agrégats permet la croissance d'aiguilles anisotropes, respectant le caractère 1D des chaînes polymériques du [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, ce qui mène à la formation de structures de type « oursin ».



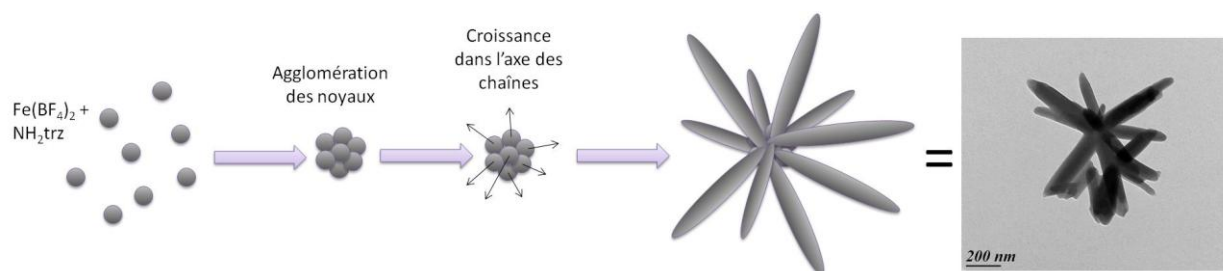


Figure III.27 : Vision schématique pouvant expliquer la formation des structures de type « oursins »

Le second enseignement est la différence de comportement entre  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  et  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ , en particulier concernant les problèmes de viscosité. Cette différence peut provenir d'une différence de solubilité du ligand Htrz, ou bien d'un effet de la déprotonation facile du Htrz sur la solution micellaire. Il est en effet connu dans la littérature que des interactions peuvent avoir lieu entre le tensioactif et les réactifs.

Enfin, quand nous regardons l'ensemble des matériaux obtenus, nous constatons que nous sommes en possession de formes différentes, aussi bien sphériques, que discoïdes ou encore plus anisotropes comme des oursins ou des aiguilles. Cette constatation est quelque peu contradictoire avec le rôle de « template » du milieu micellaire, et le confinement de la réaction au cœur des gouttelettes d'eau pour former des nanoparticules sphériques. La diversité des formes obtenues impose de se demander si la réaction de formation du complexe est vraiment confinée par les micelles ? Est-ce que le mécanisme de nucléation/croissance provenant de l'apport progressif en réactif et sel de fer et limité par l'échange intermicellaire n'est pas l'origine de la formation des nanoparticules ? En modifiant les paramètres de l'émulsion, nous avons peut-être changé la thermodynamique de l'émulsion et formé d'autres agglomérats de tensioactif, comme par exemple des phases lamellaires, qui pourraient expliquer les feuillettes, ou encore des micelles cylindriques pour expliquer les bâtonnets (cf. Figure II.9). Il est aussi intéressant de noter que tous les paramètres n'ont pas les mêmes influences en fonction du complexe synthétisé. En conclusion, si nous devons donner une estimation du contrôle de la synthèse des nanoparticules par les micelles inverses, il semblerait que ce contrôle soit meilleur pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  puis pour le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$  et ensuite le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ . Le complexe  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  est enfin celui qui semble le moins contrôlé par l'environnement micellaire.

### III.3.2. Relation entre la taille et les propriétés de transition de spin

#### III.3.2. a. Relation taille / propriétés sur $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$

Le Tableau III.14 rassemble l'ensemble des propriétés magnétiques et optiques (réflectivité hélium) des particules. Chacun de ces matériaux a été caractérisé par deux cycles entre 290 et 10 K. Les données caractéristiques  $T_{1/2\downarrow}$ ,  $T_{1/2\uparrow}$  et  $\Delta T$  sont relatives au composé hydraté (matériau dont la température n'a jamais été élevée au-delà de la température ambiante). Globalement, nous constatons que la transition de spin est plus abrupte lorsqu'elle se situe à basse température, et plus graduelle lorsqu'elle est située vers les hautes températures. En ce qui concerne les températures de transition, nous observons globalement deux tendances : des températures de transition situées aux alentours de 200-210 K et d'autres situées vers 230-240 K.

La Figure III.28a présente l'ensemble des températures de transition en fonction de la taille des particules. Une analyse détaillée des données indique que les particules synthétisées à une température supérieure à 20 °C, qui sont de forme anisotrope, présentent des TS entre 200 et 220 K et semblent suivre une tendance avec l'évolution de la longueur des particules. Les particules d'aspect beaucoup plus sphérique, synthétisées en variant la concentration, le taux de tensioactif ou à 20 °C, et dont les tailles sont situées entre 80 et 350 nm, ne présentent pas de réelle tendance. Néanmoins, sur la base des DRX et/ou des analyses élémentaires, la pureté de certains de ces matériaux (70, 77 et 80 %) est questionable. Si nous retirons ces points du graphique, une tendance semble se dessiner (Figure III.28b).

Réf.	Variable	Taille (2 $\sigma$ ) (nm)	Réflectivité				Magnétisme				
			T <sub>1/2</sub> ↓ (K)	T <sub>1/2</sub> ↑ (K)	T <sub>1/2</sub> (K)	$\Delta T$ (K)	T <sub>1/2</sub> ↓ (K)	T <sub>1/2</sub> ↑ (K)	T <sub>1/2</sub> (K)	$\Delta T$ (K)	
JFCE138	Taux de tensioactif	70 %	70-170	254	257	255.5	3	240	243	241.5	3
JFCE190		75 %	160 (75)	231	237	234	6				
JFCE132		77 %	195 (65)	246	249	247.5	3	231	236	233.5	5
JFCE139		80 %	180 (45)	245	249	247	4	233	236	234.5	3
JFCE133		85 %		202	210	206	8	198	205	201.5	7
JFCE190	C°	2 mmol	160 (75)	222	230	226	8				
JFCE191		4mmol	80 (70)	231	237	234	6				
JFCE215	Température	20 °C	310 (200)	240	244	242	4				
JFCE214		50 °C	360 (140) 450x200	217	222	219.5	5				
JFCE218		80 °C	500 (100)x100(20)	215	220	217.5	5				
JFCE194	Temps de réaction	1h US	1100 (1000)	210	216	213	6				
		50 °C	110(70)								
JFCE172		7h US	750(700)	210	217	213.5	7				
		50 °C	100(80)								

Tableau III.14 : Valeurs caractéristiques de la TS et taille des composés synthétisés en fonction des paramètres étudiés dans cette partie III sur le complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ .

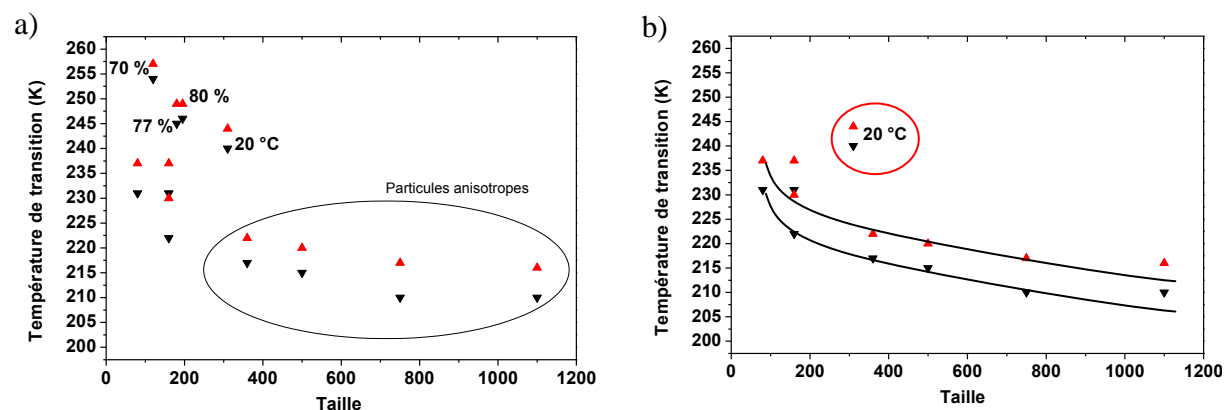
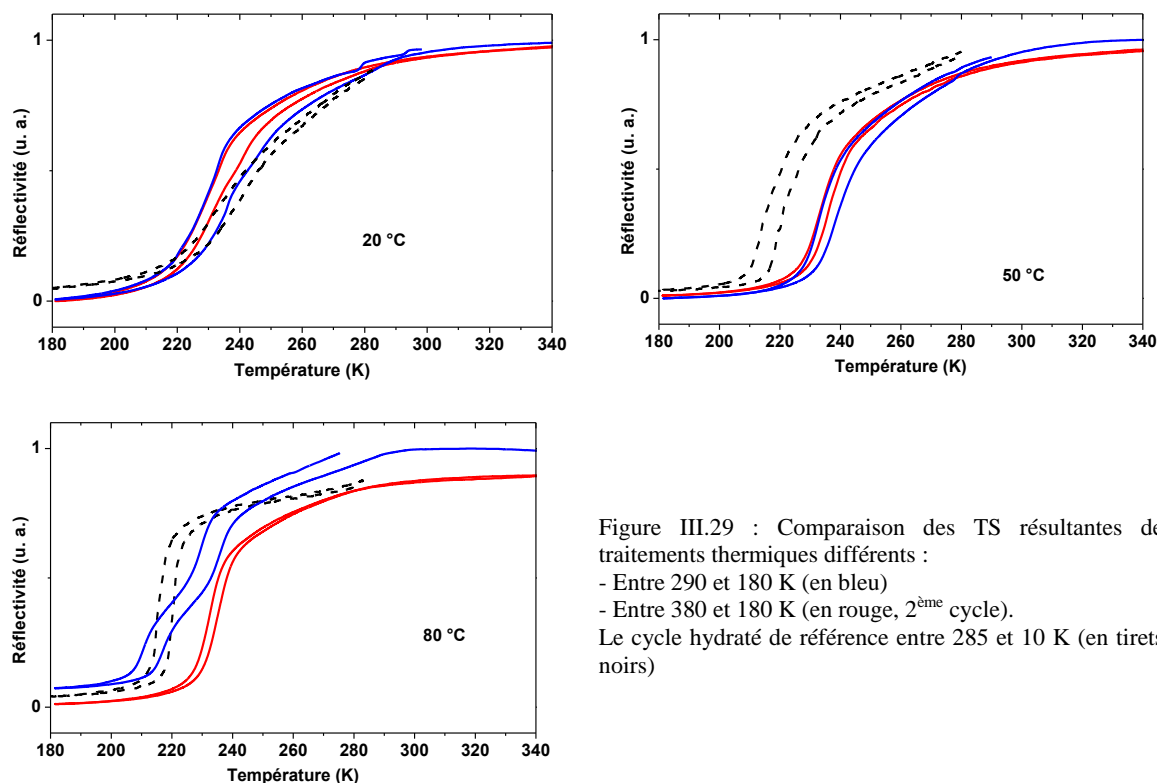


Figure III.28 : a) Evolution de la température de transition de spin en montée ( $\blacktriangle$ ) et descente de température ( $\blacktriangledown$ ) en fonction de la taille des particules pour toutes les particules de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ . b) Même graphique sans les points correspondants aux particules mal cristallisées.

Le seul matériau qui semble ne pas suivre la tendance de la Figure III.28 est le complexe issu de la synthèse à 20 °C. Ses températures de transition sont respectivement  $T_{1/2\downarrow} = 240$  K et  $T_{1/2\uparrow} = 244$  K. A l'échelle macroscopique, Kahn et coll. [2] ont décrit pour ce complexe des températures de transition entre 248 et 255 K, sans préciser la présence d'eau dans la molécule. Une étude récemment menée dans le groupe sur le complexe macroscopique a décrit la présence d'une molécule d'eau dans la formule du complexe, ainsi que les TS des formes hydratée et déshydratée. Les températures de transition du complexe hydraté, i.e. dont la température n'a jamais dépassé 290 K, sont  $T_{1/2\downarrow} = 219$  K et  $T_{1/2\uparrow} = 222$  K. Celles du complexe déshydraté, i.e. qui a été chauffé à 380 K pendant 30 min avant mesure, sont  $T_{1/2\downarrow} = 236$  K et  $T_{1/2\uparrow} = 241$  K.

D'après nos analyses centésimales, chacun des complexes de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  synthétisés présente une molécule d'eau. Afin de vérifier l'influence du degré d'hydratation sur les propriétés de transition de spin, nous avons réalisé une série d'études en fonction du traitement thermique. Nous avons tout d'abord mesuré les propriétés de TS au cours d'un premier cycle entre 290 et 180 K, ce premier cycle devrait ainsi correspondre au produit hydraté. Nous avons ensuite augmenté la température jusqu'à 380 K afin de déshydrater le complexe, et nous avons à nouveau enregistré les propriétés optiques entre 380 et 180 K. La Figure III.29 présente la comparaison des diverses TS selon le traitement thermique (avec et sans déshydratation) pour trois composés synthétisés. Le Tableau III.15 collecte les températures de TS. Trois comportements différents sont constatés :

- Pour le complexe synthétisé à 20 °C, nous obtenons globalement la même transition avant et après déshydratation, avec une légère réduction de l'hystérésis. La transition ainsi obtenue est semblable à celle précédemment mesurée. Nous pouvons donc supposer qu'il n'y a pas de présence d'eau dans le complexe synthétisé à 20 °C, ou que cette eau n'intervient pas dans la TS.
- Pour le complexe synthétisé à 50 °C, nous observons également une bonne reproductibilité de la TS avant et après déshydratation. Nous notons cependant un décalage important de la TS entre ce traitement thermique et la TS réalisée précédemment sans déshydratation en routine, de 30 K vers les basses températures accompagné d'une légère diminution de la largeur de l'hystérésis. Etant donné que 6 mois se sont écoulés entre ces deux expériences, nous pouvons supposer que le complexe a évolué entre les deux mesures.
- Enfin, pour le complexe synthétisé à 80 °C, nous observons un comportement différent entre le premier cycle 290↔180 K et les deux autres cycles 380↔180 K. Le premier cycle présente une transition de spin en deux étapes, dont les températures de transition sont respectivement 230-235 K et 210-217 K. Puis après le traitement thermique à 380 K (et donc la déshydratation), nous n'observons plus qu'un seul cycle à 230-235 K.



Fe(NH <sub>2</sub> trz) <sub>3</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	T° (°C)	Taille (2σ) (nm)	Réflectivité Hélium				Réflectivité Azote			
			T <sub>1/2</sub> ↓ (K)	T <sub>1/2</sub> ↑ (K)	T <sub>1/2</sub> (K)	ΔT (K)	T <sub>1/2</sub> ↓ (K)	T <sub>1/2</sub> ↑ (K)	T <sub>1/2</sub> (K)	ΔT (K)
JFCE215	20	310 (200)	240	244	242	4	230	235	232.5	5
JFCE214	50	360 (140) 450(200)*180(100)	217	222	219.5	5	234	237	235.5	3
JFCE218	80	500 (100)*100(20)	215	220	217.5	5	210 230	217 235	213.5 232.5	7 5

Tableau III.15 : Comparaison des températures de transition pour trois échantillons ayant subi deux conditions de traitement thermique différentes : avec et sans déshydratation.

L'explication la plus probable réside dans le rôle crucial de l'hydratation dans la transition de spin, et l'existence de deux espèces, hydratée et déshydratée, aux températures de transition différentes. Il semblerait que le complexe synthétisé à 20 °C soit déjà déshydraté avant même que la température ne soit élevée dessus de 300 K. Ceci peut provenir du mode de synthèse (forte viscosité, particules peu définies cf. Figure III.17). Les complexes synthétisés à 50 °C et 80 °C quant à eux étaient bien hydratés lors des premières expériences, mais ils semblent s'être déshydratés avec le temps (6 mois d'écart entre les deux expériences). Le complexe à 80 °C, bien que caractérisé par une seule transition lors des premières mesures, s'est sans doute partiellement déshydraté avec le temps. Ainsi une double transition, correspondant respectivement à l'espèce hydratée et déshydratée est présente lors de la deuxième série de mesure. Ensuite, après passage à 380 K, le phénomène de déshydratation est achevé et une seule TS est observée autour de 230 K. Il serait intéressant dans de prochaines études de tenter de relier systématiquement la capacité de déshydratation à la taille et morphologie des particules. Il existe en effet une différence de taille et de forme importante entre ces trois composés.

En résumé, la tendance qui semble se dégager est une légère diminution de la température de transition avec l'augmentation de la taille des nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ . Il convient cependant d'être attentif au phénomène de déshydratation en fonction de la technique de caractérisation utilisée et/ou des traitements thermiques. Nous avons par ailleurs constaté que certains matériaux semblaient évoluer dans le temps. Enfin, l'allure de la TS est souvent graduelle avec une faible hystérésis qui s'étale sur plusieurs dizaines de Kelvins, il est donc parfois délicat de déterminer la température de transition moyenne.

### III.3.2. b. Relation taille / propriétés sur $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$

Le Tableau III.16 rassemble l'ensemble des propriétés magnétiques et optiques (réflectivité azote) des particules de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  synthétisées selon les diverses conditions décrites dans cette partie. Les matériaux ont été caractérisés en suivant le signal de réflectivité dans une enceinte sous atmosphère inerte selon le traitement suivant : une première montée entre 290 K et 360 K puis trois cycles entre 360 et 260 K. En général, nous observons que la première montée en température est différente des autres cycles. Ceci s'explique par la déshydratation du complexe à 360 K, puisque les trois cycles suivants sont globalement identiques. Les données caractéristiques  $T_{1/2\downarrow}$ ,  $T_{1/2\uparrow}$  et  $\Delta T$  sont ici relatives au composé déshydraté, à savoir mesurées sur le troisième cycle. La transition de spin se situe entre 295 et 318 K et présente une hystérésis dont la largeur varie entre 11 et 19 K. Ces températures sont en accord avec la littérature concernant le complexe déshydraté [1].

Réf.	Variable	Taille ( $2\sigma$ )		Réflectivité			
		(nm)	$T_{1/2\downarrow}$ (K)	$T_{1/2\uparrow}$ (K)	$T_{1/2}$ (K)	$\Delta T$ (K)	
JFCE178	Taux de tensioactif	50 %	400(300)	299	310	304.5	11
JFCE176		70 %	370	298	310	304	12
JFCE188		75 %	120 (80)	295	312	303.5	17
JFCE177		77 %	90 (50) + disques	302	317	309.5	15
JFCE179		85 %	80 (40)	300	316	308	16
JFCE188	$C^\circ$	2 mmol/1.6 mL	120 (75)	295	312	303.5	17
JFCE189		4 mmol/1.6 mL	110 (80)	297	316	306.5	19
JFCE210	$T^\circ$	20 °C	300	300	318	309	18
JFCE211		50 °C	75 (30)	301	318	309.5	17
JFCE217		80 °C	80 (50)	301	316	308.5	15
JFCE193	Temps de réaction	1h US 50 °C	105 (55)	299	318	308.5	19
JFCE169		7h US 50 °C	200(100)	300	318	309	18

Tableau III.16 : Valeurs caractéristiques de la TS et taille des nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  synthétisées en fonction des différents paramètres étudiés dans cette partie.

La Figure III.30 collecte l'ensemble des températures de transition en fonction de la taille des particules de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  synthétisées dans ce mémoire et à titre de comparaison, nous avons également rapporté les caractéristiques des particules obtenues par Forestier et coll. [7] dans le

système Ifralan/eau. La tendance qui semble se dégager est globalement une conservation de l'hystérésis et de la température de transition pour des tailles de particule comprises entre 80 et 400 nm.

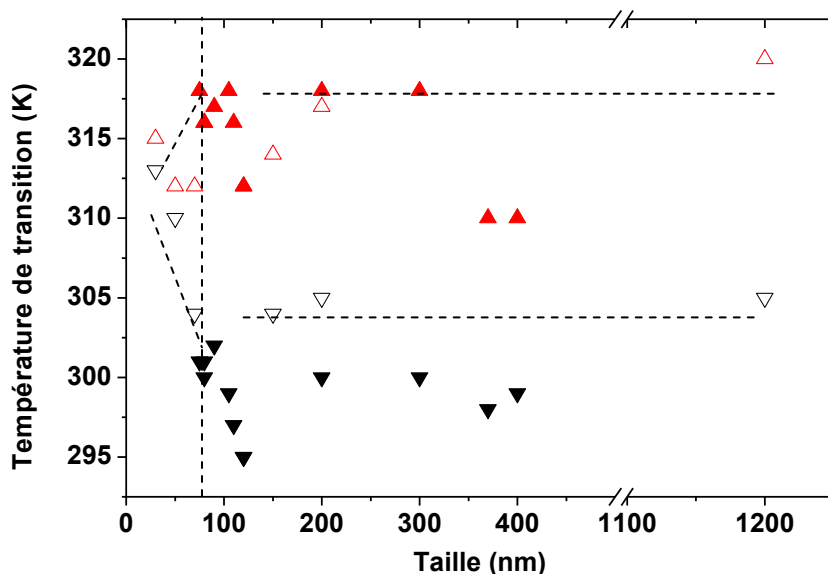


Figure III.30 : Evolution de la température de transition de spin en montée et descente de température en fonction de la taille des particules pour les particules de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  synthétisées dans ce mémoire ( $T_{1/2\downarrow}$  ▼,  $T_{1/2\uparrow}$  ▲) et les particules rapportées dans la littérature par Forestier et coll. ( $T_{1/2\downarrow}$  ▽,  $T_{1/2\uparrow}$  △) [7].

Les résultats obtenus sont globalement en accord avec les résultats de Forestier et coll. [4,7], à savoir une hystérésis conservée pour les particules supérieures à 70 nm et une réduction de l'hystérésis pour les tailles inférieures à 70 nm. Nos résultats sont cohérents avec une conservation de l'hystérésis entre 80 et 400 nm. Cependant, les paramètres étudiés dans ce mémoire pour influencer sur la taille des particules n'ont pas eu l'effet escompté sur le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  et les particules obtenues sont de tailles rapprochées, entre 80 et 400 nm, mais surtout supérieures à 30 nm, taille décrite comme la taille limite par Forestier et coll. [4,7].

Les résultats sur le complexe bromé nous permettent également de comparer le rôle du tensioactif, le Tergitol NP-9, à celui utilisé dans les travaux précédents, l'Ifralan [4,7]. Nous observons une tendance similaire c'est-à-dire une réduction de taille quand le taux de tensioactif augmente. Cette tendance moins prononcée que dans la littérature peut provenir du système étudié (viscosité, vitesse d'échange micellaire) et de la taille limite des gouttes qui en fonction des constituants (ligands, sel de fer...) dépend de chaque tensioactif.

### III.3.2. c. Relation taille / propriétés sur $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$

Le Tableau III.17 rassemble l'ensemble des propriétés magnétiques et optiques (réflectivité) des particules de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$ . Les matériaux ont été caractérisés par suivi de la réflectivité dans une enceinte sous atmosphère inerte avec une première montée en température de 290 K à 390 K puis trois cycles entre 390 et 270 K. A l'identique du complexe bromé, nous observons que la première montée en température est différente des autres cycles, en raison de la déshydratation du complexe à 390 K. Les données caractéristiques  $T_{1/2\downarrow}$ ,  $T_{1/2\uparrow}$  et  $\Delta T$  reportées dans le Tableau III.17 sont relatives au composé déshydraté, à savoir mesurées sur le troisième cycle. Pour la majorité des complexes, la transition de spin se situe entre 333 et 348 K et présente une hystérésis dont la largeur varie entre 6 et 9 K. Ces températures sont en accord avec la description d'un complexe déshydraté dont la transition est été décrite entre  $T_{1/2\downarrow} = 340$  K et  $T_{1/2\uparrow} = 355$  K [8].

Le premier commentaire concerne la transition en deux étapes du composé synthétisé à 70 % de tensioactif, situées respectivement à 305-309 K et 337-340 K (Figure III.31). La seconde transition est dans la gamme des transitions généralement observées pour un complexe déshydraté de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$ . La première en revanche est proche de la transition du complexe hydraté (306 K et 315 K) [8]. Ainsi, il serait imaginable que les deux étapes de la transition reflète directement la déshydratation partielle du composé  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$ . Cependant, il est quelque peu étonnant d'observer ce type de comportement après trois cycles de traitement thermique. Dans le cas du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ , nous avons décrit une TS en deux étapes, associée au phénomène de déshydratation, mais il s'agissait uniquement du premier cycle thermique (dont la température ne dépasse pas 290 K). Dans le cas du complexe chloré, cette transition en deux étapes est observée au troisième cycle, malgré plusieurs passages à 390 K. Par ailleurs, au fil des cycles thermiques, il est étonnant de constater que la proportion des deux fractions n'évolue pas. Sur la base des diffractogrammes RX de ce composé, qui présente des pics supplémentaires, et des analyses, qui sont relativement éloignées d'un produit pur, nous pensons qu'il s'agit d'un mélange de phases. Il conviendra de reproduire cette synthèse et compléter les analyses afin de déterminer plus précisément la composition de ce matériau.

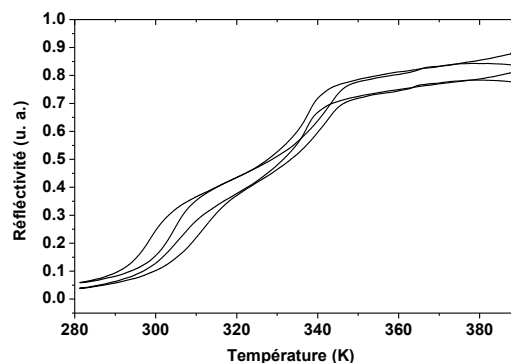


Figure III.31 : Deux derniers cycles mesurés sur le complexe synthétisé à 70 % de tensioactif

En ce qui concerne maintenant la comparaison de l'ensemble des matériaux issus de la série  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$ , il est difficile de déceler une tendance quant à l'évolution de la transition de spin selon les paramètres étudiés. Nous constatons que pour les paramètres de l'étape 3 (température et temps d'agitation), la largeur de l'hystérésis augmente entre les particules synthétisées à 20 et 50 ou 80 °C. Pour ce qui est des paramètres de l'étape 1 (taux de tensioactif et concentration), il n'y a pas de tendance entre le taux de tensioactif et la température de transition de spin. Enfin, nous notons avec l'augmentation de la concentration un léger décalage de la TS vers les hautes températures.

La Figure III.32 collecte l'ensemble des températures de transition en fonction de la taille des particules. L'une des difficultés est de déterminer la taille des objets. Rappelons en effet que le complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$  est constitué d'entités sphériques et discoïdes. La technique de microscopie électronique en transmission ne nous permet pas de déterminer avec certitude si les particules sont sphériques ou discoïdes, ou s'il y a un mélange des deux morphologies. La présence de « grains de riz » nous donne l'indication de la présence de disques mais il est impossible de les quantifier, et encore moins de déterminer leur hauteur. C'est pourquoi nous avons basé notre raisonnement sur le diamètre des particules, mais cette supposition est peut-être erronée. Une étude par AFM sur plusieurs échantillons permettrait de confirmer cette hypothèse.

Réf.	Variable	Taille ( $2\sigma$ ) (nm)	Réflectivité				Magnétisme				
			$T_{1/2\downarrow}$ (K)	$T_{1/2\uparrow}$ (K)	$T_{1/2}$ (K)	$\Delta T$ (K)	$T_{1/2\downarrow}$ (K)	$T_{1/2\uparrow}$ (K)	$T_{1/2}$ (K)	$\Delta T$ (K)	
JFCE136	Taux de tensioactif (%)	70	420 (260)	305 337	309 340	307 338.5	4 3				
JFCE154		73	120 (45)	337	343	340	6	343.5	350	347	6.5
JFCE186		75	100 (40)	333	339	336	6				
JFCE130		77	100 (65)	338	346	342	8	344	350.5	348	6.5
JFCE137		80	100 (40)	336	342	339	6	340	346	343	6
JFCE156		85	55 (30)	335	343	339	8	339	346	343	7
JFCE186	$C^\circ$	2 mmol	95 (40)	333	339	336	6				
JFCE187		4 mmol	100(50)	337	343	340	6				
JFCE213	$T^\circ$	20 °C	110 (60)	335	341	338	6				
JFCE212		50 °C	75 (40)	336	345	340.5	9				
JFCE216		80 °C	130 (90)	335	341	339	6				
JFCE192	Temps agitation	1h US 50 °C	600x200 300	338	345	341.5	7				
JFCE170		7h US 50 °C	600x200 300	340	348	344	8				

Tableau III.17 : Valeurs caractéristiques de la TS et taille des nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$  synthétisées en fonction des différents paramètres étudiés dans cette partie III.

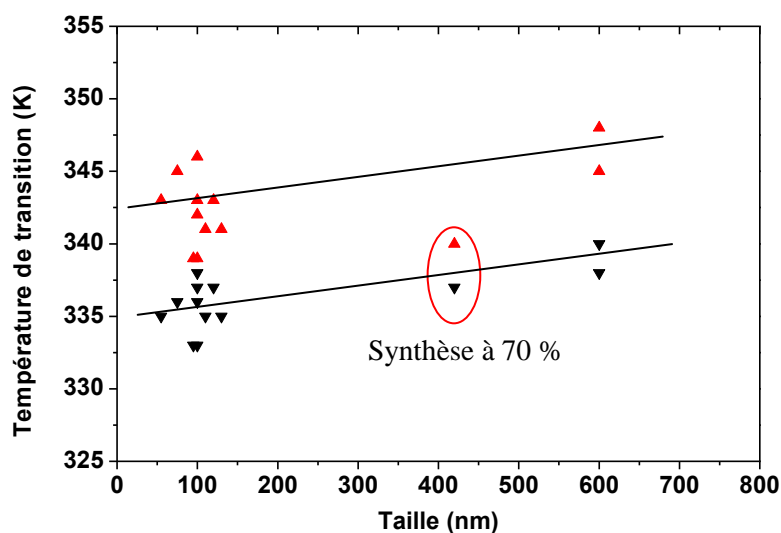


Figure III.32 : Evolution des caractéristiques de la transition de spin ( $T_{1/2\downarrow}$  ▼,  $T_{1/2\uparrow}$  ▲) en fonction de la taille des particules de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$ .

Quoiqu'il en soit, sur la base du raisonnement en utilisant le diamètre, une légère diminution de la température de transition avec conservation de l'hystérésis semble se dessiner avec la réduction de la taille des particules. Le complexe synthétisé à 70 % (entouré) présentant deux phases est effectivement en dehors de cette tendance, et ne doit pas être pris en compte. Quoiqu'il en soit, les tailles des particules sont trop proches, entre 75 et 120 nm, et les deux exemples de particules vers 600 nm sont trop isolés pour permettre de déterminer une tendance claire. Il conviendra de compléter cette étude par de nouvelles synthèses.



### Chapitre III.4 : Conclusion sur l'influence des paramètres en synthèse micellaire sur les trois complexes à base d'amino-triazole

L'utilisation des émulsions inverses est une voie riche pour synthétiser des particules de complexes à transition de spin de taille et de forme contrôlées, conservant leurs propriétés de transition. A l'issue de ces divers travaux consacrés à l'étude des facteurs permettant de contrôler la morphologie des particules, nous avons constitué une véritable bibliothèque de matériaux, de même formule chimique, mais aux tailles, formes et propriétés de transition différentes.

Dans cette partie, nous avons étendu l'étude des paramètres permettant d'affecter la taille et la forme des nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ , à trois autres complexes de la famille des triazoles :  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ ,  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$  et  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ . Nous avons ainsi mis en évidence des différences de comportement, entre les complexes fluorés  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  et  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  d'une part, et les complexes  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  et  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$ , d'autre part. En effet, à conditions de synthèses identiques, les complexes fluorés ont tendance à former des particules anisotropes, tandis que les deux autres complexes forment des particules sphériques. Il semble ainsi que le contrôle du milieu micellaire sur la croissance du polymère de coordination soit meilleur pour le complexe bromé, puis pour le chloré, ensuite le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  et enfin le complexe  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  est celui qui est le moins contrôlé par une micelle sphérique.

En ce qui concerne maintenant les propriétés de transition en fonction de la taille des particules, nous avons observé pour le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  un déplacement de la TS vers les basses températures avec la diminution de la taille des particules, sans pour autant perdre l'hystérésis. Dans le cas du complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ , le comportement semble inverse, et pour les complexes chlorés et bromés, aucune tendance ne se dégage. Malheureusement, les paramètres testés dans cette partie n'ont par permis d'obtenir une grande diversité en taille et forme des matériaux. Il semble néanmoins difficile de conclure. Toutefois, il semble évident que chaque complexe a ses propres caractéristiques, tel qu'illustré par les comportements opposés des complexes  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  et  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  lors de la réduction de taille, ou les comportements de synthèse différents entre complexes fluorés et non fluorés.

Ces conclusions sont similaires à celle d'un travail tout récemment publié une étude sur le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{tosylate})_2$ , (tosylate = p-toluène sulfonate) [14]. Des nanoparticules ont été obtenues sous forme d'une poudre ou d'une dispersion colloïdale à l'aide d'une émulsion Méthanol-Eau/Tergitol 15-S-3. En jouant sur la concentration en réactifs et la quantité de tensioactif, les auteurs rapportent des particules de tailles et de formes différentes. En conclusion de ce travail, les auteurs mentionnent également l'utilisation de ce système pour synthétiser des particules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  et  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$  et constatent un comportement de synthèse différent comparé au  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{tosylate})_2$ . Ces travaux sur un cinquième complexe de la famille des triazole confirment nos précédentes remarques, à savoir que le contrôle de la taille et de la forme des particules par la voie micellaire dépend du complexe étudié.

## Bibliographie

- 1) L. G. Lavrenova, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, I. M. Oglezneva, S. V. Larionov, *Koordinatsionnaya Khimiya* **1990**, *16*, 654.
- 2) O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Advanced Materials* **1992**, *4*, 718.
- 3) O. Kahn, *Science* **1998**, *279*, 44.
- 4) T. Forestier, Synthèse de nanoparticules à transition de spin en milieu confiné, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, **2008**.
- 5) G. A. Berezovskii, V. G. Bessergenev, *Russian Journal of Physical Chemistry* **2002**, *76*, 1246.
- 6) T. Forestier, S. Mornet, N. Daro, T. Nishihara, S.-I. Mouri, K. Tanaka, O. Fouché, E. Freysz, J.-F. Létard, *Chem. Commun.* **2008**, 4327.
- 7) T. Forestier, A. Kaiba, S. Pechev, D. Denux, P. Guionneau, C. Etrillard, N. Daro, E. Freysz, J.-F. Létard, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6122.
- 8) L. G. Lavrenova, O. G. Shakirova, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, L. A. Sheludyakova, S. V. Larionov, *Russian Journal of Coordination Chemistry* **2003**, *29*, 22.
- 9) L. G. Lavrenova, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, I. M. Oglezneva, S. V. Larionov, *Koordinatsionnaya Khimiya* **1986**, *12*, 207.
- 10) L. Bai, F. Yuan, P. Hu, S. Yan, X. Wang, S. Li, *Materials Letters* **2007**, *61*, 1698.
- 11) H. Hu, K. Sugawara, *Materials Letters* **2008**, *62*, 4339.
- 12) Y. Ni, J. Li, L. Zhang, S. Yang, X. Wei, *Materials Research Bulletin* **2009**, *44*, 1166.
- 13) X. Xie, H. Yang, F. Zhang, L. Li, J. Ma, H. Jiao, J. Zhang, *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, *477*, 90.
- 14) A. Tokarev, L. Salmon, Y. Guari, G. Molnár, A. Bousseksou, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 2081.



**Partie IV - UTILISATION DES NANOPARTICULES A TRANSITION DE  
SPIN EN ELECTRONIQUE MOLECULAIRE**

## Chapitre IV.1 : Transition de spin et électronique moléculaire

### IV.1.1. Quelques exemples en électronique moléculaire

#### IV.1.1. a. *L'électronique moléculaire*

L'électronique moléculaire est un domaine de recherche associé entre autres à l'étude du transfert des électrons au travers d'une ou de plusieurs molécules. L'un des buts à long terme est le développement de dispositifs avec une unité fonctionnelle définie par une molécule unique. Ceci est la limite ultime de miniaturisation de l'électronique moléculaire [1]. Le développement de dispositifs électroniques incorporant des molécules uniques ou des assemblés de molécules organiques suscite de nombreux efforts de recherche en raison notamment de la souplesse de la chimie organique qui permet d'adapter la réponse électronique [2-4]. Pendant les dix à quinze dernières années, les études se sont principalement concentrées sur la compréhension des propriétés fondamentales du transport électronique au travers d'une molécule unique ainsi qu'au développement des dispositifs expérimentaux appropriés [5-7]. L'intérêt grandissant de l'électronique moléculaire a été motivé par le besoin technologique imposé par la miniaturisation exponentielle des dispositifs électroniques conventionnels à base de semi-conducteurs comme le spécifie la loi de Moore [8] selon laquelle le nombre de transistors sur une puce double environ tous les 18 mois (il est cependant à noter que cette loi sature depuis quelques années).

La volonté d'unir électronique et système organique pour la réalisation de dispositifs électroniques est un concept apparu au début des années 1970. L'approche a d'abord été théorique avec en 1971 un article de Mann et coll. [9] dans lequel ils proposent l'étude d'un sel organique aliphatique de cadmium à longueur de chaîne variable pris en sandwich entre divers métaux. Ces auteurs rapportent la décroissance exponentielle de la conductance en fonction de la longueur de la chaîne aliphatique prédite par la théorie de la conduction par effet tunnel. En fait, même si ces premiers travaux relatent l'utilisation de monocouches moléculaires, ceux mettant en relation transport électronique et structure moléculaire dans un dispositif à molécule unique ont été décrits théoriquement pour la première fois dans l'article d'Aviram et coll. [1] en 1974. Dans cet article, les auteurs mentionnent l'utilisation de diodes moléculaires. Ils discutent la construction de dispositifs électroniques simples, comme des diodes, basés sur l'utilisation d'une molécule organique unique (Figure IV.1).

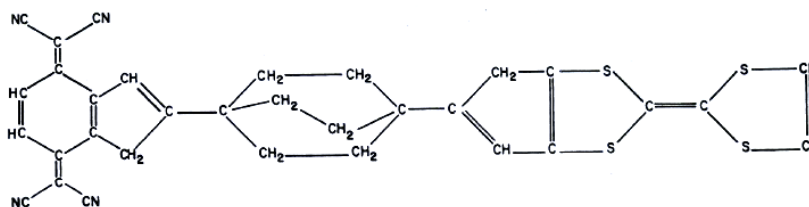
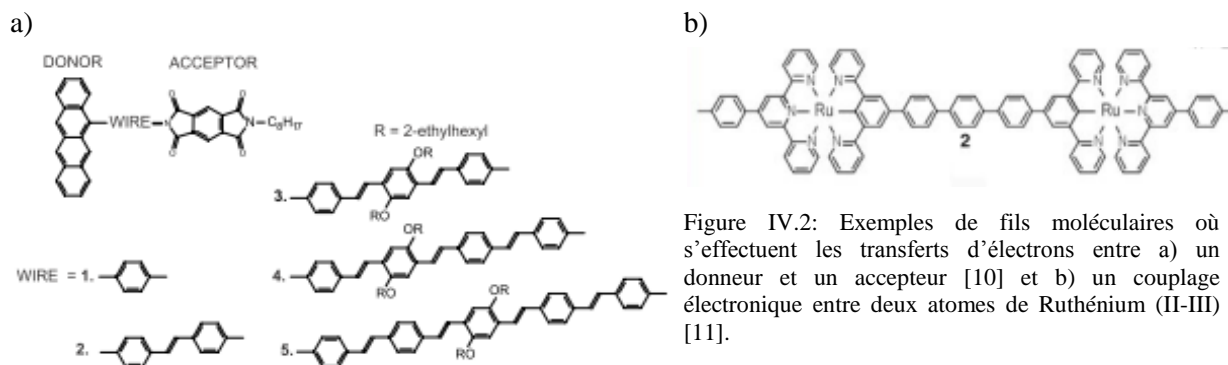


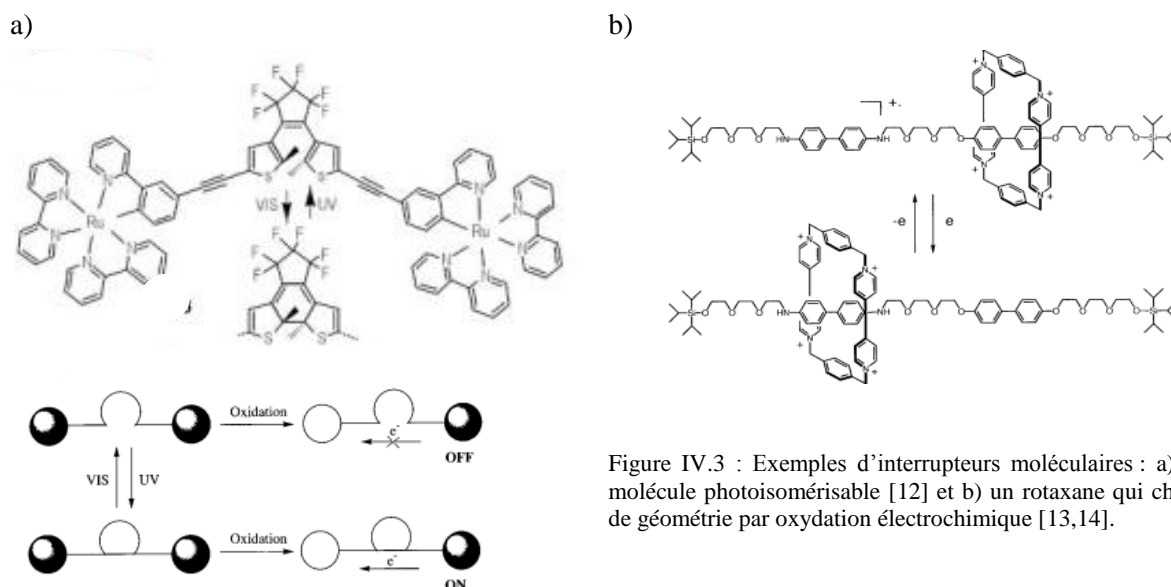
Figure IV.1 : Exemple d'une diode moléculaire [1].

De nombreux travaux ont fait suite à ces exemples. Notre but ici n'est pas d'en faire une liste exhaustive mais de faire une brève description de certains exemples de la littérature. En ce qui concerne les différents éléments d'un circuit électronique qui ont été reproduits à l'échelle de la molécule, nous venons de voir l'exemple d'une diode moléculaire (Figure IV.1), nous allons maintenant détailler les fils dont plusieurs exemples sont présentés sur la Figure IV.2. La Figure IV.2a

[10] présente cinq molécules numérotées de 1 à 5 assurant la liaison entre les molécules donneur et accepteur d'électrons. Le transport électronique est étudié en fonction de la chimie du « fil » et permet d'atteindre des régimes où le transfert électronique dépend peu de la longueur de la molécule. La Figure IV.2b [11] est une molécule qui présente un processus de couplage électronique à longue distance dans un complexe de ruthénium. Le transport électronique est observé avec un ligand pontant comprenant trois unités phényle, soit une distance métal-métal de 24 Å.



Un autre dispositif utilisé est l'interrupteur moléculaire, dont deux exemples sont présentés sur la Figure IV.3. Le premier exemple (Figure IV.3a), est un complexe dinucléaire de ruthénium relié par un ligand photoisomérisable [12]. La molécule peut être commutée entre sa forme ouverte et sa forme fermée de manière réversible à l'aide d'une irradiation dans le visible ou dans l'UV. Après oxydation de la molécule, le transfert électronique entre le Ru<sup>II</sup> et le Ru<sup>III</sup> est détecté uniquement pour la forme fermée et non sur la forme ouverte, ce qui permet une commutation « on / off » de la transition intervalence. Le deuxième exemple (Figure IV.3b), est une machine moléculaire capable de subir des changements géométriques drastiques sous l'action d'un signal externe [13,14]. La molécule est un rotaxane commutable basé sur un complexe accepteur/donneur. Après oxydation électrochimique de ce dernier, l'anneau est déplacé vers le groupe bisphénol. Ce processus est réversible et permet la commutation entre deux formes.



Un autre axe très développé pour la réalisation de dispositifs d'électronique moléculaire, et plus particulièrement d'électronique de spin, est l'utilisation de complexes moléculaires particuliers : les aimants moléculaires uniques (SMM : Single Molecular Magnet), comme électrode magnétique

dans le circuit. Les SMM sont des molécules caractérisées par une relaxation lente de leur aimantation qui est d'origine purement moléculaire. Ils peuvent être aimantés par un champ magnétique et cette aimantation restera même après l'arrêt du champ magnétique. Les SMM possèdent les caractéristiques chimiques pour surpasser les problèmes associés aux jonctions moléculaires. Ils consistent en un cœur métallique recouvert d'une enveloppe composée de ligands organiques pouvant être façonnés de manière à s'accrocher sur une surface ou à l'intérieur d'une jonction [15]. Pour consolider les interactions magnétiques entre les ions du cœur de la molécule, les SMM possèdent des liaisons délocalisées qui peuvent améliorer les propriétés de conduction. La connexion à différents types d'électrodes est rendue possible par la substitution sélective des ligands. Il est également possible d'échanger l'ion magnétique et ainsi de changer les propriétés magnétiques sans modifier la structure de la molécule ou sa connexion au métal. D'un point de vue physique, les SMM combinent les propriétés classiques de l'échelle macroscopique avec les propriétés quantiques d'entités nanométriques. L'utilisation de SMM peut se faire dans des dispositifs pour l'électronique de spin moléculaire comme les transistors de spin moléculaire ou les vannes de spin (Figure IV.4) [15].

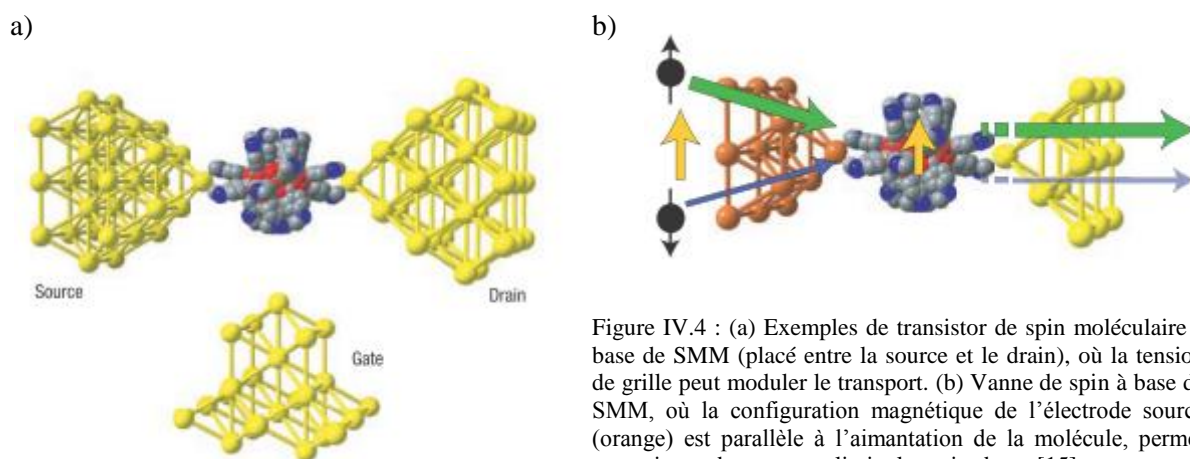


Figure IV.4 : (a) Exemples de transistor de spin moléculaire à base de SMM (placé entre la source et le drain), où la tension de grille peut moduler le transport. (b) Vanne de spin à base de SMM, où la configuration magnétique de l'électrode source (orange) est parallèle à l'aimantation de la molécule, permet aux spin-up de passer, et limite les spin-down [15].

#### IV.1.1. b. Transition de spin et électronique moléculaire

Les complexes à transition de spin ont également leur place en électronique moléculaire. Un exemple a récemment été publié par Osorio et coll. [16] où les auteurs montrent qu'il est électriquement possible de contrôler la transition de spin entre l'état BS ( $S = 5/2$ ) et HS ( $S = 1/2$ ) dans un complexe à base de Mn (II). Le complexe coordonné par deux ligands terpyridine est placé dans un environnement à trois connexions. Le phénomène de transition de spin se produit en ajustant le champ de grille pour réduire le groupement terpyridine, ce qui a pour conséquence de renforcer le champ de ligand autour de l'atome de manganèse. En ajoutant un électron célibataire, la configuration BS est stabilisée.

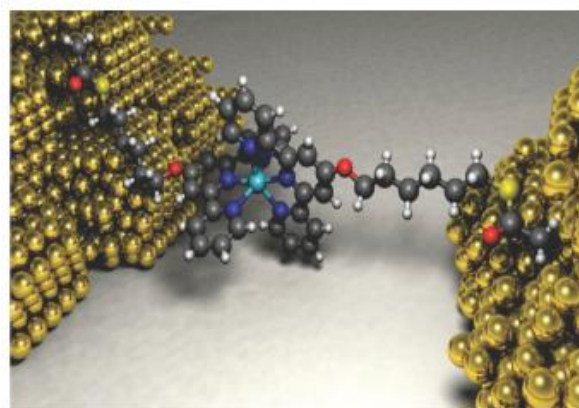


Figure IV.5 : dispositif schématisé d'une molécule de  $([Mn(terpy-O-(CH_2)_6-Sac)_2]^{2+})$  liée à deux électrodes d'or. [16].

Dans ce même contexte, un complexe à base de fer(II) à transition de spin a été synthétisé en 2008 [17], dans l'idée d'être placé entre deux électrodes d'or et d'étudier le phénomène de transition de spin du fer(II), à l'échelle d'une molécule unique. Cette molécule de type  $[\text{Fe}(\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2$  est présentée sur la Figure IV.6. Il s'agit de la première combinaison d'un composé bistable avec des groupements d'ancrage thiol aux extrémités. Cependant à ce jour, les mesures de transport électronique n'ont pas été publiées.

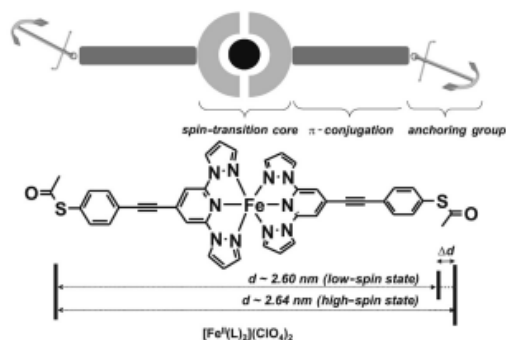


Figure IV.6 : Schéma représentant la molécule à transition de spin  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2$  avec des groupements d'ancrage thiols aux extrémités.

Sur le principe, les molécules à transition de spin sont d'excellents candidats pour la fabrication d'interrupteurs ou de mémoires moléculaires. Rappelons que sous l'effet d'un stimulus extérieur, la molécule peut transiter entre deux états de spin dont la répartition électronique entre les niveaux  $e_g$  et  $t_{2g}$  est différente. Pour les ions fer(II) en environnement octaédrique, l'orbitale anti-liante ( $e_g$ ) est occupée dans l'état HS, ce qui provoque une augmentation de la longueur des liaisons métal-ligand. La transition de spin est ainsi accompagnée d'une distorsion spontanée de la sphère de coordination du centre métallique (distorsion de l'angle N-Fe-N de  $0.5$  à  $8^\circ$ ), accompagnée d'une variation importante des longueurs de liaison Fe-N (de  $0.1$  à  $0.2 \text{ \AA}$ , soit  $5$  à  $10 \%$  en volume) [18,19]. Dans le cas des triazoles, les données cristallographiques [19] récemment obtenues sur le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  ont révélé que l'expansion du réseau lors d'une transition Bas Spin vers Haut Spin est de  $2.9$ ,  $1.7$  et  $6 \%$  selon les axes  $a$ ,  $b$  et  $c$  respectivement, et  $11.0 \%$  en volume. Ce changement structural intramoléculaire entraîne la déformation de l'orbitale moléculaire électronique du complexe. Ainsi, le dipôle électrique local dans le matériau est différent entre l'état HS et l'état BS, entraînant un changement des propriétés diélectriques du matériau au cours de la transition de spin.

Le changement de propriétés diélectriques de divers complexes a été observé pour la première fois en 2003 par Bousseksou et coll. [21]. Grâce à une méthode de spectroscopie diélectrique dynamique, les auteurs ont mesuré la variation de la constante de permittivité diélectrique ( $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ ) dans la gamme de fréquence  $10^2$ - $10^7 \text{ Hz}$  en fonction de la température. Dans une telle expérience, la partie imaginaire  $\epsilon''$  représente les pertes diélectriques et la partie réelle  $\epsilon'$  représente le déplacement des charges sous l'effet d'un champ électrique variable. La Figure IV.7 rapporte l'exemple typique du complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ . La variation de la constante diélectrique en fonction de la température reproduit parfaitement la transition de spin et l'hystérésis thermique, en accord avec les mesures de susceptibilité magnétique. Un brevet a par la suite été déposé sur la base de cette observation et des potentialités offertes par le changement de propriétés diélectriques des matériaux à TS pour l'élaboration future de dispositifs de mémoire moléculaire [22].



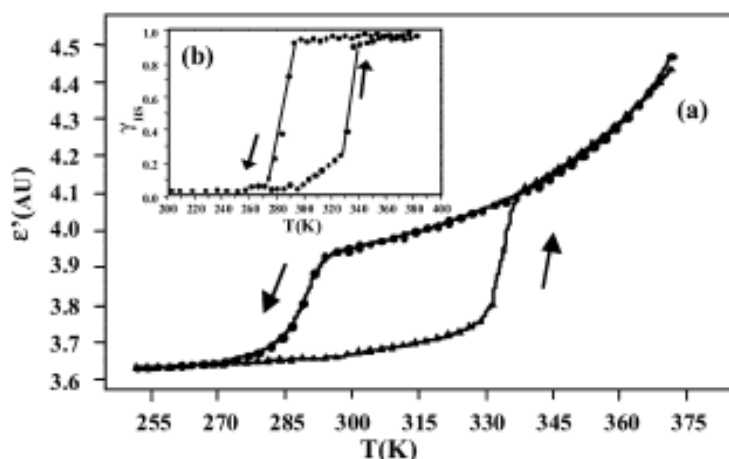


Figure IV.7 : (a) Hystérésis thermique de la constante diélectrique associée à la transition de spin du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz}_3)(\text{NO}_3)_2]$  (b) Variation thermique de la proportion de molécules dans l'état HS ( $\gamma_{\text{HS}}$ ) dans le complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz}_3)(\text{NO}_3)_2]$  obtenue par mesure de susceptibilité magnétique.

En 2005, une étude des propriétés diélectriques du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz}_3)_3]\text{Br}_2$  par spectroscopie terahertz résolue en temps a été réalisée [23]. Cette étude rapporte une variation  $\Delta n$  de l'indice de réfraction optique dans la gamme terahertz suivant le changement de réflectivité avec une hystérésis thermique de 20 K. Cette variation de la fonction diélectrique du composé à transition de spin a été directement reliée à la distorsion de la sphère de coordination du centre métallique. Un résultat similaire, montrant l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la transition de spin, a été décrit pour le  $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{BF}_4)_2$  par Guillon et coll. [24].

Enfin, en 2006 a été rapporté la première mise en évidence d'une variation de la constante diélectrique  $\epsilon'$  contrôlée par une irradiation lumineuse, pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{L})(\text{CN})_2]\text{H}_2\text{O}$  (où  $\text{L} = 2,13$ -diméthyl-6,9-dioxa-3,12,18-triazabicyclo[12.3.1]octadéca-1(18),2,12,14,16-pentaène) [25]. En d'autres termes, l'effet LIESST permet également de provoquer le changement de la constante diélectrique dans un matériau à TS.

#### IV.1.1. c. Exemples de dispositif de mesure du transport de charges

Conjointement aux efforts importants concernant l'élaboration de molécules pouvant remplacer les composants électroniques, le développement des techniques expérimentales a permis de réaliser de nombreux progrès en électronique moléculaire lors des quinze dernières années. Des outils sophistiqués, tels que les microscopies en champ proche et des techniques de nanolithographie, ont permis aux molécules uniques d'être mises en contact avec le métal et les caractéristiques intensité-tension (I-V) d'être mesurées. La Figure IV.8 issue d'une revue [26] décrit quelques exemples de jonctions permettant de mesurer le transport de charge au travers d'une molécule unique (en rouge) ou d'une assemblée de molécules (en vert). La Figure IV.8A [27] représente le cas d'une molécule unique sondée à l'aide d'un microscope à effet tunnel (STM) ou d'un AFM doté d'une pointe conductrice. La molécule d'intérêt (en rouge sur la Figure IV.8A) est souvent dispersée dans une couche moléculaire moins conductrice. La Figure IV.8B [27] présente un dispositif à jonction « brisée », où la molécule d'intérêt est déposée entre deux électrodes métalliques (souvent de l'or) obtenues par brisure d'un fil d'or. Le dispositif IV.8C [28] est un exemple de jonction liquide/métal formée par une goutte suspendue de mercure au dessus d'une surface métallique (d'argent par exemple) dans une solution de molécule thiol, qui s'adsorbe à la surface de l'argent pour former une couche moléculaire unique. Alternativement, un dithiol peut être utilisé pour former une jonction contenant une monocouche de la molécule d'intérêt. Le dispositif IV.8D [29] consiste en une intersection de deux fils métalliques, où

l'un d'eux est recouvert d'une monocouche de molécules ciblées. Le dispositif (Figure IV.8E) [30] est une jonction « cross-bar » réalisée en évaporant un métal à la surface une couche moléculaire liée de manière covalente au substrat en carbone. Le dispositif Figure IV.8F [31] est une jonction réalisée en utilisant un polymère conducteur comme contact. Enfin, la Figure IV.8G présente un dispositif où une sphère de silice est à moitié recouverte d'or et de nickel. Les électrodes sont recouvertes d'une monocouche de molécules et la sphère vient se placer entre les électrodes, à l'aide d'une technique que nous détaillerons par la suite, permettant ainsi le transport des électrons au travers du métal de la sphère [32].

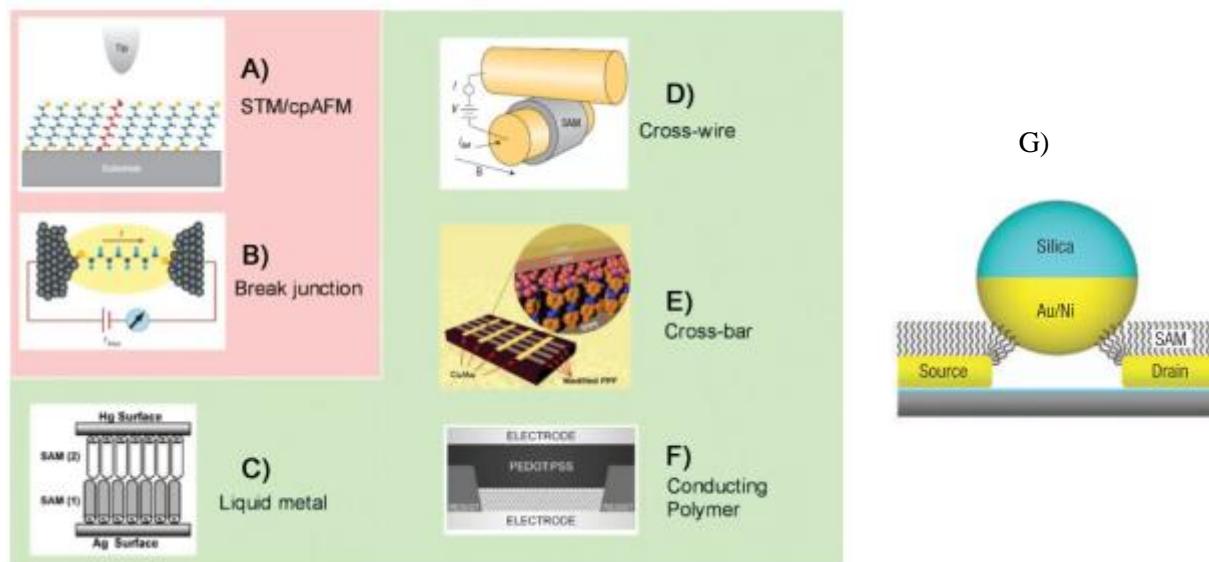


Figure IV.8 : Présentation de quelques dispositifs permettant la mise en contact des molécules uniques avec le métal et ainsi la mesure des caractéristiques intensité-tension (I-V).

#### IV.1.2. Intérêt des nanoparticules à transition de spin synthétisées

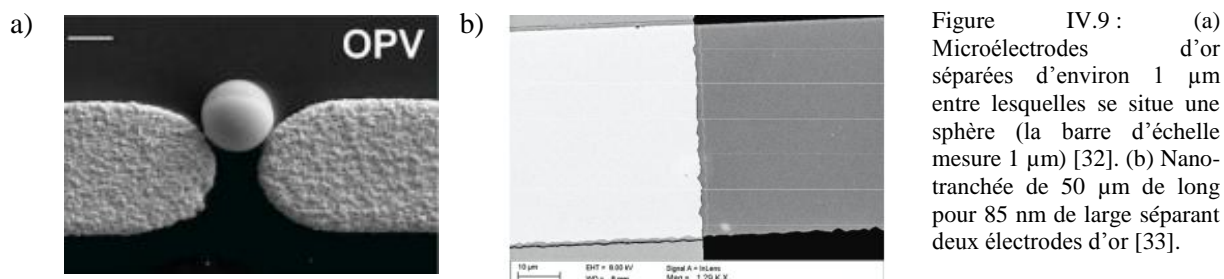
Dans les parties II et III, nous avons synthétisé des nanoparticules à transition de spin, de taille et de forme contrôlées et nous avons ainsi obtenu un ensemble de particules aux propriétés de transition différentes. Dans ce chapitre, notre objectif est de tenter de déposer une particule à transition de spin entre deux électrodes. Nous allons dans un premier temps décrire le dispositif et les matériaux retenus pour cette étude. Nous présenterons ensuite les résultats obtenus lors des mesures de conductivité. Puis, nous verrons un moyen d'optimiser le dispositif. Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet ANR Blanche « MOSE » en collaboration avec l'équipe du Prof. B. Doudin de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS). A l'origine du travail, l'idée était que la modification électronique entre l'état BS (ne contenant pas d'électron célibataire) et l'état HS (avec quatre électrons célibataires) et/ou la variation de volume associé au phénomène de TS pouvaient être exploités pour induire un changement de conductivité, à savoir reproduire les fonctions d'un interrupteur.

## Chapitre IV.2 : Mesure des propriétés de transport de charges des molécules à transition de spin

### IV.2.1. Description du dispositif de mesure

#### IV.2.1. a. Choix du type de jonction

Nous avons vu dans la partie précédente qu'il existe de nombreux dispositifs permettant de mesurer les propriétés de transport de charge au travers d'une molécule unique. Dans le cas des matériaux à transition de spin, il est cependant nécessaire d'étudier une assemblée de particules pour conserver la coopérativité, et donc une hystérésis. Les nanoparticules à transition de spin sont, dans cette optique, très intéressantes d'autant plus qu'elles créent un lien dans la compréhension des phénomènes entre la molécule unique et le matériau macroscopique. Ce raisonnement nous a conduits à sélectionner un dispositif permettant de mesurer le transport au travers de nanoparticules, comme les micro-électrodes ou les nano-tranchées, dont deux exemples sont présentés sur la Figure IV.9.



Dans le cadre de l'ANR « MOSE », nous avons sélectionné le dispositif des nano-tranchées récemment mis au point à l'IPCMS [33]. Ce dispositif est constitué de deux électrodes planes séparées par une « nano-tranchée » de 20 à 100 nm de large et allant jusqu'à 100 µm de long sur lesquelles seront déposées les nanoparticules.

Ce dispositif a plusieurs avantages :

- Les nano-tranchées présentent un haut rapport d'aspect longueur/largeur, qui permet de placer plusieurs particules entre les deux électrodes. L'étude des matériaux hautement résistifs est ainsi possible car le transport est mesuré à travers plusieurs molécules ce qui permet d'utiliser de faible tension (et intensité) et d'éviter de détériorer le matériau.
- De part leur grande longueur, les nano-tranchées permettent d'augmenter les chances de placer une particule entre les deux électrodes. En effet, dans le cas des micro-électrodes par exemple, le contrôle du positionnement de la molécule ou de la nanoparticule entre les électrodes n'est pas aisé.
- Ce dispositif, en mesurant les propriétés de plusieurs nanoparticules, est moins sensible aux artefacts et aux conditions de mesure, par exemple tributaire du mauvais positionnement de la particule entre les électrodes. En effet, les mécanismes de transport électronique et transport magnétique sont souvent très sensibles à l'interface molécule nanoparticule/électrode, ce qui peut créer des artefacts ou des difficultés dans l'interprétation des données. Ce dispositif, basé sur de multiples connexions de nanoparticules est moins sensible à de tels artefacts et augmente la reproductibilité des mesures d'un échantillon à l'autre.

IV.2.1. b. Fabrication et description des électrodes

Les nano-tranchées sont fabriquées grâce à un procédé de lithographie optique standard qui permet d'obtenir de manière très reproductible sept nano-tranchées de longueur différente sur un même substrat. La Figure IV.10 décrit ce procédé. La première électrode est déposée sur un substrat de silicium via la technique de lithographie : une résine photorésistante est déposée sur le substrat puis exposée à la lumière au travers d'un masque positif, et enfin révélée. Le métal (en général 3 nm de Ti et 40 nm d'au) est déposé par évaporation par canon à électrons (Electron Beam Evaporation). La résine est ensuite retirée dans l'acétone, révélant la première électrode. La deuxième électrode est déposée selon le même procédé mais en inclinant le substrat selon un angle particulier (par exemple 65° pour une nano-tranchée de 80 nm). La première électrode sert alors d'ombrage à la deuxième et permet l'obtention de la nano-tranchée.

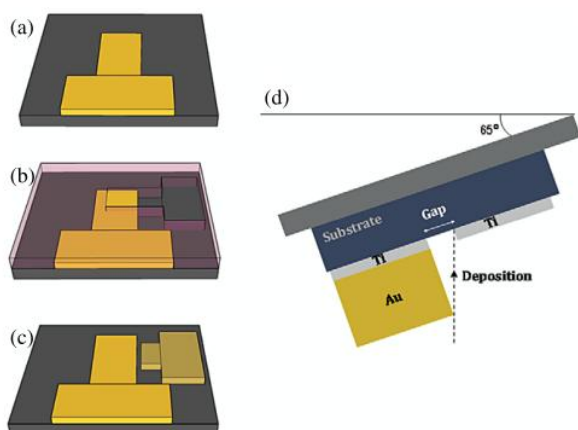


Figure IV.10 : Schéma du processus de lithographie à deux étapes. a) La première électrode est réalisée par lithographie optique standard, suivi de l'évaporation d'une couche de métal et d'un lift-off. b) La deuxième électrode est réalisée de la même manière, avec dans ce cas, les lignes perpendiculaires à la première électrode. c) Déposition du métal avec l'échantillon incliné afin de former la nano-tranchée. d) Schéma de l'ombrage imposé par la première électrode [33].

La Figure IV.11a représente l'ensemble des pistes réalisées sur le substrat de silicium. Sur chaque substrat, sept nano-tranchées de 70 à 100 nm de large et de 20 à 100 µm de long, séparent deux électrodes. Chaque électrode est connectée via deux pistes électroniques. La Figure IV.11b est un zoom sur deux nano-tranchées. Les Figure IV.11c et d représentent une nano-tranchée de 80 nm de large et 3 µm de long séparant les deux électrodes.

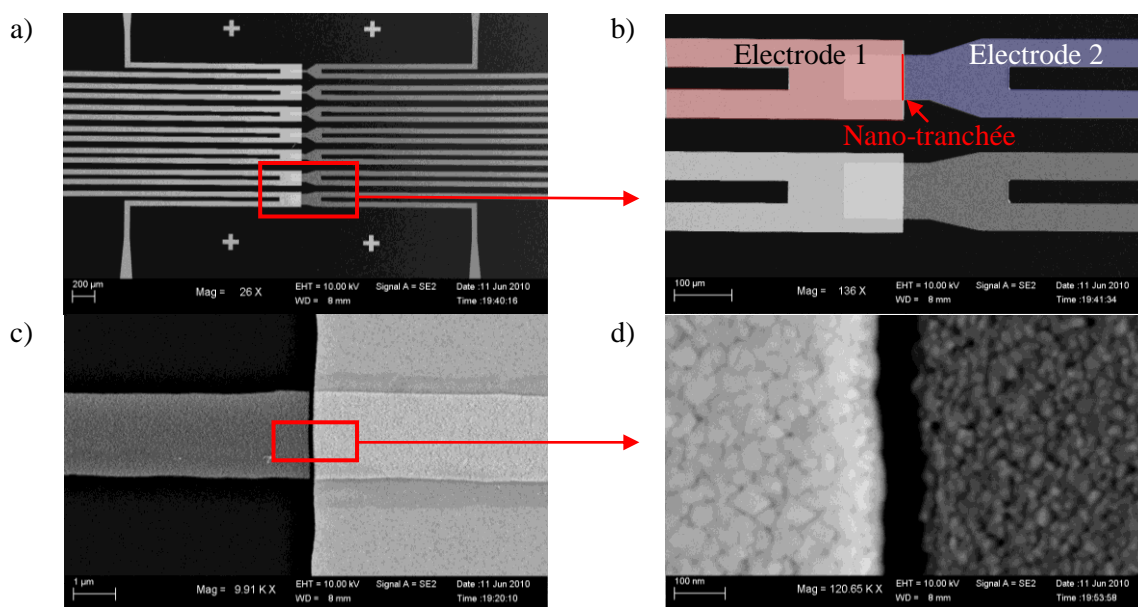


Figure IV.11 : Clichés MEB de (a) Les sept nano-tranchées de longueurs différentes et les pistes reliant les électrodes. (b) Zoom sur deux nano-tranchées de 100 et 80 µm de long. (c) Electrodes séparées d'une « nano-tranchée » de 3 µm de long et 80 nm de large. (d) Zoom sur la nano-tranchée de 80 nm de large.

La différence de couleur entre les deux électrodes provient de leur différence de hauteur qui est due au procédé de fabrication.

Le substrat sur lequel sont gravées les sept nano-tranchées est ensuite placé dans un porte-échantillon adapté, où des pointes assurent les connexions entre les pistes des électrodes et un électromètre (Figure IV.12).

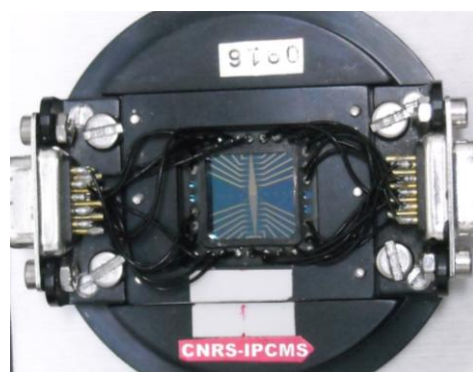


Figure IV.12 : Porte-échantillon assurant les connexions entre les électrodes et l'appareil de mesure.

#### IV.2.1. c. Mise en place du dispositif de variation de la température

L'objectif de notre étude est de mettre en évidence la variation des propriétés de transport de charge en fonction du phénomène de transition de spin. Il a donc été nécessaire de mettre en place un dispositif permettant de faire varier la température au sein des nano-tranchées, où seront disposées les nanoparticules, en prenant en compte les contraintes de connectiques liées au dispositif. L'utilisation d'un cryostat englobant tout le dispositif est donc impossible car cela modifierait la température des connectiques. De même, il est impossible de coller une résistance au dos du substrat sur lequel sont gravées les nano-tranchées, au risque de détériorer le dispositif. Nous avons donc décidé d'utiliser la chaleur produite par un faisceau de lumière focalisée sur les nano-tranchées, afin d'éviter de chauffer l'ensemble du dispositif. Le porte échantillon (Figure IV.12) est placé dans un microscope inversé, où la lumière d'une lampe halogène de 100 W est concentrée par un condenseur de 0.55 d'ouverture numérique. Ceci procure une plateforme de visualisation efficace permettant le chauffage de la zone observée lorsque le filtre IR est retiré (Figure IV.13). Nous pouvons ainsi faire varier la température sur une surface sélective, évitant de chauffer les connexions du porte-échantillon.

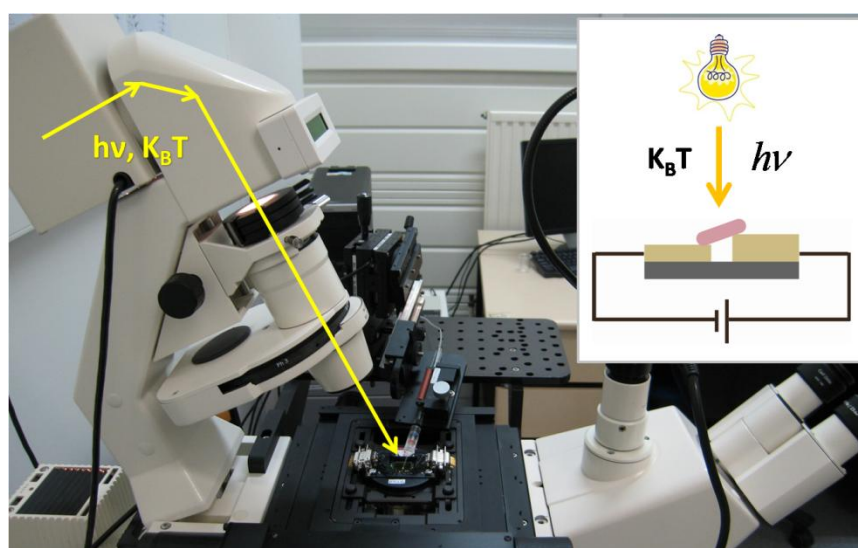


Figure IV.13 : Microscope avec le chemin lumineux de la source au substrat en passant par le condenseur (flèches jaunes). Insert : Schéma de principe : vision en coupe de la nano-tranchée sur laquelle est déposée une particule assurant la connexion entre les deux électrodes, et soumise à un rayonnement lumineux focalisé.

Nous avons établi une correspondance entre la tension appliquée à la lampe et la température mesurée au niveau d'une sonde PT100 collée sur une lame de verre. Cette sonde PT100 est placée au point de focalisation du faisceau lumineux, qui correspond au positionnement de la nano-tranchée et donc des nanoparticules (Figure IV.14). L'ensemble de l'appareillage ainsi mis en place permet de faire varier la température de 20 °C (température ambiante, 293 K) à 170 °C (440 K).

a)

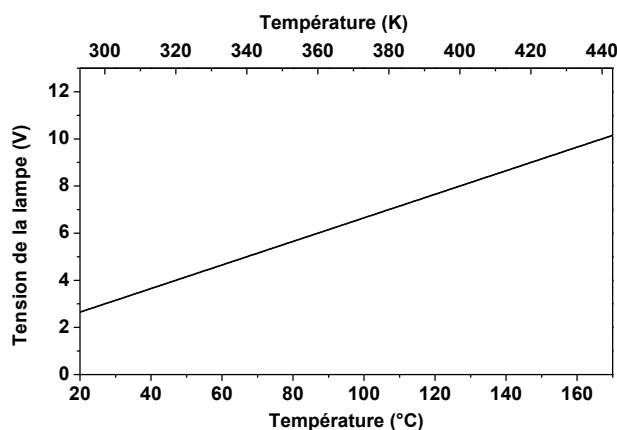


Figure IV.14 : Evolution de la température au niveau de la sonde PT100 en fonction de la tension appliquée à la lampe (d'après la régression réalisée sur les données expérimentales).

### IV.2.2. Synthèse et mise en place des particules

#### IV.2.2. a. Choix des particules

L'ensemble des particules à transition de spin précédemment décrites dans ce manuscrit forme une bibliothèque aux formes, tailles et propriétés variées. Le dispositif sélectionné présente certaines caractéristiques qui vont nous permettre d'établir un cahier des charges à respecter afin de choisir les particules idéales pour mesurer les propriétés de conduction :

- Critère de la taille : les particules devront mesurer plus de 80 nm afin d'être correctement placées en jonction des deux électrodes, sur les nano-tranchées et non entre les deux électrodes.
- Critère de la forme : les particules devront être de forme facilement manipulable et caractérisable. Par exemple, les particules en forme d'oursin ne sont pas aisément manipulables. De même, les disques et les feuillets peuvent se positionner avec difficulté sur les électrodes.
- Critère de la température de transition : le dispositif sélectionné permet de modifier la température au niveau de la nano-tranchée de la température ambiante jusqu'à 170 °C. La transition de spin devra donc être située au dessus de la température ambiante.

Au vu de ces critères, nous avons tout d'abord éliminé les nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ , dont la température de transition est en dessous de la température ambiante. Les premières particules sélectionnées sont celles du complexe  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ . Il s'agit en effet du seul complexe parmi l'ensemble des matériaux étudiés qui conserve une forme bien définie pour des tailles de particules supérieures à 500 nm. La manipulation d'objets de 500-700 nm présente de nombreux avantages, tels qu'une bonne résolution en MEB et la détection dans les nano-tranchées par microscopie optique. Les nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  présentent enfin des températures de TS situées au dessus de la température ambiante, compatibles avec le montage expérimental utilisé.

Nous avons également choisi d'étudier des particules « cubiques » de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ , de forme homogène, et relativement isotrope, et de taille située légèrement au dessus de la largeur de la tranchée. Ces particules présentent par ailleurs une transition de spin vers 320 K. Il sera ainsi aisé d'atteindre l'état HS, contrairement aux particules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ , où la température doit dépasser les 380 K. Les caractéristiques de ces deux matériaux sont résumées dans le Tableau IV.1.

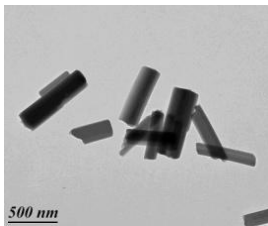
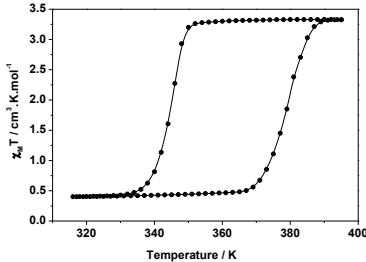
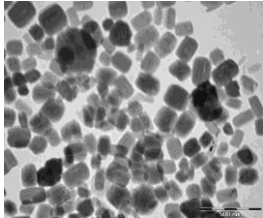
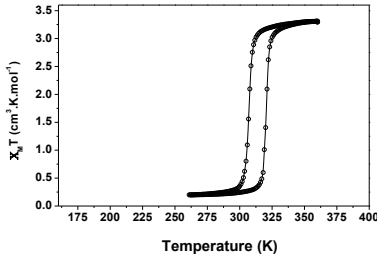
Complexe	MET	Morphologie	Transition de Spin
$[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (JFSD27)		Bâtonnets 640 (210) nm x 190 (130) nm	
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ (JFCE128)		Particules entre le cube et la sphère (110 x 170 nm)	

Tableau IV.1 : Caractéristiques des particules sélectionnées dans l'étude des propriétés de conduction.

#### IV.2.2. b. Mise en place

Pour la mise en contact des nanoparticules avec les électrodes, nous avons tout d'abord préparé une suspension dans l'éthanol. Pour cela, environ 1 mg de particules est dispersé dans 2 mL d'éthanol, puis le tout est passé 5 min aux ultrasons pour dissocier les agglomérats. Immédiatement après le traitement aux ultrasons, une goutte de surnageant est prélevée et déposée sur le substrat où sont gravées les nano-tranchées. Ce procédé de déposition des particules est dans son ensemble le même que celui préalablement utilisé pour la préparation des grilles MET. Nous pouvons en conséquence être confiants sur la bonne conservation des particules. L'évaporation lente du solvant permet d'obtenir une couche de nano-objets séparés les uns des autres, et déposés de manière désordonnée.

Les Figure IV.15a et c présentent quelques clichés MEB caractéristiques de la répartition des particules sur les nano-tranchées pour les deux complexes testés. Les particules sont uniformément déposées sur l'ensemble du substrat, sans aucune affinité particulière pour l'or ou le silicium. Cette distribution aléatoire des particules permet statistiquement le dépôt de quelques particules en jonction entre les deux électrodes (Figure IV.15b). Notons que dans le cas des petites particules de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ , dont la taille est proche de celle de la nano-tranchée, il est difficile, d'une part d'observer une entité dans la nano-tranchée, et d'autre part, d'avoir une certitude sur le positionnement de la particule entre les deux électrodes. Nous constatons également d'après les Figure IV.15a et c que les particules en jonction entre les deux électrodes sont plus nombreuses dans le cas du

$[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  que pour  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ . Pour ces raisons, dans la suite du manuscrit, nous avons essentiellement focalisé l'étude des propriétés de transport électronique sur les particules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ .

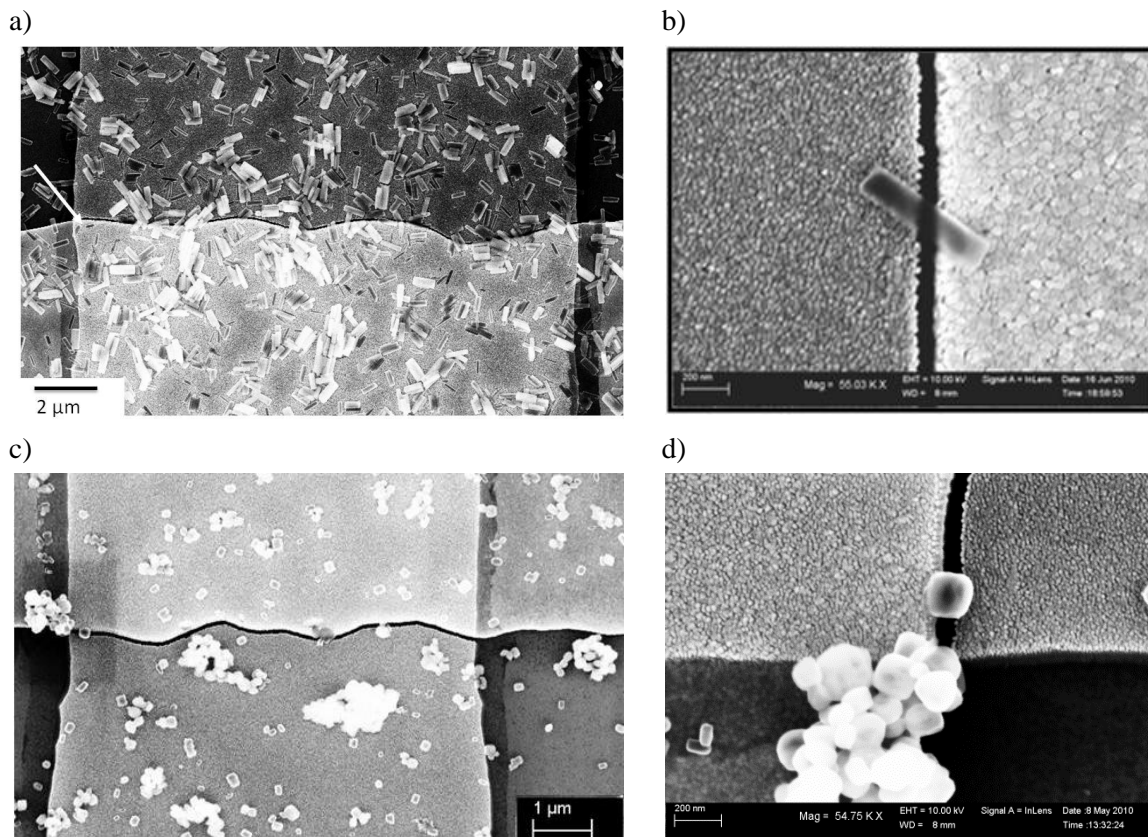


Figure IV.15 : (a, b) Cas du  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  (JFSD27). a) Cliché MEB d'une nano-tranchée recouverte de nanoparticules. b) Zoom d'une particule posée entre les deux électrodes. (c, d) Cas du composé  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  (JFCE128) avec c) le cliché MEB d'une nano-tranchée recouverte de nanoparticules et d) le zoom sur une particule positionnée entre les deux électrodes.



## Chapitre IV.3 : Conductivité des nanoparticules à TS

### IV.3.1. Mesure de la conductance des particules en fonction d'un stimulus

Les premiers essais ont été réalisés avec les particules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  de taille supérieure à 500 nm, dont la manipulation et l'imagerie sont aisées. Les mesures de conductance ont été enregistrées à température ambiante, à l'aide du support adapté au dispositif des nano-tranchées (Figure IV.12), qui assure la connexion entre les électrodes et l'électromètre (Keithley 6517b). Les résultats présentés sont ceux obtenus pour une nano-tranchée mais le comportement décrit a été reproduit sur d'autres échantillons.

La Figure IV.16 compare les mesures de I-V de la nano-tranchée avant et après déposition des particules entre -100 et 100 mV. L'intensité mesurée est très faible et l'allure du signal observé est peu différente de celui de la nano-tranchée avant déposition.

La Figure IV.17 présente l'évolution de la conductance, en fonction de la tension appliquée aux bornes des électrodes et de la variation d'intensité lumineuse (et donc de température) réalisée en ouvrant et fermant le diaphragme du microscope. La lampe est réglée sur 7.4 V, ce qui correspond à 388 K, l'ouverture/fermeture du diaphragme correspond donc théoriquement à une variation de température entre 293 K et 388 K. Cette variation de température est en théorie suffisante pour induire un changement d'état de spin pour les nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  (Tableau IV.1).

Nous avons tout d'abord appliqué des tensions faibles (50 mV, 200 mV, 5 mV) et mesuré l'intensité du courant passant par les particules en faisant varier l'intensité lumineuse par des cycles d'ouverture/fermeture du diaphragme. Pour chacune de ces tensions, aucune variation de conductance n'a été observée et la valeur mesurée est restée très faible, de l'ordre de  $10^{-11}$  S. Aussi, de façon à mesurer un courant plus important, et ainsi faire la différence entre un signal et le bruit de mesure, nous avons augmenté la tension à 1.5 V (Figure IV.17a). La valeur de la conductance est restée très faible, autour de  $10^{-11}$  S, et aucune réponse aux stimuli lumineux externes n'a été observée. Nous avons ensuite appliqué une tension de 2 V, et nous avons observé un changement irréversible de la conductance, augmentant de trois ordres de grandeur, passant de  $10^{-11}$  à  $10^{-8}$  S. A partir de ce moment, nous avons enregistré pour la première fois, une variation de conductance en fonction de la lumière/température appliquée. La Figure IV.17b présente un exemple de la commutation du signal en fonction de l'ouverture/fermeture du diaphragme. Lorsque la lumière/température est appliquée, la conductance du circuit augmente instantanément. Afin de vérifier si cet effet n'était pas corrélé à la forte tension appliquée, nous avons ensuite diminué la tension à 50 mV. Ce changement de tension a de nouveau fait augmenter la conductance de deux ordres de grandeurs, atteignant alors  $10^{-5}$  S. De plus, l'effet de commutation de la conductance en fonction du stimulus lumineux est encore plus marqué.

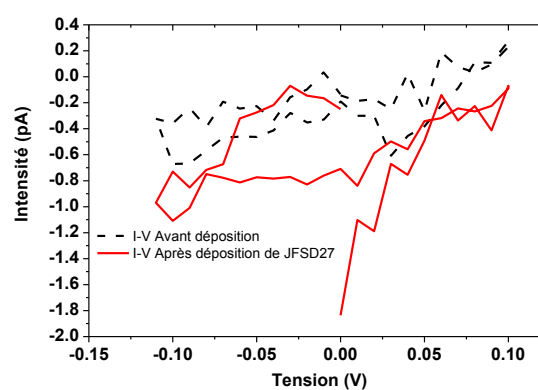


Figure IV.16 : Courbe I-V de la jonction JFSD27

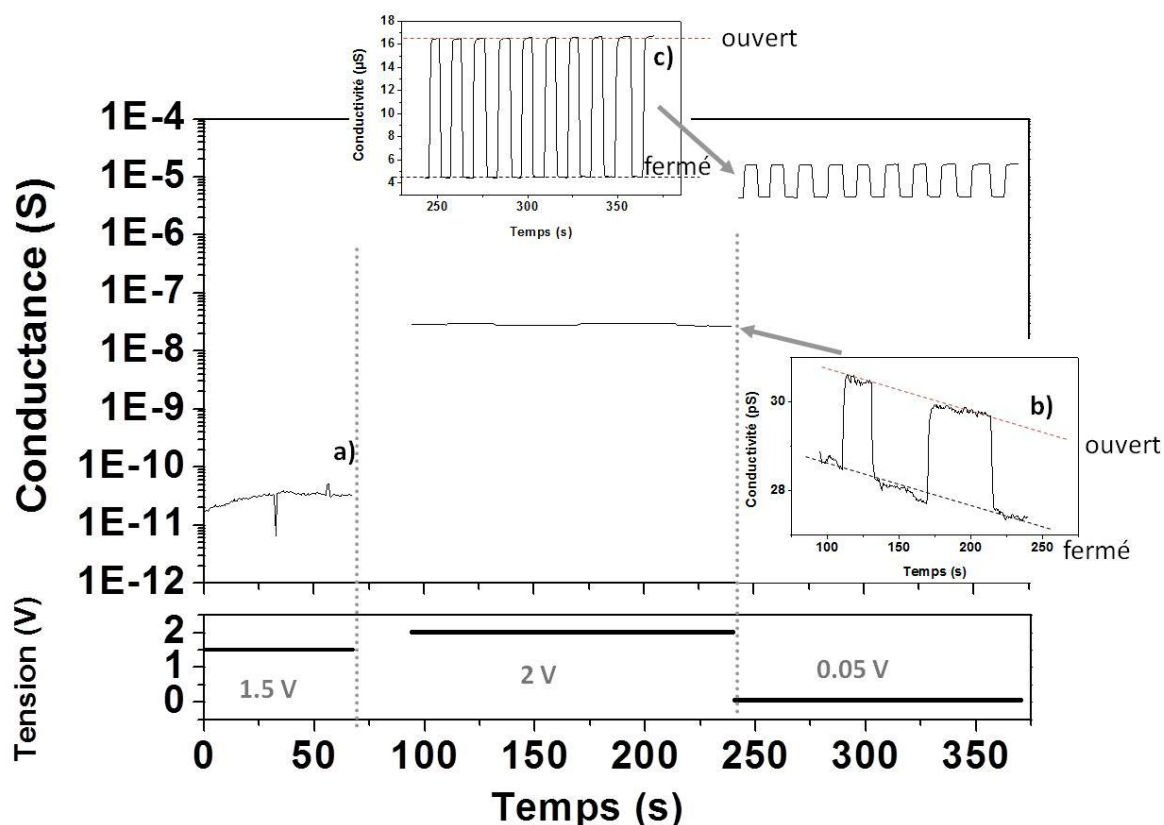


Figure IV.17 : Evolution de la conductance des jonctions en fonction de la tension appliquée. (a) Début des expériences, aucune variation de conductance n'est observée lors de la variation d'intensité lumineuse sous une tension de 1.5 V. (b) Observation d'un changement de conductance en fonction de la variation d'intensité lumineuse sous une tension de 2 V. (c) Observation d'un changement de conductance en fonction de la variation d'intensité lumineuse sous une tension de 0.05 V.

La Figure IV.18 détaille les mesures de conductance en fonction du stimulus lumineux avant et après le changement de tension entre 1.5 V et 2 V. Nous constatons qu'initialement (Figure IV.18a), le fait d'ouvrir ou fermer le diaphragme n'a d'influence qu'au moment où nous touchons le dispositif. Il s'agit en fait d'un artefact de mesure possiblement dû aux vibrations. En revanche, après application de la tension de 2 V, l'effet de commutation est observé et il est reproductible de nombreuses fois (plus de dix fois sur l'exemple Figure IV.18b) sans signe de fatigabilité. Cependant, à ce stade, il est impossible de découpler les effets thermiques des effets de la lumière, et/ou si la transition de spin intervient dans ce phénomène de commutation. Nous allons dans les paragraphes suivants, détailler les différentes expériences menées afin d'avancer dans la compréhension du phénomène.

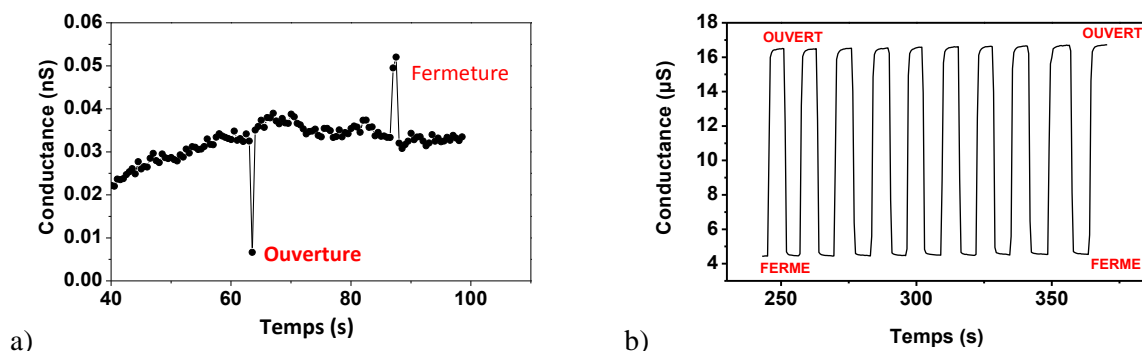


Figure IV.18 : (a) Evolution de la conductance en fonction de la lumière/température : a) avant effet de voltage à 2V et b) après effet de voltage à 2V.

### IV.3.2. Détermination de l'origine du phénomène de commutation

#### IV.3.2. a. Vérification des nano-tranchées

Afin de vérifier si l'effet observé provient des particules, nous avons débranché le support et vérifié au microscope optique qu'il n'y avait pas de signe de défaut ou de court-circuit. Nous n'avons pas fait d'observation en microscopie électronique en raison des risques de destruction des particules ou de pollution du dispositif. L'observation minutieuse par microscopie optique n'a révélé aucun défauts ou agglomérat de particules au niveau de la nano-tranchée. Nous avons ensuite connecté à nouveau le dispositif et mesuré la variation de conductance en fonction de l'ouverture/fermeture du diaphragme. La Figure IV.19 présente 14 cycles d'ouverture/fermeture du diaphragme. Nous constatons que la conductance, de 80  $\mu\text{S}$  au maximum, est du même ordre de grandeur que la conductance précédemment mesurée (d'environ 20  $\mu\text{S}$  environ, cf. Figure IV.17c). Cette reproductibilité des cycles ouverture/fermeture, après vérification des nano-tranchées, nous démontre que le phénomène enregistré est bel et bien réel et reproductible.

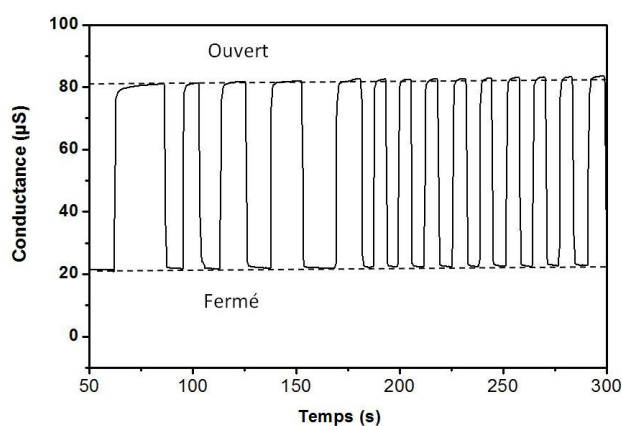


Figure IV.19 : Reproductibilité des cycles ouverture/fermeture du diaphragme après vérification de la nano-tranchée.

#### IV.3.2. b. Rôle du dispositif de mesure dans le phénomène de commutation

Le deuxième point que nous avons voulu vérifier est l'implication du dispositif de mesure dans le phénomène de commutation de la conductance. Une possibilité est que l'impact de la lumière sur les nano-tranchées pour augmenter la température provoque également un échauffement des pistes d'or et/ou des connexions. Nous avons donc mesuré l'influence du stimulus lumineux sur une piste d'or présente sur le dispositif. La Figure IV.20 représente l'évolution de la conductance en fonction de l'ouverture/fermeture du diaphragme et de l'augmentation de la tension de la lampe. Nous constatons que la conductance de la piste d'or diminue quand la lumière/température est appliquée. Cette observation est cohérente avec un comportement de type métallique : la conductance du matériau diminue avec l'augmentation de la température. Or avec nos particules, nous avons observé un phénomène inverse : la conductance augmentait avec l'application de la température. Ces comportements opposés prouvent que le phénomène de commutation observé sur les nanoparticules n'est pas dû à un artefact de mesure provenant du dispositif.

Un autre argument appuyant cette hypothèse est que le dispositif des nano-tranchées est régulièrement utilisé dans l'équipe du Pr. B. Doudin pour mesurer la conductivité d'autres matériaux. Un tel phénomène de commutation en fonction de la lumière/température en utilisant ce même dispositif n'a jamais été observé [33]. Nous pouvons donc assurer que le phénomène de commutation observé est dû à la présence des matériaux à transition de spin.

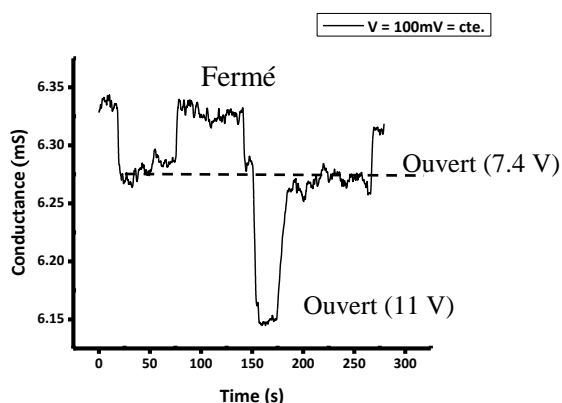


Figure IV.20 : Evolution de la conductance d'une piste métallique à proximité de la nano-tranchée en fonction de la température.

### IV.3.2. c. Implication de la TS dans le phénomène de commutation

La question qui se pose maintenant est de savoir quel est le rôle de nos matériaux dans le phénomène de commutation observé, et plus particulièrement, est-ce que la TS est responsable de ce changement de conductance ? Rappelons tout d'abord, que les températures de transition du complexe  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  étudié sont  $T_{1/2\downarrow} = 345 \text{ K}$  et  $T_{1/2\uparrow} = 380 \text{ K}$  (soit  $T_{1/2\downarrow} = 72 \text{ °C}$  et  $T_{1/2\uparrow} = 107 \text{ °C}$ ). La première expérience réalisée a été de vérifier que la température appliquée par l'effet de la lumière (proche de  $388 \text{ K}$  d'après la sonde PT100), était suffisante pour induire la transition de spin de l'état BS vers l'état HS. Nous avons pour cela dispersé les nanoparticules sur une lame de verre afin de former une couche épaisse de poudre, de couleur rose à température ambiante, correspondant à l'état BS. Cette lame a été placée dans le microscope, à l'emplacement des nano-tranchées, puis nous avons appliqué la lumière/température. L'éclairement à ce moment précis était tellement fort qu'il était impossible de déterminer la couleur du complexe. Immédiatement après extinction de la source lumineuse, nous avons pu constater le changement de couleur de la poudre, devenue blanche à l'emplacement de l'impact du faisceau lumineux, correspondant à l'état HS. Après un certain temps nécessaire au refroidissement de la zone chauffée, la poudre est redevenue rose. Cette expérience nous a donc permis de confirmer la transition de spin par l'application de la lumière/température sur les nanoparticules étudiées, ainsi que la non destruction du complexe et la réversibilité du phénomène.

En réalisant cette expérience, nous avons également constaté une incohérence entre le temps nécessaire à la poudre pour revenir dans son état BS, et la rapidité du phénomène de commutation de conductance observé, presque instantané. La Figure IV.21a est un agrandissement d'un cycle de commutation. Par rapport au pas de mesure du dispositif ( $0.5 \text{ s}$ ), nous pouvons dire que la commutation de la conductance se fait en  $1.5 \text{ s}$ . A titre de comparaison, la Figure IV.21b présente l'évolution de la température mesurée à partir de la sonde PT100, ainsi que le temps nécessaire à la dissipation de la chaleur (Figure IV.21b). D'après cette expérience, le temps nécessaire pour un refroidissement de  $105 \text{ °C}$  à  $70 \text{ °C}$  (correspondant au passage  $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$ ) est estimé à  $8 \text{ s}$  en raison de la présence de l'hystérésis. Néanmoins, ceci est le comportement de refroidissement de la sonde PT100 et non d'une nanoparticule. Il est donc fortement possible qu'à l'échelle de la nanoparticule sur une nano-tranchée, la dissipation de la chaleur se fasse plus rapidement. Nous ne pouvons donc pas, à partir de cette expérience, exclure définitivement l'influence de la transition de spin thermique dans le phénomène.

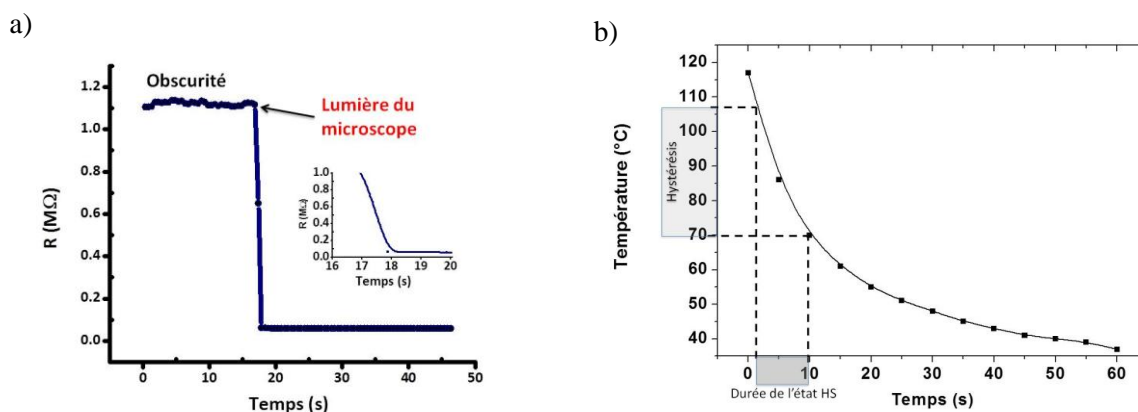


Figure IV.21 : a) Mise en évidence du temps de transition entre l'état Fermé (obscurité) et l'état Ouvert (lumière du microscope). b) Diminution de la température mesurée par une sonde PT100 collée sur une lame de verre, en fonction du temps, après extinction de la source lumineuse à  $t = 0$ .

#### IV.3.2. d. Mise en évidence de la photoconduction

Comme nous l'avons indiqué, l'expérience réalisée sur la Figure IV.19 (et qui est présentée dans sa globalité Figure IV.22), a consisté de 50 à 400 s à effectuer des cycles d'ouverture/fermeture du diaphragme, à savoir exposer ou pas les nanoparticules à la lumière. A l'issue de cette expérience, nous avons éteint la lampe du microscope. Nous avons alors constaté (aux environs de 400 s sur la Figure IV.22), qu'il y avait une différence de conductance entre la lampe éteinte et le diaphragme fermé, comme si la lumière résiduelle était en cause. Nous avons alors éteint la lumière de la pièce, plongeant l'expérience dans l'obscurité totale. Notre surprise a été de constater une nouvelle diminution de la conductance. A partir de ce moment, nous avons essayé plusieurs sources lumineuses, comme la lumière des néons de la salle (1, 3, 4, Figure IV.22). A chaque fois la valeur de la conductance atteinte était la même. Nous avons également approché la lumière provenant de l'écran d'un téléphone portable (2) ou encore celle provenant d'une lampe-stylo UV (5,  $\lambda = 365$  nm,  $P = 300$  mW/cm<sup>2</sup>). La Figure IV.22 rapporte ces différentes variations de conductance en fonction du type de lumière employée.

Cette expérience démontre que le signal de conductance des nanoparticules déposées entre deux électrodes possède une telle sensibilité à la lumière que la simple variation de la luminosité de la salle est suffisante pour induire une modification significative. Cet effet de commutation n'est en conséquence nullement associé à une variation de la température, puisqu'il est improbable que la lumière des néons de la salle ou d'un téléphone portable soit suffisamment puissante pour chauffer le dispositif. Indirectement, ce résultat indique également que le phénomène de commutation de la conductance n'est pas lié à la transition de spin assistée thermiquement. Tout cela indique que nous sommes témoins du premier effet de photoconduction sur des particules à transition de spin de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ .

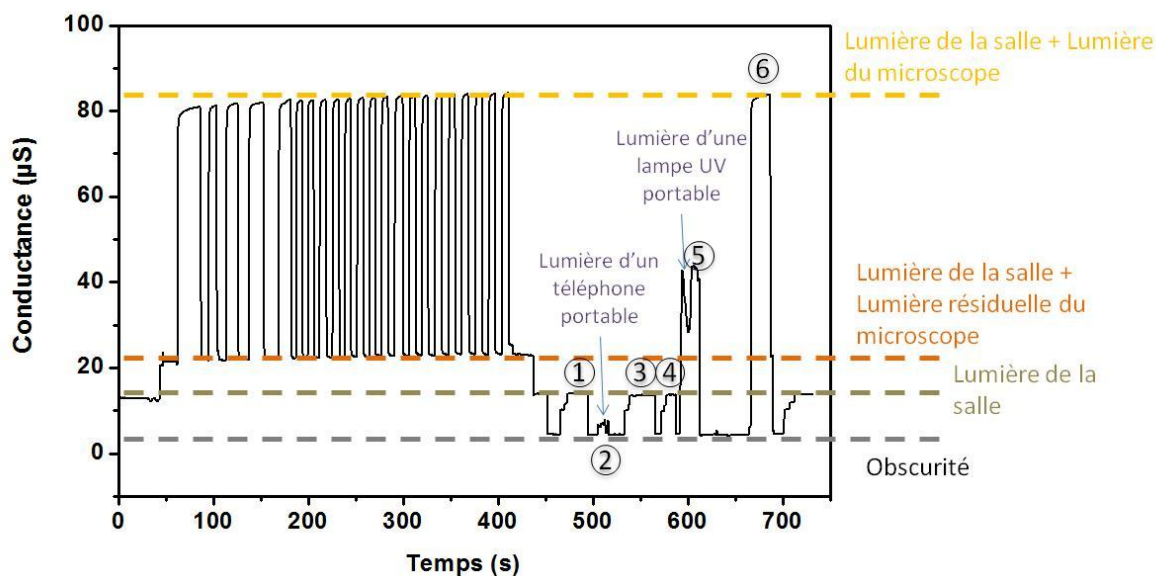


Figure IV.22 : Evolution de la conductance des particules en fonction du type de la source lumineuse.

Enfin, il convient de signaler que cet effet n'est pas un cas particulier et cette sensibilité de la conductance par rapport à la lumière a été par la suite reproduit sur de nombreuses nano-tranchées contenant des particules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ . La Figure IV.23 présente les courbes I-V typiquement obtenue dans l'obscurité et sous illumination. Nous pouvons remarquer que ces courbes présentent un comportement ohmique.

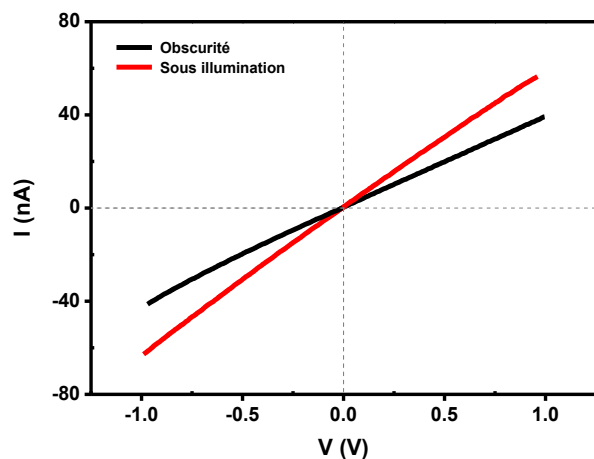


Figure IV.23 : Courbes I-V typiquement obtenues dans les cas de photoconduction des particules à transition de spin.

### IV.3.3. Effet photovoltaïque

Le souci de reproduire plusieurs fois chacun des essais nous a conduit à mettre en évidence une nouvelle propriété des nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  déposées sur une nano-tranchée. Dans de rares cas, nous avons en effet observé un comportement de type photovoltaïque à faible tension. Cet effet a été observé sur trois échantillons, mais un seul a été assez stable pour permettre la mesure d'un profil I-V. La Figure IV.24 compare les courbes I-V sous lumière et dans l'obscurité. Nous constatons sous irradiation, un courant résiduel à tension nulle, caractéristique d'un effet photovoltaïque. Nous reviendrons sur ce point dans la discussion.

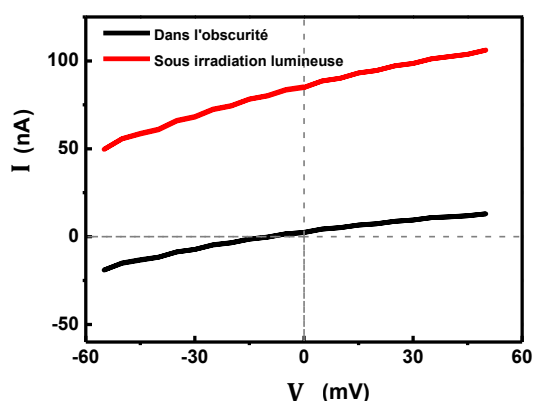


Figure IV.24 : Cas particulier montrant un comportement photovoltaïque.

#### IV.3.4. Discussion et conclusions partielles

Dans ce chapitre, nous avons réussi à mesurer les propriétés de conductance de nanoparticules à transition de spin en fonction de la température/lumière. Nous avons mis en évidence les propriétés jusqu'alors insoupçonnées de photoconduction du matériau  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  sous forme de particules anisotropes de  $700 \times 200 \text{ nm}$ . Nous avons également mis en évidence des propriétés photovoltaïques. Plusieurs éléments sont toutefois à noter :

(i) Tout d'abord, nous avons observé pour le complexe étudié une sorte d'« activation » du matériau : un changement irréversible de conductance survenu à la suite de l'application d'une importante tension (Figure IV.18). Cet effet a également été observé sur d'autres échantillons à des tensions d'« activation » différentes. Nous avons tout d'abord vérifié que le dispositif des électrodes ainsi que le substrat ne peuvent pas jouer sur cette observation : les nano-tranchées vides peuvent aisément supporter une tension de quelques dizaines de volts sans aucune indication de conductivité relative à un changement lumineux. Ce comportement peut alors être expliqué par plusieurs hypothèses.

- Il peut s'agir d'une mauvaise connexion des particules à l'interface de l'électrode, due par exemple aux molécules d'éthanol ayant servi à la dispersion des particules et n'ayant pas eu le temps de s'évaporer. L'application d'une forte tension a pu faire évaporer le solvant au niveau de la connexion entre les nanoparticules et les électrodes. Un autre argument allant dans ce sens est que, sur d'autres expériences, plus nous attendions entre la déposition des particules sur les nano-tranchées et la mesure, plus cette effet d'activation était rapide et à des tensions inférieures à 1.5 V.
- Nous pouvons également supposer une mise en forme du matériau ou une activation du matériau par rapport à la migration des charges au sein de la molécule de complexe ou à un phénomène d'oxydoréduction.

- Enfin, ce changement correspond peut correspondre au premier passage du matériau à l'état HS, qui peut-être décalé vers les hautes températures en raison du dépôt des particules sur la surface, et/ou d'une influence de la tension sur le ligand (comme dans l'exemple du manganèse (II) [16]), et/ou de la présence d'eau dans la molécule. Ainsi, par un effet joule au niveau du substrat, la température a pu augmenter localement (en plus de la température appliquée à l'aide de la lampe) et faire transiter le matériau dans l'état HS photoconducteur.

Quoiqu'il en soit, même si cet effet d'« activation » reste encore inexpliqué, il est typique de nos molécules et semble nécessaire à l'observation du phénomène de photoconduction.

(ii) La deuxième remarque concerne le phénomène de commutation de conductance des particules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ . Nous avons constaté un comportement de type semi-conducteur, c'est-à-dire, une augmentation de la conductance avec la température, en opposition à un comportement métallique dont la conductance diminue. Une estimation minimale de la conductivité des nanoparticules peut être obtenue avec l'hypothèse d'une résistance d'interface négligeable et d'un grand nombre de particules connectées en parallèle. Une analyse méticuleuse par microscopie électronique (Figure IV.15a) nous a montré que 30 particules sont positionnées sur la nano-tranchée de 20  $\mu\text{m}$ , soit en moyenne 1,5 particules par  $\mu\text{m}$ . Les mesures précédemment décrites ont été effectuées sur une nano-tranchée de 30  $\mu\text{m}$  de long. Si nous considérons que chaque particule est connectée sur 200 nm aux électrodes, la longueur totale de matériau à TS connecté aux électrodes est d'environ 10  $\mu\text{m}$  (à savoir  $30 \times 1.5 \times 200$ ). De plus, la conductance de l'échantillon se situe dans la gamme  $10^{-7}$  -  $10^{-9}$  S. En approximant le calcul, nous obtenons une conductivité de  $10^{-2}$ - $10^{-4}$   $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ , qui correspond à un semi-conducteur macroscopique ou à un polymère conjugué [192]. A titre d'exemple, la conductivité d'un métal est de  $10^4$ - $10^5$   $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

(iii) Le troisième sujet à discussion est l'effet photovoltaïque. Ce phénomène surprenant n'a pas toujours été observé sur nos matériaux, il ne semble donc pas être intrinsèquement lié au complexe à TS. Une hypothèse pouvant expliquer cet effet réside dans le dispositif utilisé. Même si la configuration initiale du dispositif utilise deux électrodes d'or identiques, l'application d'une forte tension peut entraîner des différences de barrière d'énergie effectives induites pour les deux parties de la jonction, confirmant ainsi le rôle clé des interfaces.

(iv) Enfin, la question qui nous intéresse surtout est de savoir si la transition de spin intervient dans le phénomène de commutation de la conductance. Nous avons observé un effet de commutation sans fatigabilité sur plus d'une trentaine de cycles. Ce phénomène est toléré à l'état solide et est très rapide, ce qui nous laisse penser que la transition de spin est responsable de ce changement de conductance. Cependant, nous avons également vu que l'effet était lumineux, puisque la lumière de la salle ou d'un écran de téléphone portable était suffisante pour observer le phénomène de commutation. Aussi, nous avons constaté que la valeur de la conductance était fonction de l'intensité lumineuse appliquée, à savoir que l'augmentation de conductance était plus faible pour la lumière d'un écran de téléphone portable que pour le faisceau lumineux concentré du microscope. A priori, la TS ne peut pas



avoir lieu grâce au simple rayonnement de la lumière de la salle, autrement le complexe serait toujours HS. Une TS assistée par la lumière peut-elle partiellement intervenir ? Le phénomène est-il simplement lié au déplacement de charges dans la molécule lorsque celle-ci est dans son état BS ?

Afin de répondre à cette question, l'idéal serait de tester plusieurs complexes qui soient uniquement BS ou uniquement HS, et comparer la présence du phénomène de commutation pour l'ensemble des matériaux (le phénomène est-il visible uniquement dans l'état BS ou HS ?). Néanmoins, en raison de la complexité des mesures en électronique moléculaire, l'absence d'effet ne prouve pas forcément l'inexistence de cet effet. L'expérimentateur est très souvent tributaire du positionnement des objets entre les électrodes et la création d'interfaces plus ou moins résistives. Les conclusions seront en conséquence difficiles. Une autre solution serait de mettre en évidence la TS, nous reviendrons sur ce point dans le chapitre suivant.

(v) La dernière remarque concerne la nature du matériau étudié. Au cours de cette étude, nous avons également mesuré des particules de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$  sur lesquelles les phénomènes d'activation et de commutation de la conductance en fonction de la lumière ont également été observés. Ces effets sont donc indépendants de la nature de la molécule de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ . Il conviendra cependant de tester d'autres molécules pour déterminer l'origine de l'effet observé.

Afin de répondre à ces nombreuses questions et d'approfondir la compréhension du phénomène, des études supplémentaires sont nécessaires. Des expériences complémentaires sont actuellement en cours, et ce thème de recherche sera continué dans le cadre d'une nouvelle ANR entre l'équipe du Pr. B. Doudin de l'IPCMS et du Dr. J.-F. Létard de l'ICMCB pour la période 2011-2015.

## Chapitre IV.4 : Fonctionnalisation des particules

### IV.4.1. Pourquoi fonctionnaliser les particules ?

#### IV.4.1. a. *Principe*

Nous venons de voir que les nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  présentent un effet de photoconduction. Afin d'utiliser cette propriété, il est nécessaire de savoir s'il est possible de manipuler les particules, voire les fonctionnaliser. Pour cela nous avons choisi comme première approche, de dissymétriser nos particules avec un autre matériau, espérant ainsi créer une synergie entre la particule à TS et la demi-coque. Indirectement, cela va nous permettre également de conforter notre expertise autour de ces matériaux et d'adresser et/ou d'apporter un éclairage à diverses questions en suspens :

- 1) D'un point de vue des sciences des matériaux, est-il par exemple possible de manipuler ces objets et de leur appliquer une couche de métal sans détruire le matériau ?
- 2) Est-ce qu'après le dépôt, la transition de spin a toujours lieu ? Et si tel est le cas, est-ce que les propriétés (températures de transition, coopérativité) sont modifiées ?
- 3) Est-ce que l'effet de photoconduction existe toujours pour une particule à moitié couverte d'une couche d'or ? Ceci ouvrirait la voie vers la fonctionnalisation de la particule à TS et l'additivité de propriétés.
- 4) Enfin, est-il possible de déposer une multicouche métallique sur une particule ? Par exemple, le dépôt d'une couche de nickel magnétique peut permettre le positionnement des particules au niveau de la nano-tranchée. Une couche d'or peut permettre de diminuer la résistance d'interface entre les particules à TS et les électrodes.

Pour répondre à ces diverses questions, nous allons dans un premier temps tenter de dissymétriser nos particules à transition de spin d'une demi-couche d'or, puis nous détaillerons les travaux réalisés sur le dépôt de multicouches.

#### IV.4.1. b. *Mode opératoire pour métalliser une face des particules*

Le mode opératoire utilisé pour le dépôt d'une surface métallique sur nos particules à TS (Figure IV.25) a été mis au point à l'IPCMS dans le cadre de la fonctionnalisation de billes de silice et l'étude de leur jonction sur les nano-tranchées [33,35]. La première étape consiste à disperser les particules dans l'éthanol (environ 1 mg pour 2 mL d'éthanol), après 5 min passé aux ultrasons pour dissocier les agglomérats, une goutte de surnageant est prélevée et déposée sur une lamelle de verre utilisée en microscopie (préalablement lavée à l'acétone et à l'éthanol, puis séchée). Ce procédé de déposition des particules est le même que celui utilisé pour la préparation des grilles MET, qui a assuré d'ores et déjà la bonne conservation des particules. La lamelle est ensuite placée dans l'enceinte de métallisation, et le métal est déposé par une technique d'évaporation sous vide (évaporation par canon à électrons de type MEB 550 S Plassys, sans décapage préalable et sans rotation). La lamelle est ensuite placée dans un bûcher avec un peu d'éthanol puis le tout est placé aux ultrasons 15 min (moitié du temps sur chaque face) pour décoller les particules recouvertes de métal. Une goutte de la suspension d'éthanol contenant les particules est ensuite déposée sur un substrat pour être visualisée en MEB et étudier le contrôle du dépôt.

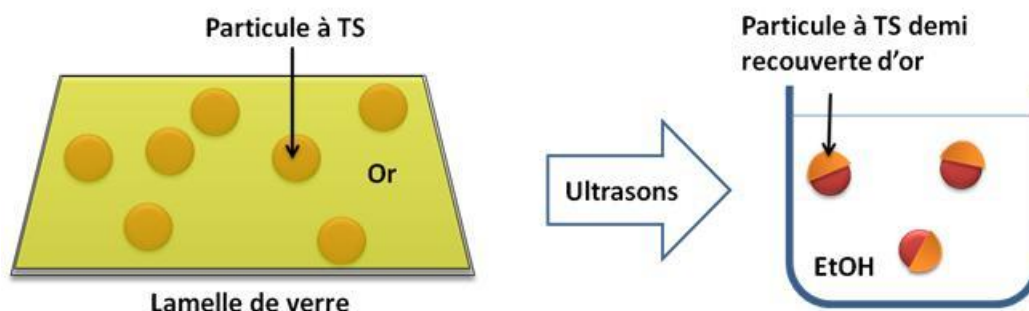


Figure IV.25 : Schéma du mode opératoire pour recouvrir les particules sur une face.

Les premiers essais ont été effectués sur des nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  dont nous anticipons une potentielle affinité des fonctions amines avec l'or [36,37]. La Figure IV.26 présente le suivi des différentes étapes de la dissymétrisation. Nous constatons tout d'abord que les particules sont bien visibles et n'ont pas été détruites lors de la déposition du métal (Figure IV.26a). Les particules sont par ailleurs relativement bien dispersées sur la lame de verre, avec certes des agrégats, mais également un grand nombre de particules isolées.

En ce qui concerne maintenant l'étape de séparation des particules de la surface, la Figure IV.26b présente une image MEB de cette même plaque après traitement de 15 min aux ultrasons. Nous observons des « trous » noirs dont la forme correspond aux particules qui se sont détachées. Nous pouvons estimer qu'environ la moitié des particules ont été décollées, aussi bien pour les agrégats que pour les particules isolées. Une goutte de la solution éthanolique a ensuite été prélevée et déposée sur un substrat puis imagée (Figure IV.26c). Nous observons clairement la présence de particules dont la moitié de la surface est recouverte d'une épaisseur plus claire correspondant à l'or. Ce type de mode opératoire est donc compatible avec nos particules, et permet d'obtenir des particules à transition de spin à demi métallisées d'or.

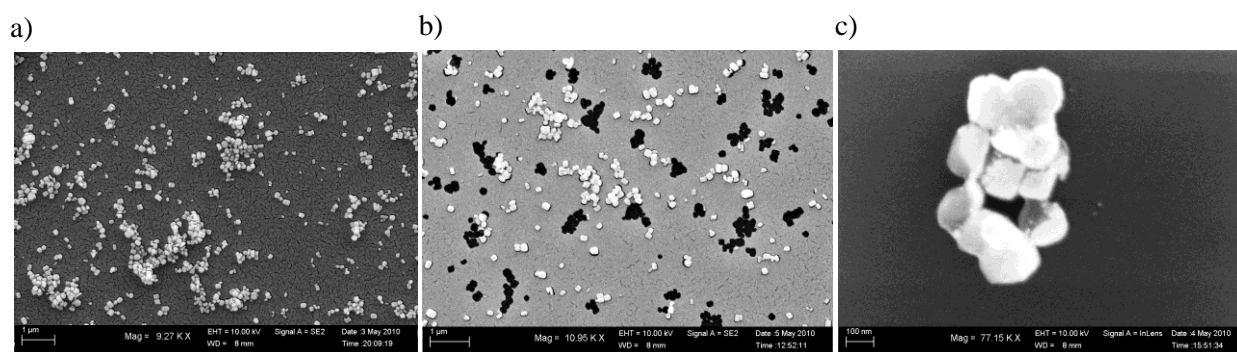


Figure IV.26 : Clichés MEB de (a) particules de JFCE128 déposées sur une lame de verre et recouvertes de 25 nm d'au. (b) Surface dont les particules recouvertes de métal ont en partie été décollées (zones noires). (c) Amas de particules asymétriquement métallisées.

#### IV.4.1. c. Choix des particules

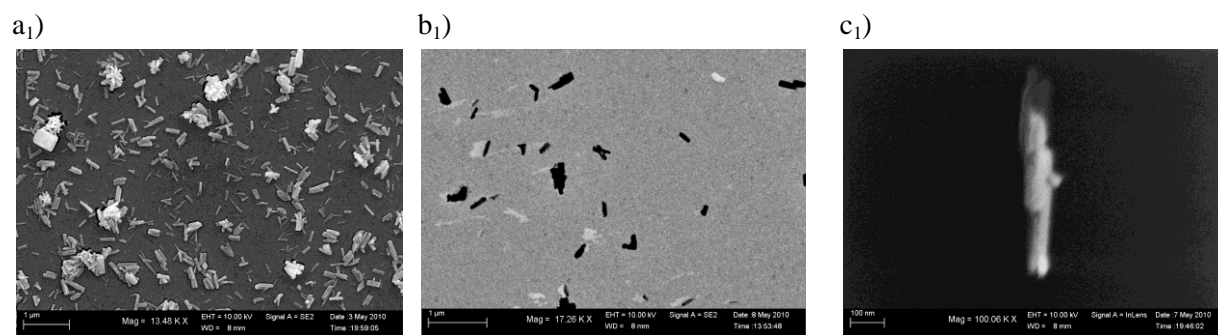
De façon à sélectionner au mieux les particules à étudier, nous avons systématiquement reproduit le même mode opératoire de dépôt d'une couche d'or sur diverses particules de notre bibliothèque, sélectionnées en fonction de leur forme, de leur taille et de leur état de spin à température ambiante. Différents essais de métallisation ont également été menés pour déterminer les particules optimales en terme de taille et de morphologie afin d'obtenir un bon recouvrement de la moitié de la surface et une bonne séparation des particules.

Les différentes morphologies de particules testées avec un dépôt de 25 nm d'or ont été : (i) des particules en volume, entre le cube et la sphère de 60 nm de diamètre (telles que présentées Figure IV.26), (ii) des particules anisotropes en forme de bâtonnets, de 300(100) x 60 (40) nm et enfin (iii) des particules en forme de disque de 170 nm de diamètre et 50 nm d'épaisseur. Ces trois sortes de particules ont été recouvertes par 25 nm d'or et dans chacun des cas les lamelles ont été observées après déposition d'or et après les ultrasons. Les particules détachées ont ensuite été redéposées sur un substrat et imagées. Les résultats concernant les particules anisotropes et en forme de disque sont présentés sur la Figure IV.27.

Le premier exemple correspond aux particules rectangulaires de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  (Figure IV.27-1). Les particules sont bien dispersées sur la surface avec peu d'agglomérats et de nombreuses particules isolées. Après ultrasons, la présence de taches noires en forme de bâtonnets nous indique que des particules se sont décollées. La Figure IV.27-c<sub>1</sub> confirme la présence d'une fine couche d'or sur les particules issues de la solution éthanolique.

La Figure IV.27-2 rapporte l'exemple de particules sphériques de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ . Nous constatons dans ce cas la présence d'un grand nombre d'agglomérats. Par ailleurs, un examen attentif démontre que les particules se positionnent aléatoirement sur la face ou sur la tranche, surtout si elles sont agglomérées. Il en résulte une moins bonne répartition de la couche d'or. La plaque après ultrasons présente des taches noires, preuve que les particules se sont bien séparées de la surface. Cependant, les images des particules récupérées indiquent surtout la présence d'agglomérats avec une couche d'or peu uniforme, et surtout sur les quelques particules en surface. Cette différence de comportement provient très certainement d'une part de la forme discoïde des particules, et d'autre part de la forte proportion d'agrégats qui contribuent à retenir les objets à la surface après dépôt de la couche d'or.

1)  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  25 nm Au (JFCE148)



2)  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  25 nm Au (JFCE149)

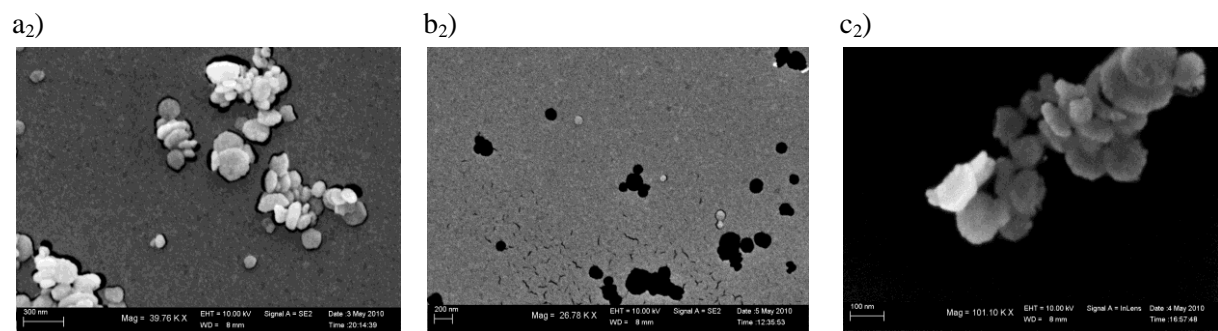


Figure IV.27 : Clichés MEB de (a) particules de déposées sur une lame de verre et recouvertes de 25 nm d'au. (b) Surface dont les particules recouvertes de métal ont en partie été décollées (zones noires). (c) Amas de particules asymétriquement métallisées.

En conclusion de cette étude, selon la taille et la forme des particules, le dépôt d'une couche d'or n'est pas toujours homogène et il n'est pas toujours aisé de séparer les particules de la surface. Les particules en volume, avec une faible surface de contact, telles que les cubes/sphères ou les rectangles sont bien dispersées sur les plaques, et leur métallisation est faite de manière uniforme. A l'opposé, les particules discoïdes à fort contact avec la surface sont beaucoup plus difficiles à obtenir avec un dépôt d'or homogène. Il semble exister un compromis entre le volume des particules et l'épaisseur d'or déposée. Dans la suite, nous retiendrons des particules de préférence en volume avec une faible surface de contact, et nous éviterons les particules « plates ».

### IV.4.1. d. *Épaisseur de la couche d'or*

Nous avons également étudié l'influence de l'épaisseur de la couche d'or sur l'étape de séparation des particules. Trois épaisseurs d'or ont été déposées sur des particules en forme de bâtonnets de 300(100) x 60 (40) nm en modifiant le temps de déposition : 15 nm, 25 nm et 45 nm. Dans les trois cas, nous observons une couche constituée de grains d'or (ce qui est normal pour ce type de dépôt). Nous observons qu'un dépôt de 15 nm d'or est suffisant pour recouvrir la surface des particules, comme le montre la Figure IV.28. Des résultats similaires ont été obtenus dans le cas d'un dépôt de 10 nm. Nous observons pour le dépôt de 45 nm d'or que les particules semblent comme « noyées » dans la couche de métal. Ceci a été vérifié par la suite puisqu'il a été impossible de détacher les particules par ultrasons. Les fragments imagés correspondent en fait à des brins d'or détachés de la surface dans lequel sont englobées les particules et il a été impossible de visualiser une particule isolée recouverte d'or. En conclusion, l'épaisseur de la couche d'or doit être la plus fine possible pour permettre une bonne métallisation des particules et surtout leur récupération de manière aisée.

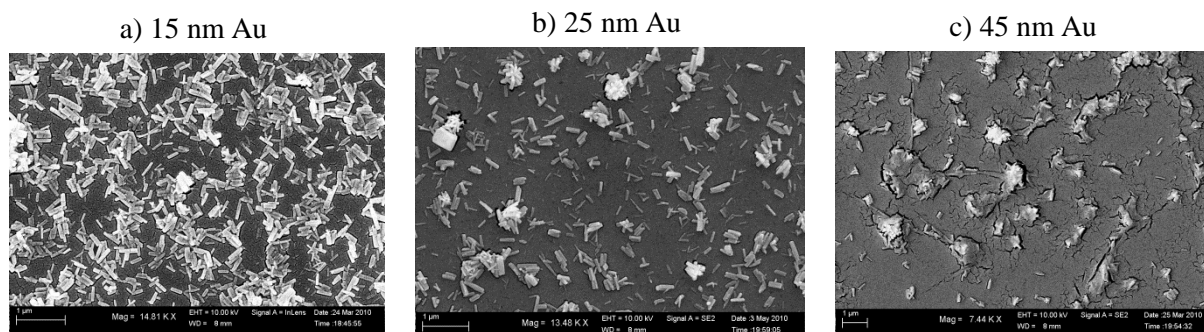


Figure IV.28 : Particules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$  en forme de bâtonnets de 300 x 60 nm (JFCE148) recouvertes de différentes épaisseurs d'or : a) 15 nm, b) 25 nm, c) 45 nm.

### IV.4.2. Propriétés de Transition de spin et de conduction

A l'issue de cette étude, nous avons sélectionné quatre composés dont les propriétés sont différentes et dont la morphologie permet une manipulation aisée. Nous avons retenu :

- Des bâtonnets de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$  bien définis de 640 nm de long pour 190 nm de largeur (JFSD27), ainsi que des particules pseudo-sphériques de 100 x 170 nm du complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  (JFCE128) que nous avons décrits dans le chapitre IV.2.
- Des particules sphéroïdales de 300 nm de diamètre du complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$ , qui est Bas Spin également à température ambiante mais dont la transition se fait entre 340 et 348 K (JFCE170).
- Des aiguilles de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  de 700 nm de long en moyenne, qui est Haut Spin à température ambiante (JFCE172).

IV.4.2. a. *Déposition des particules recouvertes d'or*

L'objet de ce travail a été de mesurer les propriétés de conduction des particules de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  recouvertes d'or. Dans le chapitre précédent, nous avons vu que ces particules ont des tailles relativement proches de celle de la nano-tranchée, et elles se positionnent en conséquence relativement difficilement. Notre idée ici a été de se demander si l'affinité des groupements amine du ligand triazole avec l'or pouvait être mise à profit pour contrôler, voir tout au moins améliorer le dépôt et le positionnement sur la nano-tranchée. Nous avons donc à moitié métallisé les particules sphériques de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  de 25 nm d'or selon le protocole décrit précédemment (Figure IV.29a). Nous avons ensuite déposé des gouttes de cette solution sur les nano-tranchées, en utilisant un microscope optique en lumière polarisée afin de mettre en évidence les particules. Après dépôt d'une cinquantaine de gouttes, certaines nano-tranchées semblaient avoir des particules au niveau de la jonction, tel que confirmé par MEB (Figure IV.29b). Cependant, il doit être signalé que sur les sept nano-tranchées présentes sur le substrat, une seule comportait une particule en jonction entre les électrodes. Par la suite, les mesures des propriétés de conductance de cette nano-tranchée ont révélé une trop forte résistance, et aucune exploitation n'a pu être réalisée.

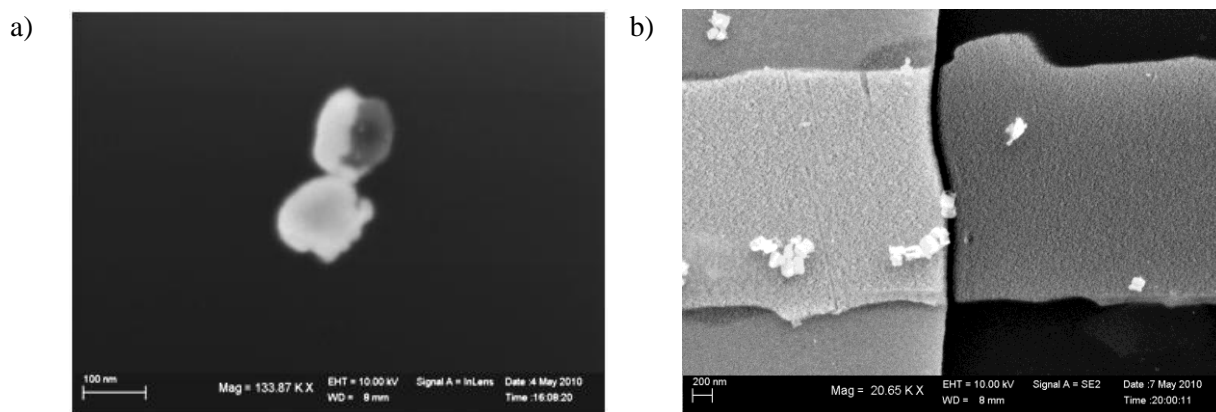


Figure IV.29 : Clichés MEB du GAP02\_JFCE128-25nmAu-gap0200 (a) Particules de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  à demi métallisées déposées sur un substrat en verre et (b) Nano-tranchée sur laquelle ont été déposées les particules de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  à demi-métallisées.

En dehors du fait que les particules de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  semi-métallisées d'or ne présentent aucune affinité avec la nano-tranchée, et qu'elles sont de surcroît petites pour être déposées convenablement, cette expérience met en évidence le problème de la concentration et du positionnement des particules. En effet, la technique employée pour recouvrir les particules génère une solution éthanolique de très faible concentration. L'absence d'affinité avec le substrat, et notamment les nano-tranchées, conduit à une distribution aléatoire des particules sur le substrat. Les rares particules de la solution se répartissent en conséquence aussi bien sur le silicium, sur les pistes métalliques d'or ou sur la nano-tranchée et il est très rare d'en placer une entre les électrodes. De plus, cette dispersion aléatoire conduit à une perte importante de matériau puisque seules les particules entre les nano-tranchées sont utiles. Tout cela limite l'hypothèse d'une éventuelle application au regard de la perte de matériaux et de possibles courts-circuits. Pour pallier ce problème, l'idée est de fonctionnaliser les particules de manière « intelligente » pour que celles-ci se placent préférentiellement sur la nano-tranchée.

### IV.4.3. Particules « intelligentes »

#### IV.4.3. a. *Utilisation du nickel pour un placement sélectif des particules.*

Une technique issue de la littérature permet de placer des particules entre deux électrodes de manière sélective [32]. Le principe est décrit Figure IV.30. Cette technique consiste à utiliser un dispositif de nano-tranchées contenant une couche de nickel, des particules métallisées avec du nickel, et d'utiliser les propriétés magnétiques de celui-ci pour amener les particules magnétiques dans la nano-tranchée. Afin de vérifier l'applicabilité de cette technique à nos particules, celles-ci ont été à moitié recouvertes d'une couche de nickel selon le mode opératoire décrit précédemment en remplacement de l'or. Les électrodes ont également été légèrement modifiées en ajoutant une couche de nickel avant la couche d'or. Les nano-tranchées sont ensuite magnétisées, en laissant pendant 20 min le substrat sur un aimant permanent dont le champ magnétique est parallèle aux électrodes. L'aimant est retiré, et une goutte de la solution contenant les nanoparticules à demi-métallisées de nickel est déposée sur le substrat et le tout est laissé à évaporation lente. L'idée étant que les particules sont alors attirées par le champ magnétique créé au niveau de la tranchée, et se positionnent au niveau de la jonction tel qu'illustré par le schéma Figure IV.30.

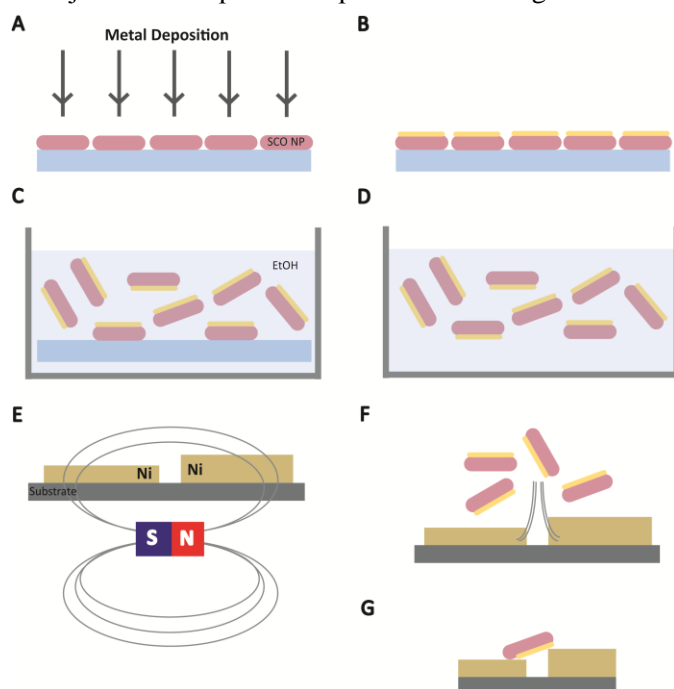


Figure IV.30 : Schéma de l'utilisation des propriétés magnétiques du nickel pour placer de manière sélective les particules entre les deux électrodes.

A,B : Déposition d'une couche de nickel sur les particules collées au substrat.

C,D : Détachement des particules du substrat et dispersion dans l'éthanol par ultrasons.

E,F : Magnétisation des électrodes par un aimant permanent pendant 20 minutes, la direction du champ magnétique est parallèle aux électrodes, afin de créer un gradient de champ au niveau de la nano-tranchée qui pourra éventuellement attirer le dépôt métallique présent sur les particules.

G : Particule en jonction entre les deux électrodes

Nous avons appliqué cette technique aux nanoparticules rectangulaires de 700 x 200 nm de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ . Un rapide examen au microscope optique nous a assuré la présence de particules au niveau des nano-tranchées, suggérant que le placement sélectif des particules a été efficace. A ce stade, aucune imagerie au microscope électronique n'a été réalisée afin de ne pas détériorer (et/ou polluer) le dispositif. Nous avons donc commencé par mesurer les propriétés de transport. Sur les sept nano-tranchées présentes, deux étaient particulièrement susceptibles de contenir des particules. Les résultats des mesures de transport électriques présentés ci-dessous sont typiques de ces deux exemples.

La Figure IV.31 présente un exemple de courbe I-V obtenue sur les particules recouvertes de 4 nm de Ni. Nous pouvons constater que la conductance est de l'ordre du pA, soit trois ordres de grandeur de moins que pour les particules sans métallisation. Néanmoins, sans connaître le nombre de particules assurant la conduction cette information n'est pas significative. Cependant, cette courbe I-V

est différente de celle de la nano-tranchée vide, ce qui suggère la présence des nanoparticules sur la nano-tranchée. L'allure de la courbe est atypique, le comportement semble être un mélange entre un conducteur ohmique et un effet de charge de type condensateur. Il est en fait impossible de déterminer si le courant observé est la conséquence de particules posées sur la face côté complexe  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$  ou sur la face de nickel, et/ou même la résultante du mélange aléatoire de positionnement.

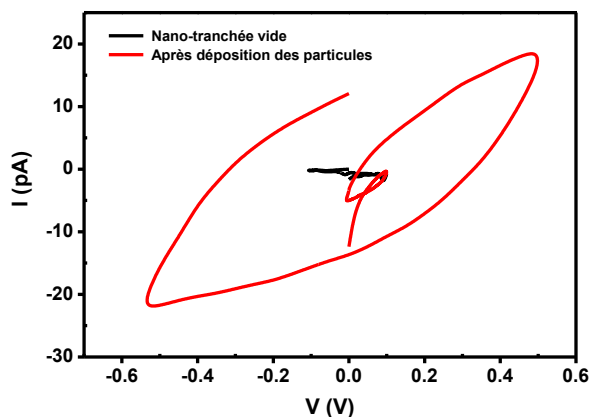


Figure IV.31 : Courbe I-V des particules rectangulaires de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  recouvertes d'une demi-coque de 4 nm de nickel, en comparaison à celle de la nano-tranchée vide (LgSiNiAu45, Gap n°3 JFSD27)

La présence d'un effet de photoconduction pour cette nano-tranchée a été testée en appliquant une tension de 50 mV. L'évolution de la conductance en fonction de la lumière a montré instantanément un effet de commutation avec l'ouverture/fermeture du diaphragme (Figure IV.32). Nous constatons par ailleurs une bonne reproductibilité du phénomène sur au moins plus 10 cycles.

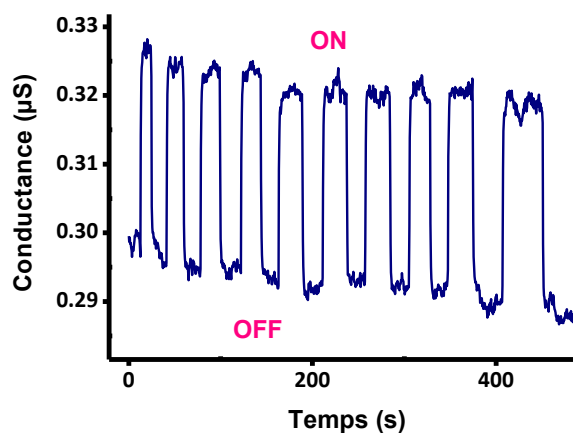


Figure IV.32 : Reproductibilité de la commutation de la conductance en fonction de la lumière appliquée.

#### IV.4.3. b. Conduction et transition de spin

Au vu de ces divers résultats, nous avons tenté à partir de cette nano-tranchée de collecter de nouvelles informations sur la possibilité de détecter par le suivi du signal de conductivité un quelconque indice relatif à un potentiel changement d'état de spin des nanoparticules. Nous avons pour cela réalisé deux expériences :

La première consiste à faire varier l'intensité lumineuse et donc la puissance de chauffe régulièrement, en montée et en descente de température pour voir si nous détectons l'hystérésis des particules seules. Idéalement, nous attendons un changement brusque de la conductance à une certaine température en montée, correspondant au passage à l'état HS (idéalement correspondant à  $T_{1/2\uparrow} = 380$  K), et un autre changement lors du refroidissement pour le retour à l'état BS (idéalement correspondant à  $T_{1/2\downarrow} = 345$  K). Nous avons donc fait évoluer la température de manière progressive



en jouant sur la tension de la lampe du microscope. La Figure IV.33 présente l'évolution des valeurs de la conductance en fonction de la température appliquée. Nous constatons une évolution linéaire de avec la température, sans aucune indication d'une quelconque signature de la transition de spin. Le décalage entre les droites observées entre la montée et la descente en température est en réalité très faible et peut être expliqué par une légère dérive du signal dans le temps.

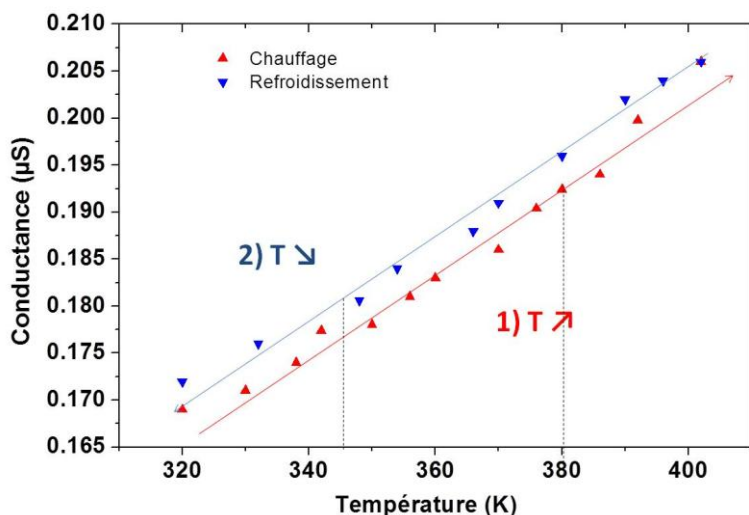


Figure IV.33 : Evolution de la conductance de la nano-tranchée sur laquelle sont déposées des particules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  recouvertes sur une face par 4 nm de Ni.

La deuxième expérience réalisée a consisté à mesurer la valeur de la conductance dans la boucle d'hystérésis théorique, c'est-à-dire à une température où l'état BS et l'état HS sont stables en fonction de l'histoire du matériau. Nous avons donc mesuré la conductance à une température située dans l'hystérésis. Selon l'histoire du matériau (préalablement chauffé à 398 K ou préalablement refroidi à température ambiante) la valeur de la conductance au centre de l'hystérésis était attendue différente. La Figure IV.34 présente l'évolution de la conductance. Clairement, le signal enregistré à 7 V (380 K) est équivalent. Il semblerait là encore que la présence de l'hystérésis n'a pas pu être mise en évidence. Cependant, il convient d'être prudent car la température utilisée est estimée grâce à la sonde, il est donc possible que les particules soient à une température différente.

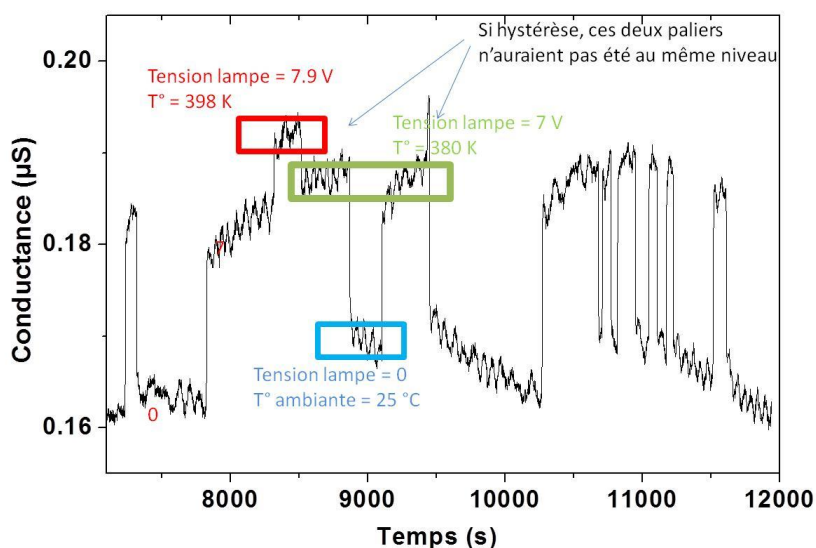


Figure IV.34 : Evolution de la conductance en fonction de différentes intensités de lumière appliquée.

A l'issue de l'ensemble de ces mesures de conductivité, nous avons caractérisé par microscopie électronique l'agencement des particules sur la nano-tranchée. Malheureusement, la plupart des échantillons sont endommagés, tel qu'illustré sur la Figure IV.35a. ce type d'endommagement peut être la conséquence d'une répétition de mesures d'une part ou d'une mauvaise manipulation du dispositif d'autre part. Dans certains cas, il a toutefois été possible d'identifier la présence d'une particule connectée entre deux électrodes (Figure IV.35b). Cette particule est peu contrastée mais nous pouvons distinguer un halo plus clair au niveau de la nano-tranchée. La faible épaisseur de nickel et le faible contraste entre le nickel et le complexe en MEB ne nous permet pas de distinguer où est situé le métal par rapport à la particule. Néanmoins, de nombreuses particules ont été observées dans cette configuration (alignées sur la nano-tranchée et perpendiculaires à la nano-tranchée), ce qui confirme bien la présence de nickel permettant de placer sélectivement les particules entre les électrodes.

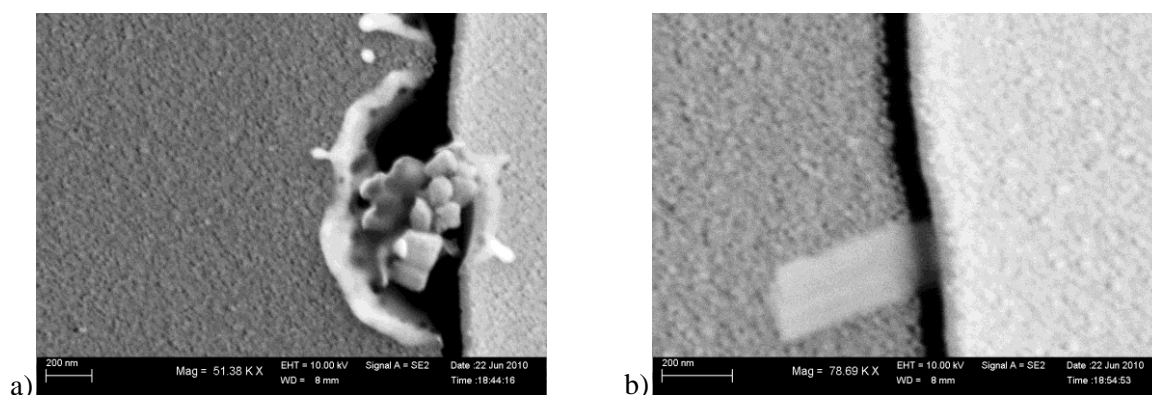


Figure IV.35 : (a) Nano-tranchée explosée avec des particules tombées entre les électrodes. (b) Une nanoparticule connectée entre deux électrodes

En conclusion, nous avons été en mesure avec les particules métallisées par 4 nm de nickel de reproduire la commutation de la conductance. Par contre, les expériences menées pour mettre en évidence la TS du matériau n'ont donné aucun résultat.

Si maintenant nous tentons de comparer l'amplitude de la commutation de la conductance entre le cas des particules métallisées et celles sans métal : la variation entre la conductance en position ouvert et fermé est de 8 % de la valeur maximale de conductance contre 72 % pour celle des particules sans métal. La conductance moyenne mesurée dans le cas de particules métallisées avec du nickel est de l'ordre de  $10^{-9}$  S (valeur également retrouvée sur une autre nano-tranchée du même échantillon).

Dans le cas de l'expérience avec la métallisation au nickel, il est difficile de connaître le nombre exact de particules sur la nano-tranchée. Néanmoins, en première approximation, nous pouvons considérer que ce nombre est inférieur ou égale à 1.5 part/ $\mu\text{m}$ , qui est la plus forte distribution en particules que nous ayons observée jusqu'ici. Dans un tel cas, pour une nano-tranchée de 50  $\mu\text{m}$  de long et en considérant que les particules assurent une connexion sur leur largeur (soit 200 nm), la longueur totale de recouvrement de la nano-tranchée est d'environ 15  $\mu\text{m}$ . La conductivité résultante est donc estimée à  $10^{-8}$  S.m $^{-1}$ , contre  $10^{-2}$  -  $10^{-4}$  S.m $^{-1}$  pour les particules non métallisées. Il semble donc en conséquence que la métallisation de 4 nm de nickel diminue au final la conduction.

Les raisons peuvent-être que ce métal provoque un effet d'écrantage sur le phénomène de photoconduction et/ou que la couche nanométrique de nickel, connue pour s'oxyder rapidement, réduit la conductivité.

En conclusion sur la conductance des particules de 700 x 200 nm de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  recouvertes par 4 nm de Ni, nous pouvons dire que :

- La présence d'une demi-coque de nickel de 4 nm d'épaisseur est suffisante pour agencer les particules préférentiellement sur la nano-tranchée.
- La demi-couche de nickel ne bloque pas le phénomène de photoconduction.
- La transition de spin n'a pas été mise en évidence.
- La conduction n'est pas améliorée.

Ces résultats sont très encourageants quant à la fonctionnalisation des particules et à l'additivité des propriétés. En ajoutant une couche de nickel, nous avons créé un ensemble combinant les effets de photoconduction provenant des nanocristaux de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  et les propriétés magnétiques du nickel permettant d'agencer les particules entre les électrodes. Néanmoins, le nickel semble diminuer la conductivité globale des particules. Dans le paragraphe suivant, nous allons tenter de combiner les effets du placement sélectif du nickel à celui de la bonne conduction de l'or (et qui peut également protéger la couche de nickel de l'oxydation) en créant des particules multi-couches.

#### **IV.4.4. Particules multicouches**

##### ***IV.4.4. a. Mise en évidence du placement sélectif***

Les nanoparticules sélectionnées dans cette étude sont les particules rectangulaires de 700 x 200 nm de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ . Nous avons repris le même protocole de métallisation des particules, en utilisant cette fois la déposition de deux métaux : en premier le nickel et en surface l'or. Nous avons réalisé deux séries d'épaisseurs de métal différentes : la première de 4 nm de Ni et 2 nm de Au, et la seconde de 5 nm de nickel et 10 nm d'or. Le nickel constituant une couche d'accroche, 2 nm d'épaisseur d'or peuvent suffire à assurer une bonne continuité de la couche.

En ce qui concerne le dépôt des particules, nous avons repris le même en plaçant préalablement un aimant permanent sous les électrodes et en laissant les particules se déposer lors de l'évaporation lente. Nous avons imagé les nano-tranchées sur lesquelles ont été déposées les particules recouvertes de 5 nm de nickel et 10 nm d'or. L'échantillon de 4 nm de nickel et 2 nm d'or a été quant à lui conservé pour les mesures de transport.

La Figure IV.36 présente les clichés MEB d'une nano-tranchée recouverte de particules recouvertes de 5 nm de nickel et 10 nm d'or. Sur la Figure IV.36a, nous voyons clairement que toutes les particules sont positionnées d'une part essentiellement au niveau de la nano-tranchée et d'autre part de manière ordonnée. L'agrandissement Figure IV.36b confirme bien la position des particules qui assurent une connexion entre les deux électrodes. Par contre, il est difficile, au vue de ces images, de déterminer si la couche métallique se situe sur le dessus ou le dessous des particules.

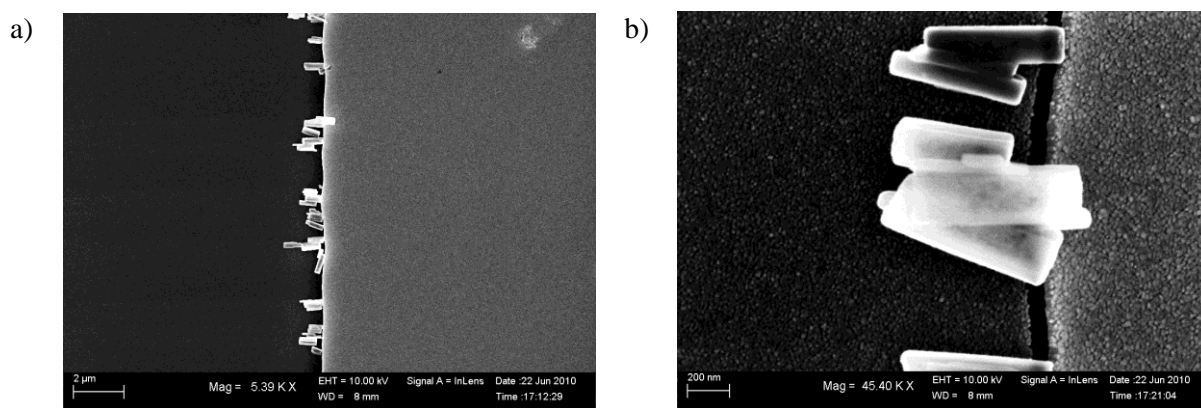


Figure IV.36 : (a) Clichés MEB des nanoparticules rectangulaires de 700 x 200 nm de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  recouvertes de 5 nm de nickel et 10 nm d'or et déposées sur les nano-tranchées. (b) Zoom sur des particules connectées entre les deux électrodes. (LgNiAu 40)

De façon très intéressante, nous avons observé que les sept nano-tranchées du dispositif ont présenté le même phénomène d'agencement. Un décompte des particules en jonction entre les deux électrodes est présenté Tableau IV.2. Nous comptons en moyenne 1 particule/μm de nano-tranchée. Ce résultats est légèrement inférieur au nombre de particules sans métallisation déposées sur les nano-tranchées qui était de 1.5 particules/μm. Ceci est dû à la concentration des particules en solution qui est très inférieure (plusieurs ordres de grandeurs) dans le cas des particules métallisées. En revanche, les particules recouvertes de nickel se trouvent presque exclusivement sur les nano-tranchées, contrairement aux particules nues. Cet agencement démontre bien l'efficacité du nickel, même recouvert de 10 nm d'or, pour le placement des particules.

Longueur de la nano-tranchée (μm)	100	50	40	30	20	20
Nombre de particules	100	24	32	25	20	15

Tableau IV.2 : Décompte du nombre de particules en jonction des électrodes en fonction de la longueur des nano-tranchées.

#### IV.4.4. b. Photoconduction

Nous avons mesuré les propriétés de transport de charges sur les nano-tranchées recouvertes de nanoparticules de 700 x 200 nm de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  semi-métallisées de 4 nm de nickel et 2 nm d'or. Une observation rapide au microscope optique nous a assuré de la présence des particules entre les électrodes. La Figure IV.37 présente les courbes I-V de deux nano-tranchées recouvertes de particules, en comparaison de celles des nano-tranchées vides. Nous remarquons que pour une même tension (par exemple 100 mV) les intensités en courant sont différentes entre les deux échantillons (0.2 μA pour la nano-tranchée « a » et 4 μA pour la nano-tranchée « b »). Ceci peut-être dû aux nombres de particules assurant la connexion entre les électrodes. A première vue, la conductance de ces particules recouvertes de nickel et d'or est bien supérieure à celles des particules uniquement couvertes de nickel (de l'ordre du pA) et aux particules seules (de l'ordre du nA) à une tension donnée.

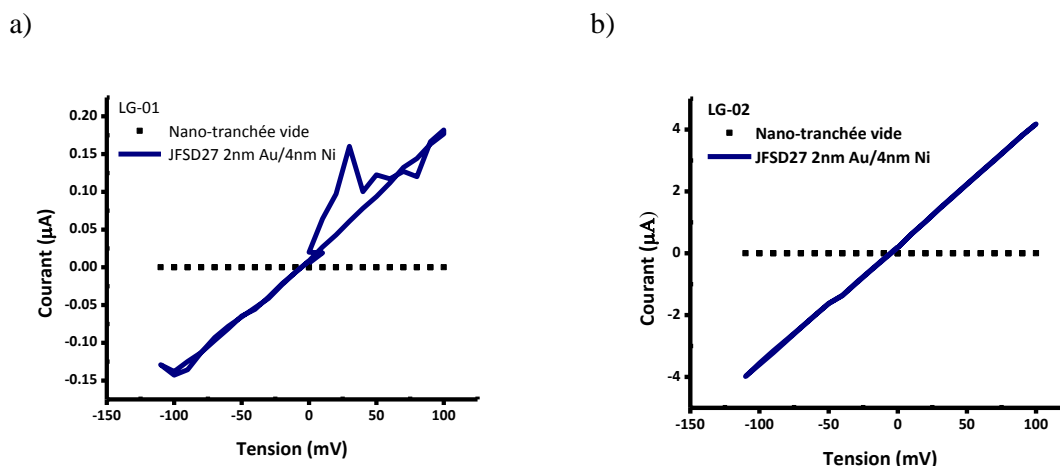


Figure IV.37 : (a) et (b) Deux exemples de courbes I-V de particules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  à moitié métallisées par 4 nm de nickel et 2 nm d'or comparés à la courbe I-V du nano-tranchée sans particules (LgSiNiAu43).

Tout comme pour les échantillons contenant des particules sans coque, un phénomène d'activation des particules a été nécessaire pour observer l'effet de photoconduction. Lors des premiers essais de commutation, le signal de conductance est resté très faible, malgré la tension de 700 mV (Figure IV.38a). Nous avons ensuite constaté une augmentation importante de la conductance. Un retour à 50 mV a montré une modification irréversible de la conductance de trois ordres de grandeur. La Figure IV.38b présente le phénomène de commutation en fonction de l'ouverture/fermeture du diaphragme observé sur ces nanoparticules. Cette commutation semble beaucoup moins reproductible que celle préalablement décrite pour les particules sans métallisation (cf. Figure IV.17).

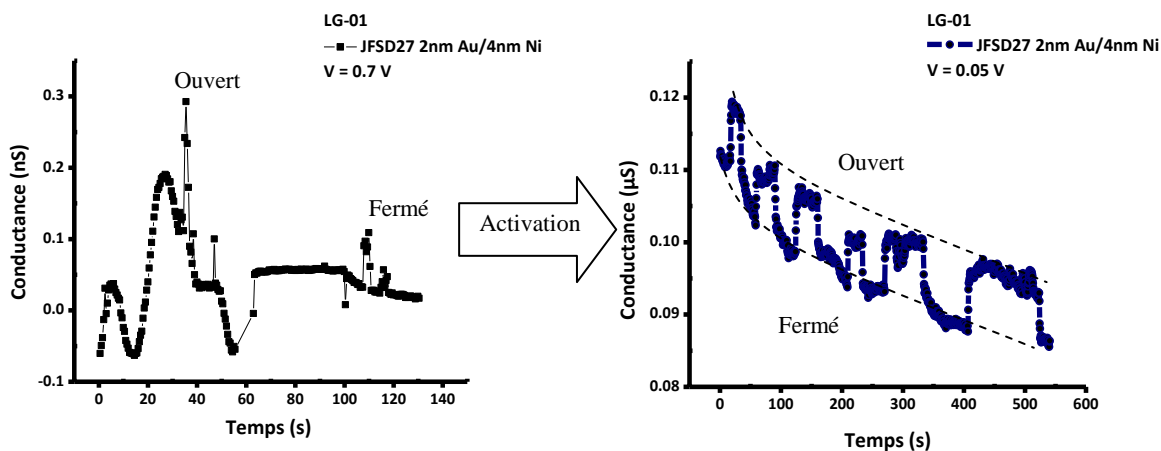


Figure IV.38 : Evolution de la conductance des particules recouvertes de nickel et d'or en fonction de la lumière appliquée. (a) Avant l'« activation » des particules. (b) Après « activation ».

Après un certain temps de mesure, nous avons constaté que la dérive du signal est beaucoup moins prononcée. La Figure IV.39 présente le phénomène de commutation obtenu en fonction de l'ouverture/fermeture du diaphragme. Le phénomène de commutation est beaucoup plus stable et reproductible. Par contre, une comparaison de l'amplitude de la réponse de conductance entre les Figure IV.38b et Figure IV.39 indique que le signal stabilisé est beaucoup plus faible

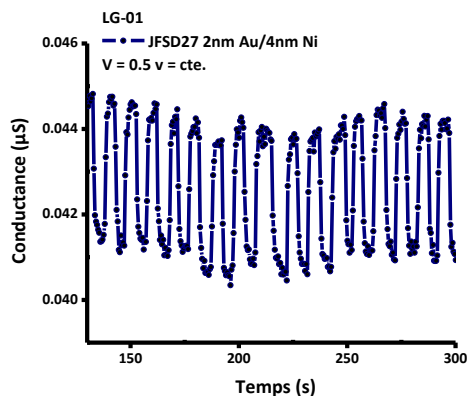


Figure IV.39 : Etude de la photoconduction à  $V = 500$  mV.

La conductance maximale observée sur ces nano-tranchées recouvertes de particules métallisées nickel/or est de l'ordre de  $10^{-5}$  S. En prenant comme hypothèse la répartition déterminée sur les particules recouvertes de 5 nm de nickel et 10 nm d'or (1 particule/ $\mu\text{m}$ ) et sachant que la nano-tranchée étudiée mesure 100  $\mu\text{m}$ , nous obtenons donc en moyenne 100 particules connectées sur environ 200 nm aux électrodes, soit une longueur de connexion totale de 2  $\mu\text{m}$ . Nous obtenons donc une conductivité de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-4}$  S.m $^{-1}$ . Cette conductivité semble meilleure que celle des particules recouvertes de nickel ( $10^{-8}$  S.m $^{-1}$ ), mais toujours inférieure à celle des particules sans métallisation ( $10^{-2}$ - $10^{-4}$  S.m $^{-1}$ ).

En conclusion de ce chapitre, nous avons montré la possibilité d'ajouter une ou plusieurs demi-coques de métal aux particules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  pour ajouter une propriété nouvelle aux particules en conservant leur propriété de photoconduction. Les couches de métal, au lieu de jouer le rôle d'aide à l'interface ou de conducteur, semblent écranter les particules et diminuer le phénomène de photoconduction.

## Chapitre IV.5 : Conclusion et discussions

En conclusion de cette partie, nous avons mis en place un dispositif permettant de mesurer le transport au travers des nanocristaux de complexes à transition de spin. Pour la première fois, nous avons mis en évidence les propriétés de photoconduction du matériau  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  jusqu'alors inconnues. Nous avons également donné une estimation de la conductivité du matériau, comparable à celle d'un polymère semi-conducteur. Enfin, nous avons été témoins d'un effet photovoltaïque.

Dans un second temps, nous avons décrit et caractérisé la réalisation de nanoparticules à TS recouvertes d'une demi-coque de métal. Cette fonctionnalisation des particules permet l'additivité de la propriété photoconductrice du complexe, qui est conservée, à celles des métaux. Une multicouche nickel/or permet par exemple l'agencement organisé des particules sur les nano-tranchées grâce au nickel, et l'or en surface peut servir à l'avenir de plateforme de fonctionnalisation. Une étude de la TS par spectroscopie Raman est actuellement en cours sur ces particules à demi-métallisées (collées sur le substrat ou isolées) dans l'équipe du Dr. François Guillaume de l'Institut des Sciences Moléculaires de Bordeaux. Les résultats préliminaires indiquent que la TS est toujours observée et que les températures de transition ne semblent pas décalées.

Le phénomène de photoconduction observé, intrinsèque aux nanocristaux de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ , ne semble pas dépendre de la TS. Ce phénomène a également été observé sur des nanoparticules du complexe  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$  et ne semble donc pas provenir de la nature chimique du complexe. Cette photoconduction reste cependant inexplicée, et des expériences supplémentaires sont nécessaires afin de comprendre le mécanisme. Par exemple, il serait intéressant d'étudier si cet effet dépend de l'état de spin en mesurant différents complexes uniquement HS ou BS. L'étude du transport au travers d'une seule particule ainsi que l'étude de la conductivité du matériau macroscopique permettrait également de déterminer si l'effet de la taille nanométrique et de forme anisotropique a une influence sur ce phénomène. Une compréhension plus théorique du phénomène pourrait également être envisagée en utilisant la structure récemment décrite pour le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  [38].

L'effet photovoltaïque observé ne semble pas intrinsèquement dépendre des nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ . Cependant, d'autres complexes moléculaires sont utilisés dans les domaines de l'électronique, comme par exemple dans les cellules photovoltaïques Grätzel, où des complexes à base de ruthénium ou de fer sont utilisés comme pigments photosensibles [39-41]. Ces complexes absorbent la lumière via la bande MLCT et transfèrent les électrons vers le  $\text{TiO}_2$ . Certes le mécanisme est sûrement différent de celui qui explique l'effet photovoltaïque observé sur nos particules, mais cet exemple rappelle l'intérêt des complexes moléculaires en électronique.

En ce qui concerne le rôle de la transition de spin dans le phénomène de photocommutation, les différentes expériences ont été décrites sans pour autant être en mesure de conclure. De nouveaux arguments ont été publiés par Coronado et coll. durant la rédaction de cette thèse, à propos des propriétés électriques de nanoparticules de 11 nm de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  englobées de tensioactif AOT [42]. Les auteurs décrivent une variation de la conductance en fonction de la température en cohérence avec la TS magnétique observée. Ils rapportent également la possibilité d'adresser la particule dans un état de conductance qu'ils associent à l'état HS en appliquant une forte tension. En

revanche, ces auteurs ne mentionnent pas d'effet de photoconduction et encore moins d'effet photovoltaïque. Quoiqu'il en soit, ces informations confirment l'intérêt des matériaux à transition de spin en électronique moléculaire, et la nécessité d'approfondir les études sur ce phénomène.

De nombreuses questions restent ainsi en suspens, concernant par exemple l'influence de l'orientation des particules sur les nano-tranchées. En effet, nous avons supposé dans la partie II que la forme anisotrope des particules permet en quelque sorte de respecter la croissance cristalline des domaines dans le sens de la longueur des chaînes de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ . Nous pouvons donc imaginer un déplacement des charges au sein d'une même chaîne, et donc les particules seraient conductrices sur leur longueur. Ou au contraire, imaginer un déplacement des charges entre les chaînes, dans ce cas les particules seraient conductrices sur leur largeur. Il pourrait être intéressant de faire des mesures STM sur ces particules uniques pour déterminer si la conduction est isotrope ou non, ce qui permettrait d'ajouter un élément à la compréhension du mécanisme.

Aussi, une autre question en suspens est l'uniformité du phénomène. Nous avons en effet, une distribution statistique aléatoire de particules sur la nano-tranchée, de tailles légèrement différentes, de TS peut-être légèrement différentes (à l'échelle de la particule) et avec des orientations sur la nano-tranchée différentes. Pourtant, lorsque nous mesurons la conductivité au travers de plusieurs dizaines de particules, le signal observé semble uniforme, alors que nous aurions pu imaginer un effet « d'escalier », i.e. que les particules conduisent les unes après les autres. La sensibilité de la mesure effectuée ne permet peut-être pas de rendre compte d'un tel effet, mais cette observation n'est pas à négliger.

Les travaux de cette partie IV sur la conduction des nanoparticules à transition de spin ont fait l'objet d'une publication [43] ainsi qu'une demande de dépôt de brevet [44].



## Bibliographie

- 1) A. Aviram, M. A. Ratner, *Chemical Physics Letters* **1974**, 29, 277.
- 2) C. Joachim, J. Gimzewski, A. Aviram, *Nature* **2000**, 408, 541.
- 3) R. Mark A, *Materials Today* **2002**, 5, 20.
- 4) A. Nitzan, M. A. Ratner, *Science* **2003**, 300, 1384.
- 5) M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, J. M. Tour, *Science* **1997**, 278, 252.
- 6) M. Galperin, M. A. Ratner, A. Nitzan, A. Troisi, *Science* **2008**, 319, 1056.
- 7) L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science* **1996**, 271, 1705
- 8) G. E. Moore, *Electronics* **1965**, 38, 114.
- 9) B. Mann, H. Kuhn, *Journal of Applied Physics* **1971**, 42, 4398.
- 10) W. B. Davis, W. A. Svec, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *Nature* **1998**, 396, 60.
- 11) C. Patoux, J.-P. Launay, M. Beley, S. Chodorowski-Kimmes, J.-P. Collin, S. James, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3717.
- 12) S. Frayse, C. Coudret, J. P. Launay, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 7, 1581.
- 13) R. A. Bissell, E. Cordova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, 369, 133.
- 14) J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 611.
- 15) L. Bogani, W. Wernsdorfer, *Nature Materials* **2008**, 7, 179.
- 16) E. A. Osorio, K. Moth-Poulsen, H. S. J. van der Zant, J. Paaske, P. Hedegård, K. Flensberg, J. Bendix, T. Bjørnholm, *Nano Lett.* **2011**, 10, 105.
- 17) R. Chandrasekar, F. Schramm, O. Fuhr, M. Ruben, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 17, 2649.
- 18) P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 2024.
- 19) A. Urakawa, W. Van Beek, M. Monrabal-Capilla, J. R. Galán-Mascarós, L. Palin, M. Milanesio, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 1323.
- 20) B. Gallois, J. A. Real, C. Hauw, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1152.
- 21) A. Bousseksou, G. Molnar, P. Demont, J. Menegotto, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 2069.
- 22) A. Bousseksou, C. Vieu, J.-F. Letard, P. Demont, J.-P. Tuchagues, L. Malaquin, J. Menegotto, L. Salmon, *Molecular memory and method for making same*, **2005**, U.S. Patent US 2005161728 (A1).
- 23) P. Mounaix, N. Lascoux, J. Degert, E. Freysz, A. Kobayashi, N. Daro, J.-F. Létard, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 244103.
- 24) T. Guillon, S. Bonhommeau, J. S. Costa, A. Zwick, J.-F. Létard, P. Demont, G. Molnár, A. Bousseksou, *Phys. Stat. Sol. A* **2006**, 203, 2974.
- 25) S. Bonhommeau, T. Guillon, L. M. Lawson Daku, P. Demont, J. Sanchez Costa, J.-F. Létard, G. Molnár, A. Bousseksou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1625.
- 26) R. L. McCreery, A. J. Bergren, *Adv. Mat.* **2009**, 21, 4303.
- 27) F. Chen, J. Hihath, Z. Huang, X. Li, N. J. Tao, *Annual Review of Physical Chemistry* **2007**, 58, 535.
- 28) C. Grave, E. Tran, P. Samori, G. M. Whitesides, M. A. Rampi, *Synthetic Metals* **2004**, 147, 11.
- 29) A. S. Blum, J. G. Kushmerick, D. P. Long, C. H. Patterson, J. C. Yang, J. C. Henderson, Y. Yao, J. M. Tour, R. Shashidhar, B. R. Ratna, *Nature Mater.* **2005**, 4, 167.
- 30) A. J. Bergren, K. D. Harris, F. Deng, R. L. McCreery, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2008**, 20, 374117.
- 31) H. B. Akkerman, B. de Boer, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2008**, 20, 013001.
- 32) D. P. Long, C. H. Patterson, M. H. Moore, D. S. Seferos, G. C. Bazan, J. G. Kushmerick, *Applied Physics Letters* **2005**, 86, 153105.
- 33) J.-F. Dayen, V. Faramarzi, M. Pauly, N. Kemp, M. Barbero, B. Pichon, H. Majjad, S. Begin-Colin, B. Doudin, *Nanotechnology* **2010**, 21, 335303.
- 34) A. Heeger, *Handbook of conducting polymer, Vol. 2*, Marcel Dekker, New York, **1986**, 729.
- 35) C. Love, B. D. Gates, D. B. Wolfe, K. E. Paul, G. M. Whitesides, *Nano Letters* **2002**, 2, 891.
- 36) T. Forestier, S. Mornet, N. Daro, T. Nishihara, S.-I. Mouri, K. Tanaka, O. Fouché, E. Freysz, J.-F. Létard, *Chem. Commun.* **2008**, 4327.

- 37) T. Forestier, *Synthèse de nanoparticules à transition de spin en milieu confiné*, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, **2008**.
- 38) Urakawa, W. Van Beek, M. Monrabal-Capilla, J. R. Galán-Mascarós, L. Palin, M. Milanese, *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 1323.
- 39) M. Graetzel, M. Nazeeruddin, O'REGAN Brian, *Cellules photovoltaïques*, Brevet international WO9116719, **1991**.
- 40) J. E. Monat, J. K. McCusker, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4092.
- 41) W. Y. Ng, X. Gong, W. K. Chan, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1165.
- 42) F. Prins, M. Monrabal-Capilla, E. A. Osorio, E. Coronado, H. S. J. van der Zant, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1545.
- 43) C. Etrillard, V. Faramarzi, J.-F. Dayen, J.-F. Létard, B. Doudin, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9663.
- 44) J.-F. Létard, C. Etrillard, B. Doudin, V. Faramarzi, J.-F. Dayen "Agencement optimisé de particules de triazole" France Brevet CNRS FR 2011/11 50949 (2011-02-07)



## CONCLUSION GENERALE

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a été consacré à l'étude des nanoparticules à transition de spin de la famille des triazoles : leur mode de synthèse, leurs propriétés et leur application en électronique moléculaire.

La première partie de ce travail a été consacrée à la présentation du concept de phénomène de transition de spin et des mécanismes qui y sont associés. Les différentes stratégies développées dans le domaine de la commutation de ces matériaux ont été présentées. La notion de coopérativité a été abordée, ainsi que la théorie sur l'influence de la réduction de la taille des particules. Enfin, un état de l'art sur les matériaux à transition de spin à l'échelle nanométrique a été réalisé. Ce dernier rappel a constitué le point de départ de notre étude.

Dans la deuxième partie, nous avons présenté et discuté l'influence des conditions expérimentales sur la synthèse micellaire de nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ . Nous avons testé sept critères susceptibles d'influer sur la taille et la morphologie des particules. De ces sept critères, cinq se sont révélés efficaces : le taux de tensioactif, la concentration, le temps de réaction, la technique d'agitation et la température de réaction. Nous avons ainsi obtenu des particules de tailles et de morphologies variées allant de cubes de 40 nm vers des formes anisotropes (pavés, bâtonnets) de 700 x 200 nm environ. Ce travail nous a permis de mettre en évidence une corrélation entre la longueur des particules et les températures de transition de spin : plus les particules sont longues, plus la TS est située vers les hautes températures et plus l'hystérésis est large. Nous avons également établi un lien entre la taille des domaines cristallins au sein des particules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  et la taille des particules. Nous avons également averti le lecteur des effets de cinétique quant à l'enregistrement de l'hystérésis et des effets de matrice qui semblent avoir une influence sur la TS.

Dans la troisième partie, nous avons ensuite étudié l'influence des cinq facteurs efficaces sur trois autres complexes de la famille des triazoles : les complexes  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ ,  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  et  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$ . Nous avons obtenu une variété de particules de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ , allant de sphères mal définies d'environ 80 nm de diamètre à des structures de type « oursin » et des aiguilles dont les tailles dépassent le micromètre de long. Ces matériaux nous ont permis de dégager une relation taille des particules/propriétés de la transition de spin pour les complexes  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$ . En revanche, ces mêmes facteurs ont eu peu d'influence sur les complexes de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  et de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$ . Ces deux composés formaient en effet généralement des particules sphériques d'une centaine de nanomètres environ, tandis que les composés fluorés avaient tendance à former des particules anisotropes (par exemple avec l'augmentation de la température). Nous avons ainsi mis en évidence une différence de comportement de synthèses entre les complexes fluorés  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  et  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$  d'une part et les

complexes  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  et  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$  d'autre part. A l'aide d'une modification du mode opératoire, nous avons mis en avant le rôle du système micellaire, en montrant qu'en changeant de tensioactif il est possible d'atteindre des formes anisotropes pour ces deux complexes. Enfin, nous avons sensibilisé le lecteur à l'influence du degré d'hydratation sur les propriétés de TS des nanoparticules.

Enfin, dans la quatrième partie de ce manuscrit, nous avons utilisé les nanoparticules à TS en électronique moléculaire. Nous avons adapté un dispositif mis au point à l'IPCMS pour mesurer la conductivité des particules en fonction d'une variation de température *via* un échauffement provoqué par un faisceau lumineux. Au cours des expériences sur le complexe  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ , nous avons mis en évidence pour la première fois la propriété de photoconduction d'un complexe à transition de spin. Nous avons également été témoins d'un comportement photovoltaïque, mais les expériences réalisées ne permettent pas de déterminer si ce comportement est dû au complexe. Des travaux prospectifs ont été réalisés en ajoutant une demi-coque de métal constitué d'or et/ou de nickel. Nous avons ainsi mis en évidence la maniabilité des nanoparticules à transition de spin et la possibilité d'ajouter une propriété provenant du métal à la propriété de photoconduction récemment découverte. Ces travaux très récents ont fait l'objet du dépôt d'un brevet. Notons également que ces effets ont été observés sur deux complexes de la famille des triazoles : le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  et le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$ , néanmoins, un approfondissement de ces travaux est nécessaire à la compréhension du phénomène au sein d'une nanoparticule.

En termes de perspectives, le milieu micellaire est un outil riche pour la synthèse de nouveaux matériaux, de formules chimiques certes déjà connues, mais aux tailles, formes et propriétés parfois différentes. Le fait que chaque complexe réagisse différemment au contrôle micellaire souligne l'importance de l'échange micellaire dans le mécanisme de formation des nanoparticules, qui bien souvent se limite au raisonnement de l'effet « gabarit » de la gouttelette d'eau. En temps normal, la formation des particules de complexe est limitée par la concentration en réactifs dans la solution et la diffusion de ces réactifs. Dans le cas d'une synthèse micellaire, la réaction de complexation est contrôlée par l'apport de réactifs qui se fait *via* l'échange intermicellaire. Le mécanisme de complexation est donc limité par la vitesse d'échange micellaire. Tout comme dans le cas d'une cristallisation par diffusion lente des réactifs au sein d'un liquide, cette différence de disponibilité des réactifs permet l'obtention de matériaux aux formes différentes, souvent mieux cristallisés que le matériau macroscopique et respectant la formation des chaînes de complexes. Il serait judicieux de poursuivre les efforts de synthèse dans la compréhension du mécanisme de complexation/polymérisation en jouant également sur les conditions de synthèse à l'échelle macroscopique. Des travaux sur ce thème sont actuellement réalisés dans le groupe des sciences moléculaires de l'ICMCB.

Toujours en termes de perspectives, les travaux sur l'insertion des nanoparticules dans une matrice époxy seront poursuivis (collaboration ICMCB-IMS), afin de comprendre le rôle de la matrice sur les propriétés de transition de spin. En créant de nouveaux composites, ces travaux pourraient ainsi ouvrir la voie vers de nouvelles applications. Il conviendra également de poursuivre l'étude des propriétés à l'échelle d'une particule individuelle (collaboration ICMCB-ISM), des mécanismes de photocommutation (collaboration ICMCB-CPMOH) et de dynamique autour du régime de bistabilité

(collaboration ICMCB-GEMAC), ainsi que les efforts en électronique moléculaire (collaboration ICMCB-IPCMS).

En résumé, nous avons cherché au cours de ce travail à apporter une pierre à l'édifice de la compréhension du lien entre les propriétés de transition de spin et le complexe : sa forme, sa taille, sa cristallinité, son hydratation. Nous avons également montré un exemple d'application potentielle et très prometteuse des particules à TS en électronique moléculaire. Même si aujourd'hui, la prédiction des températures de transition en fonction de la synthèse est impossible, nous espérons que les travaux décrits dans ce mémoire permettront d'apporter une aide à l'ajustement de la TS en vue d'éventuelles applications.



---

## ANNEXES

### ANNEXE 1 - TECHNIQUES D'ANALYSES CHIMIQUES

#### **Analyses élémentaires centésimale C, H, N, S**

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

#### **ATG – Analyse Thermogravimétrique**

L'appareil de mesure (TAG 24) permet une mesure de la perte de masse. L'échantillon est placé dans l'enceinte pendant 3h sous flux d'azote, puis il subit une première montée en température à raison de 1 K.min<sup>-1</sup> jusqu'à 180 °C. L'échantillon est laissé 1 h à cette température avant d'être refroidit à température ambiante à la vitesse de 1 K.min<sup>-1</sup>.



---

## ANNEXE 2 - TECHNIQUES D'ANALYSES STRUCTURALES

### **MET – Microscopie Electronique en Transmission**

Deux microscopes électroniques en transmission ont été utilisés dans cette étude. Le premier est un microscope JEOL, JEM-2000FX, 200 kV. Les principaux éléments sont les suivants : un canon à électrons (un filament de monocristal de  $\text{LaB}_6$ ), des lentilles magnétiques (projetent l'image de l'échantillon sur un écran fluorescent), et un système de détecteurs d'électron. Ces éléments sont placés dans un vide variant de  $10^{-7}$  mbar pour le détecteur CDD à  $10^{-10}$  mbar pour la source d'électrons. La résolution de l'appareil est de 2 à 3 nanomètres.

Le deuxième microscope est un Hitachi H7650 60 kV. Ce MET est optimisé pour obtenir des images digitales avec un fort contraste à faible dose d'électrons et une haute sensibilité avec la caméra CCD intégrée. Les éléments sont globalement les mêmes à la différence du filament qui est en tungstène.

La mesure de la taille des particules est réalisée à l'aide du logiciel ImageJ. Les distributions statistiques ainsi obtenues sont simulées à l'aide d'une fonction gaussienne. Les paramètres de la gaussienne répertoriés dans les divers tableaux du manuscrit correspondent à l'espérance  $\mu$  pour la taille des particules et deux fois l'écart type  $2\sigma$  (donnée entre parenthèse).

### **Mode opératoire pour la préparation des grilles**

Les particules sont dispersées dans l'éthanol (environ 1 mg pour 2 mL d'éthanol), puis le tout est passé 5 min aux ultrasons pour éliminer les agglomérats. Immédiatement après les ultrasons, une goutte de surnageant est prélevée et déposée sur une grille de cuivre recouverte d'un voile de carbone. Dans le cas de nos particules, la microscopie électronique en transmission est difficile à mettre en œuvre à cause de la sensibilité de notre matériau au faisceau électronique. Il s'avère en effet que les particules « fondent » lorsqu'elles sont soumises aux électrons trop longtemps ou lorsque la concentration en électron est trop forte. Afin de remédier à ce problème, le diaphragme objectif et le temps d'illumination sont respectivement le plus petit et le plus faible possible.

Cet effet de modification par le faisceau électronique a déjà été rapporté par WANG et coll.<sup>1</sup>: les dommages dus à l'irradiation ont été attribués à l'ionisation des atomes, à la rupture de liaisons et/ou à un échauffement local. Ces dommages associés aux radiations électroniques sont malheureusement souvent inévitables en MET et parfois même difficile à mettre en évidence. Il convient donc d'être extrêmement prudent sur l'interprétation des résultats en tentant notamment si possible de combiner les techniques de caractérisation (à l'exemple de l'AFM) afin d'identifier la véritable morphologie des nanocristaux observés. A titre d'exemple, la figure ci-après rapporte le cas d'images obtenues sur certains de nos complexes à transition de spin et illustre les dommages liés à l'exposition du faisceau.

---

<sup>1</sup> Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *104*, 1153.

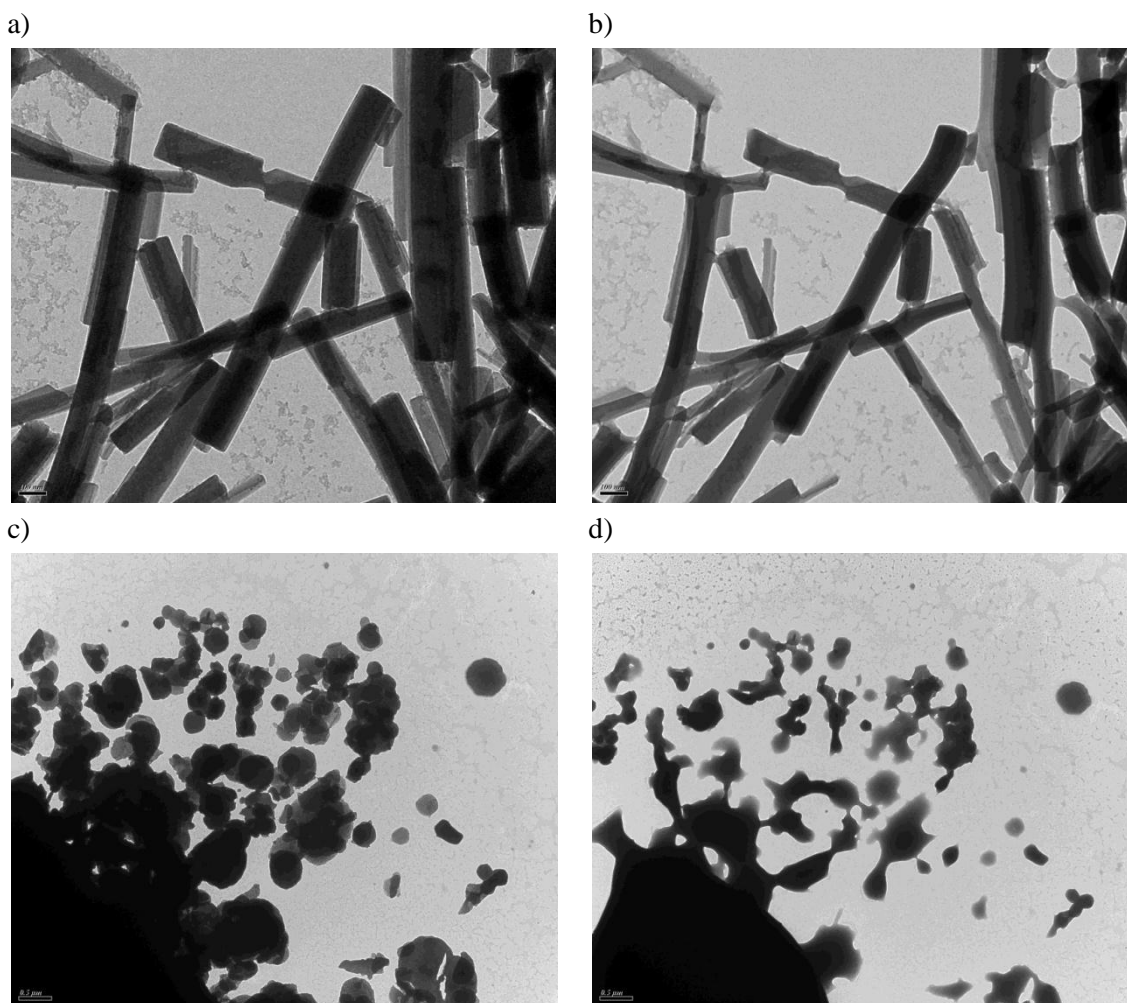


Figure : Deux exemples de clichés (a,c) avec un faisceau d'électrons d'intensité réduite, (b,d) après une exposition plus intense au faisceau d'électrons (a,b)  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  (c,d)  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ .

### Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage utilisé pour visualiser les particules sur les nano-tranchées est un MEB avec canon à émission de champ (FEG-SEM) Raith Supra 40

### Diffraction de Rayons-X sur poudre et sur monocristaux

Les enregistrements des diffractogrammes sur poudre ont été réalisés par E. Lebraud (ICMCB) à l'aide d'un diffractomètre Philips PW1820 avec une géométrie Bragg-Bentano ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Le domaine angulaire s'étend de  $8$  à  $80^\circ$  en  $\theta$  avec un pas de  $0,02^\circ$  et une acquisition par pas de 1 ou 10 secondes. Les pics de diffraction ont été dépouillés à l'aide du logiciel Fullprof par A. Grosjean.

Deux lois principales permettent l'exploitation d'un diffractogramme ; la loi de Bragg et la loi de Scherrer. La première permet d'indexer les raies en  $2\theta$  (angle de diffraction), la seconde nous donne la taille moyenne des domaines cohérents à partir des largeurs intégrales des raies.

La loi de Bragg traduit les conditions d'interférence constructive des ondes diffusées par des plans d'atomes équidistants :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

Où  $d_{hkl}$  est la distance entre les plans atomiques, appelée distance réticulaire,  $\theta$  l'angle de diffraction complémentaire à l'angle d'incidence,  $n$  l'ordre d'interférence (entier naturel) et  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement.

La loi de Scherrer traduit le fait que ce n'est pas un domaine ponctuel qui diffracte mais un domaine cohérent de taille  $L$ , le pic obtenu n'est donc pas un pic de Dirac à un  $\theta$  précis, mais un pic de la largeur intégrale  $\beta$  centré en  $\theta$ .

$$\beta \text{ (rad)} = \lambda / \langle L \rangle \cdot \cos\theta$$

*Largeur intégrale* : largeur du rectangle de même hauteur et de même surface que le pic considéré.

*Domaine cohérent* : à ne pas confondre avec la taille des particules de la poudre, c'est le volume du monocristal qui autorise l'obtention d'interférences constructives. Une particule doit contenir un ou plusieurs domaines.  $\langle L \rangle$  est la valeur moyenne de la taille apparente de la particule. Si cette particule est assimilée à une sphère, alors le diamètre de la sphère est :

$$D = 4\langle L \rangle / 3$$

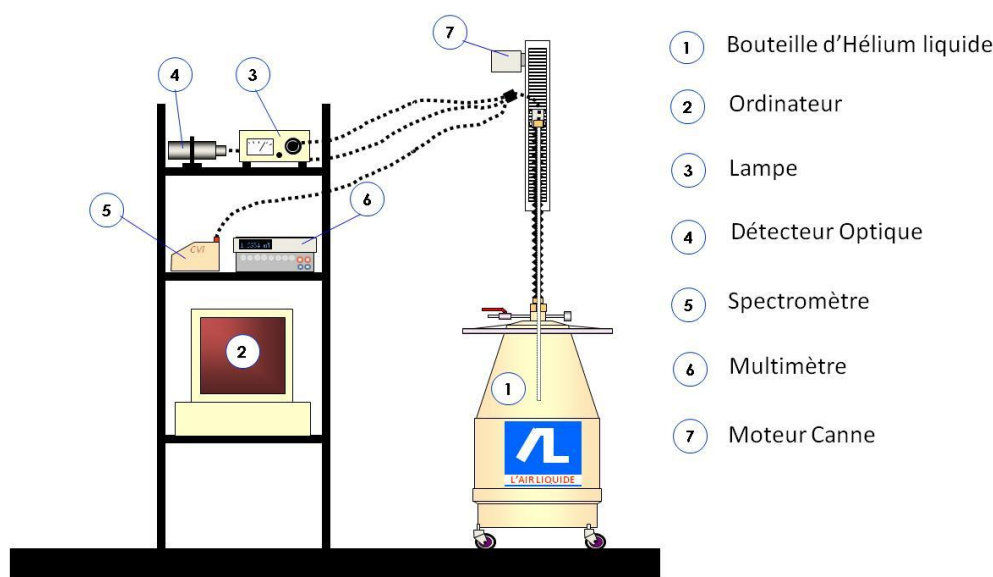
## ANNEXE 3 - TECHNIQUES D'ANALYSES DE LA TRANSITION DE SPIN

### Réflectivité optique

L'étude de la TS de matériaux possédant un thermochromisme peut être suivie par une étude par réflectivité. Selon la gamme de température, deux appareils ont été utilisés.

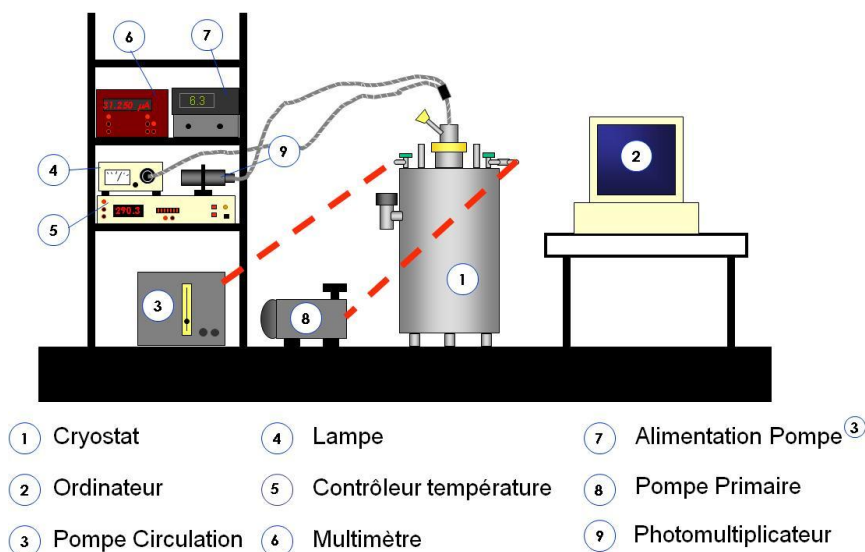
#### *Réflectivité Hélium*

L'appareil de réflectivité, mis au point à l'ICMCB, est constitué d'une lampe halogène, d'un spectromètre compact et d'un détecteur optique ainsi qu'un système de régulation en température à l'hélium. L'échantillon placé dans une nacelle en quartz, est continûment éclairé en surface par la lumière blanche émise par la lampe halogène au moyen d'une fibre optique multibrins. La lumière réfléchi par l'échantillon est analysée par le détecteur optique et le spectromètre compact. Ce dispositif permet d'enregistrer simultanément, les spectres de réflexions diffuses entre 450 et 950 nm à une température donnée mais aussi l'évolution en fonction de la température (10 – 290 K) du signal réfléchi. La vitesse de balayage est de 3 K/min. La régulation thermique est assurée selon le positionnement de l'échantillon dans l'enceinte d'hélium. En effet, il existe dans la bouteille un gradient de température variant de la température « proche ambiante » (290 K) jusqu'à la température de l'hélium liquide (4,2 K). En faisant varier la position d'un échantillon dans cette zone d'hélium gazeux, la température au niveau de l'échantillon peut donc varier entre 10 et 290 K.



#### *Réflectivité Azote*

La réflectivité azote est complémentaire de l'expérience de réflectivité hélium et permet d'analyser la lumière réfléchi entre 150 K et 395 K sous une atmosphère inerte d'hélium. La lumière d'une lampe halogène est envoyée sur l'échantillon au travers d'une fibre optique multibrins. La lumière réfléchi est ensuite mesurée par un photomultiplicateur relié à un multimètre. Seule la réflectivité totale de l'échantillon est obtenue. La température de l'échantillon varie à une vitesse de 2 K.min<sup>-1</sup>. La température est ajustée par un système cryogénique à l'azote liquide.



### Mesure des propriétés magnétiques

L'étude de matériaux possédant une transition entre un état diamagnétique et paramagnétique peut être suivie par une étude des propriétés magnétiques. Selon la gamme de température, deux appareils ont été utilisés.

#### *Susceptomètre hautes températures*

Les propriétés magnétiques ont été mesurées grâce à un susceptomètre par O. Nguyen (ICMCB). Cet appareil permet de mesurer la susceptibilité magnétique  $\chi$  en fonction de la température. L'échantillon est placé dans une nacelle en or, entre deux électro-aimants et la réponse magnétique est suivie en fonction de la température (régulation par un four de 290 K à 800 K) pour un champ magnétique appliqué fixé à 1 T. Cette mesure permet d'accéder à la courbe d'évolution de la susceptibilité molaire en fonction de la température. Le susceptomètre mesure la force nécessaire pour repositionner l'échantillon dans sa position d'équilibre (champ nul) lorsqu'il est soumis à un champ magnétique. La force mesurée s'exprime de la façon suivante:

$$F_c = cte.d(MH)/dx = cte.M/H(H.dHx/dx) = cte.\chi(HdHx/dx)$$

Avec:                       $F_c$  : force de compensation  
                                $H$ : champ  
                                $X$ : direction dans laquelle le champ est appliqué  
                                $dHx/dx$ : gradient de champ  
                                $M$ : moment magnétique  
                                $\chi$ : Susceptibilité



ANNEXE 4 – Compositions élémentaires théoriques des complexes  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{X})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{NP9}$   
(où X =  $\text{BF}_4$ , Br ou Cl, NP9 = Tergitol NP-9)

Récapitulatif des compositions élémentaires théoriques du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{NP9}$  (où NP9 = Tergitol NP-9)

% Tensioactif	N	C	H	MW
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2$	34.89	14.97	2.49	482
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 0.01\text{NP9}$	34.56	15.32	2.59	486
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 0.02\text{NP9}$	34.24	15.66	2.69	491
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 0.03\text{NP9}$	33.92	16.00	2.79	495
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 0.04\text{NP9}$	33.61	16.34	2.88	500
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 0.05\text{NP9}$	33.30	16.66	2.97	505
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 0.06\text{NP9}$	33.00	16.98	3.06	509
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 0.07\text{NP9}$	32.70	17.30	3.15	514
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 0.08\text{NP9}$	32.41	17.61	3.24	518
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 0.09\text{NP9}$	32.13	17.91	3.33	523
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 0.1\text{NP9}$	31.85	18.21	3.41	528
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	33.63	14.43	2.80	500
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 0.01\text{NP9}$	33.33	14.77	2.90	504
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 0.02\text{NP9}$	33.02	15.11	2.99	509
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 0.03\text{NP9}$	32.73	15.44	3.08	513
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 0.04\text{NP9}$	32.44	15.77	3.17	518
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 0.05\text{NP9}$	32.15	16.09	3.25	523
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 0.06\text{NP9}$	31.87	16.40	3.34	527
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 0.07\text{NP9}$	31.60	16.71	3.42	532
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 0.08\text{NP9}$	31.32	17.02	3.51	536
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	32.46	13.92	3.09	518
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.01\text{NP9}$	32.18	14.26	3.18	522
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.02\text{NP9}$	31.90	14.59	3.27	527
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.03\text{NP9}$	31.62	14.92	3.35	531
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.04\text{NP9}$	31.35	15.24	3.43	536
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.05\text{NP9}$	31.08	15.55	3.52	541
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.06\text{NP9}$	30.82	15.86	3.60	545
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.07\text{NP9}$	30.56	16.17	3.67	550
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.08\text{NP9}$	30.31	16.47	3.75	554

Récapitulatif des compositions élémentaires théoriques du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{Br})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  nNP9 (où NP9 = Tergitol NP-9)

	N	C	H	MW
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$	35.92	15.41	2.57	468
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 0.01\text{NP9}$	35.45	16.04	2.66	474
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 0.02\text{NP9}$	35.00	16.66	2.75	480
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 0.03\text{NP9}$	34.55	17.27	2.84	486
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 0.04\text{NP9}$	34.12	17.86	2.92	492
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 0.05\text{NP9}$	33.70	18.43	3.01	499
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 0.06\text{NP9}$	33.29	18.99	3.09	505
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 0.07\text{NP9}$	32.89	19.54	3.17	511
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 0.08\text{NP9}$	32.49	20.07	3.25	517
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 0.09\text{NP9}$	32.11	20.59	3.33	523
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	34.59	14.84	2.88	486
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 0.01\text{NP9}$	34.15	15.46	2.97	492
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 0.02\text{NP9}$	33.73	16.06	3.05	498
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 0.03\text{NP9}$	33.32	16.65	3.13	504
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 0.04\text{NP9}$	32.92	17.23	3.21	510
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 0.05\text{NP9}$	32.52	17.79	3.29	517
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 0.06\text{NP9}$	32.14	18.34	3.37	523
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 0.07\text{NP9}$	31.77	18.87	3.44	529
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 0.08\text{NP9}$	31.40	19.39	3.51	535
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	33.35	14.31	3.18	504
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.01\text{NP9}$	32.95	14.91	3.26	510
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.02\text{NP9}$	32.56	15.50	3.33	516
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.03\text{NP9}$	32.17	16.08	3.41	522
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.04\text{NP9}$	31.80	16.64	3.48	528
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.05\text{NP9}$	31.43	17.19	3.55	535
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.06\text{NP9}$	31.07	17.73	3.62	541
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.07\text{NP9}$	30.72	18.25	3.69	547
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.08\text{NP9}$	30.38	18.76	3.76	553
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	32.20	13.81	3.45	522
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.01\text{NP9}$	31.83	14.40	3.52	528
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.02\text{NP9}$	31.46	14.98	3.60	534
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.03\text{NP9}$	31.10	15.54	3.67	540
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.04\text{NP9}$	30.75	16.09	3.73	546
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.05\text{NP9}$	30.41	16.63	3.80	553
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.06\text{NP9}$	30.07	17.15	3.87	559
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.07\text{NP9}$	29.74	17.67	3.93	565
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.08\text{NP9}$	29.42	18.17	3.99	571
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.09\text{NP9}$	29.11	18.66	4.05	577
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.1\text{NP9}$	28.80	19.15	4.11	583



Récapitulatif des compositions élémentaires théoriques du  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{Cl})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  nNP9 (où NP9 = Tergitol NP-9)

	N	C	H	MW
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2$	44.34	19.02	3.17	379
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 0.01\text{NP9}$	43.63	19.74	3.27	385
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 0.02\text{NP9}$	42.94	20.44	3.37	391
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 0.03\text{NP9}$	42.28	21.13	3.47	397
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 0.04\text{NP9}$	41.63	21.78	3.57	404
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 0.05\text{NP9}$	41.00	22.42	3.66	410
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 0.06\text{NP9}$	40.40	23.04	3.75	416
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 0.07\text{NP9}$	39.81	23.65	3.84	422
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 0.08\text{NP9}$	39.23	24.23	3.92	428
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	42.33	18.16	3.53	397
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 0.01\text{NP9}$	41.68	18.86	3.62	403
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 0.02\text{NP9}$	41.05	19.55	3.71	409
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 0.03\text{NP9}$	40.44	20.21	3.80	415
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 0.04\text{NP9}$	39.85	20.85	3.89	422
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 0.05\text{NP9}$	39.28	21.48	3.97	428
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 0.06\text{NP9}$	38.72	22.09	4.06	434
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 0.07\text{NP9}$	38.18	22.68	4.14	440
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \cdot 0.08\text{NP9}$	37.65	23.25	4.21	446
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	40.49	17.37	3.86	415
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.01\text{NP9}$	39.90	18.05	3.94	421
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.02\text{NP9}$	39.32	18.72	4.03	427
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.03\text{NP9}$	38.76	19.37	4.11	433
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.04\text{NP9}$	38.22	20.00	4.19	440
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.05\text{NP9}$	37.69	20.61	4.26	446
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.06\text{NP9}$	37.18	21.21	4.34	452
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.07\text{NP9}$	36.68	21.79	4.41	458
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.08\text{NP9}$	36.19	22.35	4.48	464
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	38.81	16.65	4.16	433
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.01\text{NP9}$	38.26	17.31	4.24	439
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.02\text{NP9}$	37.73	17.97	4.31	445
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.03\text{NP9}$	37.22	18.60	4.39	451
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.04\text{NP9}$	36.72	19.21	4.46	458
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.05\text{NP9}$	36.23	19.81	4.53	464
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.06\text{NP9}$	35.75	20.40	4.60	470
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.07\text{NP9}$	35.29	20.96	4.66	476
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.08\text{NP9}$	34.84	21.52	4.73	482
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.09\text{NP9}$	34.40	22.06	4.79	488
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.1\text{NP9}$	33.97	22.59	4.85	495

